

УДК 624:6-022.532

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

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

## Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов\*

Приведены результаты экспериментальных исследований наномодификации различных видов строительных материалов: полимерных (ПВХ, эпокси́ды), керамики, портландцемента, битум-полимерных вяжущих промышленными нанопродуктами-концентратами и премиксами, содержащими углеродные нанотрубки, металлоуглеродные композиты, кремнезоли. Установлена четко выраженная («острая») экстремальная зависимость технологических и эксплуатационно-технических свойств от концентрации нанодобавок, носящая общий характер: максимальные значения показателей материалов достигаются при 0,001–0,01 мас. %.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, наномодификаторы, ПВХ, керамика, эпоксидные полимеры, битумно-полимерные вяжущие, УНТ, кремнезоли.

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

### Common Concentration Pattern of Effects of Construction Materials Nanomodification\*

The article covers the results of experimental researches of nanomodification of different types of construction materials: polymer materials (PVC, epoxides), ceramics, Portland cement, bitumen-polymer binders with industrial nanoprodukt concentrates and premixes, containing carbon nanotubes, metal-carbon composites, and silica sols. The definite («acute») extreme dependence of technological, performance and technical properties on the concentration of nanoadditives is established: the peak values of indices of materials are attained at 0,001–0,01 wt. %. The dependence has a general character.

**Keywords:** nanotechnologies, nanomodifiers, PVC, ceramics, epoxy polymers, bitumen-polymer binders, CNT, silica sol.

Недавно опубликованный аналитический обзор 170 статей в журнале «Строительные материалы» о нанотехнологиях в строительном материаловедении [1], безусловно, делает честь его автору — д-ру техн. наук Е.В. Королёву, поскольку в нем дана и классификация способов управления структурообразованием материалов с участием наночастиц (НЧ) разной химической природы, и методов активации, и механизмов модификации (модифицирования). Даны обоснованные ориентиры для дальнейших исследований в этом перспективном направлении материаловедения. Конечно, применительно к строительным материалам, не все положения этого обзора бесспорны, например: «отличительной особенностью нанотехнологии является управляемое структурообразование материала на атомно-молекулярном уровне, обеспечивающее направленное формирование вещества с заданными свойствами...». Во-первых, «формирование» вещества на атомно-молекулярном уровне — размерность ангстремов, и это — химический синтез, свойства твердых продуктов которого можно рассчитать на основе принципа аддитивности вкладов связей и групп Хаггинса [2], что хорошо известно в органических полимерах [3]. Во-вторых, вещество нельзя отождествлять с материалом. В то же время уравнение прочности композиционного материала  $R_{\text{comp}}$  в виде «суммы вкладов, создаваемых отдельными элементами» ([1] стр. 49) не позволяет, по мнению авторов, рассчитать фактическую прочность реального материала, поскольку не учитывает геометрический фактор структуры, деформационные свойства компонентов (модуль упругости, коэффициент Пуассона) и другие, например адгезию. Принцип аддитивности здесь неприемлем, так как эффект композита основан на синергизме.

Из [1] однозначно следует, что современная нанотехнология строительных материалов — это технология

The analytical review of 170 articles about nanotechnologies in materials science recently published in the «Stroitel'nye Materialy» (Construction Materials) Journal [1] is obviously an honour of its author — E.V. Korolev, as it highlights the classification of methods of controlling the materials structure formation with nanoparticles (NPs) of different chemical nature alongside the methods of activation, and the mechanisms of modification. Reasonable guidelines for further investigations in this promising branch of materials science are suggested. Evidently, not all the concepts of this review are indisputable in relation to construction materials. For example: «*The controlled structure formation of the material at the atomic-molecular level providing the guided formation of the substance with targeted properties is a differential characteristic of nanotechnologies ...*». Firstly, the «formation» of the substance at the atomic-molecular level (at the angstrom level) is the chemical synthesis, the properties of solid products of which may be worked out by reference to the Huggins principle of additivity of links and groups contributions [2], which is well-known in organic polymers [3]. Secondly, the substance cannot be identified with the material. At the same time, the equation of composite material strength  $R_{\text{comp}}$  as «*the sum of contributions made by separate elements*» ([1] p. 49), in our opinion, does not let calculate the real strength of the real material, because it does not take into account the geometric factor of the structure, the deformation properties of components (modulus of elasticity, Poisson's ratio) and other things, such as, adhesion. The additivity principle cannot be sufficient here, as the composite effect is based on synergism.

According to the [1], the modern nanotechnology of construction materials is the technology of their modification by nanoscale admixtures, and, as a matter of fact, comes down to the technology of introducing admixtures of «primary» nanomaterials into well-known types of construction materi-

\* Работа выполнена в рамках проекта по государственному заданию Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № 7.1955.2014/К.

\* The research is done within the project as per the order of The Ministry of Education and Science of the Russian Federation № 7.1955.2014/К.

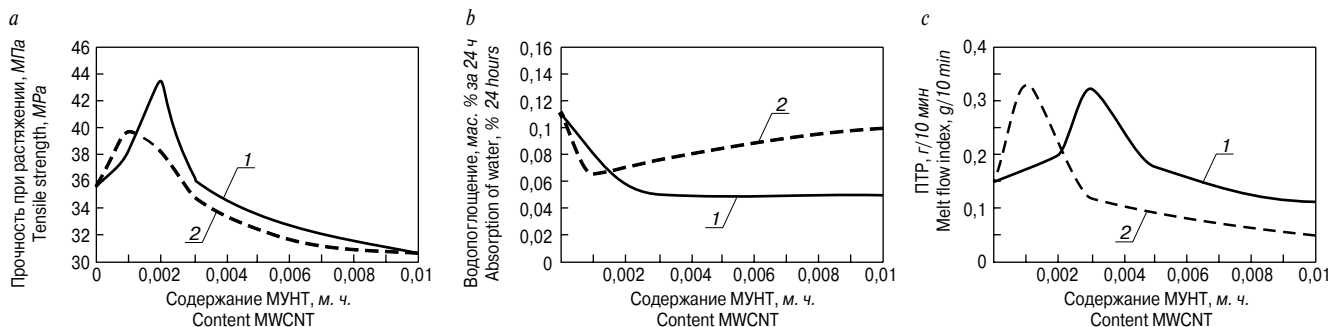


Рис. 1. Зависимости прочности (a), водопоглощения (b) и ПТР (c) ПВХ-образцов от содержания МУНТ; 1 – водная суспензия МУНТ; 2 – сухие МУНТ  
Fig. 1. Dependences of strength (a), water absorption (b) and MFI (c) of PVC-samples on the MCNT content: 1 – water slurry MWCNT; 2 – MWCNT

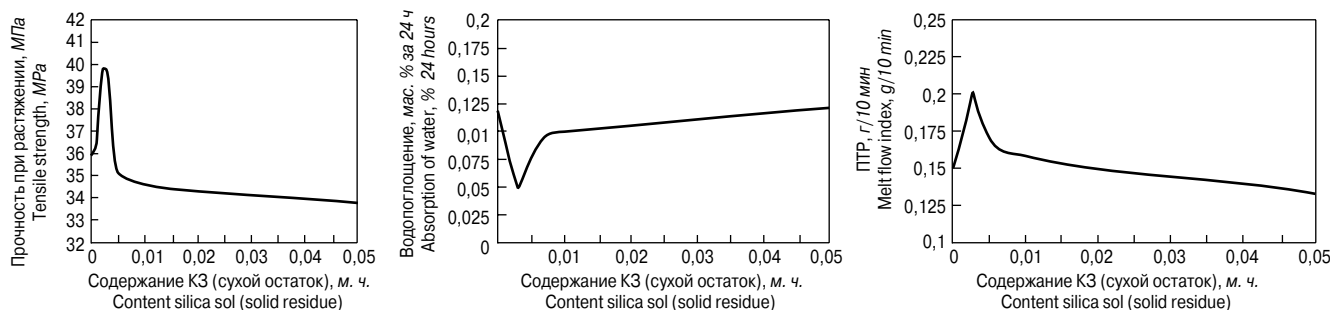


Рис. 2. Основные физико-механические и технологические характеристики ПВХ-образцов, модифицированных кремнеземом  
Fig. 2. Basic physico-mechanical and technological characteristics of PVC-samples modified with silica sol

их модифицирования наноразмерными добавками и, по сути, сводится к технологии введения в известные виды строительных материалов добавок «первичных» наноматериалов, т. е. по классификации Правительства РФ № 1192-р от 07.07.2011 г. – к получению товаров группы «Б», содержащих нанопродукты группы «А».

Специфика технологии наномодифицирования строительных материалов заключается в сложности статистически равномерного распределения в них малых доз первичных наночастиц, склонных к тому же к агрегированию. Сложность и ресурсозатратность технологий получения первичных наноматериалов, например углеродных нанотрубок, астраленов, фуллеренов и др., обуславливают их высокую себестоимость и еще большую цену на рынке. Поэтому столь важен предложенный в [4] коэффициент технико-экономической эффективности применения нанотехнологии, который характеризует, в сущности, стоимость эффекта:

$$k_{ef} = \frac{\delta F}{\delta C},$$

где  $\delta F$  – относительное изменение интегрального показателя качества материала;  $\delta C$  – относительное изменение его стоимости. И здесь ключевым становится вопрос об оптимальной концентрации наномодификатора, определяемый из зависимости от нее или основного показателя наномодифицируемого строительного материала, например механической прочности, или того или иного сочетания других, в том числе технологических свойств. В свою очередь, эти концентрационные зависимости определяются механизмами наномодифицирования конкретного материала, проявляющимися в локальных зонах его структуры, наиболее дефектных, малоупорядоченных и аморфных.

Известно, что в наночастицах поверхностные свойства преобладают над объемными, поэтому при их огромной удельной поверхности ее энергия в единице объема или массы столь же велика. По величине доли поверхности ( $\delta_n$ ) или по соответствующему ей диаметру сферических наноматериалов последние, как известно [5] можно разделить на три группы. Первая группа наноматериалов имеет размеры от 1 до 3 нм, и доля  $\delta_n$  составля-

ет, т. е. согласно к классификации Правительства РФ № 1192-р от 07.07.2011 г. – к получению товаров группы «Б», содержащих нанопродукты группы «А».

Специфика технологии наномодифицирования строительных материалов заключается в сложности статистически равномерного распределения в них малых доз первичных наночастиц, склонных к тому же к агрегированию. Сложность и ресурсозатратность технологий производства первичных наноматериалов, например углеродных нанотрубок, астраленов, фуллеренов и др., обуславливают их высокую себестоимость и еще большую цену на рынке. Поэтому столь важен предложенный в [4] коэффициент технико-экономической эффективности применения нанотехнологии, который характеризует, в сущности, стоимость эффекта:

$$k_{ef} = \frac{\delta F}{\delta C},$$

где  $\delta F$  – относительное изменение интегрального показателя качества материала,  $\delta C$  – относительное изменение его стоимости. И здесь ключевым становится вопрос об оптимальной концентрации наномодифицируемого строительного материала, например механической прочности или любой комбинации других свойств, включая технологические. В свою очередь, эти концентрационные зависимости определяются механизмами наномодифицирования конкретного материала. Они становятся очевидными в локализованных зонах его структуры, наиболее дефектных, плохо упорядоченных и аморфных.

Известно, что в наночастицах поверхностные свойства преобладают над объемными, поэтому при их огромной удельной поверхности ее энергия в единице объема или массы столь же велика. По величине доли поверхности ( $\delta_n$ ) или по соответствующему ей диаметру сферических наноматериалов последние, как известно [5] можно разделить на три группы. Первая группа наноматериалов имеет размеры от 1 до 3 нм, и доля  $\delta_n$  составля-

Таблица 1  
Table 1

Показатели поливинилхлоридных нанокompозитов  
Indices of polyvinylchloride nanocomposites

Показатель Index	Разработанные составы, на 100 м. ч. ПВХ Developed compositions, per 100 wt. of PVC				
	без добавки without additive	0,001 м. ч. сухих МУНТ 0,001 w. t. of dry MCNT	0,003 м. ч. КЗ 0,003 wt. SS	100 м. ч. древесной муки 100 wt. of wood flour	
				без добавки without additive	+ 2,45 м. ч. КЗ + 2 м. ч. StCa + 2,45 wt. of SS + 2 wt. of StCa
Прочность при растяжении, МПа Longitudinal strength, MPa	36	41	40	28	32
Модуль упругости при растяжении, МПа Tension modulus, MPa	2981	3080	2998	–	–
Водопоглощение, % за 24 ч Water absorption, % per 24 hours	0,21	0,15	0,15	8.6	7,6
ПТР, г/10 мин при 190°C MFI, g/10 min at 190°C	0,28	0,39	0,39	0,1	1,8
Термостабильность, мин при 200°C Thermostability, min. at 200°C	64	180	150	100	160
Истираемость, мкм Durability, μm	113	64	73	77	70

ет от 99 до 50%; вторая – от 3 до 50 нм,  $\delta_n$  от 50 до 4%; третья – от 50 до 100 нм, и  $\delta_n$  от 4 до 2%. Поверхностный слой характеризуется повышенной в сравнении с объемом энергией.

В основе механизмов действия наночастиц лежат следующие поверхностные эффекты: адсорбция с образованием граничных слоев вещества (матрицы), окружающего частицы с измененной структурой и свойствами, – наиболее эффективно это проявляется в полимерах [6]; хемосорбция – химические реакции окружающей дисперсионной среды с поверхностью наночастиц, например наночастиц SiO<sub>2</sub> с Ca(OH)<sub>2</sub> в цементном камне [7]; топологический эффект – локализация наночастиц в дефектах и ультрамикроруптурах формирующейся, в частности кристаллизующейся, дисперсной системы [8]. Каждый из этих эффектов может проявляться отдельно, но чаще всего совместно, приводя к синергизму.

Целью данной статьи явилось показать закономерность изменения тех или иных свойств различных видов строительных композитов или их матриц при введении наноматериалов различной химической природы, т. е. характер концентрационных зависимостей наномодифицирования. Это – полимерные композиты на основе ПВХ, эпоксидов, карбамидных смол; строительная керамика, битумно-полимерные вяжущие, портландцемент, которые «подвергались» наномодифицированию.

Начнем с наномодификации полимеров, точнее, с получения полимерных нанокompозитов (ПНКМ). Напомним, что композиционный материал (КМ) – это монолит, который состоит из двух и более фаз, разделенных границей раздела, взаимодействие по которой приводит к появлению свойств, отличных от свойств каждого при сохранении индивидуальности каждого, как правило, к отклонению от условия аддитивности свойств, т. е. к синергизму [9]. А поскольку свойства наночастицы (НЧ) «только поверхностные», то и эффект полимерных нанокompозитов основан на адсорбционных или хемосорбционных явлениях. Полимеры – высокомолекулярные вещества, и их граничные слои у поверхности твердых частиц достаточно протяженные (мкм), а структура и свойства отличны от таковых в объеме полимера.

В последнее время полимерные нанокompозиционные материалы стали выделять как особый класс мате-

The following surface effects form the basis of the mechanism of actions of nanoparticles: adsorption with the formation of the boundary layers of the substance (matrices), surrounding the particles with permanent structure and properties – it is most sufficiently used in polymers [6], chemisorption – chemical reactions of the dispersive medium with the surface of nanoparticles (for example, nanoparticles SiO<sub>2</sub> with Ca(OH)<sub>2</sub> in cement stone [7]), topological effect – localization of nanoparticles in the defects and ultramicropores of the developed dispersion system, in particular a crystallizing one [8]. Every of these effects may occur separately, but more often they occur combined leading to synergism.

In this article we intend to show the dependence of change of any properties of different types of construction composites or their matrices at the introduction of nanomaterials of different chemical nature, i. e. the character of concentration dependences of nanomodification. These are PVC-, epoxide- and carbamide resin-based polymer composites; ceramics; bitumen-polymer binders and Portland cement which we exposed to nanomodification.

The first to be considered is the nanomodification of polymers, to be more precise producing polymer nanocomposites (PNCs). It should be reminded that the composite material (CM) is a monolith consisting of two or more phases divided by the interface interaction at which causes the formation of properties different from those of individual components saving their characteristics. As a rule it leads to the departure from the condition of properties additivity, i. e. to synergism [9]. As the properties of the nanoparticle (NP) are «merely surface characteristics», the effect of the polymer nanocomposites is based on the adsorption and chemisorption phenomena. Polymers are high-molecular substances and their boundary layers at the surface of solid particles are rather extended (μm), and their structure and properties are different from those within the polymer.

Recently, polymer nanocomposite materials began to be distinguished as a particular class of materials opening new opportunities of modification in which microdoses of NPs lead to the transition of the whole polymer into the state of boundary layers with high density, heat resistance, and strength.

The most widespread industrial polymers are used as matrices in PNCs [10]. Many nanosized products are manufactured on a commercial scale and are a new class of alternative

риалов, открывающий новые возможности модифицирования, при котором микродозы НЧ приводят к переводу всего полимера в состояние граничных слоев с повышенной плотностью, теплостойкостью, прочностью.

В качестве матриц в ПНКМ используют наиболее распространенные промышленные полимеры [10]. Многие наноразмерные продукты производятся в коммерческих масштабах и представляют новый класс альтернативных наполнителей для полимеров. Среди них перспективны и представляют большой интерес для исследователей: органоглины, синтетические нанонаполнители различного химического состава ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.), углеродные структуры (фуллерены, графит, нанонити, одно- и многостенные нанотрубки, фуллереновая чернь, наносажа), металлические нанофазы (на основе железа, меди, цинка, серебра, кадмия и др.), синтетические глобулярные дендримеры, гиперразветвленные полимеры и др.

К основным достоинствам ПНКМ можно отнести: повышенные значения эксплуатационных свойств, таких как механическая прочность, модуль упругости, тепло- и термостойкость, трещиностойкость, стабильность размеров изделий, а также стойкость к агрессивным средам. Но у ПНКМ имеются свои недостатки, обусловленные сложностью равномерного распределения НЧ в полимерной матрице и диспергирования их агрегатов или агломератов. Поэтому задача стабилизации НЧ как первичных модификаторов является одной из важнейших в нанотехнологии.

Несмотря на сложности получения, неоспоримые преимущества ПНКМ перед ПКМ способствуют постоянному росту рынка их производства и потребления.

ПВХ является одним из самых многоотнажных полимеров среди термопластов, превосходящим все другие по разнообразию возможностей переработки (экструдирование, прессование, каландрирование, литье под давлением, получение из паст и вакуум-формование из листов и пленок) и количеству выпускаемых продуктов (более 3500 видов изделий). Никакой другой пластик не может сравниться с ним по оптимальному соотношению стоимости и эксплуатационных свойств (прочность при изгибе ПВХ образцов в 1,5–2 раза выше, модуль упругости при изгибе в 2–2,5 раза выше, чем у ПП и ПЭ). Он широко используется в технике, строительстве, сельском хозяйстве и медицине.

В мировом масштабе почти 60% ПВХ составляет «строительная» продукция, причем более 90% из них – материалы и изделия из непластифицированного ПВХ (трубы, фитинги, оконные, дверные и фасадные профили, подоконники, стеновые и потолочные панели, сайдинг, плинтусы, отделочные панели и т. д.).

В последние годы во всем мире интенсивно развивается производство древесно-полимерных композитов – ДПК (полимеры, наполненные древесной мукой). В Европе доминируют ДПК на основе ПЭ и ПП, в США – на основе ПВХ.

Наномодификация ПВХ и ДПК-ПВХ представляет интерес не только с целью повышения физико-механических свойств, водостойкости и термостабильности, но и технологичности, оцениваемой по ПТР (показатель текучести расплава).

В качестве первичных наномодификаторов были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ типа «свиток» марки «C-100» Graphistrength™ фирмы «Arkema») в виде сухого порошка и стабилизированной водной суспензии и кремнезоль (ОАО «КазХимНИИ») – коллоидный водный раствор оксида кремния, стабилизированный NaOH. МУНТ имеют 10–15 слоев трубок с внешним диаметром 10–15 нм, средней плотностью 50–150 кг/м<sup>3</sup>, удельной поверхностью 119,33 м<sup>2</sup>/г. Кремнезоль имеет плотность

fillers for polymers. The following ones are promising and interesting for the researchers: organoclays, synthetic nanofillers of different chemical composition ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.), carbon structures (fullerenes, graphite, nanowires, single- and multi-wall nanotubes, fullerene black, nanosoot), metal nanophases (iron, copper, zinc, silver and cadmium-based, etc.), synthetic globular dendrimers, hyperbranched polymers, etc.

The increased value of performance properties, such as mechanical strength, modulus of elasticity, heat resistance, thermostability, cracking resistance, stability of product sizes, and resistance to aggressive environments may be regarded as the basic advantages of PNCs. However, PNCs have their disadvantages caused by the complexity of regular distribution of NPs in the polymer matrix and dispersion of their aggregates and agglomerates. Therefore, the aim of stabilization of NPs, as primary modifiers, is one of the most important in nanotechnology.

In spite of the difficulty of their production, the undeniable advantages of PNCs over PCs promote the continuous growth of the market of their production and consumption.

PVC is one of the most large-tonnage polymers among the thermoplastics surpassing all the rest in the variety of processing opportunities (extrusion, press moulding, calendaring, reaction injection moulding, production from pastes and vacuum moulding from sheets and films) and the number of manufactured products (more than 3500 types of products). No other plastic can be compared with it in optimal ratio of cost and performance properties (flexural strength of PVC samples is 1,5–2 times higher, the modulus of elasticity in flexure is 2–2,5 times higher than those of PP and PE). It is widely used in engineering, construction, agriculture, and medicine.

Worldwide, almost 60% of PVCs are «construction» products, and more than 90% of them are materials and products made of the Rigid Polyvinyl Chloride (RPVC) (pipes, fittings, window, door and façade profiles, window sills, wall and ceiling panels, sidings, baseboards, finishing panels, etc.).

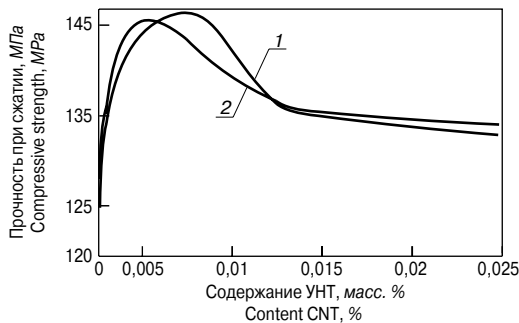
Recently, all over the world the production of wood-plastic composites (WPCs) (polymers filled with wood flour) has been developed intensively. PE- and PP-based WPCs dominate in Europe, PVC-based WPCs – in the USA.

Nanomodification of PVC and PVC-based WPC is of interest not only with the purpose of improvement of physico-mechanical properties, water resistance, thermostability, but also workability measured by MFI (melt flow index).

The multilayer carbon nanotubes (MCNTs of the «scroll» type of the trademark «C-100» Graphistrength™ produced by Arkema in the dry powder form and stabilized aqueous slurry) and silica sol (Kazan Chemical Research Institute, OJSC), which is silicon oxide aqueous colloid, stabilized with NaOH were used as primary nanomodifiers. MCNTs have 10–15 layers of tubes with outer diameter of 10–15 nm, average density – 50–150 kg/m<sup>3</sup>, specific surface area – 119,33 m<sup>2</sup>/g. The density of silica sol is 1200 kg/m<sup>3</sup>, pH – 10,3, viscosity – 20 cSt, the micelle diameter is 5–9,5 nm.

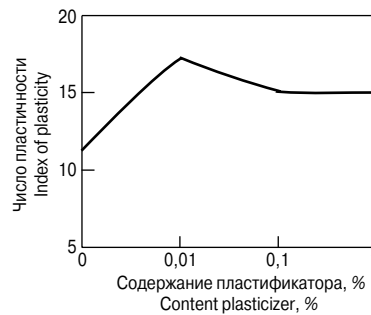
They were introduced in the polymer matrix with the help of PVC concentrate premixes with nanoparticles or «by means of a filler» – wood flour, preliminarily mixed with MCNT water ultra-dispersion or silica sol, and dried afterwards.

The results of nanomodification are presented in the Fig. 1 and 2 and in the Table 1 [11, 12], which prove that concentration dependences of properties have well defined extremes at 0,001 wt. of «dry» MCNT per 100 wt. of PVC and at 0,003 wt. of water slurry of nanotubes. The similar regularity occurs in the modification of PVC with silica sol (SS): extreme curves with more acute maximums of strength, melt fluidity and water resistance occur at 0,003 wt. of SS per 100 wt. of PVC.



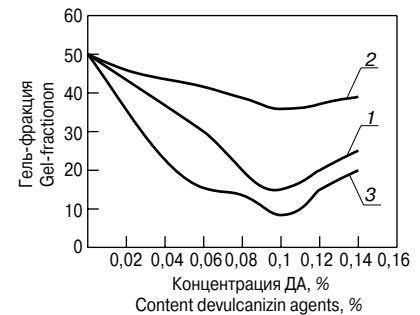
**Рис. 3.** Зависимость прочности при сжатии эпоксиаминных полимеров от концентрации УНТ: 1 – ЭД-20+370У; 2 – ЭД-20+370УП

**Fig. 3.** Dependence of compression strength of epoxyamine polymers on the CNT concentration: 1 – ED20+370UP; 2 – ED20+370U



**Рис. 4.** Изменение пластичности глиняного сырья при модификации пластификатором Arkema

**Fig. 4.** Plasticity change of non-burnt clay in the modification with the Arkema plasticizer



**Рис. 5.** Зависимость гель-фракции от концентрации девулканизирующих агентов: 1 – композиция с неозоном; 2 – с ацетонанилом; 3 – с кремнезолом

**Fig. 5.** Dependence of the gel-fraction on the concentration of devulcanizing agents: 1 – composition with neozone; 2 – with acetone anil; 3 – with silica sol

1200 кг/м<sup>3</sup>, рН – 10,3, вязкость – 20 сСт, диаметр микелл – 5–9,5 нм.

Введение их в полимерную матрицу осуществляли через концентраты-премиксы ПВХ с наночастицами или «через наполнитель» – древесную муку, предварительно смешанную с водной ультрадисперсией МУНТ или кремнезолом и затем высушенную.

Результаты наномодифицирования представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1 [11,12], из которых видно, что концентрационные зависимости свойств имеют ярко выраженные экстремумы при 0,001 м. ч. «сухих» МУНТ на 100 мас. ч. ПВХ и при 0,003 м. ч. водной суспензии нанотрубок. Аналогичная закономерность проявляется и при модификации ПВХ кремнезолом (КЗ): экстремальные кривые с более резкими максимумами прочности, текучести расплава и водостойкости проявляются при 0,003 м. ч. КЗ на 100 м. ч. ПВХ.

«Острый» характер концентрационных кривых требует тщательности соблюдения технологических параметров диспергирования НЧ (их концентратов) в матрице полимера и композита. Эффективность наномодифицирования ДПК-ПВХ при разных вариантах введения НЧ (в данном случае кремнезоля) – в древесную муку, в ПВХ и совместного введения в древесную муку и ПВХ, показана в табл. 1 и 2. Из них видно, что можно достичь большой степени наполнения (массовой и объемной) при одновременной модификации кремнезолом как зерен ПВХ, так и частиц древесной муки. Степень наполнения значительно выше, чем в композициях промышленных аналогов российских производителей, где она составляет 66–100 м. ч. на 100 м. ч. ПВХ. А это – существенный стоимостный фактор.

Коэффициент технико-экономической эффективности наномодификации ПВХ-ДПК кремнезолом  $k_{ef}=12$ .

Перейдем к высокопрочным ПКМ конструкционного назначения, а именно к полимеркомпозиционной арматуре (ПКА) на основе эпоксидных связующих. Исследования наномодифицирования последних были описаны ранее в [13]. Для модификации использовали следующие наноматериалы:

1. Тонкодисперсные суспензии металлоуглеродного нанокompозита (MC 1, 2, 3, 4) в отвердителе эпоксидной смолы изо-МТГФА (производство ООО «ИЭМЗ Купол»).
2. Твердый концентрат многослойных углеродных нанотрубок фирмы Arkema (Франция) Graphistrength C S1-25 – концентрат УНТ в органической матрице, содержащей мономер DGEBA, бисфенол А (содержание диспергированных многослойных УНТ 25%).

Наибольшие показатели прочности наблюдаются в условиях термообработки связующего при 130°C. Прочность при сжатии, адгезия к стали и теплостой-

The «acute» character of concentration curves demands accuracy in the technological parameters of dispersion of NP (their concentrates) in the matrix of polymer and composite. The efficiency of nanomodification of PVC-based WPCs at different variants of NPs introduction (in this case, silica sol) – in wood flour, in PVC and combined wood flour and PVC – is shown in the Tables 1 and 2. They give evidence that it is possible to attain a higher degree of filling (mass and volume) at the simultaneous modification of both PVC grains and wood flour particles, with silica sol. The degree of filling is much higher than that in the composites of industrial analogues of Russian manufacturers in which it is 66–100 wt. per 100 wt. of PVC. That is an essential factor influencing the cost.

The coefficient of technical-and-economic efficiency of PVC-based WPC nanomodification with silica sol  $k_{ef}=12$ .

The next to be considered are high-strength structural PCs, to be more precise the epoxide binders-based polymer composite reinforcement (PCR). The researches of the modification of epoxide binders were described earlier in [13]. The following nanomaterials were used for the modification:

1. Fine suspensions of metal-carbon nanocomposite (MC 1, 2, 3, 4) in the epoxy hardener Iso-MTGFA (produced by «Izhevsk Electromechanical Plant Kупол», JSC).
2. Solid concentrate of multilayer carbon nanotubes made by «Arkema» (France) Graphistrength C S1-25 is the CNT concentrate in organic matrix containing the monomer DGEBA, bisphenol A (the content of dispersed multilayer CNTs is 25%).

The highest indices of strength are observed in the heat treatment conditions of the binder at 130°C. The compression strength, adhesion to copper and heat resistance of epoxy binders modified with MC epoxy-carbon nanocomposites attain the peak values at 0,001 wt. % of the curing agent: strength – by 16%, adhesion to steel – by 25%, and heat resistance – by 28%.

In the modification of epoxide binders with CNT (Graphistrength C S1-25) at a rate of 0,001–0,005 wt. % the adhesion to steel increases by 18–23%, and strength – by 15%.

In the modification of epoxyamine binders the CNTs were introduced into the ED-20 resin, as the curing agents – 370U and 370UP aromatic amines («Epital», LLC) – have high viscosity and it is rather difficult to regularly distribute nanoparticles in them.

The Fig. 3 illustrates that the maximum strength is observed at the introduction of the ultra-small concentrations: for ED-20+370U, it is 145 MPa at the CNT concentration of 0,005%, for ED-20+370UP – 146 MPa at 0,007% of the binder mass at the strength of non-modified samples of 127 и 125 MPa respectively.

The construction ceramics was nanomodified by the introduction of the water soluble surfactant, an aqua solution of a craft-copolymer of acrylic polycarboxylate and polyethyl-

Таблица 2  
Table 2

Основные показатели разработанных древесно-наполненных ПВХкомпозиций  
с соотношением ПВХ/ДМ=100/100 (мас. ч.)  
Basic indices of developed wood-filled PVC composites with the ratio PVC/wood flour (WF) = 100/100 (wt.)

Показатель Index	Разработанные составы Developed compositions		
	ПВХ+ДМ <sup>+1,75 м. ч. КЗ</sup> PVC+WF <sup>+1,75 wt. SS</sup>	ПВХ <sup>+0,7 м. ч. КЗ</sup> +ДМ PVC <sup>+0,7 wt. SS</sup> +WF	ПВХ <sup>+0,7 м. ч. КЗ</sup> +ДМ <sup>+1,75 м. ч. КЗ</sup> PVC <sup>+0,7 wt. SS</sup> +WF <sup>+1,75 wt. SS</sup>
Прочность при растяжении, МПа Longitudinal strength, MPa	32	28	34
Водопоглощение, % Water absorption, %	8	8,6	7,5
ПТР, г/10 мин MFI, g/10 min	0,1	0,06	0,15
Термостабильность, мин Thermostability, min	105	99	108
Истираемость, мкм Durability, μm	74	77	68
Микротвердость по Виккерсу, кгс/мм <sup>2</sup> Vickers microhardness, kgf/mm <sup>2</sup>	15,7	14,3	16,5
Максимальная степень наполнения, м. ч. Maximum degree of filling, wt.	160	180	200
Максимальная объемная доля наполнителя, % Maximum volume percent of the filler, %	80	82	84

кость эпоксидных связующих, модифицированных медьуглеродными наноккомпозитами МС, достигают максимальных значений при 0,001 мас. % от отвердителя: прочность – на 16%, адгезия к стали – на 25%, а теплоустойчивость – на 28%.

При модификации эпоксидных связующих УНТ (Graphistrength C S1-25) в количестве 0,001–0,005 мас. % адгезия к стали возрастает на 18–23%, а прочность – на 15%.

При модификации эпоксидных связующих УНТ вводились в смолу ЭД-20, так как отвердители – ароматические амины 370У и 370УП (ООО «Эпитал») имеют высокую вязкость и равномерно распределить наночастицы в них весьма сложно.

Как видно из рис. 3, максимальная прочность наблюдается при введении ультрамалых концентраций: для ЭД-20+370У отв. она равна 145 МПа при концентрации УНТ 0,005%; для ЭД-20+370УП отв. – 146 МПа при 0,007% от массы связующего при прочности немодифицированных образцов 127 и 125 МПа соответственно.

Наномодификация строительной керамики осуществлялась нами введением водорастворимого ПАВ – водного раствора привитого сополимера акрилового поликарбоната и полиэтиленгликоля, стабилизированного хлоридом натрия и содержащего 0,1% МУНТ. Этот гиперпластификатор (по классификации ПАВ – разжижителей цементных бетонов) произведен фирмой Arkema (Франция).

ПАВ, допированное МУНТ, вводили в «воду затворения» глины для получения пластической массы (теста) с влажностью 28%. Результаты введения пластификатора с МУНТ (0,01%) представлены на рис. 4.

Концентрационная кривая носит экстремальный характер [14], растет число пластичности глиняного теста. Снижается (при 0,01% УНТ) усадка сырца, растет средняя плотность сырца и черепка, причем прочность черепка при сжатии при введении ПАВ с 0,01% УНТ возрастает на 30% (табл. 3).

Было проведено наномодифицирование глиняной массы, содержащей обогащающий компонент – кварцевый песок в количестве 15%. Пластификатор, содержащий УНТ, вводили по двум вариантам: в глину и в песок. Результаты представлены в табл. 4. Введение 0,01% ПАВ с углеродными нанотрубками существенно (на 40

ene glycol, stabilized by the sodium chloride and containing 0,1% of MCNTs. This superplasticizer (according to the classification of surfactants – fluxing agents for cement concretes) is produced by Arkema (France).

The surfactant doped by MCNTs was introduced into the «gauging water» for clay for producing the plastic material (paste) with humidity of 28%. The results of plasticizer with MCNTs (0,01%) are presented in the Fig. 4.

The concentration curve is of extreme character [14], the index of clay puddle plasticity is increasing. The shrinkage of non-burnt clay is decreased (at 0,01% of CNTs), the average density of the non-burnt and burnt clay is growing, and the compression strength of the burnt clay at the introduction of surfactant with 0,01% CNTs results in a 30% increase (Table 3).

The clay mass containing an enriching component – quartz sand at the rate of 15% – was nanomodified. The plasticizer containing CNTs was introduced in two variants: into the clay and sand. The results are presented in the Table 4. The introduction of 0,01% of surfactants with carbon nanotubes results in a significant increase of the strength of the burnt clay (by 40 and 80% respectively).

The results of the industrial tests at the brickmaking plant showed that at the retention of the technology of the solid brick preparation by the method of plastic moulding the introduction of 0,01% plasticizer containing 0,1% of CNTs lets improve the mark from M100 to M175.

Thus, the high technical and economic efficiency of nanomodification of the ceramic brick with the carbon nanotubes is also attained at their introduction of only 0,01 % (wt.) without any change in the production technology. The nanomodification efficiency coefficient is  $k_{ef}=86$  at the introduction of the plasticizer with CNTs into the clay, and  $k_{ef}=171$  – into the sand.

The increase of number of the processed automobile tyres is one of the global ecological problems. Though there are many ways of their recycling, the most attractive one is the road construction, in particular, the usage of tyres recycled into crumb rubber as a component of asphalt concrete pavement. The well-known experience of «Rusnano» – the «Unirem» bitumen-rubber binder used in road pavement in The Skolkovo Innovation Center – did not show any beneficial effect. In 1,5–2 years the pavement began to fail. We see

Таблица 3  
Table 3

Влияние УНТ на свойства сырца и черепка  
The influence of CNTs on the properties of the non-burnt and burnt clay

Содержание пластификатора сверх мас. % The content of plasticizer above the mass, %	Средняя усадка, % Average shrinkage, %		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> Average density, kg/m <sup>3</sup>		Средняя прочность при сжатии, МПа Average compressive strength, MPa
	сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	
–	9,9	11	1680	1690	35,7
Arkema 0,01%	6,9	12,1	1770	1910	45

Таблица 4  
Table 4

Влияние способов наномодифицирования на свойства глиняного сырца и обожженного черепка  
The influence of nanomodification methods on the properties of the non-burnt and burnt clay

Способ введения пластификатора Plasticizer introduction method	Содержание глины, % Clay content, %	Содержание песка, % Sand content, %	Содержание пластификатора Arkema сверх мас. % «Arkema» plasticizer content above the mass %	Средняя усадка, % Average shrinkage, %		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> Average density, kg/m <sup>3</sup>		Средняя прочность при сжатии, МПа Average compressive strength, MPa
				сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	
Введение в глину Introduction into the clay	85	15	–	5,9	10,6	1790	1870	30
	85	15	0,01	7,2	11,8	1790	1800	42
Введение в песок Introduction into the sand	85	15	0,01	6	11,8	1840	1850	54

и 80%) увеличивает прочность обожженного черепка, соответственно варианту введения модификатора.

Результаты промышленных испытаний на кирпичном заводе показали, что при сохранении технологии получения полнотелого кирпича методом пластического формования введение 0,01% пластификатора, содержащего 0,1% УНТ, позволило увеличить марку с М100 до М175.

Таким образом, высокая техническая и экономическая эффективность наномодификации керамического кирпича углеродными нанотрубками достигается при их введении также всего 0,01% (мас.) без изменения технологии производства. Коэффициент эффективности наномодифицирования  $k_{ef}=86$  при введении пластификатора с УНТ в глину и  $k_{ef}=171$  – в песок.

Одной из экологических проблем во всем мире является рост объема отработанных автомобильных шин. Хотя существует множество путей их утилизации, наиболее привлекательным является дорожное строительство, а именно использование переработанных в резиновую крошку шин в качестве компонента дорожных покрытий из асфальтбетона. Известный опыт «РОСНАНО» – битумно-резиновое вяжущее «Унирем», примененное в покрытии дороги в Сколково, не дал положительного результата: начало разрушения покрытия наступило через полтора–два года. Авторы предлагают более эффективный путь получения битумно-резинового вяжущего – это девулканизация по серным «мостикам» резиновой крошки, смешанной с расплавом битума [15]. В качестве девулканизирующего агента опробован кремнезоль, описанный выше.

На рис. 5 показаны концентрационные зависимости гель-фракции (оставшегося сшитого вулканизата) в присутствии девулканизирующих агентов (ДА): неозона (1), ацетонанила (2), кремнезоля (3). Видна наиболее высокая девулканизирующая способность кремнезоля при 0,1% (мас.).

Из рис. 6 видно, что эластичность битум-полимерных композиций с девулканизатами достигает наибольших значений при их концентрации 0,1 мас. %, в том числе и кремнезоля (кривая).

a more efficient way of producing the bitumen-rubber binder which is devulcanization of the crumb rubber, mixed with bitumen melt, by sulfur «bridges» [15]. The above described silica sol was tested as a devulcanizing agent.

The Fig. 5 shows the concentration dependences of the gel-fraction (of the retained crosslinked vulcanizate) over the devulcanizing agents (DA): neozone (1), acetone anil (2), silica sol (3). The highest devulcanization capacity of the silica sol at 0,1% (wt.) is observed.

The Fig. 6 shows that the elasticity of bitumen-polymer compounds with devulcanizates attains its peak values at their concentration of 0,1 wt. %, including the silica sol (curve 3).

The Table 5 shows the technical characteristics of the road bitumen (BND 90/130) and its modifications with the crumb rubber (CR) and CR+DA (silica sol and neozone). The high efficiency of the bitumen modification with the CR devulcanizates – silica sol (composition 3) and neozone (composition 4) – is observed, which is evident from the significant increase of heat resistance ( $T_s$ ), elasticity ( $E_{25}$  and  $E_0$ ) and freeze thaw resistance (brittle point).

The cement concrete is the main construction material all over the world and, therefore, a lot of researches are dedicated to its nanomodification. The results are published in journals including the «Stroitel'nye Materialy» Journal (see References in [1]). The binder – Portland cement – is the first to be modified, as it essentially determines the technological properties of the concrete mix and performance and technical properties of the solidified stone (being a matrix which is a continuous phase of the concrete conglomerate).

The Table 6 presents the technical characteristics of the industrially produced silica sols used in this research for the nanomodification of the Portland cement CEM I 42,5B («Mordovcement», JSC).

The common pattern of the influence of the KZ-TM (introduced with the superplasticizer) on the 24 hours strength  $R_1^c$  (MPa) of the cement stone (Fig. 7) is evident in the «acute» extreme dependence with the maximum at 0,001 wt. % of cement. The strength gain ( $\Delta R_1^c$ ) is 48%; the efficiency of modification is evident ( $k_{ef}=592$ ).

Таблица 5  
Table 5

Свойства битума и разработанных битум-полимерных вяжущих  
The properties of bitumen and developed bitumen-polymer binders

Состав, м. ч. Content, wt.	$T_p, ^\circ\text{C}$ $T_s, ^\circ\text{C}$	$P_{25}$ $P_{25}$	$P_0, 0,1 \text{ мм}$ $P_0, 0,1 \text{ mm}$	$D_{25}, \text{ см}$ $D_{25}, \text{ cm}$	$D_0, \text{ см}$ $D_0, \text{ cm}$	$\Theta_{25}, \%$ $E_{25}, \%$	$\Theta_0, \%$ $E_0, \%$	$T_{xp}$ по Фраасу, $^\circ\text{C}$ Fraas brittle point, $^\circ\text{C}$
БНД 90/130 Bitumen BND 90/130	44	97	50	95	0	13	–	-19
БНД 90/130 – 100; РК -20 Bitumen BND – 100; CR -20	58	56	15	14	0,5	55	65	-21
БНД 90/130 – 100; РК -20; кремнезоль – 0,1 Bitumen BND – 100; CR -20; Silica sol – 0,1	76	50	31	7	5	79	75	-35
БНД 90/130 – 100; РК -20; неозон – 0,1 Bitumen BND – 100; CR -20; Neozone – 0,1	76	45	36	9,7	5	83	73	-33

PK – резиновая крошка, Tr – температура размягчения, П – пенетрация, Д – дуктильность, Э – эластичность.  
CR – crumb rubber; Ts – softening temperature; P – penetration; D – ductility; E – elasticity.

В табл. 5 показаны дорожно-технические свойства битума БНД90/130 и его модификаций с резиновой крошкой (РК) и РК+ДА (кремнезоль и неозон). Видна высокая эффективность модификации битума девулканизатами РК – кремнезоль (состав 3) и неозоном (состав 4), что проявляется в существенном увеличении теплостойкости ( $T_p$ ), эластичности ( $\Theta_{25}$  и  $\Theta_0$ ) и морозостойкости ( $T_{xp}$ ).

Цементный бетон – главный конструкционный строительный материал во всем мире и потому его наномодифицированию посвящено множество исследований, результаты которых опубликованы в том числе и в журнале «Строительные материалы» (см. список литературы в [1]). В первую очередь модифицируется вяжущее – портландцемент, так как оно в основном определяет (будучи матрицей – непрерывной фазой бетонного конгломерата) технологические свойства бетонной смеси и эксплуатационно-технические – отвердевшего камня.

В табл. 6 представлена техническая характеристика промышленно выпускаемых кремнезелей марки КЗ-ТМ (ОАО «Мордовцемент»).

Общая закономерность влияния КЗ-ТМ (вводимого с суперпластификатором) на суточную прочность  $R_1^c$  (МПа) цементного камня (рис. 7) проявляется в виде «острой» экстремальной зависимости с максимумом при 0,001 мас. % от массы цемента.

Прирост прочности при этом ( $\Delta R_1^c$ ) равен 48% – эффективность наномодификации налицо ( $k_{ef}=592$ ).

**Общие выводы**

1. Общей закономерностью влияния нанодобавок различной химической природы: углеродных, металлоуглеродных, оксидов кремния и алюминия на строительные материалы различного химического строения и состава (полимерные, линейные и сетчатые, битумно-полимерные, керамика и цементные вяжущие) является резко выраженная экстремальная концентрационная зависимость технических свойств (прочности и др.) с максимумом при сотых и тысячных долях процента.

Таблица 6  
Table 6  
Характеристика промышленных кремнезелей марки КЗ-ТМ (г. Казань)  
The characteristics of industrial silica sols of the KZ-TM mark (Kazan)

Показатели Indices	КЗ-ТМ-15 KZ-TM-15	КЗ-ТМ-20 KZ-TM-20	КЗ-ТМ-30 KZ-TM-30
Концентрация $\text{SiO}_2$ , мас. % $\text{SiO}_2$ concentration, wt. %	15,1	20,3	29,85
Концентрация $\text{Na}_2\text{O}$ , мас. % $\text{Na}_2\text{O}$ concentration, wt. %	0,48	0,267	0,346
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ Specific surface area, $\text{m}^2/\text{g}$	437,8	314,2	420
Силикатный модуль Silicate modulus	35,7	75,9	75,9
Кинематическая вязкость, ССТ Kinematic viscosity, cSt	2,8	3,2	4,58

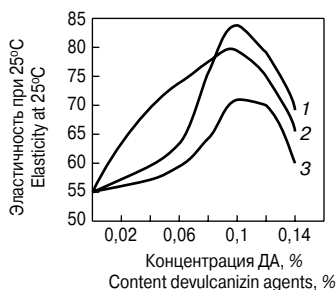


Рис. 6. Зависимость эластичности битумно-полимерных композиций при 25 $^\circ\text{C}$  от концентрации девулканизирующих агентов: 1 – композиция с неозоном; 2 – с ацетонанилом; 3 – с кремнезолью

Fig. 6. Dependence of elasticity of bitumen-polymer compositions at 25 $^\circ\text{C}$  on the concentration of devulcanizing agents: 1 – composition with neozone; 2 – with acetone anil; 3 – with silica sol

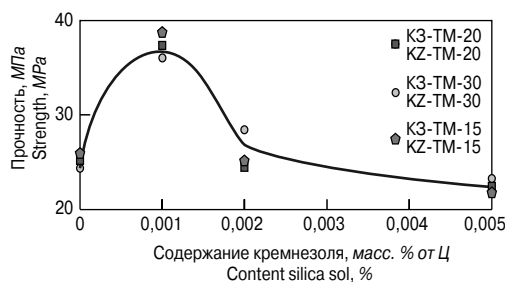


Рис. 7. Зависимость суточной прочности цементного камня  $R_1^c$  (ЦЕМ I 42,5Б) от концентрации кремнезелей

Fig. 7. Dependence of 24 hours strength of the cement stone  $R_1^c$  (CEM I 42,5B) on the concentration of silica sols

**Conclusions**

1. The common pattern of the influence of nanoaddmixtures of different chemical nature (carbon, metal-carbon, silicon and aluminum oxides) on the construction materials of different chemical structure and composition (polymeric, linear and grid, bitumen-polymer materials, ceramics and cement binders) is the distinct extreme concentration dependence of technical properties (strength, etc.) with the maximum at the hundredths and thousandths of percent.
2. Evidently, the surface interactions (adsorptive, chemisorptive) of the matrix substance with nanoparticles, whose contribution of their properties into the compos-



2. В основе эффектов наномодификации лежат, по-видимому, поверхностные взаимодействия (адсорбционные, хемосорбционные) вещества матрицы с наночастицами, вклад собственных свойств которых в свойства композита ничтожен.
3. Высокая технико-экономическая эффективность применения наноразмерных частиц для модификации строительных материалов не вызывает сомнения, так как сверхмалые дозы НЧ, даже в случае их высокой стоимости, «перекрывают» последнюю положительными эффектами изменения технологических и эксплуатационно-технических свойств полученного нанокompозита.

#### Список литературы

1. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–49.
2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.Н. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
4. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Оценка технико-экономической эффективности нанотехнологий в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2009. № 6. С. 66–67.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
6. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
7. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // *Строительные материалы*. 2006. № 9. С. 14–15.
8. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Корженко А.А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2011. № 2. С. 47–51.
9. Хозин В.Г., Низамов Р.К. Полимерные нанокompозиты строительного назначения // *Строительные материалы*. 2009. № 8. С. 32–35.
10. Михайлов Ю.А. Полимерные нанокompозиционные материалы // *Полимерные материалы*. 2009. № 7. С. 10–13.
11. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2011. № 3. 12. (<http://www.nanobuild.ru>).
12. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида // *Известия КГАСУ*. 2013. № 2 (24). С. 226–232.
13. Хозин В.Г., Старовойтова И.А., Майсурадзе Н.В., Зыкова Е.С., Халикова Р.А., Корженко А.А., Тринеева В.В., Яковлев Г.И. Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композиций // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 4–10.
14. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация глинистых масс пластифицирующими добавками. *Научные технологии и инновации (XXI научные чтения): Материалы юбилейной Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова*. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. С. 46–49.
15. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Макаров Д.Б., Харитонов В.А., Хакимуллин Ю.Н. Битум-полимерные вяжущие строительного назначения // *Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал*. 2014. № 2. С. 27–35. (<http://polymer.kgasu.ru>).

ite properties is minor, underlie the nanomodification effect.

3. The high technical and economic efficiency of nanoscale particles application for construction materials modification is out of question, as very low doses of NPs, even if there price is high, «cover» the latter by the beneficial effects of change of technological, performance and technical properties of the produced nanocomposite.

#### References

1. Korolev E.V. Nanotechnology in material science. Analysis of achievements and current state. Ways of development. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 11, pp. 47–79. (In Russian).
2. Van Krevelen D.V. Svoistva i chimicheskoye sostoyaniye polimerov [Properties and chemical state of polymers]. Moscow: Khimiya. 1976. 416 p.
3. Askadskii A.A., Matveev Yu.N. Chimicheskoye stroeniye i phizicheskiye svoistva polymerov [Polymer structure and physical properties of polymers]. Moscow: Khimiya. 1983. 248 p.
4. Bazhenov Yu.M., Korolev E.V. Estimation of technical and economic efficiency of nanotechnologies in building materiology. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 6, pp. 66–67. (In Russian).
5. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostructure, nanotechnology [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. Moscow: Phizmatlit. 2005. 416 p.
6. Khozin V.G. Usileniye epoksidnykh polimerov [Strengthening of epoxy polymers]. Kazan: Dom Pechati. 2004. 446 p. (In Russian).
7. Komokhov P.G. Sol-gel as a conception of the cement composite nanotechnology. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 9, pp. 14–15. (In Russian).
8. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A.A., Burianov A.F., Pudov I.A., Lushnikova A.A. Modification of cement concretes with multilayer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 2, pp. 47–51. (In Russian).
9. Khozin V.G., Nizamov R.K. Polymer nanocomposites for construction purpose. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 8, pp. 32–35. (In Russian).
10. Mikhailov Yu.A. Polymer nanocomposite materials. *Polymer materials*. 2009. No. 7, pp. 10–13. (In Russian).
11. Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A. Nizamov R.K., Khozin V.G. Research of PVC compound with carbon nanotubes. *Nanotechnologies in Construction: Scientific Internet Journal*. 2011. No. 3, pp. 13–24. (<http://www.nanobuild.ru>).
12. Burnashev A.I., Asrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Using of the nanomodified polyvinylchloride in wood-polymer composite's receipt. *Izvestiya KSUAE*. 2013. No. 2 (24), pp. 226–232. (In Russian).
13. Khozin V.G., Starovoitova I.A., Maisuradze N.V., Zykova E.S., Khalikova R.A. Korzhenko, A.A., Trineeva V.V., Yakovlev. G.I. Nanomodification of polymer binders for constructional composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 4–10. (In Russian).
14. Bogdanov A.N., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G. Modification of clay mass by plasticizing admixtures. *High technologies and innovations – XXI scientific conference: Proceedings of the anniversary international scientific and practical conference dedicated to the 60th anniversary of BSTU named after V.G. Shukhov*. Belgorod. 2014. pp. 46–49. (In Russian).
15. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Yu.N., Makarov D.B., Kharitonov V.A. Bitumen-polymer bindings for building. *Polymers in construction: scientific Internet-journal*. 2014. No. 2, pp. 27–35. (<http://polymer.kgasu.ru>). (In Russian).