

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

ISSN 0585-430X (Print)
ISSN 2658-6991 (Online)

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ[®]

№ 3



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1955 г. WWW.RIFSM.RU WWW.JOURNAL-CM.RU МАРТ 2023 г. (811)



Главная выставка строительной техники
и технологий в России

23—26 мая 2023

Крокус Экспо, Москва

СТТ
EXPO



www.ctt-expo.ru

При поддержке

 **КРОКУС ЭКСПО**
Международный выставочный центр

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ВЫСТАВКИ

- Строительная техника и транспорт
- Производство строительных материалов
- Добыча, обогащение и транспортировка полезных ископаемых
- Запчасти и комплектующие для машин и механизмов. Смазочные материалы

Учредитель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»,
Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
д. 9, корп. 1, кв. 1
Издатель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»
Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
д. 9, корп. 1, кв. 1
Свид. о регистрации ПИ № 77–1989
ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
Входит в Перечень ВАК, РИНЦ,
Russian Science Citation Index
на платформе Web of Science
Адрес редакции: Россия, 127434, г. Москва,
Дмитровское ш., д. 9, стр. 3

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

№ 3

Основан в 1955 г.

(811) Март 2023 г.

Тел.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Материалы и технологии

С.В. ФЕДОСОВ, А.А. ЛАПИДУС, А.М. СОКОЛОВ, Д.А. САРКИСОВ, САМИР ФАРАУН, С.Л. ИСАЧЕНКО

Показатели технологии изготовления изделий из арболита с применением электротепловой обработки 4

Нанотехнологии в строительстве

Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН, З.С. САИДОВА, Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ, Н.В. КУЗЬМИНА, А.Ф. БУРЬЯНОВ, Д.А. ТРОФИМОВА

Сухая смесь для приготовления фасадной силикатной краски 12

А.П. ПИЧУГИН, А.В. ПЧЕЛЬНИКОВ, В.Ф. ХРИТАНКОВ, А.К. ТУЛЯГАНОВ

Оценка эффективности использования нанодобавок в защитных покрытиях 20

А.В. ПЧЕЛЬНИКОВ

Оценка эффективности защиты от статического электричества

при применении наномодифицированных лакокрасочных покрытий 27

А.А. ШАТАЛОВ, Р.А. ЧЕСНОКОВ, А.П. ПИЧУГИН

Исследование пористой структуры бетонов, обработанных полимерсиликатными композициями
с нанодобавками 33

М.С. ГАРКАВИ, А.В. АРТАМОНОВ, Е.В. КОЛОДЕЖНАЯ, С.А. ДЕРГУНОВ, С.В. СЕРИКОВ

Формирование наносистем при твердении композиционных цементов

центробежно-ударного измельчения 39

В.В. СТРОКОВА, В.В. НЕЛЮБОВА, Е.О. КУЗЬМИН, И.Г. РЫЛЬЦОВА, Е.Н. ГУБАРЕВА, П.С. БАСКАКОВ

Технологии золь-гель синтеза нанокремнезема как модификатора материалов

на основе цемента. Форсайт-анализ 43

Подписка на электронную версию

• на сайтах журналов

<https://journal-cm.ru/index.php/ru/podpiska-2023>

<https://journal-hc.ru/index.php/ru/podpiska-2023>

• на сайтах наших партнеров

elibrary.ru

delpress.ru

www.ivis.ru

www.rucont.ru

Оформить подписку в редакции можно с любого месяца на любой период

Необходимо составить заявку в произвольной форме с указанием

названия организации, юридического и почтового адреса

и отправить на e-mail: mail@rifsm.ru или rifsm@mail.ru

Founder of the journal: «STROYMATERIALY»
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
Moscow, 125319, Russian Federation
Publisher: «STROYMATERIALY»
Advertising-Publishing Firm, OOO
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
Moscow, 125319, Russian Federation
Registration certificate PI № 77-1989
ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
Included in the list of journals of the Higher
Attestation Commission (Russia), Russian Science
Citation Index on the platform Web of Science
Editorial address: 9/3 Dmitrovskoye Highway,
127434, Moscow, Russian Federation

Monthly scientific-technical and industrial journal

STROITEL'NYE MATERIALY®

№ 3

Founded in 1955 (811) March 2023

Tel.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Materials and technologies

S.S. FEDOSOV, A.A. LAPIDUS, A.M. SOKOLOV, D.A. SARKISOV,
SAMIR FARAUN, S.L. ISACHENKO

**Indicators of the Technology of Manufacturing Products from Arbolite with
the Use of Electric Heat Treatment 4**

Nano-technology in construction

G.I. YAKOVLEV, G.N. PERVUSHIN, Z.S. SAIDOVA, Yu.N. GINCHITSKAYA,
N.V. KUZMINA, A.F. BURYANOV, D.A. TROFIMOVA

Dry Mix for the Preparation of Facade Silicate Paint. 12

A.P. PICHUGIN, A.V. PCHELNIKOV, V.F. KHRITANKOV, A.K. TULYAGANOV

Evaluation of the Effectiveness of the Use of Nano-Additives in Protective Coatings 20

A.V. PCHELNIKOV

**Evaluation of the Efficiency of Protection Against Static Electricity
when Using Nanomodified Paint Coatings 27**

A.A. SHATALOV, R.A. CHESNOKOV, A.P. PICHUGIN

**Investigation of the Porous Structure of Concretes Treated
with Polymer Silicate Compositions with Nanoadditives 33**

M.S. GARKAVI, A.V. ARTAMONOV, E.V. KOLODEZHAYA,
S.A. DERGUNOV, S.V. SERIKOV

**Formation of Nanosystems During Hardening of Composite Cements
of Centrifugal-Impact Grinding 39**

V.V. STROKOVA, V.V. NELYUBOVA, E.O. KUZMIN,
I.G. RYLTSOVA, E.N. GUBAREVA, P.S. BASKAKOV

**Technologies of Sol-Gel Synthesis of Nanosilica as a Modifier of Cement-Based Materials.
Foresight analysis 43**

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.

Главный редактор:

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

Председатель редакционного совета:

РЕСИН В.И.,
д-р экон. наук, профессор, академик РААСН (Москва)

АЙЗЕНШТАДТ А.М.,
д-р хим. наук, профессор (Архангельск)

АСКАДСКИЙ А.А.,
д-р хим. наук, профессор (Москва)

БУРЬЯНОВ А.Ф.,
д-р техн. наук, директор Российской гипсовой ассоциации (Москва)

ВЕРЕЩАГИН В.И.,
д-р техн. наук, профессор (Томск)

ГОРИН В.М.,
канд. техн. наук, президент Союза производителей керамзита и керамзитобетона (Самара)

ЕРОФЕЕВ В.Т.,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Саранск)

КОРОЛЕВ Е.В.,
д-р техн. наук, профессор (Санкт-Петербург)

КОТЛЯР В.Д.,
д-р техн. наук, профессор (Ростов-на-Дону)

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)

МУРТАЗАЕВ С.-А.Ю.,
д-р техн. наук, профессор (Грозный)

НЕДОСЕКО И.В.,
д-р техн. наук (Уфа)

ПИЧУГИН А.П.,
д-р техн. наук, профессор (Новосибирск)

ПУХАРЕНКО Ю.В.,
д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РААСН (Санкт-Петербург)

РУДАКОВ О.Б.,
д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

ТРАВУШ В.И.,
д-р техн. наук, академик РААСН (Москва)

ФЕДОСОВ С.В.,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Иваново)

СТРОКОВА В.В.,
д-р техн. наук, советник РААСН (Белгород)

ФИШЕР Х.-Б.,
доктор-инженер (Германия)

ХОЗИН В.Г.,
д-р техн. наук, профессор (Казань)

ШЕБЛ С.М.,
д-р наук, профессор (Египет)

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)

Ю ЖЯНГМЯО,
д-р философии (Китай, Гуанчжоу)

Editor-in-chief

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

Chairman of Editorial Board

RESIN V.,
Doctor of Science (Economy), Professor (Moscow)

AYZENSHTADT A.,
Doctor of Sciences (Chemistry), Professor (Arkhangelsk)

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

BURYANOV A.,
Doctor of Science (Engineering), Director of the Russian Association of gypsum (Moscow)

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

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

EROFEEV V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor, Academician of RAACS (Saransk)

KOROLEV E.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (St. Petersburg)

KOTLYAR V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Rostov-on-Don)

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

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

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

MURTAZAEV S.-A.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Grozniy)

NEDOSEKO I.,
Doctor of Science (Engineering) (Ufa, Bashkortostan)

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

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

RUDAKOV O.B.,
Doctor of Sciences (Chemistry), professor (Voronezh)

STROKOVA V.
Doctor of Science (Engineering), Advisor of RAACS (Belgorod)

TRAVUSH V.,
Doctor of Science (Engineering), academician of RAACS (Moscow)

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

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

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

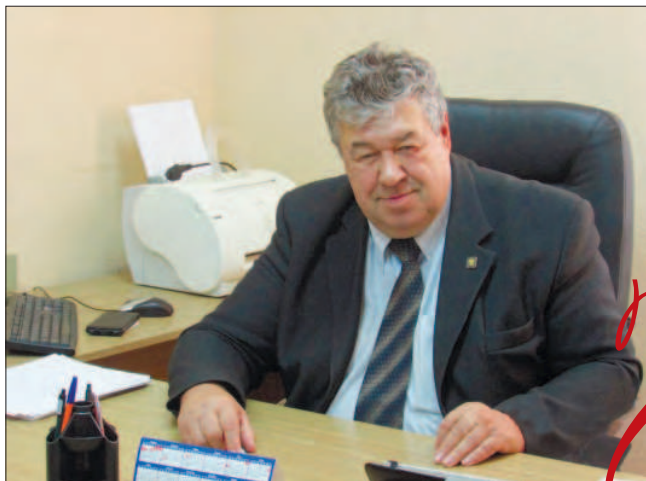
SHEBL S.M.,
Doctor of Science, Professor (Egypt)

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

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

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

YU JIANGMIAO,
PhD / Associate Professor (China, Guangzhou)



Сергею Викторовичу ФЕДОСОВУ 70 лет

3 марта 2023 г. исполнилось 70 лет Сергею Викторовичу Федосову, изветному ученому-материаловеду, доктору технических наук, действительному члену РААСН, заслуженному деятелю науки, почетному работнику высшего профессионального образования, почетному строителю России, профессору кафедры «Технологии и организация строительного производства» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета.

Вся трудовая жизнь Сергея Викторовича — яркая иллюстрация социальных преимуществ советской системы, когда ребенок из простой рабочей семьи своим трудом, упорством и талантом добился высоких достижений в науке, выстроил успешную карьеру, заслужил почет и уважение коллег не только в России, но и в мировом научном сообществе.

Он с отличием окончил Ивановский химико-технологический институт и навсегда связал жизнь с наукой: уже в 1978 г. защитил кандидатскую диссертацию, работал над решением научных проблем разработки процессов, технологий и оборудования для термической обработки дисперсных материалов. В 1986 г. удостоен звания лауреата премии Ивановской области им. академика А.И. Мальцева для молодых ученых. В 1987 г. защитил докторскую диссертацию на тему: «Процессы термической обработки дисперсных материалов с фазовыми химическими превращениями».

В 1993 г. С.В. Федосов был приглашен в Ивановский инженерно-строительный институт на должность первого проректора, а в 1996 г. избран ректором ИГАСА, который возглавлял до 2012 г. Будучи президентом и заведующим кафедрой техносферной безопасности ИВГПУ, Сергей Викторович уделял большое внимание развитию своей научной школы. С учениками, 26 из которых стали докторами наук и 76 — кандидатами наук, он занимался физико-химическими и математическими аспектами строительного материаловедения и технологий, разработкой новых строительных материалов на базе прогрессивных энерго- и ресурсосберегающих технологий с использованием техногенных отходов, термической обработкой материалов в технологических процессах, процессами коррозионной деструкции строительных материалов и конструкций, разработкой методов антикоррозионной защиты.

Научную и педагогическую работу С.В. Федосов успешно совмещал с политической деятельностью. С 2001 по 2010 гг. он был депутатом Ивановской городской и областной Думы.

Научные достижения Сергея Викторовича высоко оценены профессиональным сообществом и Правительством России. В 1996 г. он удостоен звания лауреата премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники. В 2010 г. избран действительным членом РААСН; с 2018 г. руководит Верхневолжским представительством Центрального территориального отделения РААСН, объединяющего Ивановскую, Ярославскую, Владимирскую и Костромскую области, входящие в Центральный федеральный округ РФ. В 2011 г. награжден медалью В.М. Келдыша «За заслуги в области космонавтики». В 2017 г. удостоен звания «Лауреат государственной премии Республики Марий Эл в области строительства и архитектуры». В 2018 г. ему присуждена премия им. И.А. Гришманова по итогам профессионального конкурса в области науки, техники и организации производства промышленности строительных материалов и строительной индустрии. В 2019 г. награжден знаком «Трудовое отличие» Всероссийской общественной организации героев, кавалеров государственных наград и лауреатов государственных премий «Трудовая доблесть России» — за большой вклад в развитие отечественной науки, активную многолетнюю плодотворную деятельность. В 2022 г. Сергею Викторовичу вручена почетная грамота Президиума ВАК «За большие заслуги в работе по подготовке научных и научно-педагогических кадров».

С.В. Федосов — автор более 700 научных трудов, включая 20 монографий, 21 авторское свидетельство, 13 учебных пособий, 37 патентов на полезные модели и изобретения РФ.

Неутомимый труженик, Сергей Викторович активно участвует в работе диссертационных советов по защите докторских и кандидатских диссертаций ряда вузов, возглавляет вузовские журналы «Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии» (Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола); «Smart composite in construction» (ЯрГТУ, г. Ярославль).

Многие годы Сергей Викторович Федосов входит в состав редакционного совета журнала «Строительные материалы»®. Он строгий, но доброжелательный рецензент, мудрый советчик в сложных, а порой деликатных вопросах научной этики, генератор интересных издательских идей и, конечно, автор многих статей, которые со временем становятся флагами цитирования журнала.

**Редакция, редакционный совет журнала, коллеги от души желают Сергею Викторовичу Федосову здоровья, неиссякаемой энергии, научных открытий и их воплощения в реальном секторе экономики.
Будьте счастливы, дорогой друг и коллега!**

УДК 674.816.2

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-4-10>

С.В. ФЕДОСОВ, д-р техн. наук, академик РААСН, А.А. ЛАПИДУС, д-р техн. наук,
А.М. СОКОЛОВ, д-р техн. наук, Д.А. САРКИСОВ, инженер,
САМИР ФАРАУН, инженер, С.Л. ИСАЧЕНКО, инженер (Isach21@yandex.ru)

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Показатели технологии изготовления изделий из арболита с применением электротепловой обработки

Одним из перспективных направлений научно-технического прогресса строительной отрасли является применение арболитов, т. е. бетонных изделий и конструкций, содержащих наполнители органического происхождения. Введение в бетон добавок, характерных для России, в виде костры льна и конопли позволяет получить материал и строительные конструкции из него, обладающие положительными качествами: повышенными теплоизоляционными свойствами ограждающих конструкций, способностью регулирования относительной влажности в здании, наличием отрицательного углеродного следа и др. Серьезным препятствием широкому применению арболита с указанными добавками являются трудности применения тепловлажностной обработки (ТВО) в процессе изготовления строительных изделий и конструкций из такого материала. Из-за низкой теплопроводности материала приходится увеличивать продолжительность ТВО для гарантированного прогрева по всему объему изделий. В результате и без того низкая энергоэффективность ТВО, еще больше снижается, а себестоимость готовых строительных изделий и конструкций существенно возрастает. Эффективным вариантом преодоления указанного препятствия, как показывают ранее выполненные исследования, является применение электротепловой обработки (ЭТО) изделий из арболита токами повышенной частоты электродным методом. Использование ЭТО позволяет обеспечить равномерный прогрев изделия благодаря прохождению электрического тока непосредственно в объеме бетона при минимальных затратах энергии и ее стоимости. Выполненные и представленные оценки показывают, что эффект от применения ЭТО токами повышенной частоты при изготовлении изделий из арболита с наполнителем в виде льна и конопли оказывается существенно выше, чем при изготовлении изделий из тяжелых видов конструкционного бетона. Это обусловлено снижением затрат энергии на электронагрев не менее чем в три раза, соответственно снижается и электрическая мощность, необходимая для выполнения ЭТО. Также показано, что из-за меньшей массы изделий из арболита с таким наполнителем ожидается снижение трудозатрат и сроков строительства.

Ключевые слова: арболит, бетон с наполнителем органического происхождения, тепловлажностная обработка, конопляная и льняная костра, электротепловая обработка, токи повышенной частоты.

Для цитирования: Федосов С.В., Лapidус А.А., Соколов А.М., Саркисов Д.А., Самир Фараун, Исаченко С.Л. Показатели технологии изготовления изделий из арболита с применением электротепловой обработки // *Строительные материалы*. 2023. № 3. С. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-4-10>

S.S. FEDOSOV, Doctor of Sciences (Engineering), Academician of RAASN, A.A. LAPIDUS, Doctor of Sciences (Engineering), A.M. SOKOLOV, Doctor of Sciences (Engineering), D.A. SARKISOV, Engineer, SAMIR FARAUN, Engineer, S.L. ISACHENKO, Engineer (Isach21@yandex.ru) National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl'skoe Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Indicators of the Technology of Manufacturing Products from Arbolite with the Use of Electric Heat Treatment

One of the promising directions of scientific and technological progress in the construction industry is the use of arbolites, i.e. concrete products and structures containing organic fillers. The introduction of additives into concrete, characteristic of Russia, in the form of flax and hemp bonfires, allows you to obtain material and building structures from it that have positive qualities: increased thermal insulation properties of enclosing structures, the ability to regulate relative humidity in the building, the presence of a negative carbon footprint, etc. A serious obstacle to the widespread use of arbolite with these additives are the difficulties of using heat and moisture treatment (MT) in the process of manufacturing building products and structures made of such material. Due to the low thermal conductivity of the material, it is necessary to increase the duration of MT for guaranteed heating of the material throughout the entire volume of products. As a result, the already low energy efficiency of the MT is further reduced, and the cost of finished construction products and structures increases significantly. An effective way to overcome this obstacle, as previously performed studies show, is the use of electrothermal treatment (ETT) of products made of arbolite with high-frequency currents by the electrode method. Using ETT allows you to ensure uniform heating of the product due to the passage of electric current directly into the volume of concrete with minimal energy consumption and its cost. The performed and presented estimates show that the effect of the use ETT of high-frequency currents in the manufacture of products made of arbolite with a filler in the form of flax and hemp is significantly higher than in the manufacture of products made of heavy types of structural concrete. This is due to a reduction in energy costs for electric heating by at least 3 times, respectively, the electrical power required to perform ETT is also reduced. It is also shown that due to the smaller mass of arbolite products with such a filler, a reduction in labor costs and construction time is expected.

Keywords: concrete with organic filler (arbolite), heat and moisture treatment, hemp and flax bonfires, electric heat treatment, high frequency currents.

For citation: Fedosov S.V., Lapidus A.A., Sokolov A.M., Sarkisov D.A., Samir Faraun, Isachenko S.L. Indicators of the technology of manufacturing products from arbolite using electric heat treatment. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2023. No. 3, pp. 4–10. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-4-10>

Перспективным направлением развития строительной отрасли, особенно в сфере индивидуального жилищного строительства, является расширение производства и применение строительных изделий из бетона с добавками органического происхождения

(арболит), прежде всего в виде вторичного сырья, остающегося в процессе тербления и прядения стеблей льна и конопли (костра — рис. 1) [1–3]. Иногда высушенные и прошедшие тербление стебли целиком используются только для изготовления строи-

тельных изделий [1–3]. Характерно, что льняное и конопляное сырье практически не имеет различий по своим технологическим свойствам и теплофизическим показателям. Однако в настоящее время чаще используется сырье из льна, хотя многие специалисты обращают внимание на целесообразность более широкого применения конопли. На рис. 2 представлен внешний вид изделий из арболита с указанным наполнителем.

На рис. 3. показан внешний вид здания из арболитовых блоков с льняным или конопляным наполнителем.

Конопляная и льняная костра легко смешивается с цементом или известью, образуя экологически чистые, прочные, недорогие и энергосберегающие строительные изделия. Эта обновленная современная технология из прошлого столетия позволяет максимально эффективно использовать природные свойства конопляного и льняного сырья.

Технологии строительства с использованием арболита с наполнителем в виде конопляного и льняного сырья не только позволяют существенно экономить на стоимости строительного материала, но и получить следующие показатели [1–3]:

- натуральный экологичный материал без содержания вредных химических соединений и токсичных веществ;

- теплоизоляционный материал, коэффициент теплопроводности которого находится на уровне показателей таких материалов, как газобетон, пенобетон и пенополистирольный бетон, благодаря чему можно экономить от 30 до 50% средств на отоплении и охлаждении помещений в зданиях из арболита по сравнению с использованием традиционных строительных материалов;

- высокие звукоизоляционные свойства, позволяющие использовать такой материал не только для возведения ограждающих конструкций, но и для устройства внутренних перегородок зданий;

- способность регулирования относительной влажности воздуха в помещениях за счет высоких гигроскопических свойств и паропроницаемости;

- отрицательный углеродный след (*англ.* carbon negative footprint) — поглощение большего количества углекислого газа из атмосферы, чем выделение его в атмосферу во время выращивания, уборки, переработки, изготовления строительных изделий и конструкций, их монтажа, а также эксплуатации зданий;

- возможность теплоизоляции любых поверхностей: стен, крыш, чердаков, полов и т. д.;

- негорючесть, предотвращение появления плесени и грибков благодаря антисептическим свойствам наполнителя, а также предотвращение появления мышей и крыс, поскольку льняное и конопляное сырье содержит природные компоненты, которые отпугивают грызунов.

Наиболее популярны строительные изделия из такого материала в виде блоков 600×200×300 мм (рис. 2, а). На первый взгляд изготовление таких изделий не имеет больших трудностей: необходимо приготовить бетонную смесь, уложить в формы и до-



Рис. 1. Внешний вид сырья-наполнителя (льняной или конопляной костры): а – россыпью (<https://selo-exp.com/wp-content/uploads/2017/05/Костра-конопли-подстилка-для-лошадей.jpg>); б – в промышленных упаковках (<https://kona.ru/upload/iblock/9e9/9e9daeb75dab90796d1b1695b9248f4a.jpg>)

Fig. 1. Appearance of raw materials-filler (linen or hemp bonfire): а – in bulk (<https://selo-exp.com/wp-content/uploads/2017/05/Campfire-hemp-litter-for-horses.jpg>); б – in industrial packages (<https://kona.ru/upload/iblock/9e9/9e9daeb75dab90796d1b1695b9248f4a.jpg>)



Рис. 2. Внешний вид изделий из бетона с добавками органического происхождения (лен, конопля): а – блок 600×200×300 мм (https://images.ua.prom.st/2068300558_w640_h640_arbolit-stroitelnye-bloki.jpg); б – варианты изделий (<https://static.tildacdn.com/tild6361-3833-4261-b930-313532333431/arbolit-armoblok-8.jpg>)

Fig. 2. Appearance of concrete products with additives of organic origin (flax, hemp): а – block 600×200×300 mm (https://images.ua.prom.st/2068300558_w640_h640_arbolit-stroitelnye-bloki.jpg); б – product options (<https://static.tildacdn.com/tild6361-3833-4261-b930-313532333431/arbolit-armoblok-8.jpg>)



Рис. 3. Внешний вид коробки здания, построенной с использованием блоков (рис. 2, а) с льняным наполнителем (https://build2last.ru/megacat/portfolio_detailed_img/2665/1556713227/0/dom-iz-arbolita/1.jpg)

Fig. 3. External view of the box of the building, built using blocks (Fig. 2, a) with linen filler (https://build2last.ru/megacat/portfolio_detailed_img/2665/1556713227/0/dom-iz-arbolita/1.jpg)



Рис. 4. Внешний вид формы для изготовления бетонных блоков 600×200×300 мм

Fig. 4. Appearance of the mold for making concrete blocks 600×200×300 mm

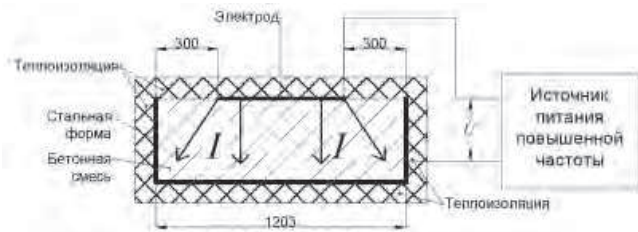


Рис. 5. Схема электротепловой обработки бетона с органическим наполнителем (лен, конопля)

Fig. 5. Scheme of electrothermal treatment of concrete with organic filler (flax, hemp)

ждать, когда материал приобретет требуемую механическую прочность [2, 3]. Однако для этого необходимо наличие достаточно высокой температуры окружающего воздуха и время ожидания может достигать нескольких суток, что снижает производительность и повышает себестоимость изделий.

Выходом из этого затруднения является применение тепловой обработки изделия, например тепло-влажностной обработки водяным паром (ТВО) [4–7]. Как известно, особенностью ТВО является то, что при такой обработке тепловой поток направлен от поверхности в глубь обрабатываемого материала или изделия. Однако из-за низкой теплопроводности материала такой наружный прогрев занимает порядка 14–16 ч и даже более [5–7]. Кроме того, в ходе ТВО в объеме обрабатываемого изделия возникают неоднородные температурные поля, сопровождающиеся появлением высоких градиентов температуры. Эти градиенты приводят к появлению внутренних механических напряжений, способных повредить еще не окрепший материал. В результате этого либо снижается качество изделий, либо они становятся непригодными для применения [5]. Вследствие низкой энергетической эффективности ТВО (8–12%) и высокой стоимости ее применение приводит к увеличению себестоимости конечного продукта в 1,5–1,8 раза, что делает этот продукт неконкурентоспособным [4–6, 8, 9].

Весьма перспективным решением проблемы тепловой обработки является применение электротепловой обработки таких изделий токами повышенной частоты электродным методом с помощью источни-

ков питания на основе транзисторных преобразователей частоты, имеющих высокие эксплуатационные качества (малая масса, небольшие габариты, простота в употреблении) [5, 6, 8, 9]. В этом случае разогрев изделий производится токами, протекающими в объеме изделий и обеспечивающими равномерное выделение тепла и прогрев материала. По опыту применения этой тепловой обработки на примере конструктивных тяжелых бетонов продолжительность электротепловой обработки не превышает 2–5 ч, а ее стоимость многократно снижается по сравнению с ТВО и составляет не более 2–4% розничной цены строительных изделий [5, 6].

Для изготовления изделий из бетона с добавками льна и конопли удобно воспользоваться технологией изготовления строительных блоков $600 \times 200 \times 300$ мм из пенобетона [1–3, 7]. На рис. 4 представлен внешний вид стальной формы для изготовления таких изделий, внутренний размер которой составляет $2027 \times 1203 \times 300$ мм (сталь 3 мм) и позволяет одновременно изготавливать 20 блоков [7].

Форма, представленная на рис. 4, может быть использована в двух вариантах: в том виде, как показано на рис. 4, и без внутренних съемных перегородок. В первом варианте после завершения процесса твердения бетона получают сразу отдельные блоки в готовом виде. Во втором – получается моноблок с размерами, соответствующими внутренней полости формы, а затем он разрезается либо на блоки с размерами $600 \times 200 \times 300$ мм, либо на изделия с другими размерами. Также может быть использован моноблок в полученном виде.

При использовании электротепловой обработки необходимо применять второй вариант, т. е. без внутренних перегородок. В этом случае установка будет выглядеть, как схематично показано на рис. 5, а объем бетонного изделия составит $V_{\text{ф}} = 0,73 \text{ м}^3$.

При использовании электротепловой обработки важнейшими параметрами, представляющими интерес, являются затраты электроэнергии и потребляемая мощность, поскольку они в значительной степени определяют технико-экономические показате-

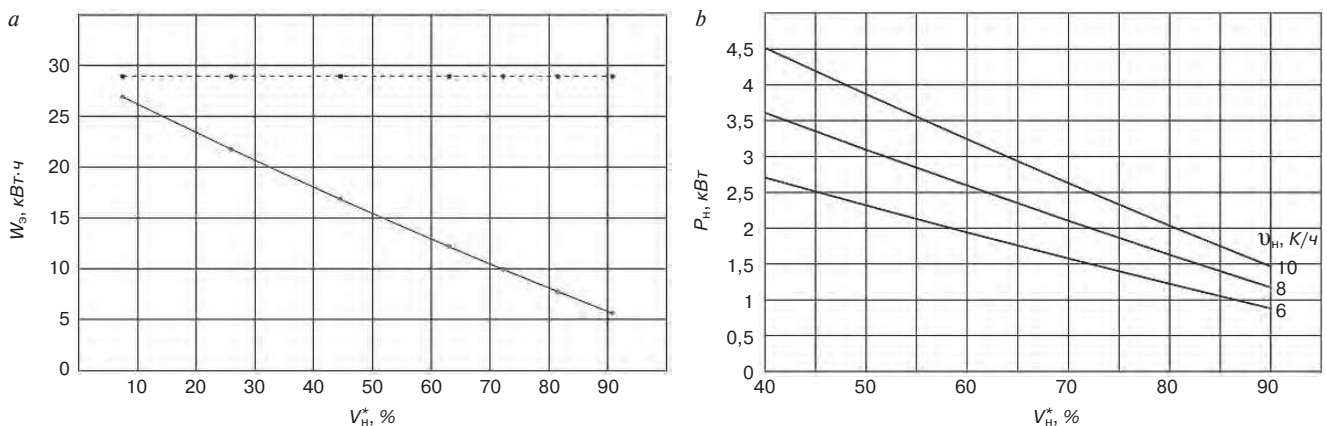


Рис. 6. Зависимость: *a* – затрат электроэнергии на электротепловую обработку бетона; *b* – мощности нагрева при различных значениях скорости нагрева

Fig. 6. Dependence: *a* – the cost of electricity for the electrothermal treatment of concrete; *b* – heating power at different heating rates

Теплофизические параметры компонентов бетона с органическим наполнителем
Thermophysical parameters of concrete components with organic filler

Наименование	Плотность, кг/м ³	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)
Цемент	3100	800
Песок	1600	835
Вода	1000	4190
Наполнитель (конопля, лен)	260	170

ли как технологического процесса, так и получаемых изделий. Электроэнергия, необходимая для разогрева бетона, может быть найдена из формулы [5, 6]:

$$W_3 = Cm(T_k - T_n), \quad (1)$$

где C – удельная теплоемкость бетона; m – масса бетона, т. е. бетонной смеси, уложенной в форму (рис. 3, 4); T_n – начальная температура; T_k – конечная температура.

Масса бетонной смеси определяется из следующего соотношения:

$$m = m_{ц} + m_{п} + m_{в} + m_{н} = (V_{ц}^* \rho_{ц} + V_{п}^* \rho_{п} + V_{в}^* \rho_{в} + V_{н}^* \rho_{н}) V_{ф}, \quad (2)$$

где $V_{ц}^*$, $V_{п}^*$, $V_{в}^*$, $V_{н}^*$ – доля объема, занимаемого цементом, песком, водой и наполнителем; $\rho_{ц}$, $\rho_{п}$, $\rho_{в}$, $\rho_{н}$ – плотность цемента, песка, воды, наполнителя; $m_{ц} = V_{ц}^* V_{ф} \rho_{ц}$, $m_{п} = V_{п}^* V_{ф} \rho_{п}$, $m_{в} = V_{в}^* V_{ф} \rho_{в}$, $m_{н} = V_{н}^* V_{ф} \rho_{н}$ – масса цемента, песка, воды, наполнителя соответственно в составе бетонной смеси, уложенной в форму (рис. 3, 4), причем всегда $V_{ц}^* + V_{п}^* + V_{в}^* + V_{н}^* = 1$.

Для определения удельной теплоемкости можно воспользоваться выражением [5]:

$$C = \frac{m_{ц} C_{ц} + m_{п} C_{п} + m_{в} C_{в} + m_{н} C_{н}}{m} = \frac{V_{ц}^* C_{ц} \rho_{ц} + V_{п}^* C_{п} \rho_{п} + V_{в}^* C_{в} \rho_{в} + V_{н}^* C_{н} \rho_{н}}{V_{ц}^* \rho_{ц} + V_{п}^* \rho_{п} + V_{в}^* \rho_{в} + V_{н}^* \rho_{н}}, \quad (3)$$

где $C_{ц}$, $C_{п}$, $C_{в}$, $C_{н}$ – удельные теплоемкости составных частей бетонной смеси: цемента, песка, воды и наполнителя.

По известному значению W_3 нетрудно определить мощность нагрева, т. е. минимально необходимая мощность источника питания для выполнения электротепловой обработки [5, 11]:

$$P_n = \frac{W_3}{\Delta t_n} = \frac{v_n W_3}{(T_k - T_n)} = v_n C m, \quad (4)$$

где v_n – скорость нагрева:

$$v_n = \frac{(T_k - T_n)}{\Delta t_n} \quad (5)$$

и Δt_n – длительность стадии нагревания.

В таблице представлены характерные теплофизические параметры компонентов [5, 7].

Поскольку содержание наполнителя можно варьировать в широких пределах, представляет интерес влияние этого параметра на величину необходимой

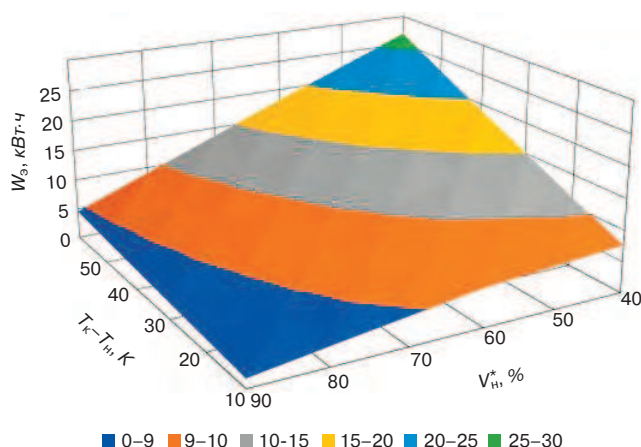


Рис. 7. Зависимость энергии нагрева при электротепловой обработке бетонных изделий с органическим наполнителем от разности температуры $T_k - T_n$ и содержания наполнителя

Fig. 7. Dependence of the heating energy in the electrothermal treatment of concrete products with organic filler on the temperature difference $T_c - T_b$ and the content of the filler

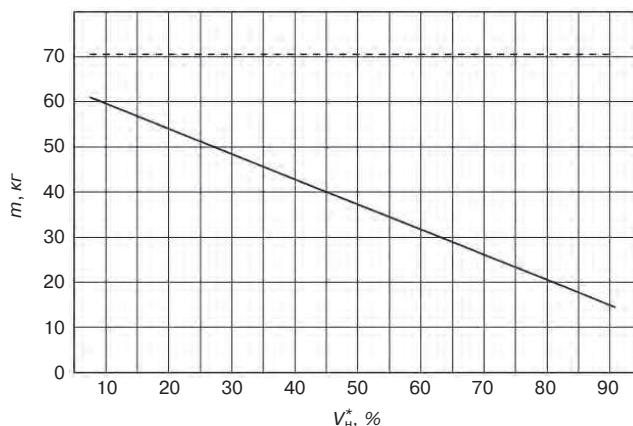


Рис. 8. Зависимость массы строительного блока 600×200×300 мм из арболита с льняным или конопляным наполнителем от содержания наполнителя (сплошная линия) и сравнение ее с массой такого же блока из тяжелого бетона (пунктирная)

Fig. 8. Dependence of the mass of a building block 600×200×300 mm from wood concrete with linen or hemp filler on the content of the filler (solid line) and its comparison with the mass of the same block of heavy concrete (dotted line)

электроэнергии (1) и мощности нагрева (4). Были выполнены расчеты с использованием соотношений (1)–(4) и сведений таблицы, результаты которых приведены на рис. 6.

При выполнении расчетов были приняты значения температуры бетонной смеси, характерные для производственных условий в зимнее время: начальная температура 10°C, конечная температура 50°C, т. е. $T_k - T_n = 40^\circ\text{C}$. Причем, как показали ранее выполненные исследования процессов электротепловой обработки изделий из тяжелых бетонов, после достижения бетонной смесью конечной температуры электропрогрев можно отключать, так как благодаря обязательному наличию качественной теплоизоляции на поверхности опалубки дальнейшее поддержание температуры происходит за счет тепла гидратации цемента [5]. Следует ожидать, что этот эффект будет наблюдаться и при изготовлении строительных изделий и конструкций из арболита с льняным или конопляным наполнителем. Однако для

проверки этого предположения необходимо проведение экспериментальных исследований.

Анализ рис. 6 позволяет сделать оптимистичный вывод об энергетических показателях электротепловой обработки бетона с органическим наполнителем токами повышенной частоты. Действительно, характерное значение содержания такого наполнителя на практике составляет 70–85%. Это означает, что затраты электроэнергии на изготовление такого изделия снижаются в три раза и более по сравнению с аналогичным показателем для тяжелого бетона. Мощность нагрева (рис. 6, б) также имеет сравнительно небольшую величину. Например, для рассматриваемых изделий значений $V_H^*=70–85\%$ этот параметр имеет величину не более 3 кВт (рис. 6, б). Даже небольшие предприятия сборного железобетона располагают, как правило, значительно большими ресурсами электрической мощности, что позволит им обеспечить работу не одной, а сразу нескольких технологических установок (рис. 4, 5). Целесообразно проведение теоретических и экспериментальных исследований в целях определения технико-экономических показателей изготовления строительных материалов и изделий из арболита с применением ЭТО токами повышенной частоты.

На практике температурные условия изготовления бетонных изделий с органическими добавками могут колебаться в широких пределах и существенно отличаться от тех показателей, которым соответствуют зависимости рис. 6. Поэтому были выполнены расчеты величины энергии W_{Σ} для различных значений разности температуры $T_K - T_H$ при различном содержании органического наполнителя, результаты которых представлены на рис. 7.

Как свидетельствует рис. 7, уменьшение разности температуры $T_K - T_H$ является эффективной мерой снижения затрат энергии и, как следствие, стоимости электротепловой обработки. Например, это может быть достигнуто предварительным подогревом компонентов бетона, т. е. повышением значения T_H с помощью солнечной энергии или какого-либо другого источника дешевой тепловой энергии.

Наряду с энергетическими показателями технологии изготовления конструкционного арболита с наполнителем в виде льна или конопли практическое значение с точки зрения организации строительства с использованием таких материалов имеют массогабаритные показатели строительных элементов. Они в значительной степени определяют трудоемкость строительных процессов, сроки строительства и его стоимость. В качестве примера с помощью выражения (2) выполнены оценки массы строительного

Список литературы

1. Капуш И.Р., Закревская Л.В. Легкие бетоны на основе природных органических веществ и магnezияльного вяжущего. *Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации: Электронный сборник статей II Между-*

блока $600 \times 200 \times 300$ мм (рис. 2, а), результаты которых представлены на рис. 8.

Из данных рис. 8 можно сделать вывод, что для рассматриваемых изделий значений $V_H^*=70–85\%$ масса строительного блока указанного размера будет составлять 26–18 кг. Поскольку предполагается, что укладка этих блоков в ходе строительства, например при возведении ограждающих конструкций, будет производиться, как правило, вручную, целесообразно полученные значения массы сравнить с действующими нормами на подъем и перемещение вручную.

Согласно [11], если подъем и перемещение тяжестей чередуется с выполнением других видов работ (до двух раз в час), мужчинам разрешается поднимать до 30 кг. Если подъем тяжестей происходит постоянно в течение рабочей смены, норма уменьшается до 15 кг. Таким образом, при выполнении работ силами двух работников нет никаких ограничений на подъем и перемещение указанных блоков размером $600 \times 200 \times 300$ мм в ходе строительства и использование таких изделий не должно отрицательно сказываться на сроках возведения конструкции. Следует заметить, что работа может выполняться и в одиночку, однако это будет сопровождаться увеличением сроков строительства.

Выводы

1. К числу преимуществ изделий из бетона с добавками органического происхождения (лен, конопля) можно отнести: невысокие значения затрат электрической энергии и требуемой электрической мощности при изготовлении этих изделий с использованием электротепловой обработки токами повышенной частоты; невысокие значения массы строительных элементов, что позволяет снизить трудоемкость, сроки и стоимость строительства.

2. Технология изготовления изделий из арболита, т. е. бетона с добавками органического происхождения, с использованием электротепловой обработки токами повышенной частоты доступна любому производителю.

3. Для разработки эффективных технологических режимов электротепловой обработки в целях получения качественных изделий необходимо выполнить теоретические и экспериментальные исследования характеристик нестационарных температурных полей в объеме материала строительных изделий на всех этапах электротепловой обработки, а также других характеристик и показателей технологического процесса в целях получения строительных материалов и изделий, отвечающих требованиям нормативных документов (ГОСТ 19222–2019 «Арболит и изделия из него. Общие технические условия»).

References

1. Kapush I.R., Zakrevskaya L.V. Lightweight concretes based on natural organic substances and magnesia binder. *Architectural and construction complex: problems, prospects, innovations: electronic collection of articles of the II International Scientific Conference.*

- народной научной конференции. 28–29 ноября 2019 г. Новополюцк. С. 208–212.
- Хамадоу Фоуад. Конопляный бетон. Молодой ученый. 2019. № 4 (242). С. 72–74. URL: <https://moluch.ru/archive/242/55923/> (дата обращения: 13.07.2022)
 - Zakrevskaya L.V., Gavrilenko A., Andreeva K., Lubin P. et al. Published under licence by IOP Publishing Ltd Wall materials based on complex binders and organic aggregate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 896. International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering (MPCPE 2020)*. 27–28 April 2020. Vladimir. DOI: 10.1088/1757-899X/896/1/012083
 - Крылов Б.А., Амбарцумян С.А., Звездов А.И. Руководство по прогреву бетона в монолитных конструкциях. М.: НИИЖБ, 2005. 276 с.
 - Федосов С.В., Бобылев В.И., Соколов А.М. Электротепловая обработка бетона токами повышенной частоты на предприятиях сборного бетона. Монография. Иваново: ФГБОУ ВО «ИГЭУ им. В.И. Ленина», ИВГПУ, 2016. 336 с.
 - Федосов С.В., Бобылев В.И., Петрухин А.Б., Соколов А.М. Оценка показателей экономической эффективности электротепловой обработки на предприятиях сборного железобетона // *Промышленное и гражданское строительство*. 2013. № 3. С. 54–57.
 - Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2003. 500 с.
 - Федосов С.В., Красносельских Н.В., Кузнецов А.Н., Соколов А.М. Состояние и перспективы применения электротепловой обработки строительных материалов и изделий токами повышенной частоты. *Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе: Сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвященных 105-летию академика А.В. Лыкова*. 2015. С. 291–299.
 - Федосов С.В., Красносельских Н.В., Корвин Е.В., Соколов А.М. Электротепловая обработка железобетонных изделий токами повышенной частоты в условиях малых предприятий // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 8–14.
 - Федосов С.В., Бобылев В.И., Соколов А.М. Методика расчета параметров электротепловой обработки бетонных смесей и железобетонных изделий на установках периодического действия // *Известия вузов. Строительство*. 2010. № 5. С. 104–113.
 - Правила по охране труда при погрузочно-разгрузочных работах и размещении грузов. Приказ Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 28 октября 2020 г. № 753н «Об утверждении Правил по охране труда при погрузочно-разгрузочных работах и размещении грузов». November 28–29, 2019. Novopolotsk, pp. 208–212. (In Russian).
 - Hamadou Fouad. Hemp concrete. *Molodoy ucheniy*. 2019. No. 4 (242), pp. 72–74. URL: <https://moluch.ru/archive/242/55923/> (date of access: 07/13/2022) (In Russian).
 - Zakrevskaya L.V., Gavrilenko A., Andreeva K., Lubin P. et al. Published under licence by IOP Publishing Ltd Wall materials based on complex binders and organic aggregate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 896. International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering (MPCPE 2020)*. 27–28 April 2020. Vladimir. DOI: 10.1088/1757-899X/896/1/012083
 - Krylov B.A., Ambartsumyan S.A., Zvezdov A.I. *Rukovodstvo po progrevu betona v monolitnykh konstruktsiyakh* [Guidelines for heating concrete in monolithic structures]. Moscow.: NIIZhB. 2005. 276 p.
 - Fedosov S.V., Bobylev V.I., Sokolov A.M. *Elektrotteplovaya obrabotka betona tokami povyshennoi chastyoty na predpriyatiyakh sbornogo betona* [Electrothermal treatment of concrete with high-frequency currents at precast concrete enterprises Monograph]. Ivanovo: IGEU im. V.I. Lenina, IVGPU. 2016. 336 p.
 - Fedosov S.V., Bobylev V.I., Petrukhin A.B., Sokolov A.M. Evaluation of the economic efficiency of electric heat treatment at precast concrete enterprises. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo*. 2013. No. 3, pp. 54–57. (In Russian).
 - Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* [Technology of concrete]. Moscow: ASV. 2003. 500 p.
 - Fedosov S.V., Krasnoselskikh N.V., Kuznetsov A.N., Sokolov A.M. The state and prospects of the use of electrothermal treatment of building materials and products with high-frequency currents. *Actual problems of drying and thermal moisture treatment of materials in various industries and agro-industrial complex: a collection of scientific articles of the First International Lykov scientific readings devoted to 105 anniversary of Academician A.V. Lykov*. 2015, pp. 291–299. (In Russian).
 - Fedosov S.V., Krasnoselskikh N.V., Korovin E.V., Sokolov A.M. Electrothermal treatment of reinforced concrete products with high-frequency currents in small enterprises. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 8–14. (In Russian).
 - Fedosov S.V., Bobylev V.I., Sokolov A.M. Method of calculation of parameters of electrothermal treatment of concrete mixes and reinforced concrete products on installations of periodic action. *Izvestiya vuzov Stroitel'stvo*. 2010. No. 5, pp. 104–113. (In Russian).
 - Rules on labor protection during loading and unloading operations and cargo placement. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of October 28, 2020 N 753n. on approval of the rules on labor protection during loading and unloading and cargo placement. https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_78699/ (Date of access 09.01.23. (In Russian).

С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников

МЕТОДЫ ТЕОРИИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ В ПРИЛОЖЕНИЯХ К ПРОБЛЕМАМ КОРРОЗИИ БЕТОНА В ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

В настоящее время, как и прежде, бетон является основным строительным материалом. Армирование бетонных элементов изделий нашло применение в начале XIX века. Сегодня железобетон является самым распространенным и важным материалом в строительной индустрии. Он используется для строительства зданий и различных инженерных сооружений, таких как туннели, мосты, аэропорты, а также гидравлические и дренажные системы. Усилия исследователей в настоящее время сфокусированы на расширении комплекса прочностных и антикоррозионных свойств бетона в соответствии со множеством вариантов его применения.

В монографии обобщены научные данные о коррозионных процессах, протекающих в бетонах, металлах и железобетонах под влиянием окружающей среды того или иного состава: принципиальные схемы химических реакций; математические описания некоторых коррозионных процессов; системы нормативных документов по борьбе с коррозией; представлены результаты экспериментальных исследований в форме математических моделей, позволяющих с требуемой точностью рассчитать долговечность бетонных и железобетонных конструкций. Методы математического моделирования при исследовании процессов коррозии бетона, металлов и железобетона еще недостаточно широко применяются на практике, хотя их преимущества очевидны. Причем применение математических моделей позволяет экономически обоснованно назначать средства защиты и сроки их применения.

Первая глава монографии посвящена описанию основного объекта, проблеме долговечности которого и посвящен данный научный труд – бетону. Приведена история возникновения и развития бетона и железобетона, показаны объекты культурного наследия, выполненные из бетона и сохранение которых на многие века представляет собой важную задачу. В первой главе также приведен обзор работ по физико-химическим основам процессов гидратации и твердения цементов. Представлены аспекты поведения стали в бетоне, такие как природа поровой жидкости в затвердевшем бетоне, электрохимический механизм коррозии стали в среде бетона, механизм защиты стали оксидными пленками и т. д.

Во второй главе проанализированы работы отечественных и зарубежных авторов, касающиеся общих и современных представлений о механизме коррозии строительных материалов (бетона, железобетона, металлов); показаны принципиальные схемы химических реакций взаимодействия гидроксида кальция с компонентами агрессивных сред; приведены разработанные математические описания коррозионных процессов в сульфатных, хлоридных и кислых жидких средах. В частности, показано, что только при условиях, вызывающих коррозию, наблюдается одновременное присутствие депассивации (например, благодаря карбонизации или воздействию хлоридов) и кислорода и влаги.

Третья глава посвящена теории диффузионных процессов массопереноса применительно к процессам жидкостной коррозии, методам решения дифференциальных уравнений массопереноса; содержатся сведения о существующих способах определения характеристик массопереноса. Приведен обзор основных методов решения дифференциальных уравнений массопереноса, подробно рассмотрен метод интегрального преобразования Лапласа. Описано применение методов теории подобия для решения задач массопереноса.

В четвертой главе представлены математические модели массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетонов первого вида в неограниченной среде. При этом авторами рассмотрены отдельно два случая, принципиально отличающихся друг от друга накладываемыми граничными условиями на границе раздела фаз «жидкость-бетон»: массоперенос, лимитируемый внутренней диффузией переносимого компонента (граничные условия первого рода), и массоперенос, лимитируемый внутренней диффузией и внешней массоотдачей (граничные условия третьего рода). Для всех поставленных задач получено решение в двух формах: при больших и малых значениях массообменного числа Фурье.

Пятая глава содержит математические модели массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетонов первого вида при ограниченном объеме жидкости. Получены выражения, позволяющие в совокупности производить расчеты динамики массопереноса свободного гидроксида кальция в теле бетона и кинетики растворенного гидроксида кальция в жидкости резервуара.

В шестой главе продемонстрированы математические модели массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетонов второго вида в неограниченной среде. Решаемые в данной главе задачи, как и в предыдущих главах, основаны на дифференциальном уравнении массопереноса, но дополнительное поглощение целевого компонента вследствие химических реакций учитывается авторами добавлением нового слагаемого в уравнение – мощности внутреннего источника массы. Кроме того, решенная задача с неравномерным начальным распределением концентраций позволит применять полученные решения в любой момент времени эксплуатации конструкции.

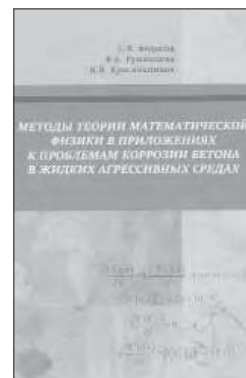
В седьмой главе, опираясь на разработанные модели расчета динамики и кинетики процесса массопереноса при жидкостной коррозии бетона представлены прогнозные расчеты изменения содержания целевого компонента в несущих и ограждающих железобетонных конструкциях, которые при эксплуатации подвержены постоянному или периодическому воздействию воды (резервуары, отстойники, лотки, полы, фундаменты, стеновые панели и др.). Для всех конструкций рассчитано распределение концентраций гидроксида кальция по толщине, а также особое внимание уделено определению изменения во времени концентрации свободного гидроксида кальция на поверхности бетона и на границе защитного слоя арматуры.

Все главы монографии рассмотрены авторами с одинаковой глубиной и емкостью, и, вне сомнения, сложная для понимания информация представлена доступно и просто, что делает представленное издание методически ценным.

Приведенные в монографии решения сопровождаются обширными численными экспериментами, тем самым авторы наглядно показывают возможности каждого полученного решения, что позволяет выбрать наиболее подходящую модель для практического применения на реальных объектах.

Главы проиллюстрированы множеством таблиц и рисунков, необходимых читателям в целях более глубокого освоения материала.

Представленная монография является значительным шагом в разработке научно обоснованных рекомендаций по повышению коррозионной стойкости строительных конструкций для снижения затрат на ликвидацию последствий техногенных катастроф, обусловленных выходом из строя объектов жилищно-коммунального комплекса, зданий и сооружений различного назначения, а также для повышения уровня безопасности жизнедеятельности.



Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), Г.Н. ПЕРВУШИН¹, д-р техн. наук (isfzo@istu.ru),
З.С. САИДОВА¹, канд. техн. наук (zarinasaidova@mail.ru),
Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ¹, канд. техн. наук (yula_yuka@mail.ru),
Н.В. КУЗЬМИНА¹, аспирант (ooosila22a@mail.ru); А.Ф. БУРЬЯНОВ², д-р техн. наук (rga-service@mail.ru);
Д.А. ТРОФИМОВА¹, бакалавр (suspended18@gmail.com)

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² НО «Российская гипсовая ассоциация» (140050, Московская область, дп. Красково, ул. К. Маркса, 117)

Сухая смесь для приготовления фасадной силикатной краски

Представлены результаты исследования, посвященного разработке однокомпонентной сухой смеси для приготовления фасадной силикатной краски, обладающей свойством самоочистки. Преимуществами данного состава являются повышенная адгезия покрытия к основанию и улучшенные эстетические качества вследствие способности к самоочистке ее поверхности посредством фотокатализа за счет введения нанодиоксида титана. Кроме того, разработанная композиция отличается от известных двухкомпонентных малотехнологичных составов в виде силикатной краски и цементно-силикатной краски возможностью изготовления в виде сухой смеси, которую перед приготовлением необходимо просто растворить в горячей воде. Другое преимущество, которым обладает разработанная сухая смесь перед традиционными составами, связано с использованием вместо дорогостоящего калиевого растворимого стекла натриевое растворимое стекло. В ходе работы было установлено оптимальное количественное содержание основных компонентов и функциональных добавок. Исследования микроструктуры фасадной краски, а также ИК-спектральный и дифференциально-термический анализ композиции подтвердили значительную атмосферостойкость фасадной краски, которая обеспечивается за счет глубокой карбонизации составляющих компонентов с преобразованием их в карбонаты кальция, отличающиеся повышенной водостойкостью и химической стабильностью.

Ключевые слова: фасадное покрытие, отделочные материалы, силикатная композиция, фотокатализ, физико-химические исследования.

Для цитирования: Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Саидова З.С., Гинчицкая Ю.Н., Кузьмина Н.В., Бурьянов А.Ф., Трофимова Д.А. Сухая смесь для приготовления фасадной силикатной краски // *Строительные материалы*. 2023. № 3. С. 12–19.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-12-19>

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), G.N. PERVUSHIN¹, Doctor of Sciences (Engineering) (isfzo@istu.ru),
Z.S. SAIDOVA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (zarinasaidova@mail.ru), Yu.N. GINCHITSKAYA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (yula_yuka@mail.ru),
N.V. KUZMINA¹, postgraduate student (ooosila22a@mail.ru); A.F. BURYANOV², Doctor of Sciences (Engineering) (rga-service@mail.ru);
D.A. TROFIMOVA¹, Bachelor student (suspended18@gmail.com)

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

² Russian Gypsum Association (117, Kraskovo, Moscow Region, K. Marksa Street, 140050, Russian Federation)

Dry Mix for the Preparation of Facade Silicate Paint

A research on one-component dry mix for the preparation of facade silicate paint is presented in the following paper. The developed composition stands out for its ability to self-clean through the process of photocatalysis due to the presence of nano-titanium dioxide in the mixture, as well as for its increased adhesion to the base. In addition, the developed composition is prepared as a dry mix that can be dissolved in hot water before application, which makes it easier to use compared to two-component low-tech compositions in the form of silicate paint and cement-silicate paint with liquid glass in their content. Another advantage of the developed dry mix over traditional compositions is associated with the use of dry powder of sodium liquid glass instead of expensive potassium liquid glass. In the course of the work, the optimal amount of the main components and modifying additives was established. The microstructure of the facade paint, as well as its IR spectral and differential thermal analysis were carried out, which showed that the weather resistance of the facade paint is ensured by deep carbonization of the constituent components with their transformation into calcium carbonates, that are known by high water resistance and chemical stability.

Keywords: facade paint, finishing materials, silicate-based compositions, photocatalysis, physical and chemical research.

For citation: Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Saidova Z.S., Ginchitskaya Yu.N., Kuzmina N.V., Buryanov A.F., Trofimova D.A. Dry mix for the preparation of facade silicate paint. *Stroitel'nyye Materialy* [Construction Materials]. 2023. No. 3, pp. 12–19. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-12-19>

Традиционные фасадные краски в настоящее время готовятся на основе водных эмульсий акриловых полимеров с применением колеровочных паст. Несмотря на высокую технологичность изготовления водоэмульсионных акриловых составов и применения для окраски фасадов зданий, лакокрасочные материалы имеют ряд недостатков, которые снижают долговечность фасадного покрытия при

эксплуатации зданий [1]. Основным недостатком таких покрытий является их низкая массо- и паропроницаемость, сопровождаемая отслоением покрытия от основания (рис. 1, а, б).

Кроме того, коэффициент линейного расширения полимерного связующего практически в два раза выше, чем у окрашиваемого основания (силикатные композиции, бетоны, растворы на минеральных вя-



Рис. 1. Отслоение акриловой краски на парапетах кирпичных зданий в г. Ижевске: *a* – комплекс «Максима»; *b* – комплекс «Горизонты»
Fig. 1. Peeling of acrylic paint on the parapets of brick buildings in the city of Izhevsk: *a* – the Maxima complex; *b* – the Horizons complex



Рис. 2. Отслоение акриловой краски с поверхности штукатурного покрытия в комплексе «Европа» (*a*); фрагмент отслаивающейся краски (*b*)
Fig. 2. Peeling of acrylic paint from the surface of the plaster coating in the Europe complex (*a*); a fragment of peeling paint (*b*)



Рис. 3. Общий вид разрушающегося полимерного покрытия на кирпичной кладке (*a*); отслоение полимерного покрытия на поверхности кирпича вследствие высолообразования (*b*)
Fig. 3. General view of the destructive polymer coating on brickwork (*a*); delamination of the polymer coating on the brick surface due to efflorescence (*b*)

жущих, керамический и силикатный кирпич). Последнее несовпадение приводит к растрескиванию покрытия при резких перепадах в области отрицательной температуры с последующим шелушением покрытия (рис. 2, *a*, *b*).

В конечном итоге долговечность покрытия на основе вододисперсионного состава оказывается в разы ниже долговечности защищаемого основания и требует регулярного обновления в процессе эксплуатации.

Технология окраски поверхности кирпича с использованием полимерных наплавляемых красок не предъявляет высоких требований к цвету глины-сырца, однако имеет существенный недостаток, связанный с отсутствием паро- и газопроницаемости получаемого покрытия [2–4].

Кроме того, при эксплуатации кирпичных стен разрушение полимерного покрытия (рис. 3, *a*) часто происходит из-за высолов [5–7], проступающих на поверхность кирпича и отслаивающих полимерное покрытие от основания (рис. 3, *b*). Эти процессы связаны с миграцией через кирпичную кладку растворов солей [8, 9], которые, как правило, присутствуют в составе кладочного раствора (рис. 3).

Известны и широко используются фасадные краски на основе калиевого жидкого стекла и оксида цинка, которые не имеют недостатков, присущих вододисперсионным покрытиям, и обладают к тому же высокой стойкостью при воздействии высоких температур. Однако высокая стоимость оксида цинка несколько ограничивает их применение.

Одним из оптимальных вариантов в данном случае являются неорганические покрытия на силикат-

ной основе, так как они имеют сходную со штукатурными составами природу, что позволяет формировать пористую структуру покрытия, способствуя беспрепятственному проникновению влаги [10]. Такие силикатные краски отличаются высокой паропроницаемостью, которая способствует быстрому высыханию покрытия после воздействия атмосферных осадков, а также предотвращает развитие в них микроорганизмов, плесени и грибка даже без введения специальных добавок [11]. Помимо преимуществ высокой паропроницаемости и устойчивости к развитию микроорганизмов, покрытия на силикатной основе устойчивы к воздействию кислотной среды, воздействию агрессивных ультрафиолетовых излучений, проявляют огнезащитные свойства и являются экологичными.

В то же время долговечность таких покрытий ограничивается низкой водостойкостью используемого жидкого стекла. Кроме того, составы, представленные на рынке, как правило, реализуются на силикатной основе с использованием жидкого калиевого стекла; основным недостатком данных покрытий является высокая стоимость основного компонента и низкая жизнеспособность составов. Поэтому актуальной становится разработка покрытий на основе более дешевого растворимого натриевого стекла, рыночная стоимость которого в 2,5–3 раза ниже калиевого [12].

К распространенным проблемам, возникающим в процессе эксплуатации зданий, относится также загрязнение поверхности фасадов продуктами сгорания автомобильного топлива (сажа, масло), на кото-



Рис. 4. Здания в Каире, покрытые загрязнениями от выхлопных газов и дисперсной пыли от воздействия песчаных бурь

Fig. 4. Buildings in Cairo covered in pollution from exhaust gases and particulate dust from exposure to sandstorms

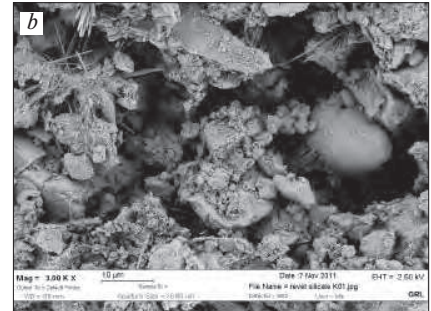
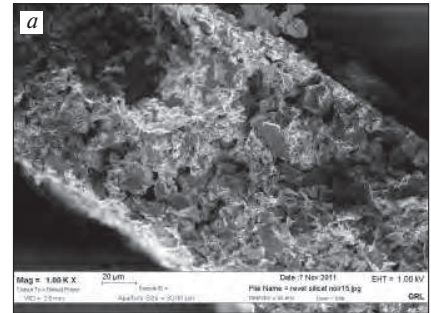


Рис. 5. Микроструктура скола фасадной краски: *a* – при увеличении 1000×; *b* – при увеличении 3000×

Fig. 5. Microstructure of a facade paint chip: *a* – magnification 1000×; *b* – magnification 3000×

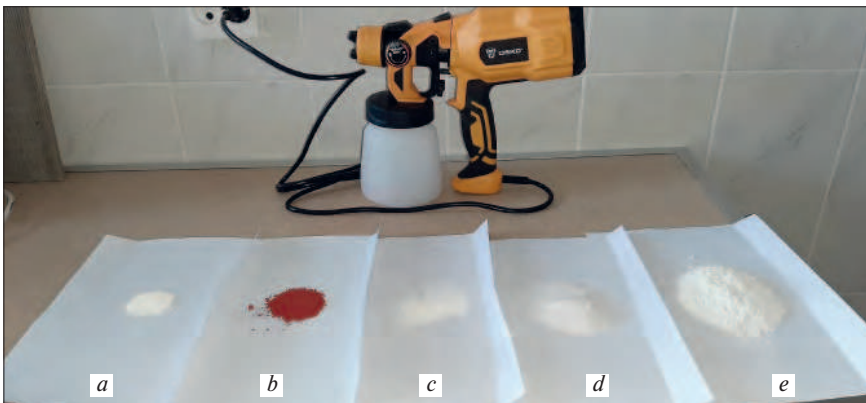


Рис. 6. Компоненты сухой смеси для приготовления фасадной краски: *a* – нанодиоксид титана; *b* – щелочестойкий пигмент; *c* – фосфат натрия; *d* – растворимое натриевое стекло; *e* – белый портландцемент

Fig. 6. Components of a dry mix for the preparation of facade paint: *a* – nano-titanium dioxide; *b* – alkali-resistant pigment; *c* – sodium phosphate; *d* – soluble soda glass; *e* – white Portland cement

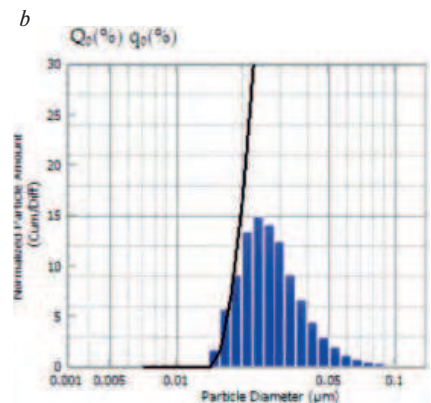


Рис. 7. Нанодиоксид титана: *a* – внешний вид; *b* – анализ дисперсности частиц

Fig. 7. Nano titanium dioxide: *a* – appearance; *b* – particle dispersion analysis



Рис. 8. Процессы приготовления и нанесения готового состава: *a* – гомогенизация сухой смеси в дисковом истирателе; *b* – перемешивание сухой смеси с водой; *c* – нанесение с помощью краскопульта

Fig. 8. Processes of preparation and application of the finished composition: *a* – homogenization of the dry mixture in a disk grinder; *b* – mixing of the dry mixture with water; *c* – application with a spray gun

рых легко удерживаются дисперсные частицы пыли (рис. 4). Отсюда появляется спрос на разработку самоочищающихся покрытий, нейтрализующих накопление загрязнений, которые при этом обеспечивают паромассообмен, имеют химическое сродство с покрываемыми основаниями, обладают высокой долговечностью и являются экономически эффективными. Такие составы должны готовиться на минеральной основе и включать в свой состав добавки, обеспечивающие способность к самоочищению наносимого на основание покрытия.

Этим требованиям в известной мере отвечают фасадные силикатные композиции, приготавливаемые на портландцементе и жидком натриевом стекле с добавлением в их состав нанодиоксида титана, который является активным фотокатализатором, ускоряющим замедленные процессы разложения опасных загрязняющих веществ на безвредные вещества при воздействии солнечного света в ультрафиолетовом диапазоне. Кроме того, поверхность краски становится частично гидрофильной, что позволяет удалять разлагающиеся загрязнения.

Суть фотокаталитической реакции заключается в том, что фотокатализатор, являющийся полупроводником (в данном случае TiO_2), при воздействии солнечного света поглощает фотоны в ультрафиолетовом диапазоне, энергия которых достаточна для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости (возбуждение). В результате такого перехода электронов с одного энергетического уровня на другой в валентной зоне образуются вакансии, т. е. заряд оказывается разделен на пары электрон-дырка, обладающие сильной восстанавливающей и окисляющей способностью [13].

Положительные вакансии обеспечивают образование высокоактивных гидроксильных радикалов (ОН) при дальнейшем взаимодействии с атмосферной влагой, что чрезвычайно важно при фотокаталитическом разложении. При этом электроны вступают в реакцию с молекулами O_2 , образуя супероксид-анионы (O_2^-). Данные соединения, образовавшиеся в результате фотокатализа (гидроксильные радикалы и супероксид-ионы), являются очень сильными окислителями, способными разлагать широкий спектр органических загрязнителей, включая как поверхностные вещества (сажа, пыль, масло), так и биологические организмы (бактерии, вирусы) [14].

Наряду с разложением органических загрязнителей процесс фотокатализа, т. е. поглощения УФ-излучения фотокатализатором TiO_2 , также приводит к образованию гидроксильных групп OH^- , повышающих поверхностную энергию покрытия и способствующих его повышенной гидрофильности.

Из предыдущих исследований известен состав двухкомпонентной силикатной краски [15], включающий портландцемент, жидкое стекло и замедлитель коагуляции жидкого стекла при контакте с портландцементом на основе фосфата натрия. Жизнестойкость этого состава определяется содержанием замедлите-

ля в составе смеси и может находиться в пределах от 20 мин до 2 ч. Микроструктура состава в сколе рыхлая (рис. 5, а) и включает игольчатые гидросиликаты кальция (рис. 5, б).

Основным недостатком силикатных композиций, приготавливаемых на жидком растворимом стекле, является двухкомпонентность состава, что технологически не позволяет разрабатывать их в виде сухой смеси с возможностью приготовления лакокрасочных покрытий в условиях строительной площадки. В данном случае одной из задач получения сухой смеси для приготовления фасадной краски является замена жидкого растворимого стекла на сухой порошок растворимого стекла. В этом случае все компоненты можно смешивать друг с другом, включая необходимые пигменты, и подвергать их дополнительному помолу. В конечном итоге процесс приготовления фасадной краски сводится к растворению сухой смеси в горячей воде. Последнее требование – наличие горячей воды – связано со слабой растворимостью сухого растворимого стекла в холодной воде.

В данном исследовании с целью получения однокомпонентного состава сухой фасадной краски в составе композиции предлагается жидкое стекло заменять на сухой порошок растворимого натриевого стекла, а с целью создания самоочищающихся покрытий – вводить в состав смеси нанодиоксид титана в количестве до 5% от массы цемента, исходя из результатов исследований, представленных в работе [14].

Материалы и методы

Основные компоненты сухой смеси для приготовления фасадной краски представлены на рис. 6. При оптимизации состава было изготовлено 14 составов, в которых менялось соотношение между содержанием растворимого стекла, белого портландцемента и фосфата натрия.

В качестве отвердителя жидкого стекла в силикатной краске взамен традиционного дорогостоящего

**Характеристики портландцемента
ЦЕМ I 52.5R ПБЦ 1-500 Д0
Characteristics of Portland cement
CEM I 52.5R PBTs 1-500 D0**

Характеристика	Значение
Цвет	Белый
Класс прочности, МПа (марка)	52,5(600)
Коэффициент отражения света (белизна)	90,13
Тонкость помола: остаток на сите № 0,09 остаток на сите № 0,045	0,0 0,3
Сроки схватывания, мин начало конец	140 190
Прочность при сжатии, МПа в возрасте 2 сут в возрасте 28 сут	38,3 61

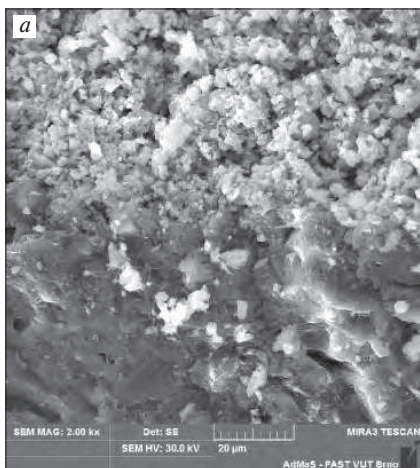


Рис. 9. Микроструктура межфазного слоя между основанием и фасадной краской: *a* – без обработки поверхности грунтовкой (увеличение 600×); *b* – при нанесении грунтовки перед окрашиванием поверхности (увеличение 2000×)

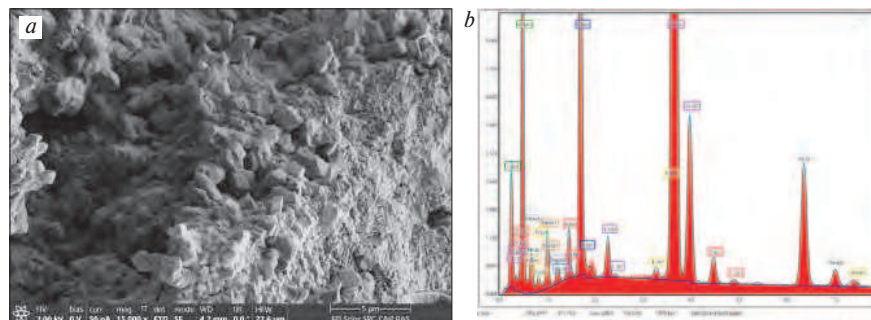


Рис. 10. Сухая фасадная краска: *a* – микроструктура в сколе (увеличение 15000×); *b* – спектр энергодисперсионного анализа

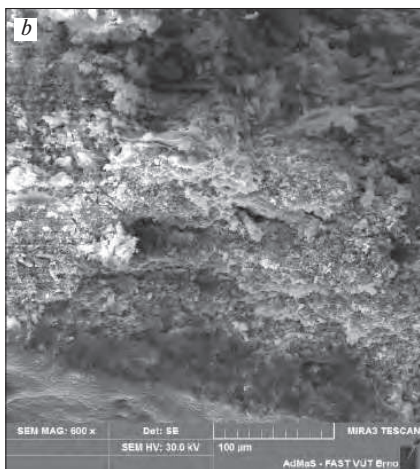


Рис. 10. Dry facade paint: *a* – microstructure in a chip (magnification 15000×); *b* – the energy dispersive analysis spectrum

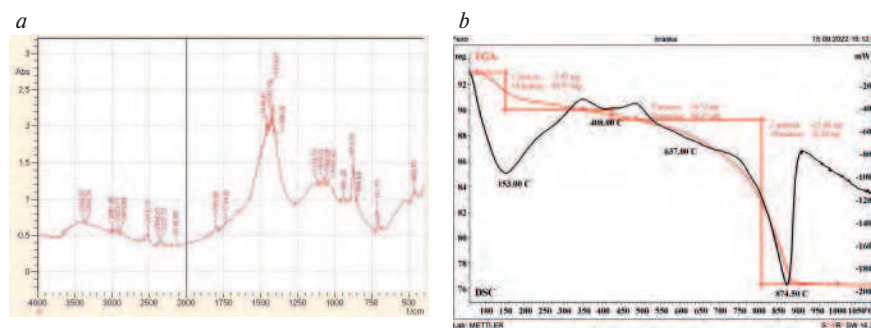


Рис. 11. Спектры силикатного покрытия в возрасте 56 сут: *a* – ИК-спектр; *b* – DSK-спектр

оксида цинка использовался белый портландцемент. В данном случае для приготовления декоративно-фасадного покрытия в качестве основных сырьевых компонентов использовался портландцемент ЦЕМ I 52.5R ПБЦ 1-500 Д0, произведенный по EN 197-1:2012 и соответствующий ГОСТ 95–89 (производство ADANA CIMENTO SANAYII T.A.S., Турция). Характеристики белого цемента представлены в таблице.

Кроме того, основным компонентом являлся сухой порошок для получения жидкого стекла натриевого HISOL-Na производства фирмы Sil-EX, соответствующий ТУ 20.13.62-001-06051139–2020. Порошок с силикатным модулем 2,9–3,2 вводился в состав композиции в количестве 20% от массы портландцемента и физически представлял собой частицы белого цвета крупностью не более 500 мкм.

Для окрашивания смеси использовался железоксидный щелочестойкий пигмент в количестве 10% от массы портландцемента. Высокий уровень дисперсности пигментов обеспечивает необходимую красящую способность и соответственно низкий расход концентратов на единицу массы лакокрасочного материала.

Для предотвращения мгновенного твердения системы вводился замедлитель – фосфат натрия

Na_3PO_4 по ГОСТ 201–76 в количестве 4% от массы портландцемента. Данный замедлитель способствовал временной блокировке гидратации портландцемента за счет образования труднорастворимой пленки на поверхности частиц.

Портландцемент является эффективным отвердителем жидкого стекла, при переходе кальция в раствор происходит ранний набор прочности за счет образования силикатов из жидкого стекла. Быстрые коагуляция и отверждение системы связаны также с высокой поглощающей способностью частиц цемента, обезвоживающих жидкое стекло. Поэтому смесь растворимого натриевого стекла с портландцементом без использования замедлителей коагуляции технологически непригодна вследствие быстрого схватывания. Как было отмечено ранее, в качестве замедлителя коагуляции используется фосфат натрия в виде сухого дисперсного порошка. Взаимодействие фосфата натрия с гидроксидом кальция, образующегося при гидратации портландцемента, идет по поверхности частиц цемента с образованием труднорастворимого фосфата кальция:



Исчерпание использованного в составе замедлителя приводит к коагуляции с последующим отвер-

ждением жидкого стекла. Благодаря наличию в составе портландцемента прочность композиции со временем нарастает за счет гидратации минералов цемента. При этом из коллоидов, образовавшихся при коагуляции жидкого стекла, активно отводится вода на гидратацию цемента, а образующаяся поровая среда заполняется продуктами гидратации, что приводит к повышению прочности контактов между всеми составляющими композиции [15].

С целью придания композиции способности к самоочищению поверхности, повышению ее атмосферо- и влагостойкости, а также химической стойкости, в состав сухой смеси вводился дисперсный порошок нанодиоксида титана TiO_2 производства ЗАО «ПромХимПермь» (рис. 7, а). Температура плавления 1843° , насыпная плотность $0,5\text{--}2\text{ гр/см}^3$. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, $35\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$. С целью исключения пожаро- и взрывоопасности порошок при производстве покрывался парафином. При использовании порошок предварительно обжигался при температуре 550° . Исследование дисперсности порошка показало, что средний размер частиц составляет 26 нм (рис. 7, б), это подтверждает высокую дисперсность данного фотокатализатора.

Для приготовления краски (рис. 8) к сухой смеси добавляли горячую воду. В/Ц отношение составляло $0,64$.

Определение гранулометрического состава добавок проводилось методом лазерной дифракции на приборе SALD-7500nano Shimadzu с разрешением $7\text{ нм} - 800\text{ мкм}$.

Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на дериватографе TGA/DSC1 Starsystem производства MettlerToledo от 60 до 1100°C со скоростью $30^\circ\text{C}/\text{мин}$.

ИК-спектральный анализ проводился на спектрометре IRAffinity-1 производства Shimadzu в области частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Микроструктура сколов фасадной краски и их рентгеновский микроанализ проводились на сканирующих электронных микроскопах MIRA3 TESCAN (Исследовательской центр AdMAS, г. Брно, Чехия) и JSM 5600 фирмы JEOL (Arkema, Франция).

Результаты и обсуждение

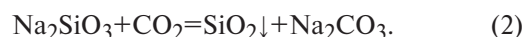
Исследования ранее разработанных составов показали недостаточное сцепление между основанием (кирпич, цементный бетон и раствор, асбоцементные листы) и фасадной краской (рис. 9, а). Для обеспечения необходимого сцепления окрашиваемая поверхность должна быть пропитана грунтовкой на основе Репесо Nano фирмы Stachema. При этом была достигнута повышенная адгезия покрытия к основанию (рис. 9, б).

На рис. 9 представлена микроструктура межфазного слоя между основанием и лакокрасочным покрытием. Как видно из рис. 9, а, при отсутствии

грунтовки на поверхности основания сцепление между лакокрасочным составом и основанием является недостаточным (отмечено наличие разрывов сплошности структуры). При использовании грунтовки фирмы Stachema отсутствует граничный слой между покрытием и окрашиваемым основанием.

Исследования микроструктуры сухой фасадной краски после нанесения ее на поверхность (рис. 10, а) показали отсутствие четкой границы межфазного слоя. При этом было отмечено, что структура изученного участка включает новообразования в виде октаэдров (гидрогранаты), которые в отличие от гидросиликатов кальция имеют плотную компактную структуру, повышающую прочность покрытия. Энергодисперсионный анализ (рис. 10, б) показал наличие в составе композиции атомов титана (Ti), что связано с введением в состав нанодиоксида титана. Возможно, нанодиоксид титана трансформирует гидросиликаты кальция, ранее наблюдаемые в составе фасадной краски в виде волокнистых и кристаллических образований, в отмеченные гидрогранаты.

Гидросиликат кальция кристаллизуется, что сопровождается затвердеванием системы и значительным снижением растворимости всей композиции. Учитывая, что толщина образующегося силикатного покрытия при нанесении не превышает 150 мкм , дополнительное упрочнение нанесенного покрытия обеспечивается параллельной карбонизацией силиката натрия:



Гидроксид кальция, образующийся при гидратации цемента, также подвергается карбонизации с образованием карбоната кальция:



Таким образом, в процессе твердения системы дальнейшее упрочнение и повышение водостойкости обеспечивается продолжающейся гидратацией частиц цемента с образованием прочных и водостойких новообразований, преимущественно в виде гидросиликатов кальция, а также карбонизацией жидкого стекла и гидроксида кальция.

С целью оценки атмосферостойкости покрытия были проведены ИК-спектральный и дифференциально-термический анализ затвердевшего состава покрытия в возрасте 56 сут . На ИК-спектре (рис. 11, а) отмечается преобладание линий поглощения в области частот от $1446,61$ до $1419,61\text{ см}^{-1}$ и $873,75\text{ см}^{-1}$, соответствующих карбонату кальция $CaCO_3$, который сформировался при карбонизации гидроксидов кальция и силикатов кальция. На спектре отмечено наличие линий поглощения в области частот от $1116,78$ до $1045,42\text{ см}^{-1}$, характерных для гидросиликатов кальция. Таким образом, в процессе формирования структуры покрытия карбонизируется, что позволяет повысить его водостойкость и прочностные характеристики, способствующие повышению атмосферостойкости краски и ее долговечности. Наличие карбонатов каль-

ция подтверждается спектрами дифференциально-термического анализа (рис. 11, *b*), на которых отмечена слабая дегидратация гидроксида кальция в области температуры 408°C, флуктуации эндотермического эффекта в области температуры 500–700°C и декарбонизация карбоната кальция в области температуры 874,5°C. Судя по термограмме, полученный состав способен работать при воздействии высокой температуры до 500°C, не теряя эксплуатационных свойств. Наличие отмеченных эндотермических эффектов дополнительно подтверждает данные, полученные при ИК-спектральном анализе.

Таким образом, разработанный состав декоративного фасадного покрытия на основе жидкого натриевого стекла и портландцемента с микродисперсными наполнителями, отличающимися технологичностью, повышенной жизнеспособностью и атмосферостойкостью: жизнеспособность до 30 мин; расход краски на двухслойное покрытие 200–400 г/м²; адгезия по методу решетчатых надрезов 1 балл (14 проб); морозостойкость 75 циклов (три пробы). Среднее значение стандартных отклонений составило не более 12%. Определены оптимальные соотношения компонентов состава, обеспечивающие приведенные эксплуатационные характеристики.

Разработанное фасадное силикатное покрытие в отличие от полимерного имеет необходимую пористость для обеспечения паро- и газопроницаемости кирпичных стен. Необходимо отметить также повышенную долговечность базового силикатного покрытия, на основе которого разработаны исследуемые составы [16, 17]. Лакокрасочное покрытие рекомендуется для окраски поверхности цементного бетона и раствора, стальных конструкций, керамических оснований.

Выводы

Таким образом, разрабатываемая сухая смесь для приготовления самоочищающегося фасадного покрытия имеет преимущество перед традиционными составами, связанное с использованием вместо дорогостоящего калиевого растворимого стекла натриевого растворимого стекла. От известных двухкомпонентных малотехнологичных составов в виде силикатной и цементно-силикатной краски разработанная композиция отличается возможностью изготовления в виде сухой смеси, которую перед приготовлением можно растворить в горячей воде.

Применение в составе сухой смеси нанодиоксида титана приводит к улучшению структуры твердеющей композиции, а в процессе эксплуатации покрытия вследствие фотокатализа возможно обеспечение самоочистки поверхности с удалением загрязняющих веществ.

Методами физико-химического анализа подтверждена атмосферостойкость фасадной краски, обеспечиваемая глубокой карбонизацией составляющих компонентов с преобразованием их в карбонаты кальция, которые придают покрытию повышенную

долговечность вследствие высокой водостойкости и химической стабильности. Возможна эксплуатация покрытия при высокой температуре для изоляции горячих поверхностей.

Список литературы / References

1. Ориентлихер Л.П., Логанина В.И. Защитно-декоративные покрытия бетонных и каменных стен: Справ. пособ. М.: Стройиздат, 1993. 120 с.
1. Orientlicher L.P., Loganina V.I. Zashchitno-dekorativnyye pokrytiya betonnykh i kamennykh sten. Spravzhochnoye posobiye [Protective and decorative coatings for concrete and stone walls]. Moscow: Stroyizdat. 1993. 120 p.
2. Серебряков А.И., Абакумов А.Е., Лукьянчиков С.А. Защитно-декоративное полимерное покрытие стеновых материалов // *Строительные материалы*. 2006. № 4. С. 20–21.
2. Serebryakov A.I., Abakumov A.E., Lukyanchikov S.A. Protective and decorative polymeric coating of wall materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 4, pp. 20–21. (In Russian).
3. Loganina V., Frolov M., Mazhitov E. Influence of protective and decorative coatings based on sol-silicate paints on the moisture regime of external walls of buildings. *Construction and Geotechnics*. 2021. Vol. 12. No. 4, pp. 103–114. DOI: 10.15593/2224-9826/2021.4.08.
4. Яковлев Г.И. Дегидратированная глина – активный компонент отделочной композиции на основе жидкого стекла // *Стекло и керамика*. 2003. № 1. С. 33–34.
4. Yakovlev G. I. Dehydrated clay as an active component of a finishing composition based on liquid glass. *Steklo i Keramika*. 2003. No. 1, pp. 33–34. (In Russian).
5. Яковлев, Г.И., Первушин Г.Н., Кизиевич О., Гинчицкая Ю.Н., Тайбахтина П.А. Влияние высолов в кирпичной кладке на разрушение отделочного полимерного покрытия // *Строительные материалы*. 2016. № 4. С. 69–71.
5. Yakovlev, G.I., Pervushin G.N., Kizievich O., Ginchitskaya Yu.N., Taibakhtina P.A. Influence of efflorescence in brickwork on the destruction of the finishing polymer coating. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 4, pp. 69–71. (In Russian).
6. Manohar S., Chockalingam N., Santhanam M. Experimental comparison between salt weathering testing procedures on different types of bricks. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2021. Vol. 33 (11). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003936
7. Rodrigues Peruchi A.B., Zuchinali F.F., Bernardin A.M. Development of a water-based acrylic paint with resistance to efflorescence and test method to determine the appearance of stains. *Journal of building engineering*. 2020. Vol. 35. 102005. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102005>
8. Bassuoni M.T., Rahman M.M. Response of concrete to accelerated physical salt attack exposure. *Cement and Concrete Research*. 2016. Vol. 79, pp. 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.006>

9. Pietruszczak S., Przecherski P., Stryszewska T. Impact of salt crystallization on the mechanical properties of structural masonry: An experimental and numerical study. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 344. 128062, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128062>
10. Яковлев Г.И., Кудрявцев В.А. Цементно-силикатная краска повышенной долговечности // *Comportarea in siti a constructiilor. Materialele Conferintei Nationale*. Bucuresti. 1996. С. 251–254.
10. Yakovlev G.I., Kudryavtsev V.A. Cement-silicate paint of increased durability. *Comportarea in siti a constructiilor. Materialele Conferintei Nationale*. Bucuresti. 1996, pp. 251–254.
11. Шинкарева Е.В. Однокомпонентная фасадная краска на основе жидкого калиевого стекла производства ОАО «Домановский ПТК» // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2013. № 6. С. 28–33.
11. Shinkareva E.V. One-component facade paint based on liquid potassium glass produced by ОАО Domonovsky PTK. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*. 2013. No. 6, pp. 28–33.
12. Везенцева А.И., Воронцова О.А., Сахонва Л.Ю., Бузанов В.Д. Защитно-декоративные покрытия на основе жидкого стекла // *Хімія, хімічна технологія та екологія. Вісник НТУ «ХПІ»*. 2016. № 22 (1194). С. 34–38.
12. Vezentseva A.I., Vorontsova O.A., Sahonva L.Yu., Buzanov V.D. Protective and decorative coatings based on liquid glass. *Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ekologiya. Visnik NTU «KhPI»*. 2016. No. 22 (1194). pp. 34–38.
13. Wang S., Ding Z., Chang X., Xu J., Wang D.-H. Modified nano-tio₂ based composites for environmental photocatalytic applications. *Catalysts*. 2020. Vol. 10(7). 759. <https://doi.org/10.3390/catal10070759>
14. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO₂ в бетоне // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 77–81.
14. Hela R., Bodnarova L. Investigation of the possibility of testing the efficiency of TiO₂ photocatalysis in concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 77–81. (In Russian).
15. Пат. 2669642. Российская Федерация, МПК51 C09D 1/02, C09D 5/00, C09D 7/00. Силикатное покрытие повышенной долговечности и способ его приготовления / Шайбадуллина А.В., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Полянских И.С., Огнев А.М., Алиев Э.В. Патентообладатель ФГБОУ ВО ИЖГТУ им. М.Т. Калашникова. № 2669642. Заявл. 24.07.17. Опубл. 12.10.18. Бюл. № 29.
15. Pat. 2669642 Russian Federation, МПК51 C09D 1/02, C09D 5/00, C09D 7/00. Silicate coating of increased durability and method of its preparation / Shaybadullina A.V., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Polyanskikh I.S., Ognev A.M., Aliev E.V. Patent holder FGBOU VO IzhGTU named after M.T. Kalashnikov, No. 2669642; Appl. 07/24/17; Published 12.10.18. Bull. No. 29. (In Russian).
16. Яковлев Г.И., Пислегина А.В., Керене Я., Бурьянов А.Ф. Отделочная композиция на основе жидкого стекла // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2009. № 7. С. 42–44.
16. Yakovlev G.I., Pislegina A.V., Kerene Ya., Buryanov A.F. Finishing composition based on liquid glass. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*. 2009. No. 7. pp. 42–44. (In Russian).
17. Яковлев Г.И., Шайбадуллина А.В., Полянских И.С., Гордина А.Ф., Пудов И.А., Грахов В.П., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф. Многофункциональные декоративно-отделочные силикатные композиции: монография / Под общ. ред. А.В. Шайбадуллиной. Ижевск: Управление информационных ресурсов ИЖГТУ им. М.Т. Калашникова, 2021. 136 с.
17. Yakovlev G.I., Shaybadullina A.V., Polyanskikh I.S., Gordina A.F., Pudov I.A., Grakhov V.P., Pervushin G.N., Bur'yanov A.F. Mnogofunktsional'nyye dekorativno-otdelochnyye silikatnyye kompoztsii: monografiya [Multifunctional decorative and finishing silicate compositions: monograph] Izhevsk: Department of Information Resources of IzhGTU named after M.T. Kalashnikov. 2021. 136 p.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Учебное пособие «Промышленное и гражданское строительство. Введение в профессию»

Авторы: Грызлов В.С., Ворожбянов В.Н., Гендлина Ю.Б., Залипаева О.А., Каптюшина А.Г., Медведева Н.В., Петровская А.А., Поварова О.А., Чорная Т.Н.

Научный редактор – д-р техн. наук, проф. В.С. Грызлов

Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 276 с.

Дана общая характеристика профессии строитель. Приведены сведения из истории развития строительной отрасли. Предложено краткое описание видов строительной продукции, особенностей проектирования строительных объектов, технологии и порядка организации возведения зданий и сооружений; раскрыты вопросы менеджмента в строительстве. Подчеркнута важность строительной науки и цифровизации строительной деятельности. Отдельная глава посвящена особенностям организации инженерно-строительного обучения. Для студентов бакалавриата, начавших обучение по направлению «Строительство». Может быть использовано для профориентационной работы с выпускниками школ.

По вопросам приобретения обращайтесь в издательство «Инфра-Инженерия»



А.П. ПИЧУГИН¹, д-р техн. наук (gmunsau@mail.ru),
А.В. ПЧЕЛЬНИКОВ¹, канд. техн. наук (pchelaleksandr@mail.ru),
В.Ф. ХРИТАНКОВ¹, д-р техн. наук (vl_hritankov@minwateu.net);
А.К. ТУЛЯГАНОВ², директор (info@koloritlkz.ru)

¹ Новосибирский государственный аграрный университет (630039, г. Новосибирск, ул. Добролюбова, 160)

² ООО Лакокрасочный завод «Колорит» (630088, г. Новосибирск, ул. Петухова, 67)

Оценка эффективности использования нанодобавок в защитных покрытиях

Рассмотрены вопросы практического применения наномодифицированных покрытий для защиты объектов агропромышленного комплекса. Показаны различные варианты использования лакокрасочных покрытий с наноразмерными добавками и реальные физико-механические и эксплуатационные свойства данных покрытий, которые способствуют повышению адгезии, химической устойчивости, сопротивляемости механическим и климатическим факторам. Для объективной оценки качественных показателей защитных покрытий авторами разработаны физико-химические неразрушающие методы испытаний на основе данных диэлектрических анализов. С этой целью также разработан прибор для экспресс-метода оценки состояния лакокрасочных защитных покрытий. Отражены проведенные экспериментальные исследования модифицированных покрытий с углеродными и другими нанодобавками. Применение акриловых лакокрасочных материалов, модифицированных нанодобавками, позволит увеличить сопротивляемость покрытий воздействию эксплуатационных факторов, повысить межремонтные сроки, а также снизить риски возгорания пожароопасных объектов агропромышленного комплекса и продлить срок службы защитных покрытий.

Ключевые слова: лакокрасочное покрытие, наноразмерные добавки, углеродные нанотрубки, диэлектрические характеристики, адгезионная прочность.

Для цитирования: Пичугин А.П., Пчельников А.В., Хританков В.Ф., Туляганов А.К. Оценка эффективности использования нанодобавок в защитных покрытиях // *Строительные материалы*. 2023. № 3. С. 20–26.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-20-26>

A.P. PICHUGIN¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gmunsau@mail.ru), A.V. PCHELNIKOV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (pchelaleksandr@mail.ru), V.F. KHRITANKOV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (vl_hritankov@minwateu.net); A.K. TULYAGANOV², Director (info@koloritlkz.ru)

¹ Novosibirsk State Agrarian University (160, Dobrolyubova Street, Novosibirsk, 630039, Russian Federation)

² Varnish-and-lacquer plant "Kolorit" (67, Petukhova Street, Novosibirsk, 630088, Russian Federation)

Evaluation of the Effectiveness of the Use of Nano-Additives in Protective Coatings

The issues of practical application of nano-modified coatings for the protection of objects of the agro-industrial complex are considered. Various options for the use of paint and varnish coatings with nano-scale additives and the real physical, mechanical and operational properties of these coatings, which contribute to increased adhesion, chemical resistance, resistance to mechanical and climatic factors, are shown. For an objective assessment of the quality indicators of protective coatings, the authors developed physicochemical non-destructive test methods based on dielectric analysis data. For this purpose, a device for an express method for assessing the state of paint and varnish protective coatings has also been developed. The conducted experimental studies of modified coatings with carbon and other nano-additives are reflected. The use of acrylic paints and varnishes modified with nano-additives will increase the resistance of coatings to operating factors, increase the inter-repair time, and also reduce the risk of ignition of fire hazardous objects of the agro-industrial complex, as well as extend the service life of protective coatings.

Keywords: paint and varnish coating, nano-scale additives, carbon nano-tubes, dielectric characteristics, adhesive strength.

For citation: Pichugin A.P., Pchelnikov A.V., Khritankov V.F., Tulyaganov A.K. Evaluation of the effectiveness of the use of nano-additives in protective coatings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2023. No. 3, pp. 20–26. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-20-26>

Использование нанодобавок позволяет повышать эффективность применения различных строительных материалов без существенных материальных вложений [1–10]. Особую значимость в современных условиях имеет применение отечественного сырья и технологий, которые не должны заметно влиять на стоимость конечного продукта. Ранее авторами был получен ряд результатов применения нанодобавок в лакокрасочных материалах, которые показали эффективность применения нанодобавок для получения защитных покрытий, стойких к различным условиям эксплуатации [11–16]. Обобщенные результаты исследований представлены в табл. 1, в которой по-

казана степень улучшения важнейших для агропромышленного комплекса эксплуатационных характеристик защитных покрытий при определенном введении нанодобавок.

Пользуясь данными табл. 1, возможно подобрать определенный тип и сочетание нанодобавок для использования в конкретных условиях эксплуатации.

Большое значение для практического применения результатов исследований имеет их производственная апробация и внедрение на различных предприятиях. Для этого, так же как и в лабораторных условиях, важно применение высокоэффективных методов оценки эксплуатационных качеств защит-

Таблица 1
Table 1Влияние нанодобавок на изменение эксплуатационных характеристик защитных покрытий
Influence of nanoadditives on the change in performance characteristics of protective coatings

Эксплуатационная характеристика	Параметр оценки	Показатель эксплуатационной характеристики		Степень улучшения, %
		Эмаль АК-1301	Эмаль АК-1301 с нанодобавками	
Адгезия	Адгезионная прочность, МПа	2,2	>4,5 (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	>104%
Огнестойкость	Время до воспламенения, с	12	41 (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	242%
	Температура воспламенения, °С	110	185 (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	168%
Антистатичность	Тангенс угла диэлектрических потерь	0,017	0,007 (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	119%
	Электрическая проводимость, Ом	10^{-12}	$<10^{-5}$ (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	>760%
Тепловая защита	Теплоизолирующая способность, °С	31	64,6 (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	208%
			66 (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	213%
Радиационная защита	Радиационная загрязненность поверхности, альфа-част./($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$)	0,72	0,26 (SiO_2 0,5% + цеолит 1%)	277%
Химическая стойкость	Набухание покрытия, %	0,27	0,21 (УНТ 0,1% + Bi_2O_3 1%)	30%

ных покрытий. Известные методы оценки физико-механических и других свойств покрытий, как правило, являются разрушающими, и их применение более целесообразно в лабораторных условиях. В связи с этим необходимо находить пути быстрого, эффективного определения состояния покрытий неразрушающими методами контроля для оценки покрытий в производственных условиях.

Материалы и методы

При проведении испытаний принималась эмаль АК-1301, широко распространенная для окрашивания металлоконструкций, и определенная по результатам других исследований [11–16]. Для модификации лакокрасочных материалов применялся состав с углеродными нанотрубками Matix-204 и наночастицы оксида висмута отечественных производителей. Электрическое сопротивление покрытий и оценка их состояния в производственных условиях проводились при помощи экспресс-способа определения состояния защитных покрытий (заявка на патент РФ № 2022112676), разработанного в ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

Исследование линейных размеров элементов структуры микро- и нанорельефа поверхности наномодифицированных покрытий проведено с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Для получения изображений использовали полуконтактный (прерывисто-контактный) метод, для повышения добротности колебаний кантилевера и соответственно увеличения чувствительности, надежности и достоверности в измерении слабых сил между зондом и образцом исследование проводилось в условиях низкого вакуума. Разрешение по вертикали 0,05 нм,

латеральное разрешение ~10 нм. По АСМ данным среднеквадратичная шероховатость такой поверхности не превышала 0,4 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

В рамках производственной апробации на ряде предприятий Новосибирской области окрашены металлоконструкции, элементы техники и оборудования лакокрасочными материалами с добавлением нанодобавок.

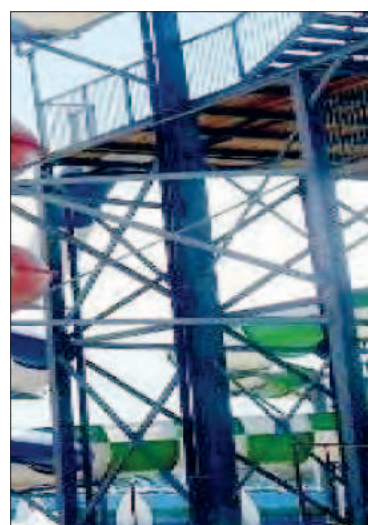
На предприятии сферы агропромышленного комплекса, занимающиеся производством и поставкой техники для сельхозтоваропроизводителей, окрашивание различного технологического оборудования, в том числе полуприцепов и прицепов-сортиментовозов, наномодифицированной эмалью (оксид висмута 1% и состав с углеродными нанотрубками 0,1%) выявило, что получаемые покрытия обладают повышенной долговечностью в тяжелых условиях эксплуатации. Защитные покрытия на элементах техники показали высокую работоспособность в суровых климатических условиях Сибири и Крайнего Севера. Покрытия сохраняют защитные свойства при воздействии отрицательной температуры, при этом отличаются повышенной устойчивостью к механическим нагрузкам. Через три года эксплуатации значение электрического сопротивления данных защитных покрытий находится в диапазоне 109–113 кОм, что говорит о сохранении высоких защитных качеств при агрессивных условиях эксплуатации. Положительный эффект выражается в повышении срока службы защитных покрытий до 2–2,5 раз по сравнению с классическими покрытиями, в связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покрытий.



Рис. 1. Окрашенные металлоконструкции водно-развлекательного комплекса
Fig. 1. Painted metal structures of the water entertainment complex



Рис. 2. Окрашенные металлоконструкции теплых переходов и специальных технологических устройств
Fig. 2. Painted metal structures of warm transitions and special technological devices



На птицеводческом предприятии окрашивание каркаса приемного тельфера на участке цеха переработки отходов наномодифицированной эмалью с добавлением состава с углеродными нанотрубками 0,1% показало, что получаемое покрытие обладает повышенной химической стойкостью до 1,5–2 раз к агрессивным воздействиям отходов птицеводства (продукты убоя, помет и др.) по сравнению с классическими применяемыми защитными покрытиями. Через год эксплуатации значение электрического сопротивления данных защитных покрытий находится в диапазоне 106–109 кОм, что говорит о сохранении высоких защитных качеств в агрессивных условиях эксплуатации, срок службы защитных покрытий металлических конструкций птицеводства увеличивается с 6 до 12 и более месяцев и снижаются затраты на ремонт и восстановление.

На предприятии, занимающемся производством и ремонтом сельскохозяйственных машин и оборудования, произведено окрашивание производимых ме-

таллических элементов оснастки тракторов К-700, а также металлоконструкций участков ремонта и обслуживания автотракторной техники наномодифицированными лакокрасочными материалами на основе эмали АК-1301. Наномодификация эмали проводилась путем введения бинарных добавок оксида висмута совместно с составом углеродных нанотрубок Matrix 204 в количестве 1 и 0,1 мас. % соответственно. В результате проведенных эксплуатационных испытаний установлено, что наномодифицированные защитные лакокрасочные покрытия обладают повышенной долговечностью в условиях эксплуатации механических нагрузок и химических воздействиях. Через год эксплуатации значение электрического сопротивления данных защитных покрытий находится в диапазоне 105–108 кОм, что говорит о сохранении высоких защитных качеств в агрессивных условиях эксплуатации и в увеличении срока службы защитных покрытий до 2,5–3 раз по сравнению с традиционными покрытиями.

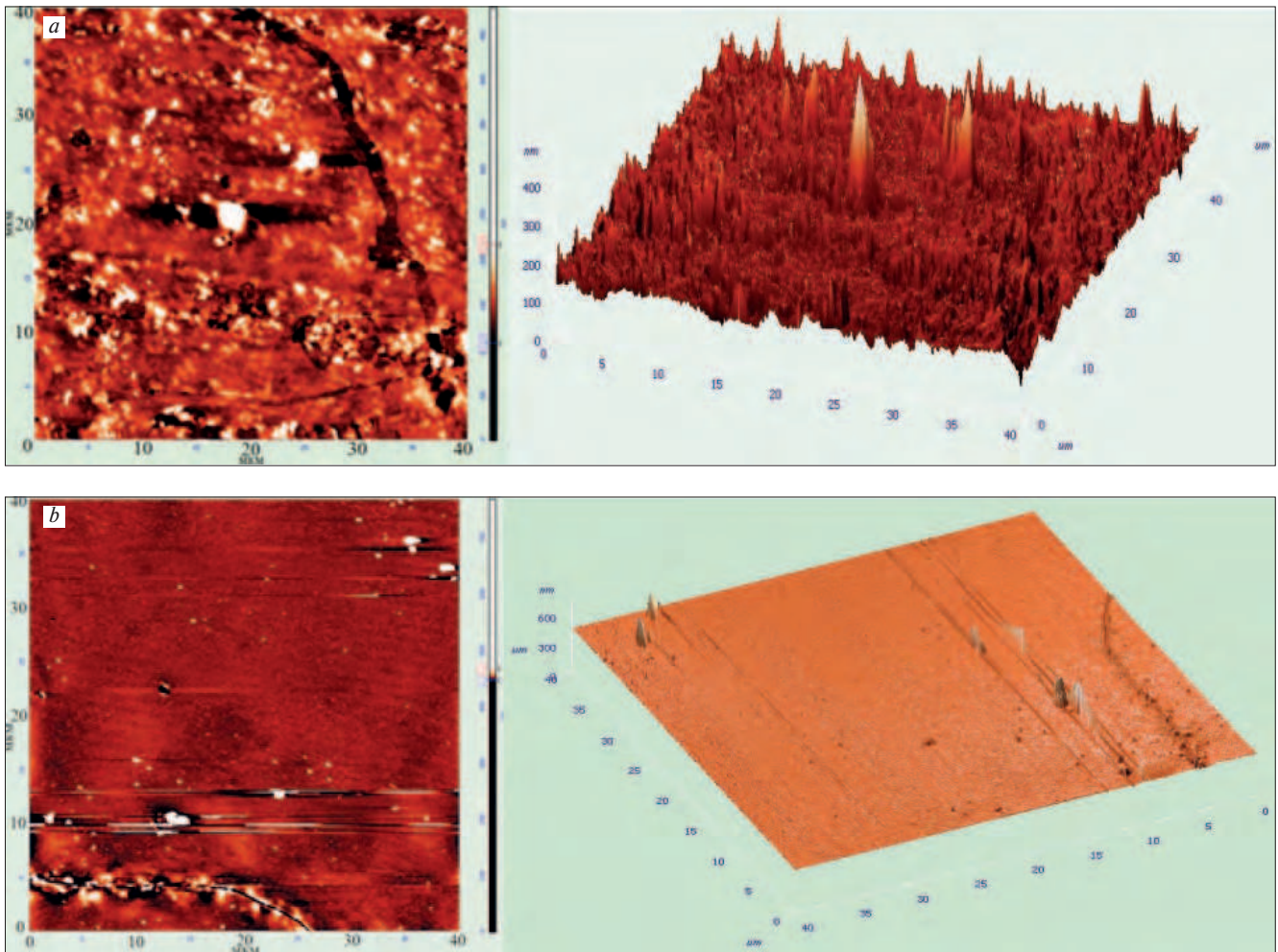


Рис. 3. АСМ изображения наномодифицированных покрытий: *a* – без добавок; *b* – оксид висмута 1% + состав с УНТ 0,1%
Fig. 3. Atomic force microscope images of nanomodified coatings: *a* – without additives; *b* – bismuth oxide 1% + composition with CNT 0.1%

В Чановском районе Новосибирской области в рамках апробации произведено окрашивание металлоконструкций водно-развлекательного комплекса наномодифицированными лакокрасочными материалами на основе эмали АК-1301, а также несущих металлических конструкций теплых переходов между отдельными корпусами (рис. 1, 2).

В основной зоне водно-развлекательного комплекса произведено окрашивание опорных металлоконструкций водных горок, подъемных лестниц и поручней, а также платформ стартовых площадок бинарно-модифицированным составом с углеродными нанотрубками в количестве 0,1 мас. % и наночастицами оксида висмута в количестве 1 мас. %.

Полученное покрытие обладает высокой износостойкостью, влагостойкостью, устойчивостью к воде с повышенным содержанием хлора и устойчивостью к образованию микроводорослей. Через три года эксплуатации значение электрического сопротивления данных защитных покрытий находится в диапазоне 106–110 кОм, что свидетельствует о сохранении высоких защитных качеств и о способности в дальнейшем продолжительное время защищать поверхности от коррозии.

В технологической зоне аналогичным составом окрашены металлоконструкции помещений (буферных емкостей, трубопроводов, отопления). Полученное покрытие обладает высокими теплозащитными свойствами, что обеспечивает повышенную долговечность и противокоррозионную защиту конструкций в условиях повышенной температуры, а теплоизоляционные качества покрытия способствуют повышению безопасности обслуживающего персонала. Через три года эксплуатации значение электрического сопротивления данных защитных покрытий находится в диапазоне 112–114 кОм.

Сканирование различных участков поверхностей образцов лакокрасочных покрытий на атомно-силовом микроскопе показало, что при модификации наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками поверхность становится более гладкой и уменьшается количество и величина выступов, средняя шероховатость R_a уменьшается с 50–60 нм (рис. 3, *a*) до 20–30 нм. При совместном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок количество и величина выступов сводятся к минимуму и параметр R_a уменьшается до 10–15 нм (рис. 3, *b*), что говорит об усиливающем эффекте при совместном

Таблица 2
Table 2

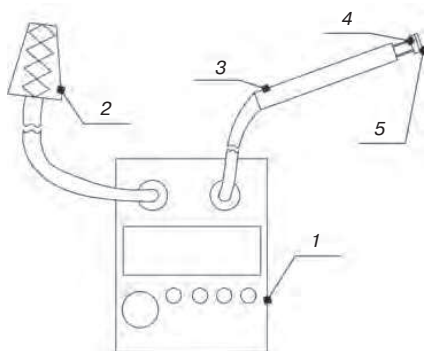


Рис. 4. Прибор для экспресс-оценки состояния защитных покрытий: 1 – главный блок; 2 – щуп заземления; 3 – измерительный щуп; 4 – измерительный индикатор; 5 – токопроводящая подложка

Fig. 4. Device for express method for assessing the state of protective coatings: 1 – main block; 2 – ground probe; 3 – measuring probe; 4 – measuring indicator; 5 – conductive substrate

Изменение свойств и характеристик защитных акриловых покрытий в процессе старения
Changes in the properties and characteristics of protective acrylic coatings during aging

Срок эксплуатации покрытия, лет	Электрическое сопротивление, кОм (при напряжении 1 кВ)	Адгезия, балл., ГОСТ 31149	Твердость, ГОСТ 54586	Площадь микротрещин ЛКП S_m , мм ² (на участке 0,25 мм ²)
20	83	2	5Н	0,027
7	92	1	3Н	0,004
5	101	1	3Н	0,0015
1	110	0	2Н	Не наблюдается
0	115	0	2Н	Не наблюдается

введении и соответственно упрочнении покрытия за счет уменьшения размеров углублений и микропор на поверхности.

У защитных покрытий в процессе эксплуатации и старения изменяются электрические характеристики. Для различных материалов существует взаимосвязь изменения электрических характеристик с физико-механическими свойствами [13, 17, 18].

Электрические характеристики для различных полимерных и композиционных материалов, к которым также относится и большинство защитных покрытий, возможно определять неразрушающими методами, поэтому определение закономерностей изменения электрических характеристик в процессе старения покрытий, а также определение зависимостей изменения электрических характеристик от физико-механических и других свойств является ценными и практически значимыми.

Ввиду этого в ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ разработан «Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий» (заявка на патент РФ № 2022112676), основанный на применении электроизмерительного прибора мегаомметр, позволяющий оценить состояние покрытий по значениям их электрического сопротивления и сопоставлению значений с известными значениями физико-механических свойств.

Оценка состояния данным способом является ценным и эффективным техническим решением в связи с тем, что позволяет установить текущее состояние покрытия с применением портативного прибора в условиях эксплуатации неразрушающим методом контроля, предварительно определить срок службы защитного покрытия, а также является вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия.

Устройство для измерения электрического сопротивления защитных покрытий (рис. 4) состоит из главного блока 1, к которому подсоединены щуп заземления 2 и измерительный щуп 3. С противоположной стороны от соединения измерительного

щупа 3 с главным блоком 1 установлен измерительный индикатор 4 с прикрепленной к его основанию токопроводящей подложкой 5, поверхность которого устанавливается на защитное покрытие в момент проведения измерения.

Подготовка к испытаниям, их проведение и оценка результатов:

- перед проведением испытаний проводят подготовку поверхностей контролируемого объекта. Поверхность очищают от загрязнений, осматривают на наличие повреждений покрытия (сколы, отслаивание, коррозия);
- выбирают участки на поверхности без визуальных повреждений;
- мегаомметр с адаптированным измерительным щупом готовят к эксплуатации в соответствии с инструкцией;
- токопроводящую подложку 5 обрабатывают проводящим составом;
- щуп заземления 2 подсоединяют к металлической поверхности контролируемого объекта;
- на главном блоке 1 экрана устанавливается значение напряжения, при котором будет проводиться измерение;
- измерительный индикатор 4 устанавливают на контролируемую поверхность защитного покрытия токопроводящей подложкой 5;
- фиксируют показания прибора.

При проведении испытаний измерительным индикатором фиксируется значение удельного электрического сопротивления. Для расчета фактического электрического сопротивления (R , Ом), в зависимости от площади токопроводящей подложки измерительного индикатора, применяется следующая формула:

$$R = \frac{\rho}{S},$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом; S – площадь поперечного сечения, см².

Проведенные исследования лакокрасочных покрытий на примере акриловых лакокрасочных материалов по описанной выше методике позволили установить закономерности изменения электрического сопротивления защитных покрытий в процессе их старения, а также установить взаимосвязь изменения электрического сопротивления с адгезией (ГОСТ 31149–2014 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза»), твердостью (ГОСТ 54586–2011 (ИСО 15184:1998) «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу») покрытий, а также с площадью микротрещин на покрытии. Результаты представлены в табл. 2. Полученные значения являются усредненными по результатам испытаний.

Эти зависимости позволяют установить изменение указанных параметров в процессе эксплуатации и старения защитного покрытия на основе акриловых лакокрасочных материалов.

Сопоставление значений электрического сопротивления с твердостью, адгезией и площадью микротрещин на покрытии позволяет установить текущее состояние покрытия, способствует определению его

Список литературы

1. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.
2. Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Низамов Р.К. Наномодификация эпоксидных связующих // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2019. Т. 11. № 6. С. 686–695.
3. Низина Т., Бальков А., Коровкин Д., Володин В. Оптимизация составов цементных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов, содержащих углеродные наномодификаторы // *Наноиндустрия*. 2017. № 7 (78). С. 82–91.
4. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2019. Vol. 16. No. 6–10, pp. 496–509. DOI: 10.1504/IJNT.2019.106621
5. Матвеева Л.Ю., Мокрова М.В., Коротаева А.С., Родионова А.М. Влияние наномодификаторов на структуру и свойства гипса. *Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительство и строительные технологии: Сборник статей 79-й Всероссийской научно-технической конференции* / Под ред. М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. Самара, 18–22 апреля 2022 г. С. 821–829.
6. Патент № 2775585 С9 Российская Федерация, МПК C04B 28/04. Наномодифицированный высокопрочный легкий бетон на композиционном вяжущем: № 2021136553 / Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Королев Е.В. Заявитель ФГБУО «Национальный исследовательский Московский

срока службы, а также может послужить вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта.

Таким образом, возможно осуществлять измерение электрического сопротивления защитных покрытий, применяемых в различных отраслях промышленности.

Производственная апробация результатов исследования с применением разработанного способа показала, что наномодифицированные защитные покрытия обладают высокой эксплуатационной стойкостью, а именно устойчивы к механическим, химическим воздействиям, к солнечной радиации, перепаду отрицательной температуры, влагостойкостью и т. д. Исходя из этого, разработанные рецептуры наномодифицированных защитных покрытий эффективны для применения на различных предприятиях Новосибирской области. По результатам производственной апробации составлены акты внедрения.

References

1. Shashok Zh.S., Prokopchuk N.R. *Primeneniye ugle-rodnikh nanomaterialov v polimernykh kompozitsiyakh* [Application of carbon nanomaterials in polymer compositions]. Minsk: BSTU. 2014. 232 p.
2. Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Nizamov R.K. Nanomodification of epoxy binders. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific online journal*. 2019. Vol. 11. No. 6, pp. 686–695. (In Russian).
3. Nizina T., Balykov A., Korovkin D., Volodin V. Optimization of the composition of cement dispersion-reinforced fine-grained concrete containing carbon nanomodifiers. *Nanoindustriya*. 2017. No. 7 (78), pp. 82–91. (In Russian).
4. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2019. Vol. 16. No. 6–10, pp. 496–509. DOI: 10.1504/IJNT.2019.106621
5. Matveeva L.Yu., Mokrova M.V., Korotaeva A.S., Rodionova A.M. Influence of nanomodifiers on the structure and properties of gypsum. *Traditions and innovations in construction and architecture. Construction and building technologies: Collection of articles of the 79th All-Russian Scientific and Technical Conference* / Under the editorship of Shuvalov M.V., Pishchuleva A.A., Strelkov A.K. Samara, April 18–22, 2022, pp. 821–829. (In Russian).
6. Patent No. 2775585 C9 Russian Federation, IPC C04B 28/04. Nanomodified high-strength lightweight concrete based on composite binder: No. 2021136553 / Grishina A.N., Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Applicant FGBUO “National Research Moscow State University of Civil Engineering”. Appl. 12/10/2021. Published 08/22/2022.
7. Shekhovtsova S., Korolev E. Nanomodified rejuvenators and protective materials for asphalt concrete.

- государственный строительный университет». Заявл. 10.12.2021. Оpubл. 22.08.2022.
7. Shekhovtsova S., Korolev E. Nanomodified rejuvenators and protective materials for asphalt concrete. *Magazine of Civil Engineering*. 2021. No. 6 (106). 10607. DOI: 10.34910/MCE.106.7
 8. Гинчицкая Ю.Н., Яковлев Г.И., Дрохитка Р., Первущин 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.
 9. Лесовик В.С., Федюк Р.С., Гридчин А.М., Мурали Г. Повышение эксплуатационных характеристик защитных композитов // *Строительные материалы*. 2021. № 9. С. 32–40. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-795-9-32-40>
 10. Нелубова В.В., Усиков С.А., Строчкова В.В., Нецвет Д.Д. Состав и свойства самоуплотняющегося бетона с использованием комплекса модификаторов // *Строительные материалы*. 2021. № 12. С. 48–54. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-798-12-48-54>
 11. Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Смирнова О.Е. Роль нанодобавок в формировании прочного контактного слоя защитных покрытий // *Строительные материалы*. 2022. № 7. С. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-804-7-45-50>
 12. Илясов А.П., Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф. Теплозащитные свойства полимерных композиций с наноразмерными и специальными добавками // *Известия вузов. Строительство*. 2022. № 3. С. 15–24.
 13. Пчельников А.В., Пичугин А.П., Луцик Р.В., Ткаченко С.Е. Диэлькометрический анализ эксплуатационных характеристик и процесса старения защитных покрытий // *Эксперт: теория и практика*. 2022. № 1 (16). С. 14–22.
 14. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Пчельников А.В., Ромашев Д.В. Защитные свойства композиций с наноразмерными и специальными добавками от радиационного воздействия // *Известия вузов. Строительство*. 2021. № 12 (756). С. 24–33.
 15. Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Илясов А.П. Влияние нанодобавок на повышение адгезионной прочности защитных покрытий к стальным конструкциям и оборудованию // *Известия вузов. Строительство*. 2021. № 7. С. 103–113.
 16. Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Волобой Е.А. Моделирование процесса и способы оценки горения защитных покрытий металлических конструкций и оборудования // *Известия вузов. Строительство*. 2020. № 6 (738). С. 81–90.
 17. Фролов В.В. Химия: Учебное пособие для машиностроительных специальностей вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1986. 543 с.
 18. Воробьев А.А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1960. Кн. 1. 231 с.
 8. 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).
 9. Lesovik V.S., Fediuk R.S., Gridchin A.M., Murali G. Improving the operational characteristics of protective composites. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2021. No. 9, pp. 32–40. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-795-9-32-40>
 10. Nelubova V.V., Usikov S.A., Strokova V.V., Netsvet D.D. Composition and properties of self-compacting concrete using a complex of modifiers. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2021. No. 12, pp. 48–54. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-798-12-48-54>
 11. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritankov V.F., Smirnova O.E. The role of nano-additives in the formation of a strong contact layer of protective coatings. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2022. No. 7, pp. 45–50. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-804-7-45-50>
 12. Ilyasov A.P., Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritankov V.F. Heat-shielding properties of polymer compositions with nanosized and special additives. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2022. No. 3, pp. 15–24. (In Russian).
 13. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Lutsik R.V., Tkachenko S.E. Dielectric analysis of operational characteristics and the aging process of protective coatings. *Ekspert: teoriya i praktika*. 2022. No. 1 (16). pp. 14–22. (In Russian).
 14. Pichugin A.P., Khritankov V.F., Pchel'nikov A.V., Romashev D.V. Protective properties of compositions with nanosized and special additives against radiation exposure. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2021. No. 12 (756), pp. 24–33. (In Russian).
 15. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritankov V.F., Ilyasov A.P. Influence of nanoadditives on increasing the adhesion strength of protective coatings to steel structures and equipment. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2021. No. 7, pp. 103–113. (In Russian).
 16. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritankov V.F., Voloboy E.A. Modeling of the process and methods for assessing the burning of protective coatings of metal structures and equipment. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2020. No. 6 (738), pp. 81–90. (In Russian).
 17. Frolov V.V. Khimiya: Uchebnoye posobiye dlya mashinostroitel'nykh spetsial'nostey vuzov [Chemistry: Textbook for engineering specialties of universities]. Moscow: Vysshaya shkola. 1986. 543 p.
 18. Vorobyov A.A. Fizicheskiye svoystva ionnykh kristallicheskikh dielektrikov. Kn. 1. [Physical properties of ionic crystalline dielectrics. Book 1]. Tomsk: Publishing House of Tomsk University. 1960. 231 p.

А.В. ПЧЕЛЬНИКОВ, канд. техн. наук (pchelaleksandr@mail.ru)

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

Оценка эффективности защиты от статического электричества при применении наномодифицированных лакокрасочных покрытий

Рассматриваются вопросы защиты объектов агропромышленного комплекса от статического электричества наномодифицированными покрытиями. Указано, что одна из основных причин возгорания объектов агропромышленного комплекса – разряды статического электричества, приводящие к повреждению оборудования, возможным пожарам, взрывам и травмам обслуживающего персонала. Отражены проведенные экспериментальные исследования модифицированных покрытий с углеродными нанотрубками. При концентрации в лакокрасочном материале составов с углеродными нанотрубками до 0,1% получаемое покрытие становится до двух раз более антистатичным и обладает повышенной адгезионной прочностью (адгезионная прочность повышается в два и более раза). При анализе образцов на растровом электронном микроскопе определено, что введение в состав лакокрасочных материалов углеродных нанотрубок способствует более быстрому (в 1,2–1,5 раза) прохождению электронов через покрытие и, как следствие, образованию затемненных областей на электронных изображениях, что характеризует проводящие и антистатические качества покрытия. Применение акриловых лакокрасочных материалов модифицированных углеродными нанотрубками позволит снизить риски возгорания пожароопасных объектов агропромышленного комплекса, а также продлить срок службы защитных покрытий.

Ключевые слова: лакокрасочное покрытие, статическое электричество, наноразмерные добавки, углеродные нанотрубки, диэлектрические характеристики, адгезионная прочность.

Выражается благодарность за консультацию и поддержку при проведении данного исследования заслуженному работнику высшей школы РФ, доктору технических наук, профессору *Пичугину Анатолию Петровичу*.

Для цитирования: Пчельников А.В. Оценка эффективности защиты от статического электричества при применении наномодифицированных лакокрасочных покрытий // *Строительные материалы*. 2023. № 3. С. 27–32.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-27-32>

A.V. PCHELNIKOV, Candidate of Sciences (Engineering) (pchelaleksandr@mail.ru)
Novosibirsk State Agrarian University (630039, Novosibirsk, Dobrolyubova Street, 160)

Evaluation of the Efficiency of Protection Against Static Electricity when Using Nanomodified Paint Coatings

This article deals with the protection of agro-industrial complex objects from static electricity by nanomodified coatings. It is indicated that one of the main causes of ignition of objects of the agro-industrial complex is static electricity discharges, leading to damage to equipment, possible fires, explosions and injuries to maintenance personnel. The conducted experimental studies of modified coatings with carbon nanotubes are reflected. With a concentration of compositions with carbon nanotubes in the paintwork material up to 0.1%, the resulting coating becomes up to two times more antistatic and has increased adhesive strength (adhesion strength increases two or more times). When analyzing the samples on a scanning electron microscope, it was determined that the introduction of carbon nanotubes into the composition of paint and varnish materials contributes to a faster (1.2–1.5 times) passage of electrons through the coating and, as a result, the formation of dark areas in electronic images, which characterizes conductive and antistatic coating quality. The use of acrylic paints and varnishes modified with carbon nanotubes will reduce the risk of ignition of fire hazardous objects of the agro-industrial complex, as well as extend the service life of protective coatings.

Keywords: paint coating, nanoscale additives, carbon nanotubes, dielectric characteristics, adhesive strength.

Thanks are expressed for consultation and support during this study to *Anatoly Petrovich Pichugin*, Honored Worker of the Higher School of the Russian Federation, Doctor of Technical Sciences, Professor.

For citation: Pchelnikov A.V. Evaluation of the efficiency of protection against static electricity when using nanomodified paint coatings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2023. No. 3, pp. 27–32. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-27-32>

Многие объекты агропромышленного комплекса работают в условиях высокой пожароопасности – материальный ущерб от пожаров в развитых странах составляет сотни миллиардов рублей [1, 2].

Одна из основных причин возгорания – разряды статического электричества, приводящие к повреждению оборудования, возможным пожарам, взрывам и травмам обслуживающего персонала. Статическое электричество возникает в результате размельчения и пересыпания зерновой массы, транспорти-

рования твердых и сыпучих материалов по конвейеру, при движении и соприкосновении с потоком воздуха и мельчайших частиц пыли и т. п. [1–4]. К объектам с высокими рисками возгорания от статического электричества относятся: предприятия по хранению и переработке зерна, по производству пуха, перьев, заводы по производству растительного сырья и др. [2–4] (рис. 1).

Отвод статического электричества от поверхностей возможен за счет применения антистатических



Рис. 1. Пожары и их последствия на предприятиях АПК
Fig. 1. Fires and their consequences at agricultural enterprises

покрытий, которые обеспечивают прохождение электрического тока и устранение с поверхности возникающих статических электрических зарядов, позволяют снизить накопление статического электричества на поверхностях [5, 6].

Специализированные антистатические краски обеспечивают хорошую защиту от скопления статического электричества на поверхностях, но не обладают высокими физико-механическими свойствами (истираемость, адгезия и др.), необходимыми для эксплуатации в агропромышленном комплексе [5, 6].

Химическое строение лакокрасочных материалов позволяет регулировать их свойства с помощью введения модифицирующих добавок. Введение различных веществ, позволяющих изменять структуру и свойства получаемых покрытий, в лакокрасочные материалы позволяет придать готовому материалу комплекс ценных технических характеристик [7, 8].

Среди добавок, позволяющих повысить антистатические качества защитных покрытий, наиболее эффективным является применение наноразмерных добавок (углеродные нанотрубки) (табл. 1). Применение наноразмерных добавок перспективно из-за их высокой эффективности, экономичности, а также возможности реализации на технологической базе России [7–9, 10].

Наномодификаторы позволяют повышать долговечность защитных покрытий за счет комплексного улучшения их физико-механических и защитных свойств, тем самым покрытие становится работоспособным в большинстве условий эксплуатации [7,8,10].

Углеродные нанотрубки наиболее перспективны для создания антистатических покрытий, работоспособных в условиях агропромышленного комплекса, потому что при низких дозировках возможно улучшение как электрических, так и физико-механических и защитных свойств. Благодаря упорядоченной струк-

Таблица 1
Table 1

Анализ модификаторов, влияющих на антистатические качества
Analysis of modifiers affecting antistatic properties

Основные качества лакокрасочных покрытий	Стоимость			
	УНТ	Серебро	Техн. углерод	Графит
Диэлектрические характеристики (антистатика, теплоизоляция) Огнестойкость Повышенные физико-механические свойства (адгезия, твердость и др.) Сохранение блеска	Диэлектрические характеристики (электро-теплопроводность) Износостойкость	Диэлектрические характеристики (электро-теплопроводность) Износостойкость	Диэлектрические характеристики (электро-теплопроводность) Износостойкость	Диэлектрические характеристики (электро-теплопроводность) Износостойкость
Оптимальная концентрация, мас. %	0,01–0,25	35–70	20–23	от 55
Оптимальная размерность	1,2–50 нм	40 мкм	20–25 мкм	75 мкм
Плотность, г/см ³	2,4–2,9	10,49	1,76–1,9	2–2,23
Насыпная плотность, г/см ³	0,14–0,55	1,2	0,33–0,42	1–1,2
Молярная масса, г/моль	12,01	107,87	12,01	12,01
Удельная поверхность, м ² /г	90–120	10	90–100	45
Удельная электропроводность, См/м	3,8·10 ⁷	6,25·10 ⁷	10 ⁷	1,25·10 ⁵

туре нанофрагментов углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность и высокие значения упругой деформации [7–9].

Исходя из вышеизложенного, целью данного исследования является повышение эффективности защиты объектов агропромышленного комплекса от статического электричества за счет применения покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками.

Материалы и методы исследования

В ходе проведения экспериментальных исследований проводилась оценка следующих свойств покрытий: электрические характеристики (добротность Q), диэлектрическая проницаемость ξ , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, адгезионная прочность.

Для испытаний принимались распространенные эмали для окрашивания металлоконструкций в агропромышленном комплексе (ПФ-115, АС-182, АК-1301, ЭП-1236), приготовление которых осуществлялось в соответствии с технической документацией по применению лакокрасочных материалов. Проведение предварительных исследований показало, что наиболее целесообразным по экономическим и технологическим критериям является применение эмали АК-1301, ввиду этого в представленной работе результаты исследования сосредоточены на данном типе лакокрасочного материала. Для модификации лакокрасочных материалов применялся состав с углеродными нанотрубками Matrix-204 российского производства.

Адгезионная прочность определялась в соответствии с ГОСТ 32299–2013 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва» с помощью гидравлического адгезиметра «Defelsko AT-A».

Для оценки процессов, возникающих при модификации, проведены исследования на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 XMU.

Для этого исследовались торцевые поверхности металлических пластинок с нанесенными наномодифицированными покрытиями.

Одним из методов определения электрических свойств является определение показателя добротности (характеризующего потери энергии в системе) и емкости объекта на аппарате Tesla VM-560, а также последующий математический расчет диэлектрических характеристик (диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь) [11–13].

Значение диэлектрической проницаемости характеризует проводящие свойства объекта: чем ниже значение, тем выше изоляционная способность. Значение тангенса угла диэлектрических потерь характеризует антистатические качества: чем значение ниже, тем покрытие более антистатичное [11].

В результате определения добротности электрические характеристики (диэлектрическая проницаемость ξ и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$) рассчитываются по формулам (1)–(4) [11, 12].

Собственная емкость катушки индуктивности C_0 определяется по формуле:

$$C_0 = \frac{C_1 - 4C_2}{3}. \quad (1)$$

Величины ξ и $\operatorname{tg}\delta$ часто измеряются куметром. В этом случае расчетные формулы имеют следующий вид:

$$C = C_1 - C_2; \quad (2)$$

$$\xi = \frac{C}{C_0}; \quad (3)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{(Q_1 - Q_2) \cdot C_1}{Q_1 \cdot Q_2 \cdot (C_1 - C_2)}, \quad (4)$$

где C_1 , C_2 , Q_1 , Q_2 – емкости эталонного конденсатора и добротности контура до и после подключения измерительного конденсатора.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты испытаний наномодифицированных покрытий представлены в табл. 2.

Таблица 2
Table 2

Результаты исследований покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками
Results of studies of coatings modified with carbon nanotubes

№ п/п	Состав с УНТ, %	Добротность Q_2	Емкость C_2 , пФ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$	Диэлектрическая проницаемость ξ	Адгезия, МПа	Характер отрыва
1	0	75	27,66	0,017	16,447	2,3	Адгезионный (100%)
2	0,05	103	24,33	0,011	17,558	3,6	Адгезионно-когезионный (90–10%)
3	0,1	117	23,36	0,009	17,881	4,06	Адгезионно-когезионный (50–50%)
4	0,25	127	22,80	0,008	18,067	4,5	Адгезионно-когезионный (50–50%)
5	0,5	127	21,97	0,008	18,343	4,9	Адгезионно-когезионный (15–85%)

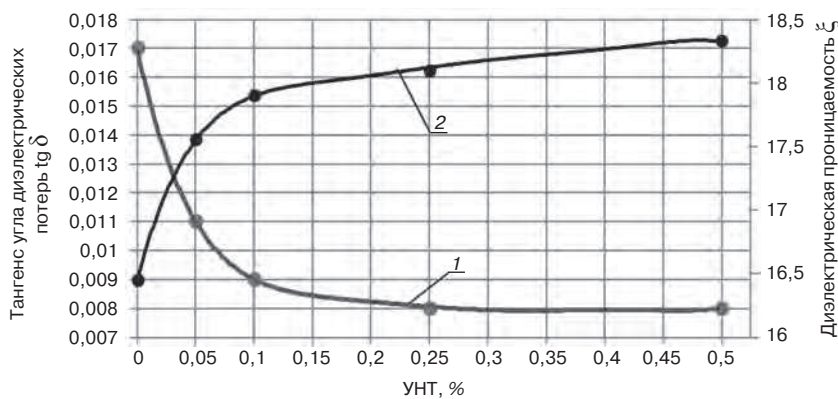


Рис. 2. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь (1) и диэлектрической проницаемости (2) в зависимости от концентрации углеродных нанотрубок в эмали
Fig. 2. Change of dielectric loss tangent (1) and dielectric permittivity (2) depending on the concentration of carbon nanotubes in enamel

Таблица 3
Table 3

Соотношение тангенса угла диэлектрических потерь и электрической проводимости лакокрасочных покрытий с УНТ
Relationship between the tangent of the dielectric loss angle and the electrical conductivity of paint coatings with CNTs

№ п/п	Содержание состава с УНТ, %	Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ	Электрическая проводимость γ
1	0	0,017	10 ⁻¹²
2	0,05	0,011	10 ⁻⁸
3	0,1	0,009	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁶
4	0,25	0,008	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵
5	0,5	0,008	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵

Проведенные исследования модифицированных покрытий углеродными нанотрубками показали, что при концентрации 0,5% адгезия возрастает более чем в два раза.

При введении углеродных нанотрубок в количестве от 0 до 0,5% имеет место увеличение показателя добротности с 75 до 127 единиц, одновременно сопровождающееся понижением тангенса угла диэлектрических потерь с 0,017 до 0,008 и повышением адгезии лакокрасочного состава с 2,3 до 4,9 МПа. Следует также отметить изменение характера отрыва с полностью адгезионного (состав без добавок) на когезионный до 85% для покрытий с 0,25–0,5% углеродных нанотрубок.

Снижение значения тангенса угла диэлектрических потерь более чем в два раза означает повышение антистатических качеств покрытия. Показатель диэлектрической проницаемости имеет значительное повышение, что свидетельствует о получении проводящего покрытия.

Отмечено, что введение углеродных нанотрубок 0,05% в состав лакокрасочного материала способствует значительному повышению добротности с 75 до 103 и снижению величины тангенса угла диэлектрических потерь с 0,017 до 0,011 (рис. 2).

В связи с тем, что антистатические качества покрытий в основном определяют по электропроводности

или электрическому сопротивлению [14, 15], которое зависит от антистатических качеств, при известных значениях электропроводности или электрического сопротивления лакокрасочного покрытия возможно осуществление сопоставления значений тангенса угла диэлектрических потерь и электрической проводимости.

Таким образом, автором были сопоставлены значения тангенса угла диэлектрических потерь и электрической проводимости в соответствии с исследованиями фирмы-производителя [14], что представлено в табл. 3.

Известно, что защитные покрытия обладают достаточными антистатическими качествами при значении электрической проводимости от 10⁻⁸ и выше [12, 14, 16]. В связи с этим стоит отметить, что добавления в состав УНТ в количестве 0,05% достаточно для получения покрытий с эффективной защитой от статического электричества.

В процессе электронно-микроскопического исследования микрошлифов с нанесенными образцами лакокрасочного покрытия и при последующем анализе полученных электронных изображений

установлено следующее:

- различные по своему компонентному составу образцы покрытий, являясь условно непроводящим материалом (диэлектриками) в рамках анализа, поразному накапливают на своей поверхности электроны со сканирующего пучка, ак по времени, так и по локализации. При этом прохождение электронов на локальных участках сканируемой поверхности также происходит с различиями по времени (у образцов с содержанием углеродных нанотрубок этот процесс происходит быстрее в 1,2–1,5 раза, чем у образцов без добавок);

- с увеличением в покрытии концентрации углеродных нанотрубок повышается площадь прохождения электрических зарядов (темные области на электронных изображениях) (рис. 3), что характеризует проводящие и антистатические качества покрытия, а также адгезионные качества покрытия в соответствии с электрической теорией адгезии [9].

При строительстве в Новосибирской области новых агропромышленных предприятий и реконструкции действующих с высокими рисками к возгоранию в 2020 г. произведено окрашивание металлоконструкций (колонны, решетчатые фермы, воздухопроводы, вентиляции) и технологического оборудования лакокрасочными материалами с добавлением углеродных нанотрубок (рис. 4). Отмечена устойчивость

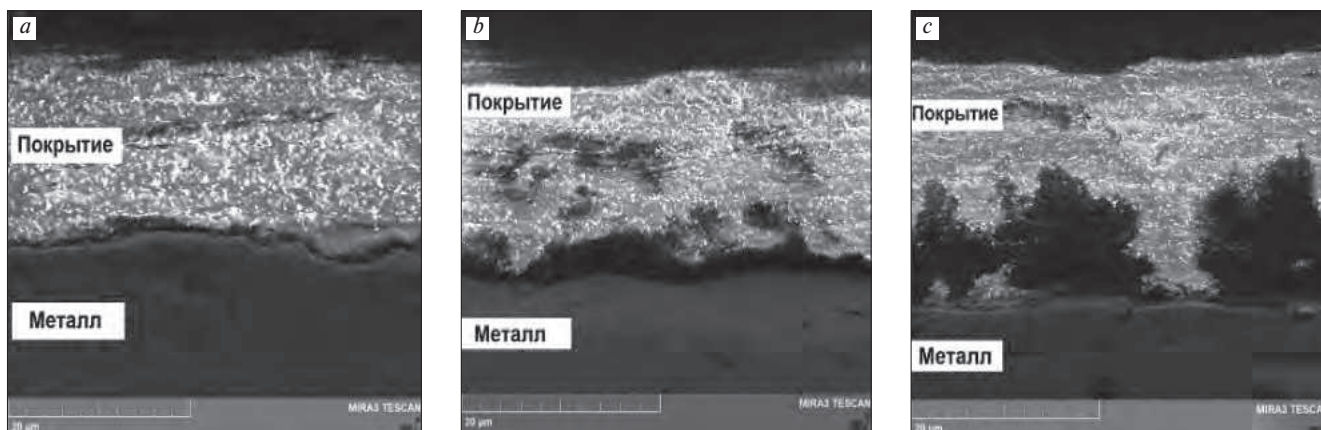


Рис. 3. Микроструктура контактной зоны защитного покрытия без нанодобавок (а) и с наноразмерными добавками (b – УНТ 0,05%; c – УНТ 0,1%)
Fig. 3. Microstructure of the contact zone of the protective coating without nanoadditives (a) and with nanosized additives (b – CNT 0.05%; c – CNT 0.1%)

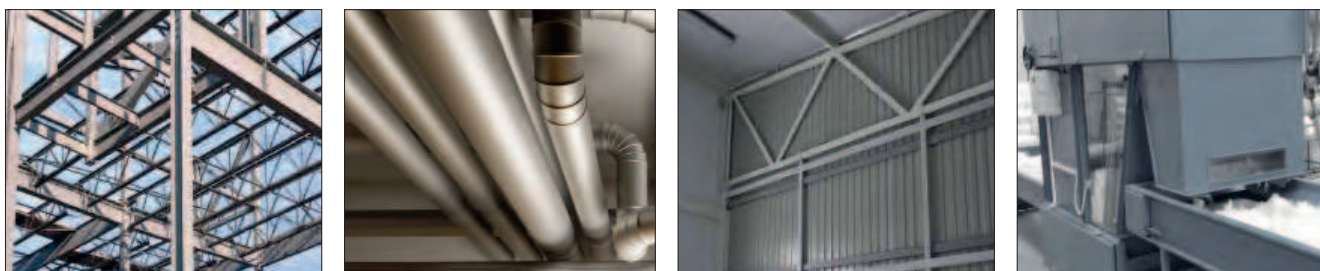


Рис. 4. Окрашенные металлоконструкции и технологическое оборудование агропромышленных предприятий
Fig. 4. Painted metal structures and technological equipment of agro-industrial enterprises

защитных покрытий к механическим воздействиям, а также неприлипание остатков продуктов технологического производства на указанных поверхностях, что говорит о ненакоплении на них статического электричества.

В результате проведенных исследований установлено, что для защиты объектов агропромышленного комплекса от статического электричества и предотвращения пожаров перед окрашиванием металлоконструкций в акриловый лакокрасочный материал целесообразно вводить до 0,1% состава с

углеродными нанотрубками, при этом антистатические качества улучшаются до двух раз. Кроме того, отмечено повышение адгезионной прочности защитных покрытий практически в два раза при измененном характере отрыва с полностью адгезионного на когезионный до 50%. Таким образом, применение покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками, позволит снизить риски возгорания пожароопасных объектов агропромышленного комплекса, а также продлить срок службы защитных покрытий.

Список литературы

1. Мировая пожарная статистика за год. Статистика и причины пожаров (Электронный ресурс). <https://ortait.ru/mirovaya-pozharnaya-statistika-za-god-statistika-i-prichiny-pozharov/>. Дата обращения: 04.11.2022.
2. Сводная статистика пожаров в Российской Федерации (Электронный ресурс). <https://wikifire.org/Сводная%20статистика%20пожаров%20в%20Российской%20Федерации.ashx>. Дата обращения: 04.11.2022.
3. Статистика пожаров в России (Электронный ресурс) <http://www.pojarnayabezopasnost.ru/statistika.html>. Дата обращения: 06.11.2022.
4. Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Волобой Е.А. Моделирование процесса и способы оценки горения защитных покрытий металлических конструкций и оборудования // *Известия*

References

1. World fire statistics for the year. Statistics and causes of fires (Electronic resource). <https://ortait.ru/mirovaya-pozharnaya-statistika-za-god-statistika-i-prichiny-pozharov/>. Date of access: 04.12.2022. (In Russian).
2. Summary statistics of fires in the Russian Federation (Electronic resource). <https://wikifire.org/Summary%20statistics%20%20fires%20%20Russian%20Federation.ashx>. Accessed: 04.12.2022. (In Russian).
3. Statistics of fires in Russia (Electronic resource) <http://www.pojarnayabezopasnost.ru/statistika.html/>. Date of access: 04.12.2022. (In Russian).
4. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritan'kov V.F., Voloboi E.A. Modeling of the process and methods for assessing the combustion of protective coatings of metal structures and equipment. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2020.

- высших учебных заведений. *Строительство*. 2020. № 6 (738). С. 81–90. DOI: 10.32683/0536-1052-2020-738-6-81-90.
5. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия. 5-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 320 с.
 6. Языков С.Ю., Даммер В.Х., Панин С.В., Овечкин Б.Б. Антистатические композиционные покрытия для защиты магниевых сплавов на основе порошковых красок, обработанных в планетарной шаровой мельнице // *Известия ТПУ. Математика и механика. Физика*. 2014. Т. 325. № 2. С. 105–113.
 7. Степин С.Н., Абдуллин И.Ш., Светлакова Т.Н., Зиганшина М.Р., Светлаков А.П. Наноразмерные объекты в области противокоррозионной защиты полимерными покрытиями // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2009. № 3. С. 40–42.
 8. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.
 9. Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Смирнова О.Е. Роль нанодобавок в формировании прочного контактного слоя защитных покрытий // *Строительные материалы*. 2022. № 7. С. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-804-7-45-50>
 10. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Пчельников А.В. Термомеханические исследования защитно-пропиточных композиций с наноразмерными и специальными добавками // *Инженерно-строительный вестник Прикаспия*. 2020. № 3 (33). С. 53–58.
 11. Хиппель А.Р. Диэлектрики и их применение. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1959. 336 с.
 12. Пчельников А.В., Пичугин А.П., Луцик Р.В., Ткаченко С.Е. Диэлькометрический анализ эксплуатационных характеристик и процесса старения защитных покрытий // *Эксперт: теория и практика*. 2022. № 1 (16). С. 14–22. DOI: 10.51608/26867818_2022_1_14
 13. Виноградов С.А., Пичугин М.А., Хританков В.Ф., Пичугин А.П. Диэлектрические свойства и прочность цементного камня в мелкозернистом бетоне // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2019. № 3 (723). С. 20–30.
 14. Руководство по применению для 200-х и 300-х серий Tuball Matrix. Ocsial. 2019. С. 6.
 15. Языков С.Ю., Даммер В.Х., Панин С.В., Овечкин Б.Б. Антистатические композиционные покрытия для защиты магниевых сплавов на основе порошковых красок, обработанных в планетарной шаровой мельнице // *Известия ТПУ. Математика и механика. Физика*. 2014. Т. 325. № 2. С. 105–113.
 16. Эмали токопроводящие (Электронный ресурс). <http://npklkp.ru/emali-tokoprovodyashchiye>. Дата обращения: 04.12.2022.
 - No. 6 (738), pp. 81–90. DOI: 10.32683/0536-1052-2020-738-6-81-90.
 5. Reibman A.I. Zashchitnye lakokrasochnye pokrytiya [Protective paint coatings. 5th ed., revised. and additional]. Leningrad: Khimiya, 1982. 320 p.
 6. Yazykov S.Yu., Dammer V.Kh., Panin S.V., Ovechkin B.B. Antistatic composite coatings for the protection of magnesium alloys based on powder paints processed in a planetary ball mill. *Izvestiya TPU. Mathematics and mechanics. Physics*. 2014. Vol. 325. No. 2, pp. 105–113. (In Russian).
 7. Stepin S.N., Abdullin I.Sh., Svetlakova T.N., Ziganshina M.R., Svetlakov A.P. Nanoscale objects in the field of anti-corrosion protection with polymer coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*. 2009. No. 3, pp. 40–42. (In Russian).
 8. Shashok Zh.S., Prokopchuk N.R. Primeneniye ugle-rodnikh nanomaterialov v polimernykh kompozitsiyakh [Application of carbon nanomaterials in polymer compositions]. Minsk: BSTU. 2014. 232 p.
 9. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritankov V.F., Smirnova O.E. The role of nano-additives in the formation of a strong contact layer of protective coatings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 7, pp. 45–50. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-804-7-45-50>
 10. Pichugin A.P., Khritankov V.F., Pchel'nikov A.V. Thermomechanical studies of protective impregnating compositions with nanosized and special additives. *Inzhenerno-stroitel'nyi vestnik Prikaspiya*. 2020. No. 3 (33), pp. 53–58. (In Russian).
 11. Hippel A.R. Dielektriki i ikh primeneniye [Dielectrics and their application]. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat. 1959. 336 p.
 12. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Lutsik R.V., Tkachenko S.E., Dielectric analysis of operational characteristics and the aging process of protective coatings. *Ekspert: teoriya i praktika*. 2022. No. 1 (16), pp. 14–22. (In Russian). DOI: 10.51608/26867818_2022_1_14
 13. Vinogradov S.A., Pichugin M.A., Khritankov V.F., Pichugin A.P. Dielectric properties and strength of cement stone in fine-grained concrete. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2019. No. 3 (723), pp. 20–30. (In Russian).
 14. Application guide for 200 and 300 series Tuball Matrix. Oxial. 2019. 6 p.
 15. Yazykov S.Yu., Dammer V.Kh., Panin S.V., Ovechkin B.B. Antistatic composite coatings for the protection of magnesium alloys based on powder paints processed in a planetary ball mill. *Izvestiya TPU. Mathematics and mechanics. Physics*. 2014. Vol. 325. No. 2, pp. 105–113.
 16. Conductive enamels (Electronic resource). <http://npklkp.ru/emali-tokoprovodyashchiye>. Date of access: 12.04.2022. (In Russian).

УДК 691.18:620.3

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-33-38>

А.А. ШАТАЛОВ, канд. техн. наук (anton.dtm@gmail.com),
 Р.А. ЧЕСНОКОВ, аспирант (gmunsau@mail.ru),
 А.П. ПИЧУГИН, д-р техн. наук (gmunsau@mail.ru)

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

Исследование пористой структуры бетонов, обработанных полимерсиликатными композициями с нанодобавками

Изучено влияние наноразмерных и мелкодисперсных добавок на свойства защитно-пропиточных композиций при восстановлении структуры различных материалов, в том числе бетона и грунтобетона, что весьма важно для надежной работы сооружений. В исследовании отмечается, что в процессе эксплуатации резко изменяется и повышается суммарная пористость материалов и это приводит к выходу строительных элементов из эксплуатации или их состояние признается неудовлетворительным. Рассмотрены методы защиты различных материалов на минеральном связующем защитно-пропиточными полимерсодержащими композициями с наноразмерными добавками, направленными на продление срока службы конструкций, зданий и сооружений. Отмечена необходимость проведения профилактических мероприятий на стадии проектирования конструкций, а также первичной и вторичной защиты материалов от коррозии и старения, включающих соответственно введение в их состав различных модифицирующих добавок, в том числе наноразмерных. Кроме того, изучение физико-химических процессов в системах с защитно-пропиточными композициями позволило оптимизировать их рациональный расход и получить эффективные средства для продления срока службы различных объектов.

Ключевые слова: наноразмерные добавки, микроструктура, порометрические исследования, диффузионные исследования, термомеханические исследования, защитно-пропиточные композиции, углеродные нанотрубки, кремнезоль.

Для цитирования: Шаталов А.А., Чесноков Р.А., Пичугин А.П. Исследование пористой структуры бетонов, обработанных полимерсиликатными композициями с нанодобавками // *Строительные материалы*. 2023. № 3. С. 33–38.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-33-38>

A.A. SHATALOV, Candidate of Sciences (Engineering) (anton.dtm@gmail.com),
 R.A. CHESNOKOV, PhD student (gmunsau@mail.ru),
 A.P. PICHUGIN, Doctor of Sciences (Engineering) (gmunsau@mail.ru)
 Novosibirsk State Agrarian University (160, Dobrolyubova Street, Novosibirsk, 630039, Russian Federation)

Investigation of the Porous Structure of Concretes Treated with Polymer Silicate Compositions with Nanoadditives

The influence of nanoscale and fine-dispersed additives on the properties of protective impregnating compositions during the restoration of the structure of various materials, including concrete and ground concrete, which is very important for the reliable operation of the operated structures, has been studied. The study notes that during operation, the total porosity of materials changes dramatically and increases, and this leads to the decommissioning of building elements or their condition is recognized as unsatisfactory. Methods of protection of various materials on a mineral bundle with protective impregnating polymer-containing compositions with nanoscale additives aimed at prolonging the service life of structures, buildings and structures are considered. The necessity of preventive measures at the design stage of structures, as well as primary and secondary protection of materials from corrosion and aging, including, respectively, the introduction of various modifying additives, including nanoscale ones, into their composition, is noted. In addition, the study of physico-chemical processes in systems with protective impregnating compositions made it possible to optimize their rational consumption and obtain effective means to extend the service life of various objects.

Keywords: nanoscale additives, microstructure, porometric studies, diffusion studies, thermomechanical studies, protective impregnating compositions, carbon nanotubes, silica.

For citation: Shatalov A.A., Chesnokov R.A., Pichugin A.P. Investigation of the porous structure of concretes treated with polymer silicate compositions with nanoadditives. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2023. No. 3, pp. 33–38. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-33-38>

Условия эксплуатации строительных конструкций различных зданий и сооружений в условиях Сибирского климата отличаются повышенным содержанием влаги, газов, что приводит к интенсивному разрушению (деградации) материалов практически во все времена года при большом интервале температуры от -40 до $+50^{\circ}\text{C}$. При этом наиболее очевидным фактором разрушения являются диффузионные взаимодействия между жидкостью и твердым телом (растворение, кристаллизация, выщелачивание, сушка) и твердым телом и газом (адсорбция, десорбция) [1, 2].

Разрушение бетонных причалов вызвано целым рядом различных причин, главными из которых являются: постоянное увлажнение и осушение, попеременное замораживание и оттаивание в водонасыщенном состоянии, воздействие растворов различной степени агрессивности, механические истирающие и ударные нагрузки во время швартовки судов и движения льда в период ледохода и т. д. Процесс работы и разрушения бетонных причалов можно разделить на три самостоятельных вида: подводный, на линии перемены уровня вод и воздушно-сухие условия эксплуатации. Для каждого

случая работы бетона требуется разрабатывать свои методы защиты и придания стойкости [1, 2].

Рациональным путем укрепления разрушаемых бетонных объектов, по мнению авторов, является их пропитка полимерсодержащими композициями с добавками направленного действия, к которым относятся и наноразмерные частицы различных минеральных компонентов [1–5].

Материалы и методы исследований

В общем случае при малой концентрации диффундирующего вещества скорость диффузии (диффузионный поток) пропорциональна градиенту концентрации ∇C и имеет противоположное ему направление:

$$j_i = -\rho \cdot D \cdot \nabla C_i = -D \cdot \nabla \rho_i, \quad (1)$$

где j_i – диффузионный поток, т. е. поток массы данного компонента через единичную площадку в единицу времени; D – коэффициент диффузии; ρ – полная плотность смеси; ρ_i – парциальная плотность одного компонента.

Выражение (1) представляет собой первый закон Фика.

Анализ литературных источников дает право утверждать, что диффузионные процессы оказывают наибольшее влияние на стойкость и долговечность строительных материалов, в том числе и искусственных строительных конгломератов, работающих в условиях воздействия эксплуатационных сред. Это же положение целиком и полностью может быть отнесено к бетонам, защищенным полимерсиликатными композициями с применением добавок направленного действия. Для определения коэффициента диффузии защитных покрытий и бетонов в соответствии с поставленными задачами выбран сорбционный метод как наиболее доступный и дающий удовлетворительные показатели сходимости результатов для наполненных композиционных материалов.

Показатели диффузионной проницаемости веществ являются главными для защитных композиций и материалов, работающих в условиях воздействия эксплуатационных сред. Для косвенной оценки диффузионных показателей экспресс-методом служит метод капиллярной пропитки, предложенный В.М. Казанским и И.Ю. Петренко [6, 7], теоретической основой которого является параболическое уравнение массопереноса в изотермических условиях:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \nabla(a_m \cdot \nabla U). \quad (2)$$

Метод капиллярной пропитки достаточно удобен для измерения на его основе коэффициента диффузии влаги, так как в этом случае массоперенос почти не осложнен теплопереносом. Для решения уравнения (2) вводится интегральный параметр:

$$\Psi = \frac{1}{l^2} \int_0^{\tau} d_m(\tau) d\tau, \quad (3)$$

который при $d_m = \text{Const}$ совпадает с числом Фурье:

$$F = \frac{a_m \cdot \tau}{l^2}, \quad (4)$$

и тогда (3) сводится к дифференциальному уравнению с постоянными коэффициентами:

$$\frac{\partial U(x, y, z, \tau)}{\partial \Psi} = l^2 \cdot \Delta^2 U(x, y, z, \tau). \quad (5)$$

После соответствующих преобразований получены основные расчетные формулы, представляющие собой зависимости среднего по объему массосодержания U образца от времени τ и позволяющие рассчитать коэффициент $a_m(U)$ массопереноса, который для случая одномерной пропитки может иметь следующий вид:

$$a_m = \frac{\pi \cdot l_1^2}{16} \cdot \frac{d\nu^2}{d\tau} \quad \text{при } 0 \leq \nu \leq 0,48; \quad (6)$$

$$a_m = -\frac{l_1^2}{\pi^2} \cdot \frac{d \ln(1-\nu)}{d\tau} \quad \text{при } 0,48 \leq \nu \leq 1, \quad (7)$$

где $\nu = U/U_m$ – относительное массосодержание образца; U_m – максимальное массосодержание образца; l_1 – толщина образца при обеспечении одномерной пропитки образца, достигаемой влагоизоляцией его боковых сторон.

По результатам измерений рассчитывалось максимальное массосодержание образцов по формуле:

$$U_m = \frac{P_m - P_0}{P_0}, \quad (8)$$

а также относительное массосодержание в различные моменты времени по формуле:

$$\nu = 1 - \frac{F_m - F}{P_m - P_0}. \quad (9)$$

Для всех значений $\nu < 0,48$ вычисляли вспомогательную величину ν^2 , а для $\nu > 0,48$ – вспомогательную величину $\ln(1-\nu)$. По результатам вычислений строились графики зависимости $\nu^2 = f_1(\tau)$ и $\ln(1-\nu) = f_2(\tau)$, которые путем графического дифференцирования кривых с помощью формул (8) и (9) позволили вычислить коэффициент массопереноса a_m для разных моментов времени. Окончательным результатом исследований являются графики зависимости коэффициента массопереноса a_m от среднего относительного массосодержания ν образца в совокупности с измеренным значением максимального массосодержания U_m и проницаемостью (рис. 1) [6, 7].

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе исследования осуществлялись на составах с минеральными наполнителями, введение которых обеспечивало требуемые показатели композиции. Защитно-пропиточная композиция для бетонных объектов предусматривала в качестве наполнителей использование молотых отходов хризотилцементного производства и алюмосиликатных микросфер совместно с добавкой дегидрола. В таблице представлены результаты испытания адгезионной способности различных составов к бетонному

Адгезионная способность защитно-пропиточных композиций с различными минеральными наполнителями и добавками
Adhesion ability of protective and impregnating compositions with various mineral fillers and additives

Вид наполнителя или добавки	ПВА + жидкое стекло + вода			
	Без добавок	30% раствор кремнезоля, 10%	3% раствор углеродных нанотрубок, 0,05%	30% раствор кремнезоля + 3% раствор углеродных нанотрубок
Без наполнителя	1,9	2,3–2,9	3,8–4,5	4,1–4,8
Дегидрол 5%	3,1	3,9–4,5	4,5–4,9	4,7–5,6
Дегидрол 10%	4,2	5,9–6,8	7–8,9	6,4–9,3
Алюмосиликатные микросферы, 1%	3,1	3,7–5,2	4,4–6,1	5,6–6,7
Отходы хризотилцементного производства	3,4	3,8–4,6	5,1–6,5	6,5–7,8

основанию причальных сооружений. Как следует из приведенных данных, полимерсиликатные композиции обладают высокими защитными свойствами по отношению к бетону. Введение в эти составы минеральных порошков снизило усадочные деформации и способствовало улучшению прочностных и деформативных свойств защитных композиций (см. таблицу).

Были проведены исследования по изучению влияния наполнителей и степени наполнения полимерсиликатных составов, обладающих повышенной адгезионной прочностью с обычными цементными бетонами, представляющими смесь отходов хризотилцементного производства с дегидролом. Как показали проведенные испытания таких составов, разрушения целостности контактного слоя не происходит. Наблюдается неполное смачивание обычного бетона в зоне контакта, однако разрушение испытываемых образцов, как правило, происходит в зоне обычного бетона. Прочность в контактной зоне при испытании на сдвиг колеблется в пределах от 5 до 12,5 МПа, а при испытании на отрыв – от 0,8 до 4,5 МПа. Следует отметить, что адгезионная прочность зависит от прочности цементного бетона и качества поверхности бетонного основания, его чистоты и влажности.

Далее по вышеприведенным методикам определялись диффузионные характеристики материалов и делались выводы об их соответствии и стойкости в реальных эксплуатационных средах речных вод портовых сооружений (рис. 1).

С учетом анализа полученных диффузионных характеристик в виде основных кинетических зависимостей по распределению диффузионных показателей от времени воздействия эксплуатационной среды на защищенный бетон можно сделать следующие выводы. Характерные кривые зависимости диффузионных показателей от свойств и параметров защитной композиции для бетона с учетом сопротивляемости воздействию эксплуатационных сред зависят от следующих факторов: водопоглощения, проницаемости, толщины покрытия, глубины пропитки, температуры, общей и скрытой пористости.

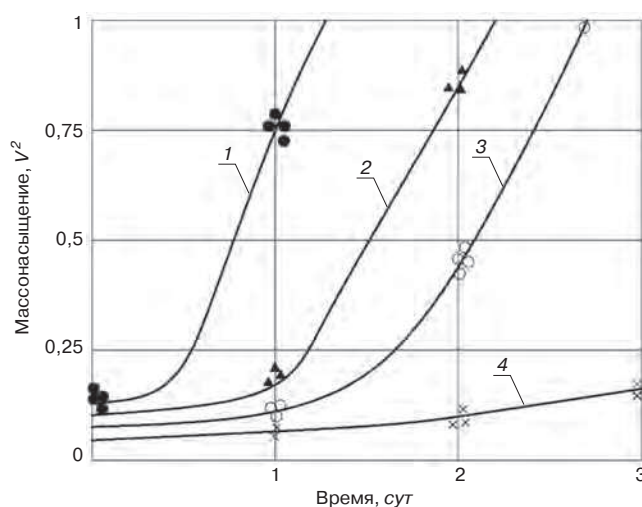


Рис. 1. Диффузионные характеристики бетона (степень массонасыщения – коэффициент массопереноса): 1 – без пропитки; 2 – пропитка полимерсиликатной композицией без добавок; 3 – то же, с добавкой дегидрола; 4 – то же, с добавкой дегидрола и наноразмерных растворов КЗ+УНТ

Fig. 1. Diffusion characteristics of concrete (degree of mass saturation - mass transfer coefficient): 1 – without impregnation; 2 – impregnation with polymer silicate composition without additives; 3 – the same, with the addition of dehydrol; 4 – the same, with the addition of dehydrol and nanoscale solutions of silica sol+CNT

Повышение сопротивляемости защищенного бетона связано с добавкой дегидрола и ПВА, оказывающих существенное влияние на пористую структуру цементного камня в бетоне. Отмечено, что при введении отходов хризотилцемента значительно увеличивается удельная поверхность, с 11–17 до 31–32 м²/г, общая суммарная пористость с 0,069–0,168 см²/г, объем микропор с 0,004–0,008 до 0,012 см³/г и, как следствие, эффективного радиуса микропор от 1 до 4 нм.

Диффузионные характеристики и пористая структура цементного камня, имея различные значения при воздействующих эксплуатационных факторах, не являются стабильными во времени, а зависят от свойств климатических характеристик района, времени испытаний, температуры, качества и размеров строительной конструкции причала [1, 6–8].

При введении добавок направленного действия, в частности проникающей композиции дегидрол, мо-

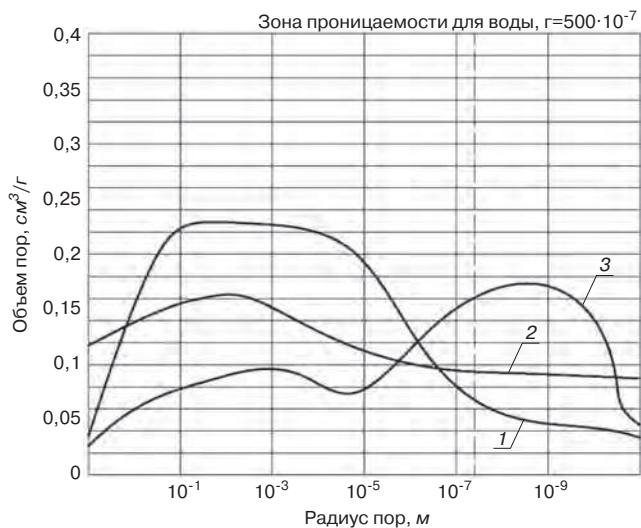


Рис. 2. Структура пористости цементного камня бетона, пропитанного полимерсиликатной композицией с добавками направленного действия: 1 – без пропитки; 2 – композиция с дегидролом; 3 – то же, с дегидролом и наноразмерными добавками (растворами КЗ + УНТ)

Fig. 2. The structure of the porosity of the cement stone of concrete impregnated with a polymer silicate composition with directional additives: 1 – without impregnation; 2 – composition with dehydrol; 3 – the same, with dehydrol and nanosized additives (solutions of silica sol + CNTs)

жет быть осуществлено регулирование параметров микропористости и диффузионной проницаемости. Это обеспечивает решение проблемы увеличения долговечности материала в конкретных эксплуатационных условиях.

На рис. 2 представлены кривые структурной пористости образцов цементного камня в строительных растворах из сухих смесей, из которых следует, что при введении дегидрола и ПВА большая часть объема пористой структуры переходит в зону пониженной размерности пор. Это обеспечивает дополнительную стойкость материала за счет уменьшения проницаемости цементного камня водой, что отражено на графике (рис. 2, кривая 3). Данная рецептура полимерсиликатной композиции с добавками направленного действия обеспечивает высокую эксплуатационную стойкость и диффузионную непроницаемость в водных средах.

Микро- и переходная пористость наиболее высока также у затвердевшего цементного теста без соответствующих добавок, что объясняется значительно большим объемом вяжущего в растворах на единицу материала по сравнению с традиционными тяжелыми бетонами. Измерение переходной и макропористости для затвердевших минеральных вяжущих на границе с минеральными компонентами показали, что наименьший объем таких пор имеет цементный камень без добавок. Структура его в основном является макропористой, что подтверждается наименьшей внутренней удельной поверхностью при очень высокой суммарной пористости (рис. 2, кривая 1).

Интегральные и дифференциальные структурные кривые порометрических исследований наглядно характеризуют пористую структуру цемент-

ного камня в защищенном бетоне с добавками. Основной объем падает на макропоры с радиусом более 10^{-7} м. Макропористость структуры цементного камня подтверждается дифференциальными кривыми распределения объемов пор по их радиусам с ярко выраженным максимумом, лежащим в области пор с радиусом более 500 нм, находящимся в зоне возможной непосредственной фильтрации воды. Именно эта особенность структуры совместно с физико-химическими свойствами обуславливают низкую водо- и морозостойкость цементных материалов (рис. 2, кривая 1).

При этом мельчайшие поры и капилляры (более крупные по диаметру, чем поры) образуются в гелевой фазе твердения вяжущих при начальной стадии кристаллизации. Первые могут иметь размеры менее 100 нм, вторые – несколько больше – до 50–500 нм. Учитывая, что проницаемость тел водой и другими жидкостями в основном зависит от объема пор размером 500 нм и более, а для непосредственной фильтрации воды доступны лишь поры и капилляры диаметром ≥ 1000 нм, можно по этим характеристикам сравнить возможную проницаемость материалов на основе различных вяжущих. Введение добавки дегидрола способствует коагуляции макропор и перевода их в область микропористой структуры, о чем свидетельствует появление максимума при 10^{-9} м на рис. 2, кривой 3.

Исследование материалов проводилось с применением методов неразрушающего контроля, а также с использованием методов термомеханического анализа, микроструктурного анализа, рентгенофазового анализа и др. [1, 9–14].

Особый интерес с точки зрения технологических параметров переработки и применения полимерсиликатной композиции с добавками вызывало введение наноразмерных компонентов – кремнезоля и УНТ, которые вводились в виде растворов. На рис. 3 представлены термомеханические кривые отвержденной полимерсиликатной композиции с добав-

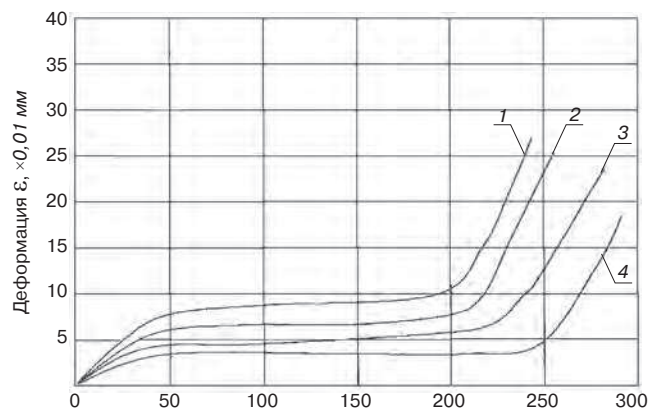


Рис. 3. Термомеханические кривые отвержденной полимерсиликатной композиции с добавками кремнезоля и УНТ: 1 – без добавок; 2 – с добавкой раствора кремнезоля 5%; 3 – то же, с добавкой кремнезоля 10%; 4 – с добавкой кремнезоля и УНТ

Fig. 3. Thermomechanical curves of the cured polymer-silicate composition with silica sol and CNT additives: 1 – without additives; 2 – with the addition of a 5% silica sol solution; 3 – the same, with the addition of silica sol 10%; 4 – with the addition of silica sol and CNT

ками 30%-го раствора кремнезоля и 3%-го раствора углеродных нанотрубок.

Следует отметить положительное влияние этих добавок на термомеханические показатели отвержденной системы. Так, при введении раствора кремнезоля в количестве 5% снижается температурная деформация под нагрузкой и точка температурного перехода в текучее состояние повышается на 15–20°C. Еще более ощутимые изменения наблюдаются при введении 10% кремнезоля. При этом точка температурного перехода в текучее состояние перемещается на 25–30°C, что свидетельствует об усиливающем влиянии данной добавки на всю полимерсиликатную композицию. Введение в состав раствора кремнезоля 3%-го раствора углеродных нанотрубок способствует дополнительному снижению деформации, переводя точку температурного перехода в текучее состояние всей системы дополнительно на 20–25°C (рис. 3, кривая 4).

Таким образом, проведенный комплекс физико-химических исследований, в том числе диффузионные и порометрические изучения микроструктуры бетонных образцов портовых сооружений, позволил установить, что предложенный комплекс добавок существенно увеличивает термостабильность полимерсиликатной композиции, о чем свидетельствует расположение термомеханических кривых с точками температурных переходов в текучее состояние в зону повышенных значений. Введение проникающей до-

бавки дегидрол совместно с наноразмерными компонентами позволяет осуществлять регулирование параметров пористости и диффузионной проницаемости бетона, переводя структуру цементного камня в микропористую, что подтверждается другими методами исследований (дифференциальным термическим анализом). При этом кривые распределения объемов пор по их радиусам с ярко выраженным максимумом, лежащим в области пор с радиусом менее 500 нм, т. е. недоступной для фильтрации воды. На основе классических представлений теории прочности причальных сооружений из конгломератных материалов выполнены прогнозные расчеты прочности и долговечности бетонных портовых конструкций, обработанных защитно-пропиточными полимерсиликатными композициями с добавками направленного действия, показавшие эффективность предложенных мероприятий.

References

Список литературы

1. Шаталов А.А., Пичугин А.П., Пчельников А.В. Защитные композиции бетонных причальных сооружений: Монография. Новосибирск: ЦЭРИС, 2022. 160 с.
2. Шаталов А.А., Никитенко К.А. Пичугин А.П. Состояние бетонных причалов, эксплуатируемых в суровых условиях Сибири // *Известия вузов. Строительство*. 2018. № 10. С. 71–78.
3. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов: Монография. Воронеж: Научная книга, 2016. 132 с.
4. Лисенко В.А. Эффективные полимеррастворы для омоноличивания конструкций при их реставрации, реконструкции и ремонте: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 1989. 32 с.
5. Алимов Л.А. Развитие теории и совершенствование технологии бетона на основе его структурно-технологических характеристик: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1982. 420 с.
6. Казанский В.М., Петренко И.Ю. Физические методы исследования структуры строительных материалов. Киев: КИСИ, 1984. 76 с.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 138 с.
8. Малкин А.Я. Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 330 с.
1. Shatalov A.A., Pichugin A.P., Pchel'nikov A.V. Zashchitnye kompozitsii betonnykh prichal'nykh sooruzhenii. Monografiya [Protective compositions of concrete berthing structures. Monograph]. Novosibirsk: TSARIS. 2022. 160 p.
2. Shatalov A.A., Nikitenko K.A. Pichugin A.P. The condition of concrete berths operated in harsh conditions of Siberia. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2018. No. 10, pp. 71–78. (In Russian).
3. Chernyshov E.M., Artamonova O.V.A., Slavcheva G.S. Nanomodifitsirovanie sistem tverdeniya v strukture stroitel'nykh kompozitov: Monografiya [Nanomodification of hardening systems in the structure of building composites: Monograph]. Voronezh: Scientific Book, 2016. 132 p.
4. Lisenko V.A. Effective polymer solutions for homologation of structures during their restoration, reconstruction and repair. Abstract Diss. ... Doctor of Sciences (Engineering). Moscow. 1989. 32 p. (In Russian).
5. Alimov L.A. Development of the theory and improvement of concrete technology based on its structural and technological characteristics. Diss. ... Doctor of Sciences (Engineering). Moscow. 1982. 420 p.
6. Kazansky V.M., Petrenko I.Yu. Fizicheskie metody issledovaniya struktury stroitel'nykh materialov [Physical methods of studying the structure of building materials]. Kiev: KISI. 1984. 76 p.
7. Greg S., Sing K. Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost' [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moscow: Mir. 1970. 138 p.
8. Malkin A.Ya., Askadsky A.A., Kovriga V.V. Metody izmereniya mekhanicheskikh svoystv polimerov [Methods of measuring the mechanical properties of polymers]. Moscow: Khimiya. 1978. 330 p.
9. Kargin V.A. Rol' strukturnykh yavlenii v formirovanii svoystv polimerov [The role of structural phenomena in the formation of polymer properties]. Moscow: Nauka. 1969, pp. 7–31.

9. Каргин В.А. Роль структурных явлений в формировании свойств полимеров. М.: Наука, 1969. С. 7–31.
10. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1969. 236 с.
11. Горшков В.С. Термография строительных материалов. М.: Стройиздат, 1968. 145 с.
12. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. М.: Недра, 1964. 159 с.
13. Книгина Г.И., Тацки Л.Н., Кучерова Э.А. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов: Учебное пособие. Новосибирск: НИСИ им. В.В. Куйбышева, 1981. 114 с.
14. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Пчельников А.В., Шаталов А.А., Смирнова О.Е. Термомеханические исследования защитно-пропиточных композиций с наноразмерными специальными добавками // *Инженерно-строительный вестник Прикаспия*. 2020. № 3. С. 53–58.
10. Teitelbaum B.Ya. Termomekhanicheskiy analiz polimerov [Thermomechanical analysis of polymers]. Moscow: Nauka. 1969. 236 p.
11. Gorshkov V.S. Termografiya stroitel'nykh materialov [Thermography of building materials]. Moscow: Stroyizdat. 1968. 145 p.
12. Topor N.D. Differentsial'no-termicheskiy i termovesovoi analiz mineralov [Differential-thermal and thermal-weight analysis of minerals]. Moscow: Nedra. 1964. 159 p.
13. Knigina G.I., Tatsky O.N., Kucherova E.A. Sovremennye fiziko-khimicheskie metody issledovaniya stroitel'nykh materialov: uchebnoe posobie [Modern physico-chemical methods of research of building materials]. Novosibirsk: NISI im. V.V. Kuibysheva. 1981. 114 p.
14. Pichugin A.P., Hritankov V.F., Pchel'nikov A.V., Shatalov A.A., Smirnova O.E. Thermomechanical studies of protective impregnating compositions with nanoscale special additives. *Inzhenerno-stroitel'nyi vestnik Prikaspiya*. 2020. No. 3, pp. 53–58. (In Russian).



Немецкий стандарт

ОБЪЕДИНЕНИЕ ПРОС

КОНКУРС

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



РОССИЙСКАЯ ГИПСОВАЯ АССОЦИАЦИЯ

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИХ СТАТЕЙ

Технологическая безопасность гипсовой отрасли:

результаты научных исследований
развитие технологии и оборудования
применение гипсовых материалов в строительстве



Редакция научно-технического журнала «Строительные материалы» и Российская гипсовая ассоциация объявляют конкурс научных и научно-практических статей по гипсовой тематике.

В конкурсе принимают участие статьи, опубликованные в течение года с № 8-2022 г. по № 8-2023 г. по темам:

- Результаты научных исследований в области создания новых и оптимизации существующих гипсовых материалов
- Развитие технологии производства гипсовых материалов и изделий
- Техногенные гипсовые отходы и возможность их вовлечения в производство
- Применение гипсовых материалов в строительстве



Объявление итогов конкурса и награждение победителей состоится в рамках 11-й Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий»

К участию в конкурсе приглашаются: магистранты, аспиранты, докторанты, соискатели ученой степени кандидата и доктора наук, сотрудники производственных предприятий и научно-производственные коллективы.

Рукописи статей необходимо представлять в редакцию в соответствии с техническими требованиями (см. раздел «Авторам» на сайте журнала <https://journal-cm.ru/index.php/ru/avtoram>) с пометкой «На конкурс статей по гипсу».

Крайний срок подачи конкурсных статей 1 июля 2023 г.

Конкурсная комиссия определяет лучшие статьи и объявляет победителей конкурса.

Победители конкурса награждаются ценными подарками, годовой подпиской на журнал «Строительные материалы» на 2024 г. и дипломами лауреата.

Авторам всех конкурсных статей вручаются дипломы участников конкурса.

www.rifsm.ru www.journal-cm.ru www.rosgips.ru

(499) 976-20-36, 976-22-08

УДК 666.945

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-39-42>

М.С. ГАРКАВИ¹, д-р техн. наук (mgarkavi@mail.ru),
 А.В. АРТАМОНОВ¹, канд. техн. наук (aav@uralomega.ru);
 Е.В. КОЛОДЕЖНАЯ², канд. техн. наук (kev@uralomega.ru);
 С.А. ДЕРГУНОВ³, канд. техн. наук (dergunow79@mail.ru),
 С.В. СЕРИКОВ³, инженер (svserikov@list.ru)

¹ ЗАО «Урал-Омега» (455037, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 89, стр. 7)

² Институт проблем комплексного освоения недр РАН (111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4)

³ Оренбургский государственный университет (460018, г. Оренбург, просп. Победы, 13)

Формирование наносистем при твердении композиционных цементов центробежно-ударного измельчения

Композиционный цемент – современный строительный материал, в составе которого содержится минеральный компонент, улучшающий технологические свойства цемента. При совместном измельчении и механоактивации компонентов композиционного цемента в энергонапряженной центробежно-ударной мельнице образуются агломераты частиц – механокомпозиты, влияющие на твердение и свойства готового продукта. Предложены схемы гидратации композиционных цементов отдельного и совместного помола. Показано, что при гидратации механокомпозитов в составе композиционного цемента образуются рентгеноаморфные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция нанометрового размера. Кристаллизация этих новообразований по неклассическому кватаронному механизму приводит к формированию фрактальной структуры цементного камня с высокой ранней прочностью.

Ключевые слова: композиционный цемент, центробежно-ударная мельница, механокомпозит, схема гидратации, кватарон.

Для цитирования: Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Дергунов С.А., Сериков С.В.

Формирование наносистем при твердении композиционных цементов // *Строительные материалы*. 2023. № 3. С. 39–42.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-39-42>

M.S. GARKAVI¹, Doctor of Sciences (Engineering) (mgarkavi@mail.ru), A.V. ARTAMONOV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (aav@uralomega.ru);

E.V. KOLODEZHAYA², Candidate of Sciences (Engineering) (kev@uralomega.ru);

S.A. DERGUNOV³, Candidate of Sciences (Engineering) (dergunow79@mail.ru), S.V. SERIKOV³, Engineer (svserikov@list.ru)

¹ Ural-Omega PJSC (89, Building 7, Lenina Avenue, Magnitogorsk, 455037, Russian Federation)

² Institute of Comprehensive Exploitation Mineral Resources Russian Academy of Sciences (4, Kryukovskiy Tupik, Moscow, 111020, Russian Federation)

³ Orenburg State University (13, Pobedy Avenue, Orenburg, 460018, Russian Federation)

Formation of Nanosystems During Hardening of Composite Cements of Centrifugal-Impact Grinding

Composite cement is a modern building material, which contains a mineral component that improves the technological properties of cement. With the joint grinding and mechanical activation of the components of composite cement in an energy-intensive centrifugal impact mill, particle agglomerates are formed – mechanocomposites that affect the hardening and properties of the finished product. Schemes of hydration of composite cements of separate and joint grinding are proposed. It is shown that during the hydration of mechanocomposites in the composite cement, nanometer-sized X-ray amorphous calcium hydrosilicates and calcium hydroaluminates are formed. Crystallization of these neoplasms by a non-classical kvataron mechanism leads to the formation of a fractal structure of a cement stone with high early strength.

Keywords: composite cement, centrifugal impact mill, mechanocomposite, hydration scheme, kvataron.

For citation: Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Dergunov S.A., Serikov S.V. Formation of nanosystems during hardening of composite cements of centrifugal-impact grinding. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2023. No. 3, pp. 39–42. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-39-42>

В настоящее время наблюдается тенденция к снижению материал- и энергоёмкости строительных материалов и изделий, расширению минерально-сырьевой базы, созданию альтернативных вяжущих веществ.

Один из путей производства высококачественных искусственных строительных материалов с высоким уровнем применения техногенного сырья – использование новых вяжущих веществ с минеральными добавками.

Эффективно применять отходы и снизить общее энергопотребление позволяет изготовление и использование композиционных цементов, которые наряду с молотым клинкером содержат одну или более минеральных добавок, принимающих участие в реакциях гидратации и формировании структуры цементного камня [1–4].

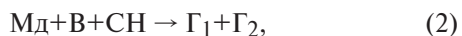
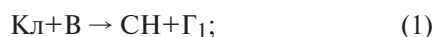
Основой создания современных композиционных цементов является совмещение процессов тонкого измельчения их компонентов и механохимической активации с возможным использованием различных модификаторов. Данным условиям в наибольшей степени отвечают центробежно-ударные мельницы [5, 6], в которых при совместном измельчении смеси компонентов композиционного цемента возможно образование механокомпозитов [7, 8].

Из-за различной размолоспособности компонентов в результате механической активации происходит образование слоистых структур и большой межфазной поверхности путем «намазывания» одного из компонентов на другой в местах их физического контакта. Согласно [7, 9] механокомпозиты представляют собой метастабильные структуры с высокой плот-

ностью межфазных границ между исходными компонентами. Это обеспечивает большую концентрацию дефектов на поверхностях и в приповерхностных слоях, что создает идеальные условия для последующих химических превращений при взаимодействии с жидким реагентом. При этом может иметь место не только изменение кинетики взаимодействия твердой и жидкой фаз, но и изменение морфологии и размерных характеристик образующихся продуктов.

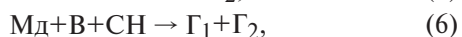
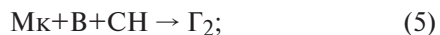
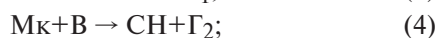
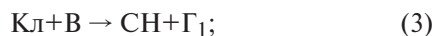
Теоретический подход

Процесс гидратообразования в композиционном цементе, полученном в результате смешения компонентов, можно представить следующей схемой:



где Кл – клинкерная составляющая композиционного цемента; Мд – минеральный компонент композиционного цемента; В – вода; СН – гидроксид кальция; Γ_1 – гидратные новообразования клинкерной составляющей (гидросиликаты, гидроалюминаты кальция различной основности, эттрингит); Γ_2 – гидратные новообразования минерального компонента (гидросиликаты и гидроалюминаты кальция).

Для композиционного цемента, полученного совместным измельчением компонентов в центробежно-ударной мельнице и в котором имеются механокомпози́ты, схема гидратообразования имеет вид:



где Мк – механокомпо́зит в составе композиционного цемента.

В силу того, что механокомпо́зиты обладают высоко развитой поверхностью и большой концентрацией активных центров, процесс их взаимодействия как с водой затворения, так и с гидроксидом кальция сопровождается образованием наноструктурированных граничных слоев, которые можно рассматривать как прекурсоры для последующего формирования структуры цементного камня.

Следует отметить, что по первой схеме процесс гидратации компонентов композиционного цемента протекает последовательно по мере накопления в системе гидроксида кальция. По второй схеме процессы гидратации клинкерной составляющей и механокомпо́зитов протекают одновременно, что способствует росту объема гидратных новообразований в твердеющей системе. В конечном итоге это должно

привести к росту прочности цементного камня в ранние сроки твердения.

Материалы и методы

Для получения композиционного цемента использованы портландцементный клинкер ООО «Аккерман Цемент» и доменный отвальный шлак, химический состав которых приведен в таблице.

Композиционный цемент, содержащий 20 мас. % доменного отвального шлака, получен совместным помолом компонентов в центробежно-ударной мельнице измельчительного комплекса КИ-0,36. Согласно [10] при таком соотношении компонентов объемная доля механокомпо́зитов в композиционном цементе составляет 76%. Структура цементного камня, его фазовый состав и физико-механические показатели определены в 2 и 28 сут. Для сравнения показателей использованы данные работ [6, 10] для аналогичного цемента, полученного смешением раздельно измельченных компонентов.

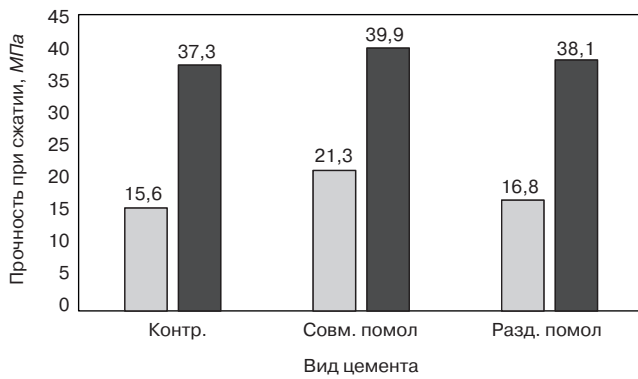
Результаты и обсуждение

В исследуемом композиционном цементе объемная доля механокомпо́зитов составляет 76%, это вносит определенные особенности в процесс его твердения и связано с формированием наносистем в вяжущей системе. Прочность при сжатии в возрасте 28 сут камня из этого цемента практически соизмерима как с прочностью камня из бездобавочного цемента, так и с прочностью аналогичного композиционного цемента, полученного смешением раздельно измельченных компонентов. При этом ранняя прочность камня (в возрасте 2 сут) из данного цемента превышает прочность как бездобавочного цемента, так и цемента раздельного помола (см. рисунок). Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с предложенной схемой гидратации композиционного цемента, содержащего механокомпо́зиты.

При гидратации композиционных цементов основным лимитирующим фактором является низкая химическая активность кремнеземсодержащего компонента, поэтому именно эта составляющая в большей степени подвергается механоактивации [11]. Как известно, в структуре доменных шлаков преобладают ионно-ковалентные связи –Si–O–Si– и некоторое количество связей O–M⁺ с высокой долей ионности. Для образования гидратных новообразований необходимо разрушить силоксановые связи Si–O–Si и ионно-ковалентные –Si–O–M⁺ [12, 13]. Определяющую роль в процессе деструкции структуры шлака здесь играют анионы OH⁻, которые обладают большим поляризующим действием, образуют

**Химический состав клинкера и доменного отвального шлака
Chemical composition of clinker and blast-furnace waste slag**

Компонент цемента	Массовая доля, %						
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	SO ₃
Клинкер	65,7	4,58	4,29	21,7	3,83	0,49	2,86
Шлак доменный	37,99	9,23	3,94	37,77	2,44	0,26	1,82



Влияние вида цемента на прочность при сжатии цементного камня:
 □ – 2 сут.; ■ – 28 сут.
 Influence of the type of cement on the compressive strength of the cement stone: □ – 2 days; ■ – 28 days

донорно-акцепторную связь с атомами Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} и разрывают их связи с кислородом. Поэтому в процессе гидратации композиционного цемента ведущая роль принадлежит реакциям (3) и (4), обеспечивающим образование гидроксида кальция и повышение pH вяжущей системы.

Спецификой образования механокомпозитов является возможность сохранения в них в течение длительного времени промежуточного активированного неравновесного состояния, вследствие чего реакционная способность возникающего по реакции (4) гидроксида кальция выше, чем по реакции (3). Это обусловлено тем, что молекулы воды образуют на межфазных границах механокомпозитов «мостики», которые способствуют развитию процесса их гидратации [14]. В результате протекания указанных реакций, а также реакций (5) и (6) образуются гидро-силикаты и гидроалюминаты кальция, имеющие нанометровый размер, что обусловлено развитием диссипативной самоорганизации в вяжущей системе вследствие экзотермического процесса гидратации, обеспечивающего приток энергии [15].

Проведенные рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы показали, что образующиеся в результате гидратации композиционных цементов основные новообразования аналогичны продуктам гидратации бездобавочного цемента. Однако содержание гидроксида кальция при гидратации композиционного цемента снижается, так как он активно участвует в отмеченных выше реакциях синтеза гидратных новообразований. Следует отметить увеличение содержания рентгеноаморфных гидратов, в том числе гидроалюминатов кальция переменного состава и низкоосновных C–S–H. Такой состав

Список литературы

1. Рикерт Й., Мюллер К. Эффективные композиционные цементы – вклад в сокращение объема выбросов CO_2 // «ALITINFORM», *Международное аналитическое обозрение*. 2011. № 2. С. 28–43.
2. Serjun V.Z., Mirti B., Mladenovi A. Evaluation of ladle slag as a potential material for building and civil engineering. 2013. *Materials and Technologies*. Vol. 47 (5), pp. 543–550.

новообразований обуславливает неклассический механизм их кристаллизации при формировании структуры цементного камня.

Согласно классической теории фазообразования зародыши новой фазы образуются в результате последовательного присоединения атомов друг к другу. В соответствии с двухступенчатым механизмом зарождения кристаллов образованию зародышей предшествует стадия кластеризации вещества, которая ведет к формированию в кристаллообразующих средах наноразмерных кластеров, или кватеронов [16]. Схема образования кристалла выглядит следующим образом: в кристаллообразующей среде формируются кватероны, которые при достижении ими определенных размеров могут трансформироваться в кристаллические зародыши.

Кватероны представляют собой кластеры переходного состояния вещества, отличного от традиционных агрегатных состояний. Такое состояние вещества характерно только для наномира. Морфогенетически важным свойством кватеронов является их способность агрегировать без слияния. В результате они образуют структуры в виде цепочек, колец, торов и т. д., последующая кристаллизация которых приводит к формированию различных морфологических типов наноразмерных кристаллических образований. Кватеронную структуру имеют также многие рентгеноаморфные минеральные образования. В процессе кристаллизации в них часто образуются кластеры с фрактальной структурой [17].

Заключение

На основе анализа процесса гидратации композиционного цемента центробежно-ударного измельчения установлено, что наличие в нем механокомпозитов усложняет механизм этого процесса. Вследствие неравновесного состояния механокомпозитов при их гидратации образуются рентгеноаморфные гидратные новообразования, кристаллизация которых по кватеронному механизму приводит к формированию фрактальной структуры цементного камня. Эта структура характеризуется высокой прочностью в ранние сроки твердения.

References

1. Rikert J., Müller K. Efficient composite cements - a contribution to the reduction of CO_2 emissions. «ALITINFORM» *Mezhdunarodnoe analiticheskoe obozrenie*. 2011. No. 2, pp. 28–43.
2. Serjun V.Z., Mirti B., Mladenovi A. Evaluation of ladle slag as a potential material for building and civil engineering. 2013. *Materials and Technologies*. Vol. 47(5), pp. 543–550.
3. Zbigniew Giergiczny. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*. 2019. Vol. 124. 1058264. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>
4. Amit Rai, Prabakar J., Raju C.B., Morchalle R.K. Metallurgical slag as a component in blended cement. *Construction and Building Materials*. 2002. Vol. 16.

3. Zbigniew Giergiczny. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*. 2019. Vol. 124. 1058264. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>
4. Amit Rai, Prabakar J., Raju C.B., Morchalle R.K. Metallurgical slag as a component in blended cement. *Construction and Building Materials*. 2002. Vol. 16. Iss. 8, pp. 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00046-6](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00046-6)
5. Хрипачева И.С., Гаркави М.С., Артамонова А.В., Воронин К.М., Артамонова А.В. Цементы центробежно-ударного измельчения // *Цемент и его применение*. 2013. № 4. С. 106–109.
6. Хрипачева И.С., Гаркави М.С. Смешанные цементы центробежно-ударного измельчения на основе доменного отвального шлака // *Строительные материалы*. 2010. № 8. С. 40–41.
7. Лапшин О.В., Смоляков В.К. Формирование слоистой структуры механокомпозиатов при измельчении бинарной смеси // *Химическая физика и мезоскопия*. 2013. Т. 15. № 2. С. 278–284.
8. Гаркави М.С., Дергунов С.А., Сериков С.В. Формирование структуры композиционного цемента в процессе измельчения // *Строительные материалы*. 2021. № 10. С. 65–68. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-796-10-65-68>
9. Анчаров А.И. и др. Механокомпозиаты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 424 с.
10. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Ставцева А.В., Дергунов С.А., Сериков С.В. Моделирование структурных преобразований при измельчении композиционного цемента // *Строительные материалы*. 2021. № 11. С. 41–46. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-797-11-41-46>
11. Тихомирова И.Н., Макаров А.В. Механоактивация известково-кварцевых вяжущих // *Строительные материалы*. 2012. № 9. С. 4–7.
12. Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В. Переработка шлаков и безотходные технологии в металлургии. М.: Металлургия, 1987. 238 с.
13. Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И., Горшкова И.В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. М.: Стройиздат, 1985. 272 с.
14. Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор) // *Журнал неорганической химии*. 2012. Т. 66. № 3. С. 402–424.
15. Гаркави М. Термодинамика твердения вяжущих систем. Теоретические принципы и технологические приложения. Berlin Palmarium Academic Publishing, 2013. 247 с.
16. Асхабов А.М. Кватаронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 2011. Вып. 3. С. 70–77.
17. Асхабов А.М. О свойствах предзародышевых (протоминеральных) кластеров // *Доклады АН*. 2019. Т. 487. № 5. С. 47–50.
- Iss. 8, pp. 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00046-6](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00046-6)
5. Khripacheva I.S., Garkavi M.S., Artamonova A.V., Voronin K.M., Artamonova A.V. Cements of centrifugal-impact grinding. *Cement i ego primenenie*. 2013. No. 4, pp. 106–109. (In Russian).
6. Khripacheva I.S., Garkavi M.S. Mixed cements of centrifugal-impact grinding based on blast-furnace waste slag. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 8, pp. 40–41. (In Russian).
7. Lapshin O.V., Smolyakov V.K. Formation of a layered structure of mechano-composites during grinding of a binary mixture. *Himicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2013. Vol. 15. No. 2, pp. 278–284.
8. Garkavi M.S., Dergunov S.A., Serikov S.V. Formation of the structure of composite cement in the grinding process. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 10, pp. 65–68. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-796-10-65-68>
9. Ancharov A.I. et al. Mehanokompozity – prekursorsy dlja sozdaniya materialov s novymi svojstvami [Mechano-composites as precursors for creating materials with new properties]. Novosibirsk: Publishing house of SO RAN, 2010. 424 p.
10. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Stavtseva A.V., Kolo-dezhnaya E.V., Dergunov S.A., Serikov S.V. Modeling of structural transformations when grinding composite cement. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 11, pp. 41–46. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-797-11-41-46>
11. Tikhomirova I.N., Makarov A.V. Mechanical activation of lime-quartz *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 9, pp. 4–7.
12. Panfilov M.I., Shkolnik Ya.Sh., Orininsky N.V. Pererabotka shlakov i bezothodnaja tehnologii v metallurgii [Slag processing and non-waste technologies in metallurgy]. Moscow: Metallurgy. 1987. 238 p.
13. Gorshkov V.S., Aleksandrov S.E., Ivashchenko S.I., Gorshkova I.V. Kompleksnaja pererabotka i ispol'zovanie metallurgicheskikh shlakov v stroitel'stve [Complex processing and use of metallurgical slags in construction]. Moscow: Sroyzdat. 1985. 272 p.
14. Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. The role of mixing and dispersion in mechanochemical synthesis (review). *Zhurnal neorganicheskoy himii*. 2012. Vol. 66. No. 3, pp. 402–424.
15. Garkavi M. Termodinamika tverdeniya vyazhushchikh sistem. Teoreticheskie printsipy i tekhnologicheskije prilozheniya [Thermodynamics of hardening of binder systems. Theoretical principles and technological applications]. Berlin Palmarium Academic Publishing. 2013. 247 p.
16. Askhabov A.M. Kvataron concept: basic ideas and some applications. *Izvestiya of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*. 2011. Iss. 3, pp. 70–77.
17. Askhabov A.M. On the properties of pre-embryonic (protomineral) clusters. *Doklady Akademii nauk*. 2019. Vol. 487. No. 5, pp. 47–50. (In Russian).

УДК 539.2:666.942.6

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-43-72>

V.V. СТРОКОВА, д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com), V.V. НЕЛЮБОВА, д-р техн. наук (nelubova@list.ru), E.O. КУЗЬМИН, инженер (аспирант) (kuzmin9731@mail.ru), И.Г. РЫЛЬЦОВА, канд. техн. наук, E.H. ГУБАРЕВА, канд. техн. наук, П.С. БАСКАКОВ, канд. техн. наук

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

Технологии золь-гель синтеза нанокремнезема как модификатора материалов на основе цемента. Форсайт-анализ

Представлен обзор публикаций по существующим методикам формирования наноразмерных частиц SiO_2 посредством золь-гель технологии, применяемых в качестве модификатора в строительных материалах на основе цемента. Данные методики отличаются вариациями в широких пределах составов реакционных смесей (прекурсоров, растворителей, катализаторов, стабилизаторов и других компонентов), условиями синтеза (температура, давление, очередность введения компонентов, регулирование длительности технологических переделов) и аппаратно-техническим оформлением. Многообразие технологических решений обуславливает существенное отличие готового продукта в виде нанокремнезема (суспензия либо порошок) по размеру частиц, их фракционному составу, моно- или полидисперсности, форме и степени сферичности и морфологии их поверхности, стойкости к внешним воздействиям, агрегативной и седиментационной устойчивости, реакционной способности в среде гидратирующегося цемента и стоимости. Общая схема золь-гель синтеза наночастиц кремнезема представляет собой поэтапное прохождение следующих стадий: гидролиз, поликонденсация, гелеобразование, синерезис и сушка, каждый из которых отличается предопределяющими промежуточный или конечный продукт параметрами. Процессы, протекающие при прохождении последовательных стадий, описаны в отечественных и зарубежных теоретических и экспериментальных работах, как правило, без унификации роли рецептурных (вида и концентрации отдельных компонентов) и аппаратно-технологических (стадийности, баротермических условий, режима гомогенизации и способа стабилизации) параметров, обуславливающих получение материала с заданным набором физико-химических характеристик, обеспечивающим эффективное использование нанокремнезема в качестве активного компонента цементных вяжущих. Проведенная систематизация, классификация и обобщение современных рецептурно-технологических параметров золь-гель синтеза и исследований механизмов переработки кремнийорганических систем обеспечат формирование новых методологических решений по получению химически активного и агрегативно-устойчивого нанодисперсного диоксида кремния при регулируемых факторах размерности, гомогенности и морфологии твердой фазы с высокой реакционной активностью в условиях гидратирующегося цемента.

Ключевые слова: нанокремнезем, золь-гель синтез, рецептурно-технологические параметры, модификатор цементных материалов.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Для цитирования: Строкова В.В., Нелюбова В.В., Кузьмин Е.О., Рыльцова И.Г., Губарева Е.Н., Баскаков П.С. Технологии золь-гель синтеза нанокремнезема как модификатора материалов на основе цемента. Форсайт-анализ // *Строительные материалы*. 2023. № 3. С. 43–72. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-43-72>

V.V. STROKOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (vvstrokova@gmail.com), V.V. NELYUBOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (nelubova@list.ru), E.O. KUZMIN, Postgraduate Student (kuzmin9731@mail.ru), I.G. RYLTSOVA, Candidate of Sciences (Engineering), E.N. GUBAREVA, Candidate of Sciences (Engineering), P.S. BASKAKOV, Candidate of Sciences (Engineering)
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukova Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Technologies of Sol-Gel Synthesis of Nanosilica as a Modifier of Cement-Based Materials. Foresight analysis

The paper presents an overview of publications on existing methods for the formation of nanoscale SiO_2 particles by sol-gel technology used as a modifier in cement-based building materials. These methods differ in variations within a wide range of compositions of reaction mixtures (precursors, solvents, catalysts, stabilizers and other components), synthesis conditions (temperature, pressure, sequence of introduction of components, regulation of the duration of technological processing) and hardware design. The variety of technological solutions causes a significant difference in the finished product in the form of nanosilicon (suspension or powder) in particle size, their fractional composition, mono- or polydispersity, shape and degree of sphericity and morphology of their surface, resistance to external influences, aggregative and sedimentation stability, reactivity in the medium of hydrating cement and cost. The general scheme of sol-gel synthesis of silica nanoparticles is a step-by-step passage of the following stages: hydrolysis, polycondensation, gleyification, syneresis and drying, each of which differs in the parameters that determine the intermediate or final product. The processes occurring during the passage of sequential stages are described in native and foreign theoretical and experimental works, as a rule, without unifying the role of compositional (type and concentration of individual components) and hardware-technological (staging, barothermal conditions, homogenization mode and stabilization method) parameters that cause the production of a material with a given set of physico-chemical characteristics, ensuring the effective use of nanosilicon as an active component of cement binders. The systematization, classification and generalization of modern formulation and technological parameters of sol-gel synthesis and studies of mechanisms for processing organosilicon systems will ensure the formation of new methodological solutions for the production of chemically active and aggregatively stable nanodispersed silicon dioxide under controlled factors of dimensionality, homogeneity and morphology of the solid phase with high reactivity under conditions of hydrating cement.

Keywords: nanosilicon, sol-gel synthesis, composition and technological parameters, cement materials modifier.

The work was carried out within the framework of the implementation of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. FZWN-2023-0006 using the equipment of the Center for High Technologies of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

For citation: Strokov V.V., Nelyubova V.V., Kuzmin E.O., Ryltsova I.G., Gubareva E.N., Baskakov P.S. Technologies of sol-gel synthesis of nanosilica as a modifier of cement-based materials. Foresight analysis. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2023. No. 3, pp. 43–72. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-43-72>

В настоящее время учеными во всем мире активно ведутся исследования по решению вопросов повышения эффективности цементных систем и эксплуатационных характеристик бетонных композитов на их основе, в частности путем увеличения степени гидратации, повышения плотности, прочности и создания менее дефектной структуры цементных композитов на нано- и микроуровнях за счет применения различного рода модифицирующих добавок. Устойчивая эволюция цементного бетона привела к использованию нанокomпонентов различного состава в числе прочих модифицирующих агентов. В число наноматериалов, эффективность которых как компонента цементобетона различного назначения оценена ранее, входят: нанокремнезем; оксид титана; карбонаты; каолин; оксиды металлов и др.

Среди всего многообразия нанодисперсных компонентов как модификаторов бетона особенно выделяется диоксид кремния как базис для протекания пуццолановой реакции. В связи с востребованностью в современном производстве и для охвата более широкой области применения возникает необходимость в разработке методов получения и функционализации наночастиц с возможностью целенаправленного варьирования их размеров, формы и чистоты. Это способствует замене оригинального нисходящего метода (подход «сверху—вниз») получения наночастиц диоксида кремния новым методом, а именно получением единичных наночастиц диоксида кремния, выращенных из раствора предшественника.

Нанодисперсный кремнезем благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам используется в различных областях промышленности как стабилизатор, диспергатор, сорбент, прекурсор и др. Свойства нанокремнезема как активной пуццолановой добавки в системе гидратирующегося цемента зависят от метода получения и определяются морфологией частиц и свойств их поверхности, составом и уровнем дисперсности, характеристиками суспензии, получаемой при смешивании с водой затворения.

Коллоидный диоксид кремния получают различными способами на основе широкого спектра сырьевых компонентов, включая ионный обмен водных силикатов, гидролиз и конденсацию соединений кремния, прямое окисление кремния, измельчение и пептизацию порошка диоксида кремния и др.

На данный момент существует целый комплекс методов получения наночастиц в газовой фазе (в процессе испарение—конденсация и др.), в жидкой фазе (химическая конденсация, осаждение в растворах и расплавах, золь-гель метод, микроэмульсионная обработка, гидротермальные методы, электрохимический метод и др.), с использованием плазмы (плазмохимический синтез, электроэрозионный метод и др.). При этом в зависимости от метода получения наночастиц будет варьироваться и их структура. Например, типичная структура наночастиц кремнезема, синтезированных методом плазменного пиролиза, основана на очень мелких первичных частицах кремнезема раз-

мером в несколько нанометров, которые образуют агрегаты в несколько сотен нанометров.

Особой значимостью в получении нанокремнезема обладает золь-гель метод, поскольку отличается рядом преимуществ: проведение синтеза возможно при низкой температуре; для получения высокой чистоты наночастиц возможно изменение показателя pH; кинетика реакции процесса может регулироваться путем изменения состава реакционной смеси.

Коллоидно-химические методы формирования наноматериалов являются наиболее востребованными, поскольку позволяют управлять процессами синтеза частиц с заданными морфоструктурными характеристиками, превосходящими по монодисперсности, агрегативной устойчивости и изотропии свойств порошки, получаемые методами диспергирования. Золь-гель метод получения нанокремнезема наряду с такими достоинствами, как гомогенность сырьевых компонентов при смешении, относительно низкая температура синтеза, однородность получаемых частиц, возможность получения вещества в больших количествах и стабильность свойств частиц, имеет и ряд недостатков, к которым относятся: высокая степень агломерации частиц; остаточное содержание второстепенных компонентов (побочных фаз), снижающих эффективность использования в вяжущей системе и др. Золь-гель процесс производства диоксида кремния на основе тетраэтоксисилана позволяет обеспечить перманентный контроль размера наночастиц и высокую чистоту материала.

Результатом использования данного метода является: получение наночастиц с уникальными характеристиками, такими как высокая площадь поверхности и очень низкая насыпная плотность по сравнению с плотностью чистого кремнезема. Наличие данных показателей способствует широкому использованию коллоидного диоксида кремния в промышленности, например в качестве наполнителей в красках и в фармацевтике, в качестве изоляционных материалов или в гетерогенном катализе. Однако в зависимости от области промышленного применения требуется использование сферических наночастиц диоксида кремния с четко определенным распределением частиц.

Следует отметить, что синтез частиц кремнезема диаметром менее 100 нм часто приводит к полидисперсности или неправильной форме частиц нанокремнезема. Недавние исследования по получению наночастиц были проведены с целью разработки методов синтеза наночастиц с контролируемым и однородным размером, морфологией, развитой поверхностью, повышенной реакционной способностью. Для этого использовали эмульсионно-гелевый и золь-гель методы, объединенные одним общим процессом — процессом Stober.

Вернер Штобер установил путь синтеза для получения наночастиц кремнезема с варьированным размером частиц от 50 до 200 нм и узким распределением частиц по размеру с использованием золь-гель процесса в щелочной среде. Многие исследования на ча-

стицах В. Штобера были проведены с 1968 г. Из результатов исследований, проводимых группой ученых под руководством В. Штобера с 1968 г., следует, что для синтеза мезопористого кремнезема процесс необходимо проводить при более высоких скоростях роста, чему, к примеру, способствуют высокие концентрации воды, тетраэтилортосилана (TEOS) и аммиака. Однако увеличение концентраций неизбежно приводит к сравнительно большим частицам (размером обычно в несколько сотен нанометров). С другой стороны, было описано, что проведение процесса при более высокой температуре приводит к образованию частиц меньшего диаметра. Таким образом, проведение реакции Stober при повышенной температуре является многообещающим подходом к синтезу мезопористых нанометрических сферических частиц диоксида кремния с узким распределением частиц по размерам [1]. При этом уже высокая удельная площадь поверхности наночастиц с размерами менее 100 нм может быть дополнительно увеличена пористой поверхностью частиц [2–20]. Кроме того, получение стабильных суспензий позволяет формировать иерархические пористые структуры и тонкие пленки для различных применений, таких как, например, катализ, химико-механическое полирование, мембранные технологии, сенсоризация или таргетная доставка лекарств с контролируруемыми скоростями высвобождения активного компонента [21–34]. Это позволяет говорить, что использование нанокремнезема для модификаций как цементных систем [35–50], так и для полимерных композитов [51–70] получило большое распространение ввиду простоты процесса синтеза и возможности регулировать конечные свойства продукта [71–81].

Несмотря на большое количество зарубежных публикаций, посвященных способу синтеза золь-гель методом, до сих пор нет подробной классификации технологических и материальных вариаций процесса синтеза нанокремнезема.

Поэтому задачей данной статьи является анализ литературных источников, в которых изучаются процессы синтеза золь-гель методом, влияние различных компонентов состава и формирование подробной классификации этих способов.

Содержательный анализ публикаций

Для анализа были отобраны статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых зарубежных и отечественных изданиях, которые находятся в открытом доступе за период 2003–2022 гг. [1–139]. Однако, как уже отмечалось, первые статьи по данной тематике были опубликованы в 1968 г. В. Штобером [1].

Современные научные исследования в основном отражают различные способы получения нанокремнезема, а именно идут по пути проведения междисциплинарных исследований, позволяющих приблизиться к оптимальной технологии его получения (результаты эмпирических исследований). В работе ставилась задача проранжировать предлагаемые технологии



Рис. 1. Динамика публикационной активности отечественных и зарубежных авторов

Fig. 1. Dynamics of publication activity of domestic and foreign authors



Рис. 2. Способы получения наноматериалов

Fig. 2. Methods for producing nanomaterials

золь-гель синтеза нанокремнезема по следующим видам используемых составляющих: прекурсор, растворитель, катализатор и стабилизатор. В этой связи в результате анализа в табл. 1 было представлено 69 работ, которые подходят по указанным ранее критериям [2–70] (табл. 1). В это число не вошли теоретические обзоры.

Ранжирование статей (рис. 1) по видам публикаций во временных отрезках показывает, что пик публикационной активности приходится на 2020 г.

Интерес российских исследователей к изучению способов получения нанокремнезема и, как следствие, появление публикаций по данной тематике, несмотря на ранние упоминания в зарубежных литературных источниках, датируется 2006 г. Однако дальнейшее развитие данной темы продолжилось только в 2013 г. (рис. 1). Рост публикационной активности российских специалистов, который по сравнению с зарубежными весьма низок, продемонстрировал усиление позиций за последние годы.

Таблица 1
Table 1

Распределение компонентов при золь-гель синтезе нанокремнезема
Distribution of components in sol-gel synthesis of nanosilicon

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
Значение рКа катализатора от -7 до 0								
Растворитель – одноатомный спирт								
1	ТЭОС (98%)	Абсолютный этанол	Водная соляная кислота (35–37 мас. %); водный NaOH и аммиак	-	Полиаллиламин гидрохлорид, гидроксид натрия (NaOH>98%), деионизированная вода	50°C, 24 ч	1) Для образцов, синтезированных в кислых и нейтральных условиях, наблюдалась тонкая пленка диоксида кремния, и частицы диоксида кремния не появлялись; 2) Концентрация полиаллиламин гидрохлорид составляла 20 мМ с приблизительным размером 45 нм	[3]
2	ТЭОС; 1 моль	Этанол; 4 моль	n-бутиламин или HCl 2 или 8% относительно TEOS	-	Вода; 2 моль	25°C, 10 мин, 1000 об/мин	1) частицы кремнезема, полученные с использованием TEOS в качестве предшественника нанокремнезема и n-бутиламина в качестве катализатора, проявляют большую гидрофобность; 2) При увеличении концентрации n-бутиламинового катализатора гидрофобная природа исходных частиц нанокремнезема не увеличивается и не уменьшается; 3) Нетронутые частицы кремнезема, полученные с использованием TEOS в качестве предшественника нанокремнезема и HCl в качестве катализатора, проявляют большую гидрофильность	[5]
	Кусок плоского стекла ; 5 г	Этанол (99%)	Гидроксид натрия (97%), серная кислота (95–97%); 2,5 М соляная кислота (37%); 100 мл азотная кислота (65%)	-	Дистиллированная вода	Измельчение 15 ч; смешивание 80°C 5 ч; сушка 110°C 12 ч; реакция 90 мин	1) Оптимальные уровни концентрации кислоты, концентрации щелочного раствора и температуры для производства влажных силикагелей составляли 4 М, 2,5 М и 90°C соответственно; 2) Оптимальная продолжительность стабилизации была получена 2 ч; 3) Концентрация кислого раствора была наиболее эффективным фактором для приготовления чистого влажного геля; 4) В оптимизированных условиях полученный процент выхода составлял более 50%	[8]
3	Порошок метасиликата натрия ; 7% от массы	N-бутанол	Соляная кислота (37%)	-	Деионизированная вода, тетрагидрофуран ; 1, 1.5, 2% от массы	Перемешивание со скоростью 500 об/мин при 60°C; перемешивание в течение 2 ч и температуру поддерживали на уровне 70°C; выдерживание при комнатной температуре в течение 24 ч; сушка при 120°C и 70°C в вакууме в течение 8 ч соответственно	1) Акриловые полимеры имеют хороший потенциал в качестве модификаторов поверхности в синтезе нанокремнезема; 2) Акриловые сополимеры, содержащие гидрофобные мономерные звенья, придают некоторую гидрофобность поверхности частиц кремнезема, уменьшая агрегацию между частицами, а также поглощение влаги	[19]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
4	Рисовая сажа 5 г; TEOS 1;10 относительно гидрозоля	Этанол	Гидроксид натрия 150 мл; серная кислота	-	Демонизированная вода	Нагревание до температуры кипения в течение 1,5 ч при перемешивании; выдерживание при комнатной температуре в течение 24 ч; промывание трижды каждый раз в течение 4 ч; сушка при атмосферном давлении в течение 10 ч при 40°C; сушка в печи при 120°C в течении часа	1) Структура пор высушенного в атмосфере кремнеземного материала в значительной степени зависит от легированного ТЭОС; 2) В кремниевом аэрогеле с TEOS пористость, площадь поверхности, объем пор и средний размер пор увеличиваются, но его плотность уменьшается	[38]
5	TEOS; 3-ами- нопропилтри- этоксисилан 70;30	Этанол спирт- вода-силан (80: 15:5)	Уксусная кислота; гидроксид натрия	-	Вода	Выдерживание в течение 24, 48 и 72 ч при комнатной температуре (25°C); обработка ультразвуком в течение 15 мин; выдерживание на мешалке в течение 3 ч; выдерживание 1 ч при 65°C	1) Включение частиц SiO ₂ в оксидное покрытие заметно улучшило его дисперсионные характеристики, барьерные свойства и коррозионную стойкость; 2) Кроме того, катодное расслоение покрытия значительно уменьшилось в присутствии наногидридов GO-SiO ₂ ; 3) частицы SiO ₂ действовали в качестве разделителя между листами GO и повышали степень его дисперсии и расслоения в оксидном покрытии. Кроме того, функциональные группы амина, присутствующие на частицах SiO ₂ , обеспечивают надлежащее взаимодействие листов GO с матрицей оксидного покрытия и стальной подложкой	[50]
6	TEOS 11,2 мл	Этанол	Соляная кислота	-	Вода	В течение 5 ч при кипячении с обратным холодильником при 40°C	1) Морфологическая характеристика не синтезированных частиц показывает, что они обладают надлежащей морфологией и размером, которые следует рассматривать как добавки к цементу; 2) Они являются аморфными и имеют относительно высокую удельную поверхность, оба свойства положительно влияют на их реакционную способность	[59]
7	TEOS	Тетрагидро- фуран; изопр- пиловый спирт	Соляная кислота	Поли- диметил- силоксан	Демонизированная вода	Смешивание при 80°C при постоянном перемешивании; перемешивание в течение часа; перемешивание в течение 12 ч при 80°C	Было обнаружено, что удерживающая сила капель воды на поверхности находится в хорошей корреляции с эффективностью самочищения покрытий. Разработанный метод покрытия является привлекательным для крупномасштабных наружных применений	[63]
8	TEOS; диме- тилдизокси- силан	Изопр- пиловый спирт	Соляная кислота	-	Вода	DMDEOS; TEOS; IPA; H ₂ O в молярном соотношении 1: 0,5: 12,7: 3,5 и HCl (0,1 M); смесь перемешивали в течение 24 ч	Гибридные нанокompозитные покрытия показали хорошую адгезию и твердость царапин. Настоящее исследование показало, что прозрачный, нефторированные, гидрофобные кремнеземные поверхности с улучшенной царапиной могут вызывать попадание на поверхность модифицированного кремнийорганического соединения частиц путем сочетания с органически модифицированным кремнеземом и силилирующим агентом	[68]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
9	Рисовая шелуха (силикат натрия)	Абсолютный этанол	Фосфорная кислота; соляная кислота; гидроксид натрия	-	Дистиллированная вода	Перемешивание в течение 10 мин; центрифугирование и промывание восемь раз дистиллированной водой для удаления избытка силиката и фосфата натрия; сушка в замороженном виде; обжиг	1) частицы сферического диоксида кремния были синтезированы из рисовой шелухи с использованием предшественника силиката натрия, полученного из рисовой шелухи; 2) Благодаря контролю условий реакции, таких как добавление этанола, путем изменения рН (фосфорной кислоты) и добавления воды получили высокоую удельную площадь поверхности; 3) Этот дешевый и экологически чистый способ позволил получить частицы кремнезема с желаемыми свойствами, которые потенциально могут быть использованы в стоматологических композитах	
Растворитель – двухатомный спирт								
10	ТЕОС; 15,8%	Этиленгликоль	Соляная кислота 2%	Пропил-метаакрилат 4,2%	Вода 15,8%	Перемешивали смесь в течение одного часа; смесь дегазировали в вакууме в течение 30 мин	1) Введение золь-гель процесса позволяет снизить стоимость, снизить температуру процесса и лучше контролировать механическую прочность получаемых продуктов	[14]
Без использования растворителя								
11	Жидкий силикат натрия Na ₂ SiO ₃ ; 500 мл	-	Соляная кислота (30-34%)	-	Дистиллированная вода	24 ч при комнатной температуре; сушка 90°C 18 ч; измельчение 30 с		[9]
12	Пирогенный кремнезем (96%); 1 г	-	Гранулы гидроксида натрия (97%); 100 мл серная кислота (95-97%); пирогенная серная кислота (37%); кристаллический хлорид натрия (99,5%)	-	Дистиллированная вода	Нагревание 30 мин при 80°C; ультразвуковое облучение 15 с – 60 мин	1) Правильное использование ультразвуковых волн не только сокращает время обработки, но также может значительно снизить производственные затраты; 2) Применение ультразвуковых волн с мощностью и частотой 30 Вт и 20 кГц, соответственно, всего за 15 с может легко разрушить микроструктуру силикагеля в коллоидный раствор нанокремнезема с 80,7% частиц с размерами менее 50 нм; 3) Продолжающаяся обработка ультразвуком приводит к значительно более низким скоростям уменьшения размера, что свидетельствует о некоторой агломерации частиц	[10]
13	Вспученный перлит	-	Гранулы гидроксида натрия (97%); серная кислота (95-97%); соляная кислота (37%)	-	Дистиллированная вода	Прокалывание перлита 800°C в течение 3 ч; взаимодействие с соляной кислотой при 80°C в течение пяти ч; высушивание в течение 12 ч при 110°C; реагирование с водным раствором гидроксида натрия в течение 90 мин	1) Более низкие температурные различия приводят к более низким средним размерам частиц; 2) Концентрация кислого раствора и температура первого этапа являются наиболее эффективными факторами; 3) Размер полученных наночастиц SiO ₂ находился в диапазоне от 8 до 74 нм; 4) Процент технологического выхода, полученный в оптимизированных условиях, составил около 46%	[13]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
14	Оливковый песок	-	Тетраборат натрия толуол серная кислота 500 мл 3 М + 500 мл 0,1 М	-	-	Синтез при температуре 70°C	1) Это эффективный метод получения мезопористых нанокремнеземов с большой площадью поверхности; 2) Полученный нанокремнезем имеет размер частиц 9–15 нм	[16]
15	Пирогенный кремнезем; 1 г	-	Гранулы гидроксида натрия (97%); 100 мл 2,5 М серная кислота (95-97%); 2,5 М	-	Дистиллированная вода	-	1) Средний диаметр частиц резко уменьшился с 337,10 нм до 93,27 нм только после 5 мин обработки ультразвуком с 60% (по объему) частиц, имеющих размеры менее 50 нм; 2) Продолжающаяся обработка ультразвуком, однако, привела к гораздо более низким показателям уменьшения размера с признаками агломерации; 3) Большинство частиц кремнезема были почти сферической формы и наноразмеров; 4) Продукт состоял из чистого аморфного нанокремнезема	[20]
16	Силикат натрия	-	Соляная кислота	-	Деионизированная вода	Перемешивание в течение 4 ч при 300 об/мин при комнатной температуре; высушивание при температуре 60°C в сушильном шкафу в течение одного дня после измерения pH	1) В зависимости от pH раствора скорость гелеобразования возрастала при $2 < \text{pH} < 11$ и приводила к образованию желеобразного влажного геля после 4 ч реакции; 2) Выход высококачественного порошка кремнезема, полученного из жидкого стекла, составлял около 90% или более, а чистота порошка нанокремнезема, промытого деионизированной водой, составляла более 99,6%	[22]
17	Рисовая сажа 300-900 мг	-	Гидроксид натрия 9 мл; соляная кислота	-	Деионизированная вода	90°C в течение 1 ч; 70°C для выдержки на 1–7 дней; центрифуга при 10000 об/мин в течение 5 мин три раза с последующей сушкой при 70°C	1) Факторная вариация позволила настроить средние размеры частиц от 24 до 87 нм, где площадь поверхности оптимизированных частиц могла бы быть увеличена с 7,39 до 740,77 м ² /г, что было заметно выше по сравнению с традиционными экспериментами по извлечению кремнезема из рисовой шелухи; 2) Полученные наночастицы диоксида кремния с большой площадью поверхности, которые могут быть расширены для биомедицинского и каталитического применения	[28]
18	Рисовая сажа; TEOS	-	Гидроксид натрия; Серная кислота	-	Деионизированная вода	Выдерживание при комнатной температуре в течение 24 ч для проведения стадии старения; сушка в течение 1 ч при 120°C	1) Структуры наносталкита кремнезема образуются в фазе кристобалита, что не очень часто встречается в соответствующей литературе; 2) Поскольку кремнеземы имели высокую прочность, внутреннее давление не может вытолкнуть набухшие кремнеземы. Они выходили через небольшие трещины, которые они образовывали на поверхности, и, таким образом, формировалась структура наносталкита на основе диоксида кремния	[39]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
19	Рисовая шелуха	Спирт 40 мл	Соляная кислота; гидроксид натрия	-	Деионизированная вода	Сушка в течение ночи в печи при 110°C; нагревание в кислотном растворе при 75°C в течение 90 мин; сушка в течение ночи в печи при 110°C; обработка при 90°C в течение 1 ч и фильтрование; перемешивание в течение еще 45 мин; центрифугирование при 4000 об/мин в течение 5 мин; прокаливание при 500°C в течение 30 мин	1) Из данных можно сделать вывод, что механические свойства стоматологических композитов с использованием кремнезема, полученного из рисовой шелухи, в качестве наполнителей показали многообещающие результаты; 2) Следовательно, можно сделать вывод, что кремнезем из рисовой шелухи идеально подходит для использования в качестве наполнителей в стоматологических композитах	[46]
20	Рисовая шелуха (силикат натрия)	2-пропанол	Гидроксид натрия; соляная кислота	-	Деионизированная вода	Осаждение с помощью раствора органической кислоты при постоянном перемешивании до тех пор, пока pH не уменьшится до 8; когда pH упал до 8, осаждение прекратили и гель дополнительно перемешивают в течение еще 45 мин; центрифугирование при 4000 об/мин в течение 5 мин при каждой промывке; прокаливание при 500°C в течение 30 мин в муфельной печи	1) Способ получения нанокремнезема из трех частей по простому методу, использующий слабую органическую кислоту в зависимости от нормы подачи и изменения скорости подачи и скорости смешивания; 2) Скорость смешивания была выше скорости подачи, что повлияло на морфологию кремниосодержащих частиц. Скорость смешивания 1000 мл/мин привела к получению совершенно сферических минимально агрегированных кремнийорганических частиц	[70]
Значение рКа катализатора от 0 до 4								
Растворитель – одноатомный спирт								
21	ТЕОС (99,9%)	Абсолютный этанол (99,9%)	Гидроксид аммония (25%) NH ₄ OH	Монолаурат орбигана (srap 20), монобальмитат сорбитаина (srap 40), моностеарат сорбитаина (srap 60)	Деионизированная вода	При 100°C сушка в течение ночи, при 650°C 30 мин – перемешивание смеси, 2 ч – добавление катализатора обжиг в течение часа	1) С увеличением длины цепи поверхностно-активных веществ размер частиц уменьшается; 2) Значения гидрофильно-липофильного баланса для srap 20, srap 40 и srap 60 составляют 8,6, 6,7, 4,3 соответственно 3) Размер частиц увеличивается с увеличением pH реакционной системы	[1]
22	ТЕОС	Этанол денатурированный (99,8%)	Этаноламин H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	-	Деминерализованная вода (соразтворитель)	25°C, затем повышение температуры двумя способами: I – с 25°C до 60°C; II – 50–80°C. Образцы для определения конечного размера частиц отбирали через 360 мин. Образцы отбирали между 10 и 220 мин	1) Для всех концентраций катализатора частицы, синтезированные с этаноламином, больше, чем частицы, синтезированные с аммиаком; 2) чем выше температура, тем ниже минимальный полученный диаметр частиц; 3) Этианоламин является подходящим средством для замены летучего аммиака в классическом процессе Штобера; 4) Использование этаноламина позволяет синтезировать сферические наночастицы кремнезема с хорошо контролируемыми диаметрами от 28 до 647 нм и стандартными отклонениями менее 10%, а также с гладкой структурой поверхности	[2]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
23	ТЭОС 0,2–0,4 моль-л-1	Этиловый спирт 100 мл	Концентрированный аммиак 0,1–0,4 моль-л-1	Полиэфирное масло 5–30 V;мл	Двойная дистиллированная вода 2–6 моль-л-1	30°C, 45°C, 60°C. 1 час	1) С увеличением содержания ТЕОС, аммиака и воды диаметр частиц нанокремнезема постепенно увеличивается; 2) Когда содержание полиэфирного масла увеличивается и температура реакции увеличивается, диаметр частиц нанокремнезема постепенно уменьшается до тех пор, пока не произойдет сильная агломерация	[4]
24	ТЕОС (99%) 6 мл	Этанол (99,5%) 30 мл	Аммиак (25%)	---	Вода 0,7 мл	45°C	1) Было установлено, что зарождение и рост частиц нанометрового диоксида кремния по механизму созревания Освальда зависело от мольных соотношений ТЕОС / NH ₃ ; 2) Добавление небольшого количества анионных электролитов приводит к получению монодисперсных нанокремнистых порошков с размером частиц в диапазоне от 20,5 до 34,1 нм в зависимости от используемых анионов; 3) Эффективность в уменьшении размеров частиц кремнезема может быть связана с размером анионов с Br, и I самый высокий эффект, а у Cl – наименьший	[11]
25	ТЕОС	Этанол	Аммиак	–	Вода	Обработка ультразвуком 10 мин; обработка ультразвуком 2 ч; обработка ультразвуком 5 ч; сушка 24 часа при 80°C; Прокаливание 2 ч	1) Нанокремнезем, прокаленный при температуре 400°C, обладает более высокой эффективностью; 2) Свойства нанокремнезема могут контролироваться параметрами золь-гель процесса	[15]
26	ТЕОС	Этанол	Аммиак	Нафтенное масло; алифатическое масло; роканол	Вода	Синтез при 25°C; обжиг 450°C	1) Стабилизация силанольных групп Si–OH водородными связями; 2) Обеспечение хорошей гомогенности системы реагентов путем химической модификации ТЕОС, то есть путем замены одной этоксильной группы группой жирного спирта и синтеза так называемого «модифицированного предшественника нанокремнезема»	[17]
27	ТЕОС: 29 мл	Этанол 61 мл	Аммиак 36 мл	–	Вода 10 мл	Смесь перемешивают с помощью мешалки с постоянным нагреванием при 50°C в течение 5 ч; выпаривание в печи при 70°C в течение 48 ч; Прокаливание в печи при 600°C в течение 2 ч	1) Функциональные группы в образцах из нанокремнезема без добавления ПВС и добавок ПВС одинаковы, функциональные группы ПВС не обнаруживаются из-за процесса прокаливания; 2) Функциональные группы в образцах из нанокремнезема без добавления ПВС и добавок ПВС одинаковы, функциональные группы ПВС не обнаруживаются из-за процесса прокаливания	[21]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
28	ТЕОС (>98%) 1 моль	Этанол 34,72 моль	Аммиак 0,2 моль	-	Вода 2,97 моль	Выдерживание в течение 19 дней при 25°C до полного гидролиза; Модификацию коллоидного нанокремнезема осуществляли путем добавления гексаметилдисульфата (>98%) к приготовленному щелочному золю. Щелочные и метил-модифицированные золи использовались для получения покрытий на бронзовых и латунных подложках	1) Модифицированные HMDS покрытия на бронзовых и латунных подложках продемонстрировали высокую гидрофобность при значениях краевого угла 136,07° и 141,2°, определенных после искусственного старения, соответственно; 2) Морфология образцов показала, что покрытые поверхности из бронзы и латуни оставались достаточно гладкими даже после искусственного старения; 3) кремнеземные покрытия, модифицированные HMDS, были очень устойчивы к фотохимическому старению	[24]
29	ТЕОС 5 мл	Метанол 250 мл	Гидроксид аммония 250 мл	-	-	Перемешивание в течение 5 мин в конической колбе на 1000 мл с использованием магнитной мешалки; реакция 20°C в течение 1 ч; центрифугирование в течение 45 мин при 3000 об/мин	1) Более высокие концентрации TEOS приводят к частицам большего размера и к увеличению размера частиц при повышении концентрации как аммиака, так и воды; 2) Выбор растворителя влияет на скорость образования этих первичных частиц и их размер в обоих подходах; 3) Оптимальные условия для получения сфер размером 250 нм были получены путем проведения реакции в метаноле и при комнатной температуре; 4) Большие размеры частиц могут быть получены путем проведения синтеза при более низкой температуре, путем увеличения концентраций TEOS или аммиака или путем перехода к спиртовому растворителю с более длинной цепью	[25]
30	ТЕОС (99%) триметоксисилан метилсилан (98%)	Метанол (99%)	Гидроксид аммония (25%) NH4OH	-	Дважды дистиллированная вода	2 ч непрерывного перемешивания; 3 ч при комнатной температуре; перемешанный раствор нагревают при 353К в обычном режиме; высушивали при 393К для получения порошкового образца; образцы спекали при различной температуре, такой как 393, 573 и 873К, в течение 2 ч	1) Метилмодифицированный кремнезем, подвергнутый термообработке при 373, 573 и 873К, улучшает микроструктуру и гидрофобную природу; 2) Анализ ТГ-ДТА показывает стабильность частиц метилокремнезема до 1273К; 3) Термическая обработка несколько снижает гидрофобность материала с увеличением площади поверхности; 4) Термические обработки влияют на метиловый кремнезем от гидрофобного до частично гидрофобного	[26]
31	3-аминопропилтриэтоксисилан + ТЕОС 10 мг; отношения 1;19, 1;9 и 1;4	Метанол 25 мл; 2-пропанол 75 мл	Аммиак 21 мл	-	-	Перемешивание при 300 об/мин в течение 6 ч при 60°C; охлаждение 12 ч; нагревание в сушильном шкафу в течение 24 ч при 75°C	Таким образом, полученные частицы кремнезема различных размеров в виде наночастиц в качестве нерастворителя добавляются к золу	[30]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
32	ТЕОС 5 мл	Абсолютный этанол 30 мл	Аммиак 2 мл	-	Многостенная углеродная нанотрубка; Дисцилированная вода 1 мл	Обработка ультразвуком продолжалась в течение 3 ч, а гелеобразование было разрешено в течение 1 ч; сушку осуществляли с использованием обычной печи при 100°C в течение 24 ч или при пониженном давлении при 70°C в течение 24 ч	1) Влияние наножидкости на смачиваемость образцов карбоната и песчаника было исследовано путем измерения угла контакта и межфазного натяжения; 2) Результаты показывают, что наножидкость может значительно снизить межфазное натяжение и изменить смачиваемость породы от смачивания маслом до смачивания водой	[32]
33	ТЕОС (98%)	Этанол	Аммиак	К-каррагинан	-	-	1) Было обнаружено, что добавление наночастиц кремнезема ухудшает гелеобразование полисахарида κ -каррагенана, что объясняется уменьшением вязкоупругих модулей и снижением температуры гелеобразования и плавления; 2) Было обнаружено, что эффект, оказываемый наночастицами диоксида кремния, зависит от загрузки диоксида кремния и размера частиц. При самом низком размере частиц и при самой низкой нагрузке частицы, по-видимому, действуют как стерические барьеры для агрегации цепи и, следовательно, затрудняют гелеобразование. Для более крупных частиц и при более высоких нагрузках наблюдается стабилизирующий эффект и получается гелевая сеть с промежуточной прочностью; 3) В качестве возможных объяснений этого поведения были предложены более сильное отталкивание между частицами, ожидаемое для более крупных частиц, и локальное увеличение концентрации полимера в межчастичных пространствах для высоких нагрузок по кремнезему	[35]
34	ТЕОС (98%) 68,74 г	Этанол 306,36 г	Аммиак	-	Вода 239 мл; доламина гидрохлорид 2 г	В системе рефлюкса применялись два различных атмосферных условия: воздух и N_2 ; сушка при 60°C в течение одной недели	1) В резервуарах, синтезированных в атмосфере N_2 , лекарственное средство стабилизируется в сетке кремнезема и предотвращается окисление; 2) Этот тип резервуара может быть многообещающей системой контролируемой доставки лекарств для лечения болезни Паркинсона	[36]
35	ТЕОС 4 мл	Этанол 60 мл	Аммиак	-	Деионизированная вода 10 мл	Реакцию проводили в течение 24 ч; центрифугирование при 14500 об/мин в течение 30 мин	-	[41]
36	ТЕОС; аминокпропилтриэтоксилан	Этанол	Аммиак	-	Цетилтриметил-аммонийбромид	-	1) Регулируя количество ТЕОС в качестве эффективного фактора и связующего агента в качестве параметра порядка в синергетической системе, получающиеся структуры наночастиц диоксида кремния / ПАА могут быть легко изменены от ядро-оболочка к гетеродиммерной сферической морфологии; 2) Гибридные наночастицы диоксида кремния / ПАА после синтеза имеют улучшенную механическую прочность (E-модули и твердость) и хорошую стойкость к трению благодаря лучшей совместимости и взаимодействию между двумя компонентами	[42]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
37	ТЕОС 1 М	Этанол 8 М	Аммиак 0,2 М	-	Вода 4 М	-	1) На плотность сшивания полиуретана играет более важную роль в изменении модуля хранения, в то время как межфазное взаимодействие между частицами диоксида кремния и полимерной матрицей вносит большой вклад в свойства при растяжении полиуретановых / диоксидных композитов	[47]
38	ТЕОС; Амино-пропилтри-этоксисилан	Этанол	Аммиак	Полиэтилен-гликоль 5000 монометило-вый эфир	Вода	Перемешивание при комнатной температуре в течение 1 ч; магнитное перемешивание в течение 24 ч; центрифугирование при 11500 об/мин в течение 10 мин	1) Как традиционные мицеллы, полученные из амфифильных блок-сополимеров, кластеры диоксида кремния / ПЭГ можно рассматривать как наноразмерные молекулярные контейнеры, способные захватывать и концентрировать в своем небольшом объеме другие виды; 2) Наличие функционализированных наночастиц кремнезема с очень высокой удельной поверхностью обещает иметь новые функциональные возможности и открывает перспективы для инновационных применений, особенно в области биомедицины	[48]
39	ТЕОС 5 мл	Абсолютный этанол 30 мл	Аммиак 2 мл	-	Дистиллированная вода 1 мл	Обработка ультразвуком на ультразвуковой водяной бане в течение 10 мин; обработка ультразвуком 1,5 часа; сушка в сушильном шкафу при 70°C в течение 2 ч; прокаливание при 600°C в течение 2 ч	1) Монодисперсные сферические нанокремниевые наполнители, которые подходят для изготовления стоматологического нанокомпозита, могут быть синтезированы с помощью золь-гель процесса; 2) Было обнаружено, что обработка силанизирующим наполнителем может значительно снизить агломерацию нанокремнезема	[49]
40	ТЕОС	Этанол	Аммиак	-	Дистиллированная вода	Перемешивание в течение 2 ч	1) Добавление наночастиц кремнезема улучшило термостабильность HDPE как в условиях термоокислительной, так и в пиrolитической среде; 2) Эффект модифицированного кремнезема (Ag-SiO ₂ и Cu-SiO ₂) был более выраженным на стадии небольшой потери массы, чем на стадии потери основной массы термоокислительной деградации	[51]
41	ТЕОС 7,65 мл	Этанол 102 мл	Аммиак 19,2 мл; цетил-триметиламмонийбромид 4,8 г; соляная кислота 2 М	-	Дистиллированная вода 192 мл; 300 мл	Нагревание при 30°C при постоянном перемешивании; перемешивание в течение 10 мин; помещение в печь на 24 ч при 70°C; обжиг при 600°C, и максимальная температура поддерживалась в течение 4 ч	1) Наилучшие характеристики были получены для композитов с 20% частиц кремнезема, представляющих собой мезопористую структуру и термическое сопротивление (обусловленное высоким содержанием кремнезема, полученного в золь-гель-процессе), ответственных за улучшение характеристик абляции	[52]
42	ТЕОС 6 мл	Этанол 100 мл	Аммиак 5 мл	-	-	Перемешивание при 50°C в течение 30-45 мин; перемешивание в течение 1 ч при той же температуре	1) Полученные наночастицы диоксида кремния имели более высокую монодисперсность без добавления каких-либо дополнительных стабилизирующих (например, присутствия молекул поверхностно-активных веществ) агентов; 2) Когда эти системы были подвергнуты протоколам испытаний на водоотталкивающую способность, поглощение воды и водоотталкивающие свойства, было установлено, что гибридные системы демонстрируют замечательные характеристики по сравнению с отдельными системами	[54]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
43	ТЕОС 2 мл	Этанол 25 мл	Аммиак 1,5 мл	-	-	Перемешивание в течение 10 мин; перемешивание при комнатной температуре в течение 24 ч; центрифугирование (6000 об/мин, 10 мин); промывание четыре раза этанолом; сушка при 80°C в течение 5 ч в вакууме	1) Было обнаружено, что сверхактивная наночастица, богатая азотом, обладает высоким потенциалом, способствующим сшиванию эпоксидной смолы; 2) При высоких и низких скоростях нагрева, соответственно, достаточно энергии и времени для наночастиц чистого и модифицированного кремнезема, чтобы ускорить сшивание между эпоксидом и амидом; 3) Было обнаружено, что Tg нанокмпозитов выше, чем у пустой эпоксидной смолы, что указывает на сильную взаимосвязь наночастиц и эпоксидной смолы из-за улучшенного взаимодействия между функциональными группами на поверхности наночастиц и эпоксидными группами смолы	[57]
44	ТЕОС 6 мл	Этанол 100 мл	Аммиак 8 мл	-	Деионизированная вода 11 мл	Перемешивание магнитным способом в течение 24 ч и 1000 об/мин при температуре выше 50°C; центрифугирование (3 раза по 5 мин при 8000 об/мин каждый, с повторным диспергированием в ЕОН между центрифугированиями); сушка в течение ночи в сушильном шкафу при 50°C	1) Каждая сферическая парафиновая / SiO ₂ -частица стабильной формы, по-видимому, отделена друг от друга и не имеет признаков агрегации; 2) Более высокое отношение приготовления парафина к SiO ₂ привело к более высоким значениям скрытой теплоты, степени капсульирования и эффективности и привело к тому, что температуры плавления / затвердевания приблизились к значениям для чистого парафина	[58]
45	ТЕОС	Этанол	Раствор аммиака	-	Деионизированная вода	Температуру реакции контролировали при 50°C	1) Обработанные волокна, высушенные при комнатной температуре, имели более крупные наночастицы, чем наночастицы, высушенные при 50°C; 2) Наночастицы диоксида кремния, образующиеся на поверхности, модифицировали гидрофобность волокна, что характерно для полиолефиновых волокон; 3) Наблюдения за поверхностями структурных волокон, обработанных нанокремнеземом, выявленных из цементной матрицы, свидетельствовали о сопротивлении трению против растягивающей нагрузки. Кроме того, частицы цементного матрикса и продукты реакции, полученные в результате синтеза нанокремнезема, были обнаружены на поврежденных участках поверхности волокна и окружающей среды	[62]
46	ТЕОС 6 мл	Этанол 30 мл	Раствор аммиака 6 мл	-	Вода 0,7 мл	Температура реакции составляет 45°C	1) Таким образом, было установлено, что зарождение и рост частиц нанометрового диоксида кремния по механизму созревания Оствальда зависело от молярных соотношений TEOS / NH ₃ ; 2) Добавление небольшого количества анионных электролитов приводит к получению монодисперсных нанокремнистых порошков с размером частиц в диапазоне от 20,5 до 34,1 нм в зависимости от используемых анионов; 3) Было обнаружено, что эффективность в уменьшении размеров частиц кремнезема может быть связана с размером анионов: у Вг самый высокий эффект, а у Cl – наименьший. Наблюдаемые явления можно объяснить изменениями проводимости во время реакции. Приготовленные порошки не содержат загрязнений	[65]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
47	ТЕОС	Этанол	Гидроксид аммония	-	Вода	ТЕОС: EtOH: H ₂ O: NH ₄ OH в молярном соотношении 1: 36,4: 6,6: 0,25 и NH ₄ OH (6 M); смесь перемешивали в течение 24 ч при 25°C	1) Результаты эксперимента показали, что простой метод золь-гель-процесса приводит к образованию гидрофобных пленок кремнезема без использования фторалкильных соединений; 2) Формирование нефторированной гидрофобной поверхности при низкой температуре имеет важное значение для изготовления экологически чистого покрытия для практического применения; 3) Настоящее исследование также указывает на перспективность создания стабильных гидрофобных поверхностей с использованием обработанных HMDS пленок кремнезема из TEOS в качестве предшественника	[67]
Без использования растворителя								
48	ТЕОС 5,4 мл	-	Водный раствор аммиака 10 мл	R123 1,4; 4,2 и 6,9 г	Деионизированная вода 65 мл	Растворение и перемешивание при 60°C; перемешивание еще 1 ч; кипячение с обратным холодильником при 80°C в течение 24 ч при постоянном перемешивании; сушка при 80°C в течение 24 ч; прокаливание при 550°C со скоростью 1°C/мин в течение 5 ч	1) Было исследовано поведение образцов при доставке лекарств; 2) Добавление стронция к нанокремнезему увеличило размеры частиц образцов. Результаты показали, что стронций оказал важное влияние на поведение образцов при доставке лекарств; 3) Добавление Sr2+ к наночастицам диоксида кремния может повысить способность к загрузке лекарств и снизить скорость высвобождения ибупрофена	[60]
Приведенные показатели рКа								
Растворитель – одноатомный спирт								
49	ТЭОС (99%); 4 мл	Абсолютный этанол (99,5%); 30 мл	-	Аминопропил-триэтоксисилан (99%); 1 мл	Дистиллированная вода; 1 мл	200°C 2 часа	1) Средний размер частиц составляет 60 нм с узким распределением по размеру и монодисперсностью 2) Метанол способствует реакциям гидролиза и конденсации, что приводит к увеличению размера частиц	[6]
50	ТЭОС (99%) 40 мл	Абсолютный этанол (99%) 300 мл	-	Аминопропил-триэтоксисилан (99%) 10 мл	Дистиллированная вода 10 мл	22±1,5°C 10 мин перемешивание; для испарения этанола; 80°C 30 мин сушка в печи; 125–550°C 30 мин прокаливание	1) Процесс прокаливания до 550°C этого порошка вызвал значительное изменение их структуры в двух разделенных зонах, усадку частиц при уплотнении до 300°C и рост за счет агломерации при температуре от 300 до 550°C; 2) Наноразмерный порошок кремнезема, синтезированный с использованием смешанных алкоксидов TEOS и ARTES и обычными методами сушки в печи, дает большие первичные размеры частиц	[7]
51	ТЕОС 50 мл	Этанол 300 мл	Гидрат аммиака 10 мл	-	Деионизированная вода 10 мл	Перемешивание при нагревании магнитной мешалкой в течение 30 мин; испарение естественным путем в течение 48 ч; Сушка в сушильном шкафу при 80°C в течение 15 ч; обжиг при 450–550°C в течение 3 ч	1) Когда pH больше 8, эффективность начинает снижаться; 2) Максимальная эффективность составляет 96,17% через 60 мин. Увеличивается в диапазоне pH 3-5. Наибольшее значение составляет 96,17% при pH 5	[23]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
52	TEOS 0,75 мл	Метанол 80 мл	Хлороформ 1 мл; гидроксид натрия 0,35 мл; соляная кислота 10 мл	-	Денонизированная вода 50 мл; L-18Va6NE:3Br 100 мг	Смешивание при 55°C; выдерживание 2 ч; прокаливание 550°C 5 ч	1) Полые сферы из мезопористого кремнезема были успешно синтезированы с помощью метода двойных шаблонов; 2) Мезопоры обладали особой «оконной» структурой. Полости, поры и толщину стенок кремнезема можно было регулировать путем настройки количества TEOS; 3) Механизм диффузии-поликонденсации был предложен для объяснения образования полых сфер из диоксида кремния	[27]
53	TEOS	Этиловый спирт (95%)	Аммиачная вода (25%)	-	-	Высушенный порошок ПС сначала диспергировали в 95% этаноле, обрабатывали и подвергали воздействию ультразвукового излучения, так что порошок полностью диспергировался в виде отдельных частиц. После того, как TEOS разбавили этанолом, смешали с PS-эмульсией и установили скорость перемешивания 150 об/мин. через 40 мин после проакоганизации TEOS после разбавления этанолом добавляли 25% аммиачной воды, перемешивали и оставляли на 12 ч. После полной реакции его трижды промывали раствором этанола и сушили, чтобы избавиться от свободной воды, содержащейся на поверхности частиц. Наконец, стабильные сферы с полой структурой были получены после удаления сердцевин ПС путем прокаливания при 500°C со скоростью приращения 5–8°C/мин	В целом, из всех данных, которые следует учитывать, можно сделать вывод, что состояние оптического покрытия может быть безопасно достигнуто: (1) и TEOS, и аммиачная вода составляют 1,5% по объему; (2) соотношение TEOS (мл) / PS (г) составляет 5; (3) время гидролиза составляет 10 ч; (4) и состояние покрытия находится в условиях окружающей среды	[29]
54	TEOS 208,33 г	Технический этанол	Гидрат аммиака 15,6 г	-	-	Перемешивание 1000 об/мин магнитной мешалкой в течение 15 мин при комнатной температуре; застывание при 500 об/мин в течение 72 ч при комнатной температуре	1) Хорошая дисперсия модифицированных наночастиц была получена во время поликонденсации; 2) Модифицированный поверхностью кремнезем включал значительные вариации термомеханических свойств нанокмполитов; 3) Наличие модифицированных наночастиц смещало стеклование при более высоких температурах и увеличивало жесткость полимера в результате эффективного переноса напряжения от матрицы к жестким наночастицам кремнезема	[31]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
55.	TEOS 1 м; 3-глицид- оксипропил- триэтоксиси- лан 0,6 М	Этанол 1,34 М	Итаконовая кислота 0,16 М	-	Деионизированная вода 3,07 М	Перемешивание в течение 2 ч; перемешивали в течение 24 ч	1) Было обнаружено, что покрытие с 15 мас. % кремнеземистых наполнителей размером частиц 10–20 нм обладают хорошими механическими свойствами и устойчивостью к атмосферным воздействиям; 2) Эти покрытия показали почти 96% самоочищающуюся эффективность	[33]
56	TEOS постоянное соотношение 1: 4 ТЭОС: этанол	Безводный этиловый спирт	Азотная кислота; уксусовая кислота	-	-	Гомогенизация в ультразвуковой моечной машине в течение 75 мин; перемешивание с помощью ультразвука в течение 25 мин	1) Трехслойные SiO ₂ покрытия, нанесенные (используя золь-гель технику) из золя, модифицированного нанокремнеземом и спеченного последовательно при: 300, 250 и 200°C, показывают высокую степень развития поверхности; 2) Помимо очень тонкой пленки, которая покрывает всю основу из стали 316L, они состоят из зерен, образующих кластеры, различающиеся по размеру и компактности в зависимости от используемого типа нанокремнезема; 3) что касается защиты от коррозии стали 316L в растворе Рингера, то хорошие результаты достигаются, когда золь модифицируют гидрофобным нанокремнеземом; 4) Установлено, что сила смачивания порошка водой, его удельная поверхность и диаметр частиц являются наиболее важными факторами.	[37]
57	TEOS 1 моль	Этанол 2 моль	Н-бутиламин 2 мас. % или 8 мас. % от TEOS; соляная кислота 2 мас. % или 8 мас. % от TEOS	-	Вода 4 моль	Перемешивание в течение 10 мин с помощью магнитной мешалки (1000 об/мин при 25°C); сушка при комнатной температуре	1) При увеличении концентрации н-бутиламинового катализатора процентное содержание генерируемых частиц гидрофобного нанокремнезема в дисперсной фазе NR не увеличивается и не уменьшается в дальнейшем; 2) Более высокий процент генерируемых частиц гидрофильного нанокремнезема (когда TEOS используется в качестве предшественника нанокремнезема и HCl используется в качестве катализатора)	[43]
58	Силикат натрия; триметил- хлорсилан	Изопропил	Винная кислота	-	Деионизированная вода; Н-гексан	Перемешивание до тех пор, пока pH смеси не достигал 4–5; 4 ч для старения; для удаления остаточных ионов натрия полученный гель промывали 4 раза каждые 6 ч и помещали в изопропиловый спирт и нормальный гексан при 55°C на 24 ч соответственно; 55°C на 24 ч; сушка при комнатной температуре в течение 24 ч; прокаливание при 200, 300, 400 и 500°C в течение 3 ч	1) чистый аэрогель кремнезема является гидрофобным; однако при прокаливании при 500°C метильные группы были заменены гидроксильными группами, что привело к увеличению гидрофильности частиц аэрогеля кремнезема; 2) Гидрофильный кремнеземный аэрогель может эффективно улучшить гомогенность микроструктуры клетки и ее механические свойства независимо от смешивания в полиоле или диизоцианате по сравнению с его гидрофобным аналогом; 3) Гетерогенная дисперсия наночастиц гидрофобного кремнезема аэрогеля может препятствовать образованию водородных связей, поэтому механические свойства нанокомпозитов снижаются по сравнению с образцами, содержащими гидрофильный кремнезем аэрогеля	[44]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
59	ТЕОС 5 мл	Этанол 12,5 мл	Гидрат аммиака 6,5 мл	-	Нонафтор-гидроксиэтил-этоксисилан	Перемешивание при комнатной температуре в течение 12 ч; обработка ультразвуком в течение 30 мин	1) четыре серии фторированного нанокремнезема в этаноле были приготовлены с изменением молярного соотношения FAS-9 / TEOS и использованы для изменения смачиваемости породы; 2) Наблюдается, что благодаря увеличению молярного отношения FAS-9 / TEOS с 1:20 до 2:5 обработанная порода с фторированным нанокремнеземом, полученная с молярным отношением FAS-9 / TEOS 1:5, показала интересную структуру и свойства высокой гидрофобности / олеофобности.	[53]
60	ТЕОС; метилтриметоксисилан	Этанол; уайт-спирит	Уксусная кислота	-	Вода	Перемешивание в течение 15 мин; гидролизация в течение 24 ч	1) Гидролиз молекул силана наблюдается только для растворов, приготовленных из неводных растворителей (растворов этанол и этанол/вода); 2) Чем выше дисперсный компонент растворителя, тем выше степень дисперсности гидрофобных частиц. Супергидрофобные покрытия изготавливают, исходя из раствора, который демонстрирует меньшую способность гидролизовать алкоксигруппы в силанольные группы и большую способность диспергировать наночастицы	[55]
61	ТЕОС 0,1 моль	Этанол 0,72 моль; 0,08 моль	Гидрат аммиака 0,02 моль	-	Деионизированная вода 0,4 моль	Перемешивание в колбе при 50°C в течение 30 мин; перемешивание при 50°C в течение 8 ч; центрифугирование со скоростью 10000 об/мин в течение 10 мин; сушка при 70°C в течение 2 ч; сушка в вакууме при 100°C в течение приблизительно 12 ч	1) Специальная малоинертная структура F-SiO ₂ может значительно повысить эффективность использования фторированного нанокремнезема; 2) Очевидное усиление действия наночастиц F-SiO ₂ на оксидное покрытие было реализовано путем эффективного переноса напряжений для иерархической микро-наноструктуры, демонстрирующей улучшенные модуль и твердость в тесте на наноиндентирование	[56]
62	ТЕОС 4 мл	Этанол 30 мл	3-Глицидилоксипропил) триметоксилан 400 мкл; аммиак 1,4 мл	-	Деионизированная вода 2 мл	Умеренное перемешивание при комнатной температуре в течение 5 ч; сушка при 90°C в течение 24 ч в вакуумной печи	1) Анализ разрушения показывает, что хорошо диспергированные наночастицы в оксидной системе генерируют микроразрывы, которые покрывают трещину вдоль ее пути, тем самым поглощая больше энергии до разрушения; 2) Стремление наночастиц притягиваться между собой препятствует лучшему сцеплению с оксидной системой для модуляции жесткости в месте соединения матрицы и частицы при более высоком содержании наполнителя	[61]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
63	ТЕОС 3,8 мл	Этанол 100 мл	Нитрат натрия 0,255 г; нитрат алюминия	Окта-дециламин 20 г	Вода 80 мл	Растворение при 50°C	1) Из-за высокой удельной площади химической/физической адсорбции полярных летучих соединений в результате окислительной деградации является вероятным механизмом, объясняющим полученные результаты; 2) В комплексах без компатибилизатора наибольший эффект наблюдается при 1 мас. % наполнителя, так как при более высоких концентрациях процессы агломерации избегают дальнейшего усиления композита. Тем не менее, частицы в присутствии компатибилизатора оказывают почти линейное увеличение модуля упругости.	[64]
64	ТЕОС 4 мл; амино-пропилтри-этоксисилан 1 мл	Абсолютный этанол 30 мл	-	-	Дистиллированная вода 1 мл	Растворение под ультразвуком низкой частоты при комнатной температуре в течение 10 мин; ультразвуковая обработка в течение 3 ч; прокаливание при 200°C в течение 2 ч	1) Результаты ПЭМ показали, что средний размер частиц составляет 60 нм с узким распределением по размеру и монодисперсностью. АРТЕС также сыграли роль катализатора без добавления аммиака. Время гелеобразования уменьшалось с увеличением содержания АРТЕС. Метанол способствует реакции гидролиза и конденсации, что приводит к увеличению размера частиц; 2) Большое количество аминорганических групп в наночастицах кремнезема и эффективное взаимодействие между поверхностными аминогруппами и функциональными группами органических полимеров предоставили перспективную возможность эффективного получения нанокомпозитов	[66]
Растворитель – двухатомный спирт								
65	ТЕОС	Этиленгликоль	Лимонная кислота	-	-	Перемешивание 24 ч при 80°C; пиролиз при 400°C; 1 ч при скорости нагрева 10°C/мин; прокаливание при 600, 700, 800 и 900°C; 1 ч при скорости нагревания 10°C/мин	1) Повышение температуры прокаливания с 600 до 900°C не изменило структуру образцов; 2) Образцы были составлены из неправильных пластинчатых агломератов с узким распределением по размерам; 3) Высокие удельные площади поверхности образцов от 373,3 м ² / г до 527,42 м ² / г	[12]
66	ТЕОС 1 ммоль	Этиленгликоль; 5 ммоль Этанол; 40 мл	Бромид цетил-триметиламмония 5 ммоль; водный раствор аммиака (25%); нитрат аммония 0,3 г	3-аминопропилтриэтоксисилан 1 ммоль	Деионизированная вода 10 ммоль	Перемешивание при 323К в течение 8 ч и выдерживание статически при той же температуре в течение 20 ч; центрифугирование (20000 об/мин); сушка при 323К	-	[18]

Окончание табл. 1
End of table 1

№ п/п	Прекурсор	Растворитель	Катализатор	Стабилизатор	Доп. компоненты	Особенности процесса (температура, время, давление)	Свойства синтезированного материала	Ссылка
Без использования растворителя								
67	ТЕОС	-	Раствор аммиака; цетилтри-метиламмоний-бромид; азотная кислота	Гексадекан; октан	Деионизированная вода	Интенсивное перемешивание в течение 5 мин; ультразвуковой гомогенизатор, настроенный на уровень мощности 8 и рабочий цикл 70% в течение 15 мин; при комнатной температуре еще на 24 ч	1) Этот подход может привести к получению полых кремнеземных сфер непосредственно, не требуются ни дополнительные растворение, ни процесс прокаливания, ни дополнительная модификация поверхности шаблонов; 2) На морфологию полых сфер может влиять изменение содержания СТАВ и ТЕОС; 3) Большая удельная площадь полых сфер может иметь потенциальное применение в катализе, технологии разделения, системах доставки лекарств и оптической электронике	[34]
68	ТЕОС; Метил-триэтоксилан	-	-	Эмульсия WPU	Дисперсия полиуретана	Перемешивание в течение 20 мин при скорости перемешивания 6000 об/ мин; золь-гель-реакция неорганических прекурсоров в присутствии полиуретан-дисперсии проводилась при 60°C в течение 6-8 ч	1) Наночастицы диоксида кремния демонстрируют различные состояния дисперсии в полимерной матрице соответствующих пленок в зависимости от типа и количества диоксида кремния; 2) Композитные пленки, содержащие немодифицированный диоксид кремния, проявляли некоторую агломерацию, когда содержание диоксида кремния было выше 2,92 мас. %; 3) Однородная дисперсия наночастиц диоксида кремния в основной полиуретановой матрице, лучшая совместимость между диоксидом кремния и органическими фрагментами и более высокая твердость композитных пленок способствуют повышению стойкости к истиранию водорастворимых полиуретановых пленок	[40]
69	Головки семян сорго обыкновенные; сорго двуцветное 1 г	-	Серная кислота; соляная кислота; азотная кислота; гидроксид натрия 100 мл смеси кислот (60 мл 1:1 H ₂ SO ₄ + 30 мл кон HCl + 10 мл кон HNO ₃)	-	Двойная дистиллированная вода	Нагревание в течение 30 мин после обильного выделения белых паров; кипячение с обратным холодильником при 100°C в течение примерно 4 ч; сжигание при 700°C в течение 1 ч;	1) В золе СВШ содержится некоторый процент минерального вещества, которое было удалено путем химической обработки. Образцы были обработаны разными химикатами, которые имеют разную морфологию; 2) Метод осаждения является сравнительно лучшим для приготовления чистого нанокремнезема с меньшим количеством примесей из SVSH	[45]

Анализ публикаций позволил представить схематическую классификацию способов получения наночастиц (рис. 2). Разнообразие применимых способов обусловлено как различными свойствами исходного сырья, так и различными областями применения нанопорошков и соответствующими специфическими требованиями к ним.

Следует иметь в виду, что ряд важных характеристик наноматериалов, таких как форма, размер, средний диаметр частиц, удельная поверхность, чистота и др., широко варьируются в зависимости от выбранного метода производства. Например, изменяя технологию синтеза и условия производства, можно получать наночастицы сферической, игольчатой или неправильной формы с развитой поверхностью.

Дисперсный состав также можно контролировать, изменяя условия производственного процесса. Другими словами, сегодня можно выбрать метод синтеза наночастиц в зависимости от области их применения.

Механические методы основаны на приложении к исходному сырью значительных деформирующих сил (давление, трение, изгиб, вибрация и т. д.). В эту группу методов входят механическое дробление, сильная пластическая деформация и механическое воздействие различных сред на исходное вещество. Методы механической фрагментации часто называют механическим синтезом.

Метод гидродинамической кавитации относится к категории механических методов. Кавитация — это процесс образования газовых полостей внутри жидкости за счет местного понижения в ней давления. Кавитация может быть вызвана увеличением скорости движения жидкости и наблюдается, когда акустическая волна проходит через жидкость или в случае движения твердого тела в жидкости.

В группу физических методов получения наноматериалов входят методы, основанные на испарении и последующей конденсации, на диспергировании расплавов, а также методы вакуумной сублимации. Метод испарения и конденсации [82] основан на быстром изменении агрегатного состояния материала в результате изменения состояния вещества: из пара в твердое состояние или из пара в жидкое, а затем в твердое состояние. Технология плазменного нагрева [83] нашла широкое применение при получении металлических наночастиц. Метод лазерного нагрева (лазерная абляция) позволяет более строго контролировать состав получаемых материалов и проводить испарение при более низкой температуре нагрева исходного вещества [84]. Плавление в электрической дуге [85] позволяет испарять основное вещество в электрической дуге плазматрона постоянного тока. В последние годы широкое распространение получил метод электрического взрыва проводников (ЭВП) [86, 87]. По сути, это разновидность метода испарения-конденсации. Криогенное плавление металлов [88] — еще один высокоэффективный метод получения нанопорошков. Метод распыления расплава [89] основан на использовании тонкой струи расплава подходящего материа-

ла, которая входит в камеру под давлением и рассеивается на мелкие капли в потоке инертного газа или жидкости. Метод центробежного диспергирования вращающегося электрода [90] позволяет получать нанопорошки путем распыления расплавленного электродного материала в среде инертного газа под действием центробежной силы.

Существует множество химических реакций, которые можно использовать для производства различных наноматериалов. Как правило, их можно разделить на две группы: методы, при которых дисперсная фаза образуется непосредственно в ходе конкретных химических реакций (синтез, разложение и др.), и электрохимические методы с различными режимами реализации.

Метод осаждения [92] основан на осаждении гидроксидов металлов в солевых растворах. Метод сублимационной сушки [93] основан на диспергировании водных растворов солей металлов в охлажденном жидком органическом веществе. В методе испарительного термического разложения [94] раствор соли металла диспергируют в газовой среде, нагретой до высокой температуры. Восстановительный метод используется для получения наноматериалов при восстановлении кислородсодержащих соединений (оксидов, гидроксидов). Метод газохимических реакций [95] основан на химическом взаимодействии паров летучих соединений.

В методе электроосаждения [96, 97] электрический ток проходит через водные растворы солей металлов, что приводит к осаждению металлического порошка. Электроды (катод и анод) обычно выполняются в виде сетки или имеют пластинчатую форму. Желательно, чтобы анод был из того же материала, что и наплавленный металл. Такой подход гарантирует чистоту получаемого продукта. В результате электрохимических реакций на катоде образуется металл (в зависимости от используемого электролита). Катод периодически освобождают от продукта реакции для получения частиц желаемого размера. В ходе реакции состав электролита постоянно меняется. Поэтому необходимо обеспечить принудительную циркуляцию электролита в сосуде во время реакции.

Синтез нанокремнезема в масле или олигомерной жидкости (с использованием прекурсоров с соответствующим образом подобранными заместителями) подавляет процесс укрупнения зерен из-за стерических затруднений и снижает напряжение на границе раздела. В этом случае разделение продуктов реакции значительно проще по сравнению с методом синтеза *in situ*. Также можно легко осуществить смешивание суспензии нанокремнезема в масле или олигомере с полимером [127].

Синтез нанокремнезема в полимерных латексах или в процессе эмульсионной полимеризации позволяет при тщательном перемешивании добиться соосаждения и равномерного распределения нанокремнезема в полимерной матрице. Большим преимуществом метода является возможность получения дисперсии нанокремнезема в порошкообразной полимерной системе.

Использование наполненных полимерных порошков будет увеличиваться в связи с более распространенным применением экструдеров для приготовления смесей вместо внутренних смесителей [132].

Золь-гель метод [91] получения наноструктурированных материалов основан на следующем химическом процессе: предшественники реакции (мономеры) смешиваются в растворе, в котором происходит полимеризация и/или поликонденсация, что приводит к образованию сшитой трехмерной твердотельной сети, в результате чего образуется гель.

Преимуществом золь-гель метода по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ является упрощенная технологическая схема синтеза. Данный метод позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на ее достижение [116]. Становится возможным получение данным методом продуктов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз.

Среди всего многообразия публикаций внимание заслуживают публикации зарубежных авторов De Muynck W., Vajihe Jafari, I.A. Rahman [10, 11, 21, 67–68], а также научных групп под руководством отечественных исследователей В.В. Потапова [31–33], О.А. Шилова [34, 35], где были изложены теоретические представления о методике синтеза стабильных частиц и их практическом применении в цементных системах.

Анализ публикаций позволил структурировать методику проведения синтеза наночастиц по следующим параметрам:

- по виду используемого прекурсора;
- по составу катализаторов;
- по структуре растворителя (количеству гидроксильных групп в спиртах);
- по виду стабилизатора.

При синтезе золь-гель методом важно наличие вещества, которое выступает в качестве исходного компонента нанокремнезема. Анализ показал, что среди прекурсоров предпочтение отдается тетраэтоксисилану (рис. 3), реже используемые в процессе синтеза вещества – рисовая шелуха, силикат натрия. При этом остальные вещества (пирогенный кремнезем, порошок метасиликата натрия, оливировый песок, плоское стекло и пр.) не нашли широкого отражения в проанализированных работах, вследствие чего можно сделать вывод об их низкой эффективности либо недостаточной изученности. Использование одного вещества в качестве прекурсора нашло отражение практически во всех публикациях, кроме работы, где в качестве исходного материала были использованы сразу два вещества – ТЕОС и рисовая сажа (шелуха) [38].

Эффективность управления структурными трансформациями в процессе синтеза может быть обеспечена за счет изменения различных внешних условий: рН, растворитель, температура и время старения, при-

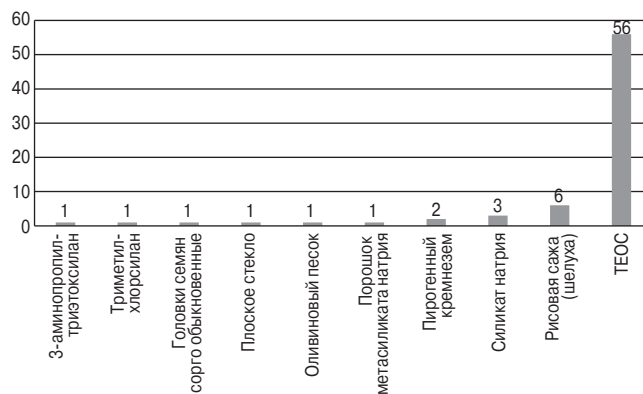


Рис. 3. Ранжирование прекурсоров по частоте использования в исследованиях

Fig. 3. Ranking precursors by frequency of use in studies

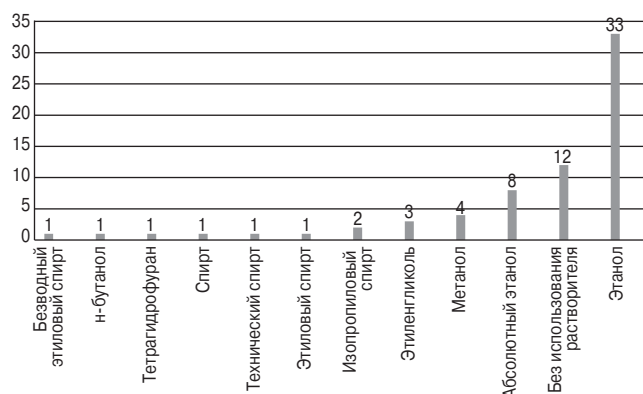


Рис. 4. Ранжирование растворителей по частоте использования в исследованиях

Fig. 4. Ranking of solvents by frequency of use in research

рода катализатора, концентрация воды, концентрация и тип алкоксида кремния и т. д. Варьирование указанных параметров влияет на скорость реакции, механизм золь-гель перехода, характер полимеризованных частиц, образующихся в золе, и объемный характер геля [17].

Для формирования оптимальных условий используют ряд растворителей, проранжированных в порядке повышения частоты их использования в исследованиях (рис. 4): безводный этиловый спирт → n-бутанол → тетрагидрофуран → технический этанол → этиловый спирт → этиленгликоль → метанол → абсолютный этанол → этанол.

Следует отметить, что в некоторых работах зарубежных авторов не был использован растворитель как компонент при золь-гель синтезе. Обширное же использование этанола можно связать с тем, что он является нетоксичным и легкодоступным видом спирта.

Использование катализаторов в процессе синтеза позволяет регулировать как время протекания реакции гидролиза, так и саму структуру продуктов поликонденсации. При этом используют катализаторы двух типов: кислотные и основные (рис. 5).

В большинстве работ в качестве катализатора применяется аммиак, что связано, с одной стороны, с его растворимостью в спирте и относительной доступностью, а с другой – легкостью его удаления из

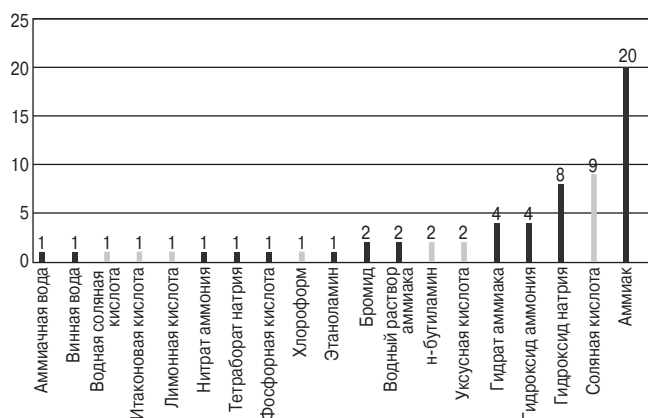


Рис. 5. Ранжирование катализаторов по частоте использования в исследованиях (черным показаны основания, серым – кислоты)

Fig. 5. Ranking of catalysts by frequency of use in research (bases in black, acids in grey)

финального продукта в процессе термообработки. Также обнаружено использование соляной кислоты в качестве кислотного катализатора. Разница между ними заключается в типе структуры формируемого продукта: в кислой среде наблюдается линейный полимер, а в основной происходит образование разветвленного кластера.

Для стабилизации наноразмерного уровня диоксида кремния в реакционную смесь добавляют поверхностно-активное вещество (ПАВ). Большинство ПАВ имеет тенденцию адсорбироваться на гидрофильной поверхности формирующихся наночастиц, предотвращая их дальнейшую агрегацию. Кроме того, согласно ряду публикаций, мицеллы ПАВ могут выступать в качестве темплатов. К сожалению, этот эффект отрицательно влияет на способность гидратироваться цементные минералы, что в конечном итоге снижает прочность цементного камня. В свою очередь, при использовании синтезированного наноразмерного кремнезема в качестве модифицирующего компонента в системе связующего цемента низкомолекулярные дифильные органические соединения, участвующие в синтезе и оставшиеся в системе, замедляют процесс структурообразования цементного камня.

В целом модификации способа синтеза по методу Штобера [103] используются в качестве связки композитных материалов для улучшения качеств готовых продуктов [101, 102].

Было предпринято много попыток получить полимерные нанокомпозиты, наполненные нанокремнеземом. Вызвать дезагрегацию вторичных частиц при высоком сдвиговом напряжении невозможно. Для решения проблемы был разработан метод синтеза нанокремнезема в полимерной матрице (in situ) [99, 100]. В качестве прекурсора обычно используют тетраэтоксисилан (ТЭОС). Для ускорения реакции гидролиза могут быть добавлены как основные, так и кислотные каталитические системы [115]. Первым этапом процесса является приготовление смеси ТЭОС-полимер. При этом приготовление однородной смеси осложняется разницей в растворимости обоих компонентов. Как следствие, часто наблюдает-

ся коалесценция молекул ТЭОС и образование его капель. После гидролиза образуются микро- или мезочастицы кремнезема. Для устранения этих эффектов к ТЭОС добавляют другие прекурсоры, вступающие в реакцию с полимерной матрицей [104–108]. Однако полный гидролиз прекурсоров в полимерных матрицах затруднен. То же самое касается необходимого разделения продукта гидролиза, например этилового спирта, и остатков применяемых каталитических систем. Поэтому, по мнению авторов, синтез нанокремнезема in situ не является перспективным методом с технологической точки зрения [110–113].

Золь-гель процесс также применялся к двухфазным системам, с помощью которого были успешно получены тонкие пленки из однородного пористого кремнезема. Их структура зависит от структуры прекурсора и условий осаждения [120]. Можно инициировать гидролиз ТЭОС без спиртового растворителя, подвергая ТЭОС и воду воздействию ультразвука в присутствии кислотного катализатора. Время гелеобразования «соногеля» составляло 115–200 мин при различных соотношениях воды на 1 моль ТЭОС, в то время как для классических гелей, приготовленных разбавлением 3 молей спирта на 1 моль ТЭОС, для гелеобразования может потребоваться несколько дней [123].

При синтезе нанокремнезема по технологии золь-гель производство частиц сопровождается гидролизом алкоксидов кремния и поликонденсацией в спиртовой среде. Это приводит к дальнейшему увеличению концентрации спирта. При этом невозможно добиться эффективной перегонки спирта без значительного повышения температуры (выше температуры кипения) и сильных сдвиговых усилий при перемешивании. Высокое остаточное содержание спирта негативно сказывается на эффективности использования такого нанокремнезема в цементных системах, так как спирт приводит к замедлению или полной остановке гидратационных процессов.

Исключительно важную роль в золь-гель процессе играют процессы удаления растворителя из геля (сушки). В зависимости от метода их осуществления могут быть получены различные продукты синтеза (ксерогели, амбигели, криогели, аэрогели). Общими особенностями этих продуктов являются сохранение наноразмеров структурных элементов и достаточно высокие значения удельной поверхности, хотя объемная плотность может отличаться в сотни раз [117–119]. Большинство продуктов золь-гель синтеза используется в качестве прекурсоров при получении оксидных нанопорошков, тонких пленок или керамики. Золь-гель метод эффективен также для получения ксерогелей с выраженной квазиодномерной структурой.

Также золь-гель метод дает возможность достаточно просто в одностадийном процессе получать композиционные материалы. Например, полученные модифицированные оксидные и смешанные оксидные материалы для разработки нелинейных оптических устройств [2]. Этот же метод часто используется для получения допированных оксидов, что позволяет из-

Таблица 2
Table 2Технологические этапы при синтезе нанокремнезема
Technological stages in the synthesis of nanosilica

№ п/п	Технологические этапы	Описание процесса	Источник
I	Смешение	Магнитной мешалкой	[3, 19, 23]
		При воздействии температуры	[1, 5, 7]
II	Реакционное взаимодействие	Охлаждение до комнатной температуры	[21, 30, 31]
		Ультразвуковое облучение	[10, 32, 34]
		Герметизация раствора	[3]
III	Отделение продукта синтеза	Центрифугирование	[6, 11, 25]
		Промывание	[8, 18, 27]
		Фильтрация	[16, 18, 22]
IV	Сушка	Естественная сушка	[41, 43, 55]
		Лиофильная сушка	[6]
		Сушка в сушильном шкафу	[57, 60, 61]
V	Очистка	Обжиг в печи	[23, 45, 53]
VI	Измельчение	Измельчение на быстрой мельнице	[9, 21]

менять в широких пределах концентрацию допирующего элемента и морфологию образующегося материала [13–15].

Найдены оптимальные условия получения композитов «пористое стекло – полимер», позволяющие синтезировать образцы, по прозрачности не уступающие оргстеклу, но отличающиеся более высокой механической прочностью, температурной и радиационной стойкостью [121, 122]. Исследование возможностей получения золь-гельных покрытий из SiO₂ на различных видах нержавеющей стали показали, что полученные пленки служат эффективным защитным покрытием от окисления и кислотной коррозии [16].

Обобщив данные в публикациях, можно говорить, что для получения высокочистого наноразмерного кремнезема необходимо прохождение пяти стадий: смешение компонентов; реакционное взаимодействие компонентов; отделение продукта синтеза; сушка и очистка (табл. 2). Итоговая VI стадия не является основной и обязательной и может применяться в случае необходимости корректировки дисперсного состава конечного продукта. При этом каждый из этапов может отличаться вариациями промежуточных стадий и применяемых для этого специфических компонентов.

Можно вводить в золи и модифицирующие добавки, которые придадут новые полезные свойства получаемым материалам и покрытиям. Это могут быть водоспирторастворимые соли и кислоты, органические низко- и высокомолекулярные соединения. Обычно перед введением в реакционную смесь соли растворяют в воде или органическом растворителе [126].

Изначально в момент смешивания исходных компонентов друг с другом они, как правило, представляют собой истинные растворы. В результате гидролитической поликонденсации молекул прекурсора образуются наночастицы (твердая фаза), размер которых обычно находится в диапазоне 1–100 нм.

Комбинация эмульсионных методов с гидролизом алкоксидов предполагает более универсальный подход к получению порошков многокомпонентных оксидов. Можно применить три общих подхода. Первый включает приготовление эмульсий вода-в-масле с последующей реакцией капель воды с алкоксидом. Во втором методе водный золь эмульгируется в органической жидкости, а капли золя затем превращаются в гель. Третий включает эмульгирование алкоксида с подходящим несмешивающимся растворителем с последующим добавлением воды для гидролиза капель алкоксида [127–129].

Для сохранения гидратированных форм на поверхности кремнезема, коагуляции структур и предотвращения кристаллизации крупных агрегатов предложено использовать нетепловые методы очистки растворов нанокремнезема от поверхностно-активных веществ и спиртов. Для этого может быть выбран специальный режим очистки, первая стадия которого подразумевает замену растворителя (спирт заменяли водой) и дальнейшее флотационное отделение поверхностно-активных веществ [131]. Классический

метод замены растворителя основан на отделении растворенного вещества от раствора путем замены растворителя в виде высокодисперсной нерастворимой фазы. Макромолекулы растворенного кремнезема, который находится в состоянии молекулярной дисперсии в этаноле, когда они попадают в условия плохой растворимости (вода) при смене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы.

С учетом обобщенного анализа комплекса публикаций, исходя из требований к конечным свойствам нанокремнезема как эффективного пуццоланового компонента цементных систем, а именно высокая дисперсность и, как следствие, реакционная способность; монодисперсный состав частиц; низкое содержание спирта при системе; «инертность» ПАВ, показаны вариации способов синтеза нанокремнезема, минимизирующие негативное влияние отдельных компонентов сырьевой смеси и обеспечивающие максимальную эффективность конечного продукта (рис. 6).

Анализ публикаций, демонстрирующих особенности синтеза нанокремнезема позволяет выделить пять способов ввода компонентов для золь-гель синтеза нанокремнезема (рис. 6).

В первом случае ввод растворителя вторым этапом после прекурсора может способствовать тому, что гелевая сеть не будет достаточно сформирована и в результате частицы выпадут в осадок. Второй способ смешивания компонентов является более предпочтительным, потому что смешивание золя по мере его гелеобразования важно для однородного протекания химических реакций в растворе и при этом все молекулы получали достаточное количество химических веществ, необходимых им для правильного протекания реакций.

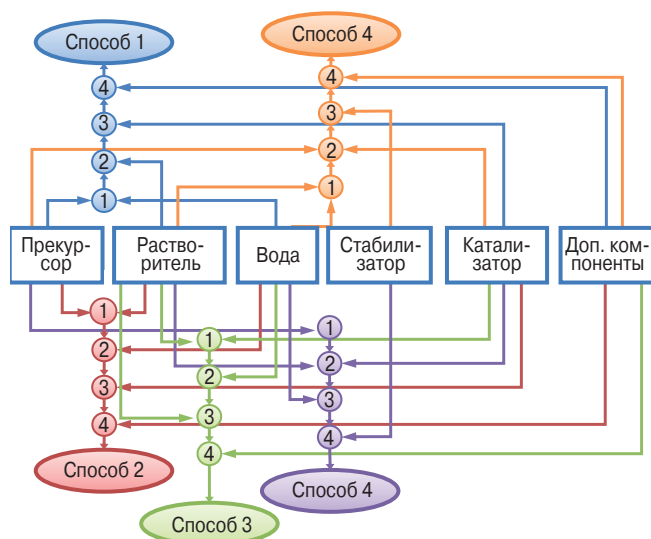


Рис. 6. Способы введения компонентов при синтезе нанокремнезема золь-гель методом

Fig. 6. Methods for introducing components in the synthesis of nanosilica by the sol-gel method

При вводе компонентов способом номер *три* возможно получение геля, но с менее стабильной структурой, чем при использовании предыдущих вариантов.

Четвертый вариант позволяет ускорить реакцию гидролиза до того, как будет добавлен прекурсор, что положительно повлияет на процессы, протекающие в системе. Аналогично в *пятом* способе ввода компонентов будут происходить ускорение реакции синтеза с помощью заранее введенного катализатора.

Главное отличие данных способов заключается в последовательности введения основных компонентов системы – прекурсора, растворителя, воды, стабилизатора и катализатора, что обеспечивает формирование заданных конечных параметров продукта при контроле временных параметров и возможности своевременной корректировки стадийности процесса. Дополнительные компоненты, как правило, вводятся на последней стадии синтеза. При этом выбор последовательности введения обусловлен составом компонентов, технологическими процессами, протекающими в системе, требованиям к конечному продукту и области его применения.

Заключение

В данной работе представлен анализ результатов исследований авторов, которые изучают процесс синтеза нанокремнезема и способы оптимизации золь-гель технологии по его получению. Данный эмпирический материал позволил систематизировать и распределить имеющиеся данные по таким критериям, как вид используемого прекурсора, тип катализатора, растворителя и стабилизатора, а также этапы технологического процесса и их роль и влияние на получаемый материал.

Это позволило выделить наиболее эффективные сочетания и приемы, с помощью которых можно добиться необходимого результата и получить материал,

который будет эффективен для применения в цементных системах.

Учитывая расширение областей применения наноструктурных материалов в качестве добавок, а именно нанодисперсного кремнезема для достижения различных улучшений исходного материала, актуальными до сих пор остаются следующие задачи:

- оптимизация процесса золь-гель синтеза для достижения максимально эффективных результатов;
- получение стабильной эмульсии без образования осадка наночастиц;
- нахождение наиболее рационального способа удаления ПАВ из геля.

В то же время сформирован определенный объем эмпирических данных специалистами в области строительного материаловедения, коллоидной и неорганической химии, технологии силикатных материалов, который позволяет трансформировать их в научные концепции, выстраивать научные гипотезы. Однако исследования, связанные с процессами синтеза нанокремнезема и его использования в технологии производства строительных материалов, все еще находятся на стадии накопления экспериментальных данных, в связи с чем важно обеспечить методологическое единство их получения и оценки. Безусловно, что все вышеуказанные методы и подходы должны соответствовать технико-экономическим критериям эффективности использования тех или иных материалов с учетом специфики минерально-сырьевой базы.

Список литературы / References

1. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968. Vol. 26, pp. 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
2. Singh L.P., Agarwal S.K., Bhattacharyya S.K., Sharma U., Ahalawat S. Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. *Nanomater. nanotechnol.* 2011. Vol. 1. No. 1, pp. 44–51. <https://doi.org/10.5772/50>
3. Meier M., Ungerer J., Klinge M., Nirschl H. Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route. *Colloids and Surfaces A*. 2018. Vol. 538, pp. 559–564. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.047>
4. Kyoung-Ku K., Hyun-Seok O., Dong-Young K., Gyurak S., Chang-Soo L. Synthesis of silica nanoparticles using biomimetic mineralization with polyallylamine hydrochloride. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 507, pp. 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.115>
5. Xiangyu L., Nan X., Weimin L., Wenjing L., Xiaobo W. Tribological properties of nanosilica prepared by in-situ sol-gel method. *Lubrication engineering*. 2017. Vol. 5. No. 1, pp. 1–12.

6. Satyanarayana M.S., Sreenath P.R., Anil K. Bhowmick, K. Dinesh Kumar. Catalyst driven preferential growth of in-situ generated nanosilica particles in the phases of incompatible polymer blend and its effect on physicomechanical properties. *Polymer*. 2018. Vol. 156, pp. 186–202. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.012>
7. Rahman I.A., Jafarzadeh M., Sipaut C.S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using g-aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceramics International*. 2009. Vol. 35, pp. 1883–1888. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.10.028
8. Mohammed Hussein J.H. Al-Atia, Hayat K. Saeed, Asia R. Fliayh, Ali J. Addie. Investigating the effects of calcination temperatures on the structure of modified nanosilica prepared by sol-gel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 520, pp. 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.col-surfa.2017.02.020>
9. Zohreh Asadi, Reza Norouzebeigi. Synthesis of colloidal nanosilica from waste glass powder as a low cost precursor. *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, pp. 22692–22697. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.050>
10. Hamdy El-Didamony, Ezzat El-Fadaly, Ahmed A. Amer, Ibrahim H. Abazeed. Synthesis and characterization of low cost nanosilica from sodium silicate solution and their applications in ceramic engobes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2020. Vol. 59. No. 1, pp. 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.06.004>
11. Jafari V., Allahverdi A., Vafaei M. Ultrasound-assisted synthesis of colloidal nanosilica from silica fume: Effect of sonication time on the properties of product. *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25, pp. 1571–1577. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.05.011>
12. Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S., Ismail J., Abu Bakar M., Adnan R., Chee C.K. Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process. *Ceramics International*. 2006. Vol. 32, pp. 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.05.004>
13. Ribeiro P.C., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, pp. 2035–2039. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.115>
14. Asadi Z., Norouzebeigi R. Optimization of colloidal nanosilica production from expanded perlite using Taguchi design of experiments. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, pp. 11318–11323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.332>
15. Sheng-Hung W., Po-Hsiang W., I-Ming H., Chih-Chen H. Microfluidic synthesis of silica microcomponents using sol-gel process and stop-flow lithography. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. Vol. 93, pp. 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.015>
16. Shakhmenko G., Juhneva I., Korjakins A. Influence of sol-gel nanosilica on hardening processes and physically-mechanical properties of cement paste. *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 57, pp. 1013–1021. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.128>
17. Julie Chandra C.S., Shadiya M.A., Bipinbal P.K., Sunil K. Narayanankutty. Effect of olivine nanosilica on the reinforcement of natural rubber nanosilica composites. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 9, pp. 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.047>
18. Chruściel J., Ślusarski L. Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers. *Materials Science*. 2003. Vol. 21. No. 4, pp. 461–469.
19. Keshavarz M., Norhayati A. Characterization and modification of mesoporous silica nanoparticles prepared by sol-gel. *Journal of Nanoparticles*. 2013. No. 4, pp. 1–4. DOI: 10.1155/2013/102823
20. Ramasinghe R.L.P., Liyanage N.M.V.K. Synthesis of nanosilica using acrylic polymers as surface modifiers. *Moratuwa Engineering Research Conference*. 2017, pp. 73–78. DOI: 10.1109/MERCon.2017.7980459
21. Jafari V., Allahverdi A. Synthesis and characterization of colloidal nanosilica via an ultrasound assisted route based on alkali leaching of silica fume. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. Vol. 10, pp. 145–152.
22. Фарус О.А. Исследование влияния типа катализатора на процессы гелеобразования золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана // *Вестник евразийской науки*. 2015. Т. 7. №. 4 (29). С. 102.
22. Farus O.A. Study of the influence of the type of catalyst on the processes of gelation of sol-gel systems based on tetraethoxysilane. *Vestnik evrazijskoj nauki*. 2015. Vol. 7. No. 4 (29), pp. 102. (In Russian).
23. Mujiyanti D.W., Surianthy M.D., Junaidi A.B. The initial characterization of nanosilica from tetraethylorthosilicate (TEOS) with the addition polyvinyl alcohol by fourier transform infra red. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. Vol. 187, pp. 1–6. DOI 10.1088/1755-1315/187/1/012056
24. Jin Seok C., Hyun-Kwuon L., Sung Jin An. Synthesis of high purity nano-silica using water glass. *Korean Journal of Materials Research*. 2014. Vol. 24. No. 5, pp. 271–276. DOI: 10.3740/MRSK.2014.24.5.271
25. Nguyen Xuan H., Tran Nam A., Nguyen T.T.H., Dao T.T.N., Nguyen V.T. Nanosilica synthesis and application for lead treatment in water. *J. Viet. Env.* 2018. Vol. 9 (5), pp. 255–263. DOI: 10.13141/jve.vol9.no5.pp255-263
26. Kiele E., Senvaitiene J., Griguceviciene A., Ramanauskas R., Raudonis R., Kareiva A. Application of sol-gel method for the conservation of copper alloys. *Microchemical Journal*. 2016. Vol. 124, pp. 623–628. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.003>
27. Alan G. Howard, Nezar H. Khady. Spray synthesis of monodisperse sub-micron spherical silica particles. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61, pp. 1951–1954. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.110>
28. Sutha S., Yuvakkumar R., Rajendran V., Palanivelu R. Effect of thermal treatment on hydrophobicity of methyl-functionalised hybrid nano-silica particles. *Materials Letters*. 2013. Vol. 90, pp. 68–71. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.018>
29. Румянцева Е.Л. Получение нанодисперсной коллоидной кремниевой кислоты из техногенного

- сырья // *Современные научные исследования и инновации*. 2013. № 11. С. 27–30.
29. Romyantseva E.L. Obtaining nanodispersed colloidal silicic acid from technogenic raw materials. *Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovatsii*. 2013. No. 11, pp. 27–30. (In Russian).
 30. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Клешевникова С.И., Пашченко Л.А., Растегина Л.Л. Получение гидрозолей диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. *Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева*. 1979. Вып. 107. С. 31–38.
 30. Frolov Yu.G., Grodsky A.S., Kleshchevnikova S.I., Pashchenko L.A., Rastegina L.L. Obtaining hydrosols of silicon dioxide and zirconium by the method of ion exchange combined with electrodialysis. *Preparation and application of silica hydrosols. Proceedings of the Moscow Chemical-Technological Institute named after D.I. Mendeleev*. 1979. Vol. 107, pp. 31–38. (In Russian).
 31. Потапов В.В. Осаждение кремнезема из гидротермального теплоносителя с добавлением извести и легкогидролизующихся солей // *Вестник КамчатГТУ*. 2002. № 1. С. 156–165.
 31. Potapov V.V. Precipitation of silica from a hydrothermal coolant with the addition of lime and easily hydrolyzed salts. *Vestnik KamchatGTU*. 2002. No. 1, pp. 156–165. (In Russian).
 32. Потапов В.В., Поваров К.О., Словцов И.Б., Харлов А.Е. Разработка способов осаждения кремнезема из гидротермального теплоносителя // *Химическая технология*. 2003. № 5. С. 8–13.
 32. Potapov V.V., Povarov K.O., Slovtsov I.B., Kharlov A.E. Development of silica precipitation methods from hydrothermal heat carrier. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2003. No. 5, pp. 8–13. (In Russian).
 33. Шилова О.А. Наноразмерные пленки, получаемые из золь-гелей на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31. № 2. С. 270–294.
 33. Shilova O.A. Nanoscale films obtained from sols based on tetraethoxysilane and their application in planar technology for the manufacture of semiconductor gas sensors. *Fizika i khimiya stekla*. 2005. Vol. 31. No. 2, pp. 270–294. (In Russian).
 34. Мошников В.А., Шилова О.А. Золь-гель технология наноструктурированных материалов // *Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборостроение*. 2006. С. 205–249.
 34. Moshnikov V.A., Shilova O.A. Sol-gel technology of nanostructured materials. *Nanotekhnologiya: fizika, protsessy, diagnostika, pribory*. 2006, pp. 205–249. (In Russian).
 35. Потапов В.В., Горев Д.С., Туманов А.В., Кашутин А.Н., Горева Т.С. Получение комплексной добавки для повышения прочности бетона на основе нанодисперсного диоксида кремния гидротермальных растворов // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 9–2. С. 404–409.
 35. Potapov V.V., Gorev D.S., Tumanov A.V., Kashutin A.N., Goreva T.S. Production of a complex additive for increasing the strength of concrete based on nanodispersed silicon dioxide of hydrothermal solutions. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2012. No. 9–2, pp. 404–409. (In Russian).
 36. Горев Д.С., Потапов В.В., Шалаев К.С. Получение нанопорошка диоксида кремния на основе гидротермального раствора криохимической вакуумной сублимации // *Вестник КРАУНЦ. Физико-математические науки*. 2013. № 1. С. 56–66.
 36. Gorev D.S., Potapov V.V., Shalaev K.S. Preparation of silicon dioxide nanopowder based on hydrothermal solution of cryochemical vacuum sublimation. *Vestnik KRAUNTs. Fiziko-matematicheskie nauki*. 2013. No. 1, pp. 56–66. (In Russian).
 37. Кашутин А.Н., Потапов В.В., Шалаев К.С., Горев Д.С., Горева Т.С. Применение нанодобавки кремнезема для повышения прочности при сжатии строительного раствора М200 // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8–2. С. 275–280.
 37. Kashutin A.N., Potapov V.V., Shalaev K.S., Gorev D.S., Goreva T.S. The use of silica nanoadditives to increase the compressive strength of mortar M200. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2013. No. 8–2, pp. 275–280. (In Russian).
 38. Hao C., Zhuojun Y., Baozong L., Yi L., Qi-Hui W. Manipulation of mesoporous silica hollow spheres by control of silica precursors. *Materials Letters*. 2013. Vol. 112, pp. 78–80. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.040>
 39. Sinae S., Hong-Baek C., Hee Taik K. Surfactant-free synthesis of high surface area silica nanoparticles derived from rice husks by employing the Taguchi approach. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. Vol. 61, pp. 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.025>
 40. Ming N.T., Yong S.P. Synthesis of stable hollow silica nanospheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009. Vol. 15, pp. 365–369. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.11.013>
 41. Zhihao X., Zhen L., Pengfei S., Changfa X. Fabrication of super-hydrophobic polypropylene hollow fiber membrane and its application in membrane distillation. *Desalination*. 2017. Vol. 414, pp. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.029>
 42. Nicolas B., Nathanael G., Luc V., Nicolas S. Thermomechanical behavior of a novel biobased poly(furfuryl alcohol)/silica nanocomposite elaborated by smart functionalization of silica nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*. 2015. Vol. 118, pp. 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.018>
 43. Ershadi M., Alaei M., Rashidi A., Ramazani A., Khosravani S. Carbonate and sandstone reservoirs wettability improvement without using surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR). *Fuel*. 2015. Vol. 153, pp. 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.060>
 44. Divya K., Xinghua W., Qitao F., Jeffrey W.C.H., Pushkar D.K., Lin L., Zhong C. Development of du-

- nable self-cleaning coatings using organic–inorganic hybrid sol-gel method. *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 344, pp. 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.105>
45. Peng B., Chen M., Zhou S., Wu L., Ma X. Fabrication of hollow silica spheres using droplet templates derived from a miniemulsion technique. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 321, pp. 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.044>
 46. Daniel-da-Silva A.L., Pinto F., Lopes-da-Silva J.A., Trindade T., Goodfellow B.J., Gil A.M. Rheological behavior of thermoreversible κ -carrageenan/nanosilica gels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 320, pp. 575–581. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.01.035
 47. Lopez T., Quintana P., Martirnez J.M., Esquivel D. Stabilization of dopamine in nanosilica sol-gel matrix to be used as a controlled drug delivery system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353, pp. 987–989. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.083>
 48. Grzegorz Checmanowski J., Szczygieł B. Effect of nanosilica type on protective properties of composite ceramic coatings deposited on steel 316L by sol-gel technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, pp. 1786–1795. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.056>
 49. Tadjarodi A., Haghverdi M., Mohammadi V. Preparation and characterization of nano-porous silica aerogel from rice husk ash by drying at atmospheric pressure. *Materials Research Bulletin*. 2012. Vol. 47, pp. 2584–2589. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.143>
 50. Başgoz O., Guler O. The unusually formation of porous silica nano-stalactite structure by high temperature heat treatment of SiO₂ aerogel synthesized from rice hull. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, pp. 370–380. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.271>
 51. Fan W., Du W., Li Z., Dan N, Huang J. Abrasion resistance of waterborne polyurethane films incorporated with PU/silica hybrids. *Progress in Organic Coatings*. 2015. Vol. 86, pp. 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.022>
 52. Song Y., Bu J., Zuo M., Gao Y., Zhang W., Zheng Q. Glass transition of poly (methyl methacrylate) filled with nanosilica and core-shell structured silica. *Polymer*. 2017. Vol. 127, pp. 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.08.038>
 53. Mohammadpour Nazarabady M., Farzi G. Morphology control to design p(acrylic acid)/silica nanohybrids with controlled mechanical properties. *Polymer*. 2018. Vol. 143, pp. 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.026>
 54. Satyanarayana M.S., Sreenath P.R., Bhowmick Anil K., Dinesh Kumar K. Catalyst driven preferential growth of in-situ generated nanosilica particles in the phases of incompatible polymer blend and its effect on physicomechanical properties. *Polymer*. 2018. Vol. 156, pp. 186–202. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.012>
 55. Alasti Bonab S., Moghaddas J., Rezaei M. In-situ synthesis of silica aerogel/polyurethane inorganic-organic hybrid nanocomposite foams: Characterization, cell microstructure and mechanical properties. *Polymer*. 2019. Vol. 172, pp. 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.03.050>
 56. Balamurugan M., Saravanan S. Producing nanosilica from Sorghum vulgare seed heads. *Powder Technology*. 2012. Vol. 224, pp. 345–350. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.03.017>
 57. Noushad M., Ab Rahman I., Husein A., Dasmawati M. Nanohybrid dental composite using silica from biomass waste. *Powder Technology*. 2016. Vol. 299, pp. 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.035>
 58. Chen G., Zhou S., Gu G., Wu L. Modification of colloidal silica on the mechanical properties of acrylic based polyurethane/silica composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*. 2007. Vol. 296, pp. 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.09.016>
 59. Branda F., Silvestri B., Luciani G., Costantini A., Tescione F. Synthesis structure and stability of amino functionalized PEGylated silica nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 367, pp. 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.09.016>
 60. Yeoh B.W., Mohamad D., Rahman I.A., Sipaut C.S., Ghani A.M. Synthesis of nanosilica fillers by sol-gel process and surface modification. *Dental materials*. 2009. Vol. 25. No. 5. DOI: 10.1016/j.dental.2009.01.047
 61. Ramezanzadeh B., Haeri Z., Ramezanzadeh M. A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 303, pp. 511–528. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.028>
 62. Jeziorska R., Szadkowska A., Zielecka M., Wenda M., Kepska B. Morphology and thermal properties of HDPE nanocomposites: Effect of spherical silica surface modification and compatibilizer. *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 145, pp. 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.007>
 63. Asaro L., Manfredi L.B., Pellice S., Procaccini R., Rodriguez E.S. Innovative ablative fire resistant composites based on phenolic resins modified with mesoporous silica particles. *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 144, pp. 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.023>
 64. Mousavi M.A., Hassanajili Sh., Rahimpour M.R. Synthesis of fluorinated nano-silica and its application in wettability alteration near-wellbore region in gas condensate reservoirs. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 273, pp. 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.014>
 65. Danushika C.M., Rohini M. de Silva, K.M. Nalin de Silva. Double layer approach to create durable superhydrophobicity on cotton fabric using nano silica and auxiliary non fluorinated materials. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 360, pp. 777–788. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.068>
 66. Pantoja M., Abenojar J., Martinez M.A. Influence of the type of solvent on the development of superhydrophobicity from silane-based solution containing nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 397, pp. 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.099>

67. Li X., Li H., Huang K., Zou H., Yu D., Li Y., Qiu B., Wang X. Durable superamphiphobic nano-silica/epoxy composite coating via coaxial electrospraying method. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 436, pp. 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.241>
68. Jouyandeh M., Moini Jazani O., H. Navarchian A., Shabani M., Vahabi H., Reza Saeb M. Surface engineering of nanoparticles with macromolecules for epoxy curing: Development of super-reactive nitrogen-rich nanosilica through surface chemistry manipulation. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 447, pp. 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.197>
69. George V. Belessiotis, Kyriaki G. Papadokostaki, Evangelos P. Favvas, Eleni K. Efthimiadou, Sotirios Karellas. Preparation and investigation of distinct and shape stable paraffin/SiO₂ composite PCM nanospheres. *Energy Conversion and Management*. 2018. Vol. 168, pp. 382–394. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.059>
70. Perez G., Erkizia E., Gaitero J.J., Kaltzakorta I., Jimenez I., Guerrero A. Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete. *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 165, pp. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.047>
71. Khamsehashari N., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Bigham A. Effects of strontium adding on the drug delivery behavior of silica nanoparticles synthesized by P123-assisted sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 205, pp. 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.034>
72. Prasad T., Halder S., Siddhartha S. Dhar. Imidazole-supported silica one-pot processed nanoparticles to enhance toughness of epoxy based nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 231, pp. 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.002>
73. Lee S.J., Kawashima S., Kim K.J., Woo S.K., Won J.P. Interfacial properties of nanosilica-treated structural polymer fibres in cement matrix composites. *Composite Structures*. 2018. Vol. 202, pp. 465–472. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.02.068>
74. Kumar D., Wu X., Fu Q., Weng Chye Ho J., D. Kanhere P., Li L., Chen Z. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications. *Materials and Design*. 2015. Vol. 86, pp. 855–862. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.174>
75. Palza H., Vergara R., Zapata P. Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles. *Composites Science and Technology*. 2011. Vol. 71, pp. 535–540. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.002>
76. Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S., Ismail J., Abu Bakar M., Adnan R., Chee C.K. Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process. *Ceramics International*. 2006. Vol. 32, pp. 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.05.004>
77. Rahman I.A., Jafarzadeh M., Sipaut C.S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using g-aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceramics International*. 2009. Vol. 35, pp. 1883–1888. [10.1016/j.ceramint.2008.10.028](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.028)
78. Jeevajothi K., Crossiya D., Subasri R. Non-fluorinated, room temperature curable hydrophobic coatings by sol-gel process. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38, pp. 2971–2976. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.075>
79. Jeevajothi K., Subasri R., SomaRaju K.R.C. Transparent, non-fluorinated, hydrophobic silica coatings with improved mechanical properties. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39, pp. 2111–2116. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.019>
80. Sheeraz Che Zulkifli N., Ab Rahman I., Mohamad D., Husein A. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39, pp. 4559–4567. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.052>
81. Noushad M., Ab Rahman I., Sheeraz Che Zulkifli N., Husein A., Mohamad D. Low surface area nanosilica from an agricultural biomass for fabrication of dental. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, pp. 4163–4171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.073>
82. Cao G. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications. London: Imperial College Press. 2004. 112 p.
83. Altavilla C., Ciliberto E. Inorganic Nanoparticles: synthesis, applications and perspectives. London: Boca Raton, CRC. 2010, pp. 547–558.
84. Tjong S. C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004. Vol. 45. N 1–2, pp. 1–88. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.07.001>
85. Hosono H., Mishima Y., Takezoe H., MacKenzie K.J.D. Nanomaterials: research towards applications. Great Britain: Elsevier Sci. Publ. 2006. 488 p.
86. Teipel U. Energetic Materials. Particle processing and characterization. Weinheim: WileyVCH. 2005, pp. 7–27, 203–226, 450–457, 509–528.
87. Singh M. R., Lipson R. H. Transport and optical properties of nanomaterials. *Proc. of the Intern. Conf. Ser: AIP Conf. Proc./ Mater. Phys. and Appl. Ser.* 2009, p. 1147.
88. Bréchnignac C., Houdy P., Lahmani M. Nanomaterials and nanochemistry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verl. 2008. 123 p.
89. Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K. Nanomaterials chemistry: recent developments and new directions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, GmbH and Co., KGaA, 2007.
90. Capek I. Nanocomposite Structures and Dispersions. Amsterdam: Elsevier. 2006. 312 p.
91. Rao C. N. R., Müller A., Cheetham K. The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, GmbH and Co., KGaA. 2004.
92. Edelstein A.S., Cammaratra R.C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. 2nd Ed. Great Britain: Taylor and Francis. 1998.

93. Geckeler K.E., Nishide H. Advanced nanomaterials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, GmbH and Co., KGaA. 2010.
94. Schwartz M. New materials, processes, and methods technology. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor and Francis. 2005.
95. Ping L.J., Fullerton E., Gutfleisch O., Sellmyer D.J. Nano scale magnetic materials and applications. New York: Springer Publ. 2009.
96. Reithmaier J., Petkov P., Kulisch W., Popov C. Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics). Dordrecht, Netherlands: Springer Publ. 2009. 562 p.
97. Hassan A.F., Alafid F., Hrdina R. Preparation of melamine formaldehyde/nanozeolite Y composite based on nanosilica extracted from rice husks by sol-gel method: adsorption of lead (II) ion. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. Vol. 95. No. 1, pp. 211–222. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05295-y>
98. Indrasti N. S., Ismayana A., Maddu A., Utomo S.S. Synthesis of nano-silica from boiler ash in the sugar cane industry using the precipitation method. *Synthesis*. 2020. Vol. 11. No. 2. DOI: <https://doi.org/10.14716/ijtech.v11i2.1741>
99. Potapov V., Fediuk R., Gorev D. Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. Vol. 94, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05216-z>
100. Meng L., Zhu H., Feng B., Gao B., Wang D., Wei S. Embedded polyhedral SiO₂/castor oil-based WPU shell-core hybrid coating via self-assembly sol-gel process. *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 141. 105540. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105540>
101. Imoisili P.E., Ukoba K.O., Jen T.C. Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol-gel. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. No. 1, pp. 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.059>
102. Tangsee S., Lashari N. U. R. Facile synthesis of nano silica-based coating on API5L-x80 steel to achieve ultra non-wetting surface and its corrosion resistance. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10. No. 11, pp. 4103–4113. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01522-8>
103. Gnoatto J. A. João Vitor de O., Eduarda A., Faccio Busatto F., P. Moreno Ruiz Y., Cristina Borba da Cunha A., Jaqueline Moura D., Henrique Zimnoch dos Santos J. Hybrid nanosilicas produced by the Stöber sol-gel process: In vitro evaluation in MRC-5 cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. Vol. 542. 120152. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120152>
104. Boukarroum R. H. Sol-Gel synthesis of silica nanoparticles and their role in predicting cement mortar strength at early ages: dis. Notre Dame University-Louaize, 2020.
105. Xu E., Zhang Y., Lin L. Improvement of mechanical, hydrophobicity and thermal properties of Chinese fir wood by impregnation of nano silica sol. *Polymers*. 2020. Vol. 12. No. 8. 1632. DOI: 10.3390/polym12081632
106. Azzahra A. N., Yusefin E.S., Salima G., Mudita M.M.W.M., Febriani N.A., Nandyanto A.B.D. Synthesis of nanosilica materials from various sources using various methods. *Journal of Applied Science and Environmental Studies*. 2020. Vol. 3. No. 4, pp. 254–278.
107. Al-Abboodi S.M.T., Al-Shaibani E.J.A., Alrubai E.A. Preparation and characterization of nano silica prepared by different precipitation methods. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing*. 2020. Vol. 978. No. 1. 012031. DOI 10.1088/1757-899X/978/1/012031
108. Kodippili D. Sol-gel derived nano-silica suspensions for inclusion in cement paste: dis. Concordia University, 2020.
109. Ma Y., He H., Huang B., Jing H., Zhao Z. In situ fabrication of wood flour/nano silica hybrid and its application in polypropylene-based wood-plastic composites. *Polymer Composites*. 2020. Vol. 41. No. 2, pp. 573–584. <https://doi.org/10.1002/pc.25389>
110. El-Naggar M. E., Abdelsalam, N.R.; Fouda, M.M.G.; Mackled, M.I.; Al-Jaddadi, M.A.M.; Ali, H.M.; Siddiqui, M.H.; Kandil, E.E. Soil application of nano silica on maize yield and its insecticidal activity against some stored insects after the post-harvest. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. No. 4. 739. DOI: 10.3390/nano10040739
111. Almira K. G., Susanto B. H., Ismail A. Synthesis hydrophobic nanomaterial from sodium silicate by sol-gel method combined with hot injection method. *AIP Conference Proceedings*. 2020. Vol. 2255. No. 1. 060024. <https://doi.org/10.1063/5.0014325>
112. Sun Q., Wang Y., Huang L., Lu P., Wang X., Zhang Z., Wang Y., Tang J., A. Belfiore L. Enhanced NIR-fluorescent properties of Tm³⁺ complex combined with nano silica. *Inorganic Chemistry Communications*. 2020. Vol. 120. 108172. DOI: 10.3390/nano10101964
113. Zarandi P. K., Madani A, Bagheri H, Moslemion M. The effect of sandblasting and coating of zirconia by nano composites on bond strength of zirconia to resin cements. *Journal of Dentistry*. 2020. Vol. 21. No. 1. DOI: 10.30476/DENTJODS.2019.77789.0
114. El-Didamony H., El-Fadaly E., A. Amer A., H. Abazeed I. Synthesis and characterization of low cost nanosilica from sodium silicate solution and their applications in ceramic engobes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2020. Vol. 59. No. 1, pp. 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.06.004>
115. Chainaruprasert R., Pongprayoon T. Synthesis of biogenic nanosilica from rice husk: using scaling-up batch reactor from laboratory. *Key Engineering Materials*. 2020. Vol. 856, pp. 198–204. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.856.198>
116. Kooshafar M., Madani H. An investigation on the influence of nano silica morphology on the characteristics of cement composites. *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 30. 101293. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101293>
117. Meng L., Qiu H., Wang D., Feng B., Di M., Shi J., Wei S. Castor-oil-based waterborne acrylate/SiO₂ hy-

- brid coatings prepared via sol-gel and thiol-ene reactions. *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 140. 105492. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105492>
118. Beirami K., Baghshahi S., Ardestani M., Ardestani M. Synthesis and characterization of hydrophobic nanosilica thin coatings for outdoor insulators. *Processing and Application of Ceramics*. 2020. Vol. 14. No. 1, pp. 40–46. DOI: 10.2298/PAC2001040B
 119. Mohd Daud F. D., Nur Aishah M. Azmy, Mudrikah S.M., Norshahida S., Hafizah Hanim M. Zaki. Preparation of nanosilica powder using rice husk via precipitation method. *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 1010, pp. 501–507. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1010.501>
 120. Heiman-Burstein D., Dotan A., Dodiuk H., Kenig S. Hybrid sol-gel superhydrophobic coatings based on alkyl silane-modified nanosilica. *Polymers*. 2021. Vol. 13. No. 4. 539. <https://doi.org/10.3390/polym13040539>
 121. Kadhim R.A., Mohammed A.A. K., Hussein H.M. Synthesis and preparation of Nano-silica particles from Iraqi western region silica sand via SOL-GEL method. *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*. 2021. Vol. 1973. No. 1. 012071. DOI 10.1088/1742-6596/1973/1/012071
 122. Sarkar J., Deepanjan M., Joy S., Jonathan T.O., Bhuman G., Dipankar C., Tarit R., Krishnendu A. Synthesis of nanosilica from agricultural wastes and its multifaceted applications: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2021. Vol. 37. 102175. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102175>
 123. Owoeye S.S., Abegunde S.M., Oji B. Effects of process variable on synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles using sodium silicate solutions as precursor by sol-gel method. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2021. Vol. 25. 100625. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100625>
 124. Kamasamudram K.S., Ashraf W., Landis E. N. Cellulose nanofibrils with and without nanosilica for the performance enhancement of Portland cement systems. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 285. 121547. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121547>
 125. Nair P. A. K., Vasconcelos W.L., Paine K., Calabria-Holley J. A review on applications of sol-gel science in cement. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 291. 123065. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123065>
 126. Behnia B., Safardoust-Hojaghan H., Amiri O., Salavati-Niasari M., Aali Anvari A. High-performance cement mortars-based composites with colloidal nano-silica: Synthesis, characterization and mechanical properties. *Arabian Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 14. No. 9. 103338. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103338>
 127. Mujiyanti D. R., Trisno Santoso U., Dwi Saptarini M., Heirani Emi N. Synthesis and characterization nanosilica from rice husk ash using sol-gel method with addition of PEG-6000 and PVA. *JKPK (Jurnal Kimia dan Pendidikan Kimia)*. 2021. Vol. 6. No. 3, pp. 252–263. <https://repositori.uin.ac.id/handle/123456789/23200>
 128. Aziz T., Mehmood, S., Haq, F., Ullah, R., Khan, F. U., Ullah, B., Raheel, M., Iqbal, M., Ullah, A. Synthesis and modification of silica-based epoxy nanocomposites with different sol-gel process enhanced thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. Vol. 138 (40). 51191.
 129. Santos L., Taleghani A. D., Li G. Nanosilica-treated shape memory polymer fibers to strengthen wellbore cement. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021. Vol. 196, pp. 107646. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107646>
 130. Jyoti A., Kr Singh R., Kumar N., Kr Aman A., Kar M. Synthesis and properties of amorphous nanosilica from rice husk and its composites. *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 263, pp. 114871. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114871>
 131. Setyawan N., Yuliani S. Synthesis of silica from rice husk by sol-gel method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021. Vol. 733. No. 1. 012149. DOI 10.1088/1755-1315/733/1/012149
 132. Zuwana I., Riza M., Aprilia S. The impact of solvent concentration on the characteristic of silica from rice husk ash using sol gel method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing*. 2021. Vol. 1087. No. 1. 012060. DOI: 10.1088/1757-899X/1087/1/012060
 133. Wan W., Mai Y., Guo D., Hou G., Dai X., Gu Y., Li S., Wu F. A novel sol-gel process to encapsulate micron silicon with a uniformly Ni-doped graphite carbon layer by coupling for use in lithium ion batteries. *Synthetic Metals*. 2021. Vol. 274. 116717. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116717>
 134. Meda U. S., Sachin K.C. Synthesis of silicon dioxide nanoparticles by sol-gel method for application in geopolymer composites. *SPAST Abstracts*. 2021. Vol. 1. No. 1. <https://spast.org/techrep/article/view/2626>
 135. Da'na E., Al-Arjan W.S., Al-Saeed S., El-Aassar M.R. One-pot synthesis of amine-functionalized nano-silica via sol-gel assisted by reverse micelle microemulsion for environmental application. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. No. 6. 947. DOI: 10.3390/nano12060947
 136. Singh G., Arora H., Hariprasad P., Sharma S. Development of clove oil based nanoencapsulated biopesticide employing mesoporous nanosilica synthesized from paddy straw via bioinspired sol-gel route. *Environmental Research*. 2023. 115208. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115208>
 137. Gautam K. D., Ullas A. V. Effect of stirring speed on the morphology of nanosilica by sol-gel method. *Materials Today: Proceedings*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.281>
 138. Moradi H., Atashi P., Amelirad O., Yang J.-K., Chang Y.-Y., Kamranifard T. Machine learning modeling and DOE-assisted optimization in synthesis of nanosilica particles via Stöber method. *Advances in nano research*. 2022. Vol. 12. No. 4, pp. 387–403. DOI: 10.12989/anr.2022.12.4.387
 139. Toyofuji A., Hano N., Yamaguchi Y., Wakiya T., Ihara H., Takafuji M. Preparation of hybrid microspheres with homogeneously dispersed nanosilica using in-situ sol-gel reaction inside a polystyrene matrix. *Chemistry Letters*. 2022. Vol. 51. No. 6, pp. 639–642. <https://doi.org/10.1246/cl.220121>



КОМПОЗИТ-ЭКСПО

Пятнадцатая международная специализированная выставка

28 – 30 марта 2023

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства композитных материалов, компоненты: Наполнители и модификаторы
- Стеклопластик (пластик, армированный стекловолокном), углепластик (пластик, армированный углеродным волокном), графитопластик, базальтопластик, базальтовые волокна, древесно-полимерный композит (ДПК), искусственный камень, искусственный мрамор, металлокомпозиты, нанокомпозиты, биокомпозиты и т.д.
- Полуфабрикаты (препреги)
- Инженерные пластики
- Промышленные (готовые) изделия из композитных материалов
- Оборудование и технологическая оснастка для производства композитных материалов
- Инструмент для обработки композитных материалов
- Измерительное и испытательное оборудование
- Компьютерное моделирование

Специальный раздел выставки:
КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ



Параллельно проводится выставка:
ПОЛИУРЕТАНЭКС
Четырнадцатая международная специализированная выставка
www.polyurethanex.ru

Информационная поддержка:



Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@composite-expo.ru | Сайт: www.composite-expo.ru

YouTube youtube.com/user/compoexporusssia **Twitter** @compoexporus **Telegram** @ocompo

Организатор:



ПОЛИУРЕТАНЭКС

Четырнадцатая международная специализированная выставка

28 - 30 марта 2023

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства полиуретанов
- Оборудование и станки для производства и переработки полиуретанов
- Обслуживание
- Тестовое оборудование
- Конечная продукция
- Производство лакокрасочных материалов (ЛКМ)
- Использование полиуретанов в:
 - машиностроении, - автомобилестроении, - строительстве (теплоизоляция),
 - железнодорожном транспорте (вкл. вагоностроение), - авиационном транспорте, - трубопроводном транспорте, - электротехнике, - изготовлении товаров бытового назначения, - обувной промышленности, - легкой промышленности, - медицине, - мебельной промышленности, - химической промышленности, - строительной индустрии, - горнообогатительной промышленности, - металлургии.

Специальный раздел выставки:
КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ



Параллельно проводится выставка:
КОМПОЗИТ-ЭКСПО
14-я международная специализированная выставка
www.composite-expo.ru

Информационная поддержка:



Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@polyurethanex.ru | Сайт: www.polyurethanex.ru

YouTube youtube.com/user/polyexporusu **Twitter** @polyexporus

Организатор:



12-14 апреля
Уфа 2023 **ВДНХ ЭКСПО**

28 Специализированная выставка
УРАЛСТРОЙИНДУСТРИЯ

ОРГАНИЗАТОРЫ



ПРАВИТЕЛЬСТВО
РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН



МИНИСТЕРСТВО
СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ
РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН



БАШКИРСКАЯ
ВЫСТАВОЧНАЯ
КОМПАНИЯ

Свяжитесь
с нами

www.stroybvk.ru
stroy@bvkepo.ru

+7 (347) 246-41-80
+7 (347) 246-42-37

