

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



НЕРОВНАЯ СОФЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ШТУКАТУРНЫЕ СМЕСИ
С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Строкова Валерия Валерьевна**

Белгород 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	12
1.1 Современное состояние производства штукатурных смесей.....	12
1.2 Опыт создания самоочищающихся штукатурных покрытий.....	27
1.3 Роль функциональных добавок в штукатурных смесях и покрытиях на их основе	33
1.4 Технологии золь-гель синтеза анатаза как фотокаталитического агента для применения в производстве строительных материалов.....	40
1.5 Выводы.....	44
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	46
2.1 Характеристики сырьевых компонентов	46
2.1.1 Штукатурные смеси контрольного состава	46
2.1.2 Сырье, используемое для получения фотокаталитического композиционного материала (ФКМ)	47
2.2 Методы исследования	53
2.2.1 Методы исследования составов и свойств сырьевых компонентов и фотокаталитического композиционного материала	54
2.2.2 Методы исследования штукатурных смесей с использованием фотокаталитического композиционного материала	56
2.3 Выводы.....	58
3 РАЗРАБОТКА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК СОСТАВА «НОСИТЕЛЬ – ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ АГЕНТ» КАК КОМПОНЕНТА САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ.....	59
3.1 Теоретическое обоснование эффективности использования в качестве носителей в составе ФКМ компонентов различного функционального назначения.....	59
3.2 Дизайн исследования по получению и изучению свойств полифункциональной добавки состава «носитель – фотокаталитический агент».....	67

3.3 Оценка эффективности носителей различных видов как основы ФКМ	73
3.3.1 Состав и морфоструктурные особенности носителей	77
3.3.2 Поверхностные свойства носителей в жидкой среде, моделирующей процесс золь-гель синтеза.....	88
3.4 Определение параметров золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на носитель.....	96
3.5 Свойства композиционного материала состава «носитель – анатаз» как фотокаталитической добавки для штукатурных смесей.....	104
3.5.1 Физико-химические свойства композиционного материала состава «носитель – анатаз»	105
3.5.2 Морфоструктурные особенности композиционных материалов состава «носитель – анатаз»	114
3.5.3 Фотокаталитическая активность композиционного материала состава «носитель – анатаз»	121
3.6 Выводы.....	125
4 СВОЙСТВА ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ФАСАДНЫХ ПОКРЫТИЙ	127
4.1 Дизайн исследования по оценке свойств штукатурных смесей с полифункциональной добавкой ФКМ	133
4.2 Свойства штукатурных смесей с добавкой ФКМ.....	139
4.3 Влияние фотокаталитического композиционного материала на свойства растворной смеси	141
4.4 Физико-механические и специальные свойства фасадного покрытия с полифункциональной добавкой ФКМ.....	142
4.5 Выводы.....	150
5 ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА.....	154

5.1 Технология производства штукатурных смесей с использованием ФКМ для самоочищающихся фасадных покрытий.....	154
5.2 Техничко-экономическое обоснование эффективности производства штукатурных смесей с использованием ФКМ.....	159
5.3 Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования.....	163
5.4 Выводы	165
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	190
Приложение А. Письмо-заказ	191
Приложение Б. Титульный лист стандарта организации на фотокаталитические композиционные материалы для штукатурных смесей	192
Приложение В. Титульный лист технологического регламента на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе фибры.....	193
Приложение Г. Титульный лист технологического регламента на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе карбонатных носителей	194
Приложение Д. Титульный лист стандарта организации на штукатурные смеси с использованием фотокаталитических композиционных материалов	195
Приложение Ж. Акт выпуска опытной партии фотокаталитического композиционного материала.....	196
Приложение И. Акт выпуска опытной партии декоративной минеральной штукатурки с использованием фотокаталитических композиционных материалов	197
Приложение К. Протокол о намерениях.....	198
Приложение Л. Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс	199

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Согласно Стратегии научно-технологического развития РФ (№ 145 от 28.02.2024 г.) определены приоритетные направления, одно из которых обращено на снижение негативного воздействия на окружающую среду климатически активных веществ и повышение возможности качественной адаптации экосистем к климатическим изменениям. Вклад в снижение негативного влияния внешних факторов на качество среды жизнедеятельности человека возможен путем внедрения в строительство фотокаталитических материалов различного назначения, в частности, штукатурных смесей с эффектом самоочищения.

Технологическое решение по разработке фотокаталитических штукатурных покрытий для отделки фасадов зданий направлено на разложение загрязняющих веществ, осаждаемых из окружающей среды, негативное воздействие которых выражается в снижении долговечности стеновых конструкций и архитектурной выразительности, изменении исходного цвета декоративного материала. Штукатурные покрытия, обладающие способностью к самоочищению, обеспечивают не только декоративную и защитную функции, но и экономическую эффективность, обусловленную существенным сокращением затрат на обслуживание и поддержание чистоты фасадов. С учетом имеющегося опыта по созданию фотокаталитически активных материалов различного назначения, широкой сырьевой базы РФ, потенциала самоочищающихся материалов и высокого уровня их востребованности, задача разработки принципов проектирования и применения фотокаталитических композиционных материалов (ФКМ), а также дальнейшего их использования для самоочищающихся покрытий как эффективного импортозамещающего продукта, является весьма актуальной.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-19-00263 и государственного задания Минобрнауки России проект № FZWN-2023-0006.

Степень разработанности темы. Основной объем исследований, касающихся разработки фотокаталитических материалов, затрагивает вопросы повыше-

ния самоочищающей способности материалов путем использования различных носителей для синтеза на их поверхности диоксида титана, возможности применения рутила при частичном и совместном введении с анатазом, поиска способов эффективного допирования атомами различных элементов и др. В исследованиях российских авторов отображен высокий уровень эффективности использования золь-гель метода в создании активных наноструктурированных покрытий, обеспечивающих фотокаталитическое разложение загрязнителей. Однако, мало изученными, но актуальными в настоящее время, являются: расширение спектра объектов, служащих потенциальной подложкой при синтезе диоксида титана, и обобщение требований к ним; изучение возможности применения фотокатализаторов в составе отделочных декоративных материалов с условием повышения их эксплуатационных свойств; оценка влияния фотокаталитических материалов на процессы фазо- и структурообразования и характеристик цементной системы.

Цель работы. Разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение фотокаталитических композиционных материалов на карбонатных и алюмосиликатных носителях и штукатурных сухих смесей с их использованием для самоочищающихся покрытий фасадов зданий.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- обоснование эффективности получения ФКМ на основе входящих в состав штукатурных сухих смесей (ШСС) сырьевых компонентов – потенциальных носителей TiO_2 и их совместного использования как полифункциональных добавок;
- оценка свойств носителей дискретной и протяженной структур, и подбор оптимальных параметров золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на их поверхности для получения ФКМ;
- изучение свойств ФКМ – полифункциональных добавок состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент» как компонентов сухих смесей для самоочищающихся штукатурных растворов;
- оценка влияния синтезированных ФКМ, вводимых в состав сухой смеси взамен исходных сырьевых компонентов, выполняющих роль носителей, на свойства сухой строительной и растворной смеси, затвердевшего раствора;

- изучение фотокаталитической активности штукатурных строительных растворов с ФКМ;
- подготовка нормативной документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Апробация работы.

Научная новизна работы. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение самоочищающихся штукатурных смесей с фотокаталитическими композиционными материалами состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент», полученными на основе компонентов сухой смеси, соответственно: карбонатного состава – мраморной крошки, известняка; алюмосиликатного состава – стеклянной, стеклянной щелочестойкой, базальтовой фибры. Введение комплекса полифункциональных ФКМ различной структуры взамен данных компонентов в состав ШСС при сохранении физико-механических свойств штукатурного раствора обеспечивает самоочищение поверхности (фотокаталитическая активность до 76 %) путем формирования иерархически развитой структуры покрытия за счет физико-химического закрепления, равномерного распределения и минимизации экранирования анатаза, без перерасхода фотокаталитического агента.

Предложены рецептурные и технологические параметры золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на протяженный и дискретный носители, включающие: введение титанового прекурсора (тетрабутоксититана) в растворитель (этанол) при концентрации 10 об.%, обеспечивающей получение сетчатой структуры без выпадения агрегатоподобного осадка. При термообработке до 550 °С на поверхности носителей формируются агрегатные структуры анатаза, обеспечивающие фотокаталитическую активность ФКМ 80,0–99,4%. Фотокаталитический агент покрывает до 50 % поверхности носителя, что сохраняет участки его реликтовой поверхности и, следовательно, обеспечивает физико-химический контакт носителя с цементной матрицей штукатурной смеси.

Выявлены закономерности влияния ФКМ на свойства и процессы структурообразования штукатурных сухих смесей на всех этапах технологического цикла:

физико-механические свойства сухой строительной смеси; технологические свойства растворной смеси; морфоструктурные особенности, прочностные характеристики и фотокаталитическую активность (способность к самоочищению) штукатурных растворов. Совместное использование ФКМ на основе карбонатных и алюмосиликатных носителей позволяет нивелировать негативное влияние анатаза на свойства композита и способствует увеличению площади для фотодеградационных процессов загрязнителя под воздействием УФ-излучения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Дополнены теоретические представления о методах создания фотокаталитически активной поверхности строительных материалов при введении ФКМ в состав штукатурных смесей. Обоснована эффективность использования в качестве носителей при золь-гель синтезе диоксида титана дискретных и протяженных компонентов, входящих в состав штукатурных смесей, и их совместного использования как полифункциональных добавок, обеспечивающих развитую морфологию поверхности покрытия и уплотнение структуры штукатурного раствора.

Обоснована методология выбора сырья в качестве эффективного носителя фотокаталитического агента, заключающаяся в: оценке химического и минерального/фазового составов, поверхностных свойств, морфоструктурных особенностей и фотокаталитической активности.

Модернизирована технология производства штукатурных смесей за счет внедрения модуля производства ФКМ, которая позволяет получать штукатурные растворы с фотокаталитической активностью до 76 % при сохранении физико-механических свойств.

Методология и методы исследования. Методологической основой работы является комплексный анализ свойств сырьевых компонентов с целью выбора и ранжирования по эффективности использования в качестве носителя фотокатализатора при получении ФКМ и синтезированных материалов на их основе. Исследования составов и свойств ФКМ и штукатурной смеси с их применением производились с использованием рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, поляризационной и растровой электронной микроскопии, гранулометрического

анализа, индикаторного метода определения кислотно-основных свойств, методов газопроницаемости и низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) при определении удельной поверхности, ротационной вискозиметрии, краевого угла смачивания и др. Фотокаталитическую активность оценивали по стандарту UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест»; способность к самоочищению штукатурного раствора – по изменению контактного угла смачивания под воздействием ультрафиолетового излучения (согласно ГОСТ Р 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия»). Основные показатели качества сырьевых материалов и штукатурных смесей изучали по стандартным методикам.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение самоочищающихся штукатурных смесей с фотокаталитическими композиционными материалами состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент», полученными на основе компонентов сухой смеси;
- обоснование эффективности использования фибры и карбонатных пород в качестве носителей фотокаталитического агента с позиции их физико-химических, морфоструктурных и поверхностных свойств;
- рецептурные и технологические параметры золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на протяженный и дискретный носители;
- закономерности влияния вида носителя на свойства фотокаталитического материала как полифункциональной добавки для самоочищающихся штукатурных смесей;
- ранжирование носителей по эффективности использования;
- закономерности влияния ФКМ на процессы структурообразования, физико-механические характеристики и фотокаталитическую активность штукатурных сухих и растворных смесей, строительных растворов;
- результаты апробации получения ФКМ на основе дискретного и протяжен-

ного носителей и штукатурных смесей с его использованием для самоочищающихся покрытий фасадов зданий.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексом экспериментальных исследований, выполненных с использованием различных методов и требований нормативно-технической документации, в том числе зарубежной, на современном наукоемком оборудовании; апробацией результатов в полупромышленных условиях; полученными результатами, непротиворечащими классическим положениям материаловедения и работам других авторов.

Апробация результатов исследований. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах, среди которых: II Всероссийская научно-практическая конференция «Промышленные покрытия. Актуальные технические решения» (Новосибирск, 2024); конференция Молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова (Белгород, 2023); XXVI International Scientific Conference “Construction the Formation of Living Environment” (Tashkent, Uzbekistan, 2023); III Научная школа молодых ученых «Перспективные материалы и передовые технологии» (Воронеж, 2023); IV Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция Высшей инженерной школы САФУ (Архангельск, 2022); конференция Посвященная 50-летию кафедры строительства и городского хозяйства (Белгород, 2022); Национальная конференция с международным участием, посвященная 300-летию Российской академии наук (Белгород, 2022).

Внедрение результатов исследований. Промышленная апробация производства разработанных составов фотокаталитических композиционных материалов проводилась на базе ООО «Селена» (г. Шебекино), апробация выпуска декоративной минеральной штукатурки с использованием ФКМ осуществлялась на предприятии ООО «Сен-Гобен Строительная продукция Рус» (г. Егорьевск). С целью внедрения результатов исследований разработаны следующие нормативно-технические документы:

- СТО 02066339-056-2023 на фотокаталитические композиционные материалы для штукатурных смесей;
- технологический регламент на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе фибры;
- технологический регламент на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе карбонатных носителей;
- СТО 02066339-072-2024 на штукатурные смеси с использованием фотокаталитических композиционных материалов.

Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 – «Строительство» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров по направлениям 08.04.01 – «Строительство» и 28.04.03 – «Наноматериалы».

Публикации. Основные положения работы изложены в 11 публикациях, в том числе: 4 статьи в российских журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованные ВАК РФ; 2 статьи в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science; 1 патент на изобретение.

Личный вклад. Автором проведено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение ФКМ на основе дискретных и протяженных носителей и штукатурных смесей для самоочищающихся растворов с их использованием. Выполнен комплекс экспериментальных исследований, последующая обработка и анализ полученных результатов. Принято участие в апробации результатов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 199 страницах машинописного текста, включающего 35 таблиц, 45 рисунка, список литературы из 181 источника, 9 приложений.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Формирование привлекательного эстетического облика городской среды остается важным и актуальным направлением развития. Одним из способов достижения эстетизации городского пространства, благоприятной жизненной среды, комфортных условий для человека является применение современных отделочных материалов. К ним относятся штукатурные покрытия, выполняющие роль не только декоративного элемента, но и защитного слоя.

Производство штукатурных смесей занимает важное место в строительной отрасли, обеспечивая эстетический вид, защитные свойства и, в целом, долговечность зданий. Штукатурные покрытия, применяемые для отделки фасадов зданий, как правило, подвергается действию внешних факторов, таким как влага, ультрафиолетовое излучение, атмосферные осадки, механическое воздействие и др.

В настоящее время существуют различные способы снижения воздействия данных внешних факторов на фасады зданий, в большей степени, направленные на улучшение характеристик существующих материалов и разработку продукции с принципиально новыми свойствами. К таким инновационным решениям относятся штукатурные покрытия, обеспечивающие самоочищение поверхности, что определяет не только их функциональное преимущество, но и экономическую эффективность, выраженную существенным сокращением затрат на обслуживание и поддержание чистоты фасадов. Также разработка данных материалов решает проблемы экологии, за счет разложения загрязняющих веществ, и импортозамещения, обеспечивая потребности рынка в высококачественной продукции отечественного производства.

1.1 Современное состояние производства штукатурных смесей

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам экологии и комфортной среды для жизнедеятельности человека. Намечена современная тенденция в строительстве экологических зданий («зеленое» строительство) и производстве

материалов различного функционального назначения, которая оказывает стимулирующее действие в социальной, экологической, экономической и технологической сферах деятельности. Развивающимся направлением «зеленого» строительства являются «здоровые» здания. В связи с этим прослеживается взаимосвязь между понятиями «жилье» и «здоровье», которые можно объединить в комплексное сочетание «здоровое жилье» – широкая концепция, сочетающая разнообразие факторов и выделяющая основные принципы: здоровье человека, эффективное использование ресурсов, берегающий подход к окружающей среде, экономия энергии, экономическая доступность и др. [1]. Данный принцип основан на разумном и рациональном подходе в промышленных и строительных отраслях, применении решений, позволяющих снизить воздействие вредных факторов на окружающую среду. В связи с чем возникает потребность в разработке отделочных и фасадных материалов, в том числе штукатурных смесей и покрытий, реализующих направления «зеленого» строительства.

Нормативно-правовое регулирование данной области в Российской Федерации осуществляется согласно системам оценки «GREEN ZOOM» и ГОСТ Р 54694–2012 «Оценка соответствия. Экологические требования к объектам недвижимости», также учитываются положения Федерального Закона № 7 от 2002 года «Об охране окружающей среды», Федерального Закона № 384 от 30 декабря 2009 года «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений» и Градостроительного кодекса [2, 3]. Отечественные стандарты согласуются с международной базой экологического строительства, основа которой представлена американской системой экосертификации LEED «Лидерство в энергетическом и экологическом дизайне», британской BREEM «Метод экологической оценки эффективности зданий» и немецкой DGNB (Немецкий Совет по устойчивому строительству) [2, 4, 5]. Также в настоящее время активно реализуются 32 национальные системы стандартов в 24 странах, например, GreenStar в Австралии; AQUA в Бразилии; PromisE в Финляндии; HQE во Франции; ПК BEAM в Гонконге; GRIHA в Индии; CounsillItalia в Италии; VERDE в Испании; GBAS в Китае; GBI Malaysia в Малайзии и др. [5]. Процесс изготовления штукатурных смесей на профильных предприятиях с использова-

нием строго нормированного сырья способствует внедрению более высокотехнологичным процессам, что приводит к значительным экономическим преимуществам [6, 7].

С 1980-х годов в России начали выпускать несколько видов сухих строительных смесей (ССС), в том числе цементно-песчаные для штукатурных и плиточных работ, известково-песчаные и известково-глинопесчаные для финишных покрытий, гипсовые смеси замедленного действия для штукатурных работ, а также терразитовые смеси, предназначенные для отделки фасадов зданий.

Популяризация модифицированных штукатурных смесей на российском рынке запустилось со второй половины 90-х годов. Изначально лидирующие позиции занимала импортная продукция из Западной Европы, где подобные технологии используются уже давно. Первыми в российском строительном секторе стали продаваться сухие строительные смеси иностранных компаний (Knauf (Германия), Atlas (Польша), Vetonit (Финляндия)) [8].

Торговая марка Vetonit, известная своим исключительным финским качеством, известна на рынке уже более полувека. Это продукт Maxit, дочерней компании глобального конгломерата Saint-Gobain Group. Компания Optiroc Oy, пионер в этой отрасли, более пяти десятилетий назад впервые представила сухие строительные смеси под маркой Vetonit, дебютировав на европейском рынке. Эти смеси имеют не только международные сертификаты качества, но и награды высшего уровня за экологическую безопасность. Линейка продуктов Vetonit включает в себя широкий ассортимент материалов, предназначенных для отделки фасадов, которые обладают удивительной устойчивостью к холоду и влаге. Это свойство делает их особенно актуальными не только в Финляндии, откуда они родом, но и в различных климатических условиях, распространенных по всей России [9].

Немецкая компания Knauf занимает ведущие позиции на мировом рынке строительных материалов. Специализируясь на производстве материалов для наружной и внутренней отделки, а также тепло- и звукоизоляционных систем, Knauf успешно присутствует на российском рынке уже более двух десятилетий. Производственные мощности компании расположены в Северной и Южной Америке, Европе и Азии. Ассортимент продукции Knauf включает широкий спектр

строительных материалов, и особенно выделяются сухие смеси, которые зарекомендовали себя высоким качеством и надежностью. На российском рынке представлены разнообразные штукатурные смеси от Knauf, включая фасадные, цокольные и декоративные штукатурки, отвечающие самым высоким европейским стандартам.

Основным компонентом, применяемым в производстве продукции Knauf, выступает экологически чистый природный материал – гипс. Этот материал безопасен для здоровья человека, поскольку не содержит вредных веществ, негорюч и обладает огнестойкостью. Более того, гипс характеризуется высокой паро- и газопроницаемостью, что способствует созданию комфортного микроклимата в помещениях. Продукция компании Knauf реализуется в России через официальные дистрибьюторы и пользуется устойчивым спросом на рынке [9].

В начале 2000-х годов ситуация на российском строительном рынке существенно изменилась: ведущие международные компании, включая Knauf, начали открывать свои заводы в России. Одновременно с этим российские производители стали активно осваивать сегмент сухих строительных смесей (ССС). На рынке строительных смесей появились новые отечественные бренды: «Бирсс», «Глимс», «Крепс», «Боларс», «Юнис» и «Старатели». Предложение в этой сфере стремительно расширялось: ежегодный прирост составлял 40–50%. Отечественные производители смогли обеспечить конкурентоспособность своей продукции благодаря внедрению передовых технологий, использованию импортных добавок и тщательному контролю качества. В некоторых аспектах их товары даже превосходили зарубежные аналоги, что делает их привлекательными для потребителей [8, 9].

Рынок сухих строительных смесей (ССС) в значительной степени коррелирует с состоянием строительной отрасли в целом. Экономический кризис 2008–2009 годов привёл к снижению спроса на СССР, однако с 2010 года рынок начал восстанавливаться и демонстрировать стабильный рост. Это было обусловлено возобновлением крупных строительных проектов и запуском новых объектов [9]. На рисунке 1.1 представлен график, отражающий динамику спроса на сухие строительные смеси за определённый период, основанный на данных отечественных ис-

точников. В настоящее время рынок находится в состоянии стабилизации и демонстрирует ежегодный рост в диапазоне 15–20%. Эксперты оценивают перспективы развития рынка сухих строительных смесей как весьма благоприятные. Всё больше строительных компаний переходят на использование новых технологий и отдают предпочтение отечественным сухим смесям, которые не уступают по качеству импортным аналогам.

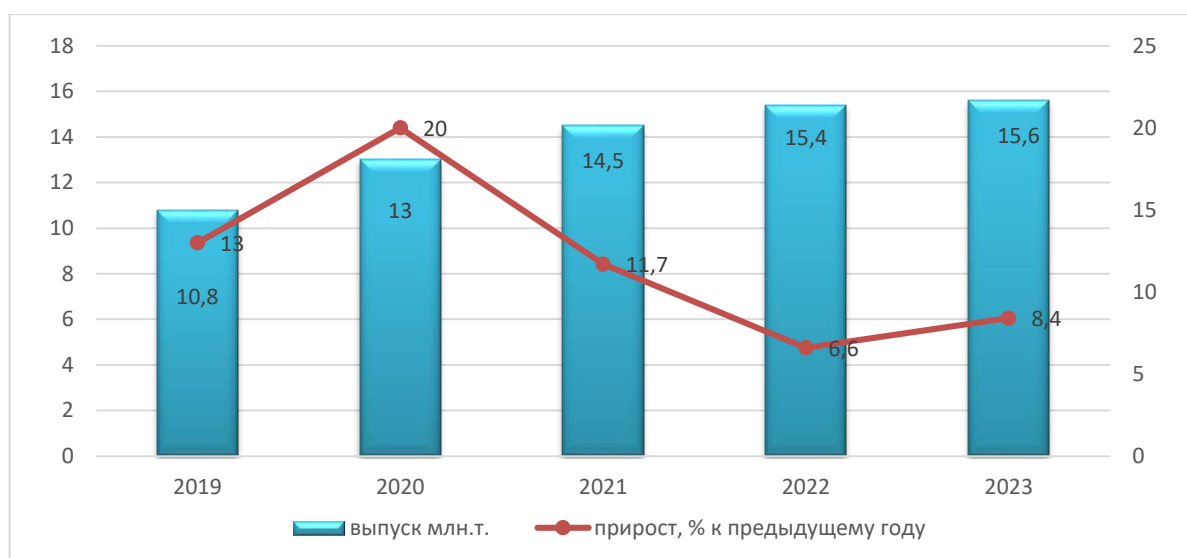


Рисунок 1.1 – Диаграмма роста производства модифицируемых ССС в России за последние 5 лет

В Российской Федерации сухие строительные смеси в основном приобретаются строительными и ремонтными организациями, на долю которых приходится 75% от общего объёма продаж. Отечественные производители, освоив передовые технологии производства, создали продукцию, не уступающую по качеству зарубежным аналогам. На сегодняшний день около 70% сухих смесей, применяемых в стране, являются материалами отечественного производства [9]. Согласно данным ассоциации «Союз производителей сухих строительных смесей», количество предприятий, специализирующихся на производстве таких смесей в России, остаётся стабильным на протяжении последних 5–7 лет и составляет от 220 до 240 единиц.

На рынке представлены разнообразные российские торговые марки, такие как «Крепс», «Бирсс», «Волма», «Плитонит» (совместное предприятие с Германией), «Петромикс», «Боларс», «Юнис», «Старатели», «Глимс» и другие [8, 9, 11].

Примерно половины потребителей склоняются к выбору штукатурок и универсальных смесей [9].

В составе сухих строительных смесей применяются разнообразные вяжущие материалы, которые составляют от восьмидесяти до девяноста пяти процентов от общего объёма смеси. К таким материалам относятся гипс, цемент, известь и синтетические смолы. В настоящее время в Российской Федерации наиболее широко распространены цементные смеси, которые составляют более половины всех используемых сухих строительных смесей [11]. Для улучшения характеристик смесей добавляют модификаторы, такие как пластификаторы, замедлители и ускорители схватывания, а также компоненты для предотвращения усадки.

Популярность сухих строительных смесей объясняется тем, что материалы, созданные на их основе, обладают высокой прочностью, стойкостью к внешним климатическим воздействиям, устойчивостью к морозам и жаре, хорошей паропроницаемостью и высокой адгезией к минеральным поверхностям, при этом они абсолютно безопасны для здоровья и экологически чисты [11].

Перспективы для роста отечественного рынка сухих строительных смесей остаются значительными, а их реализация напрямую зависит от общей экономической ситуации в стране и состояния строительного сектора. В условиях нынешней конкуренции многие производители сосредотачиваются на выпуске высокотехнологичных модифицированных смесей, все чаще отказываясь от концепции универсальности. Вместо этого на рынок выводятся специализированные растворы для конкретных задач, что позволяет удовлетворить более узкие требования потребителей.

Такой подход диктуется особенностями развития отрасли: наибольшие шансы на успех имеют компании, которые предлагают широкий ассортимент продукции и гарантируют высокое качество. Существенным преимуществом российских производителей является развитая индустрия по производству вяжущих материалов и богатые природные запасы минерального сырья. Это создаёт прочную основу для дальнейшего роста и развития. Можно ожидать, что в ближайшие годы спрос на сухие строительные смеси будет расти. Это связано со стабилизацией экономики и активизацией строительного сектора. Увеличение спроса, в свою очередь, потребует расширения производственных мощностей. Для устойчивого роста

рынка необходимо развивать выпуск качественных и доступных по цене отечественных марок сухих строительных смесей.

Далее рассмотрены ССС, предназначенные для получения штукатурных покрытий внешней отделки. Согласно анализу литературных источников, представленных в ведущих российских и международных наукометрических базах данных (РИНЦ, Scopus, Web of Science), можно выделить несколько ключевых критериев, по которым оценивают экологичность штукатурных смесей:

1. Применение компонентов техногенного происхождения. Следует дать пояснение, что данный критерий является косвенным, так как экологичность самих смесей не повышается, улучшается в целом экологическая обстановка.

Использование компонентов техногенного происхождения способствует снижению уровня скопления промышленных отходов, при условии соответствия используемых отходов нормам экологической безопасности. Это направление позволяет сократить антропогенное воздействие на окружающую среду и способствует устойчивому развитию строительной отрасли.

2. Нетоксичность состава. Современные экологически чистые штукатурные смеси разрабатываются с акцентом на отсутствие вредных и токсичных веществ, что обеспечивает безопасность как для монтажников и эксплуатационного персонала, так и для обитателей помещений. Это важный фактор для создания безопасной среды в жилых и рабочих зданиях.

3. Биологическая стойкость. Важным аспектом является способность штукатурных смесей противостоять воздействию вредных микроорганизмов, включая плесень и грибки. Биостойкие штукатурные смеси предотвращают развитие биоповреждений на поверхностях, что способствует увеличению срока службы отделочных материалов и улучшению гигиенических условий внутри зданий.

4. Самоочищающиеся свойства. Штукатурные смеси, обладающие самоочищающимися свойствами, включают в себя фотокаталитические компоненты, наиболее распространенным представителем которых является диоксид титана (TiO_2). Эти компоненты активно разлагают органические загрязнители под воздействием солнечного света, что снижает потребность в частом обслуживании фасадов и обеспечивает долгосрочную чистоту и привлекательность зданий. Эффект самоочищения

дополнительно уменьшает необходимость воздействия агрессивных химических моющих средств, тем самым снижая химическую нагрузку на окружающую среду.

Таким образом, определение штукатурных смесей как экологических основывается на совокупности их рецептурных особенностей и эксплуатационных характеристик, направленных на минимизацию вредного воздействия на окружающую среду, создание здоровой и комфортной среды обитания и благоприятного эстетического облика города.

Рассмотренные работы направлены на решение основных проблем: утилизацию отходов, повышение физико-механических, теплоизолирующих, звукоизолирующих, экранирующих характеристик. Дополнительно стоит отметить самоочищающиеся свойства штукатурных покрытий, которые достигаются за счет введения фотокаталитических компонентов (диоксида титана). Эти покрытия способны разлагать органические загрязнители под воздействием солнечного света, что определяет необходимость их применения для наружной отделки фасадов, снижая частоту обслуживания и использования агрессивных химических чистящих средств.

Достижение таких комплексных улучшений сводится к использованию сложной многокомпонентной рецептуры с высококачественными и часто дорогостоящими составляющими. Во многих случаях это задача несовместима с применением отходов или веществами с высоким содержанием нежелательных примесей. Штукатурные смеси экологического назначения, включая самоочищающиеся покрытия, относятся к категории премиум-класса, что обусловлено их улучшенными эксплуатационными характеристиками и экологической безопасностью.

Штукатурные смеси представляют собой тщательно приготовленные в заводских условиях смеси минерального и (или) полимерного вяжущего, мелкого заполнителя, при необходимости наполнителя и модифицирующих добавок различного назначения. Область применения распространяется на выравнивание и финишную отделку стен из различных материалов. Их классификацию можно представить по основным критериям: виду вяжущего, крупности заполнителя, агрегатному состоянию, назначению, области применения, способу нанесения (рисунок 1.2).

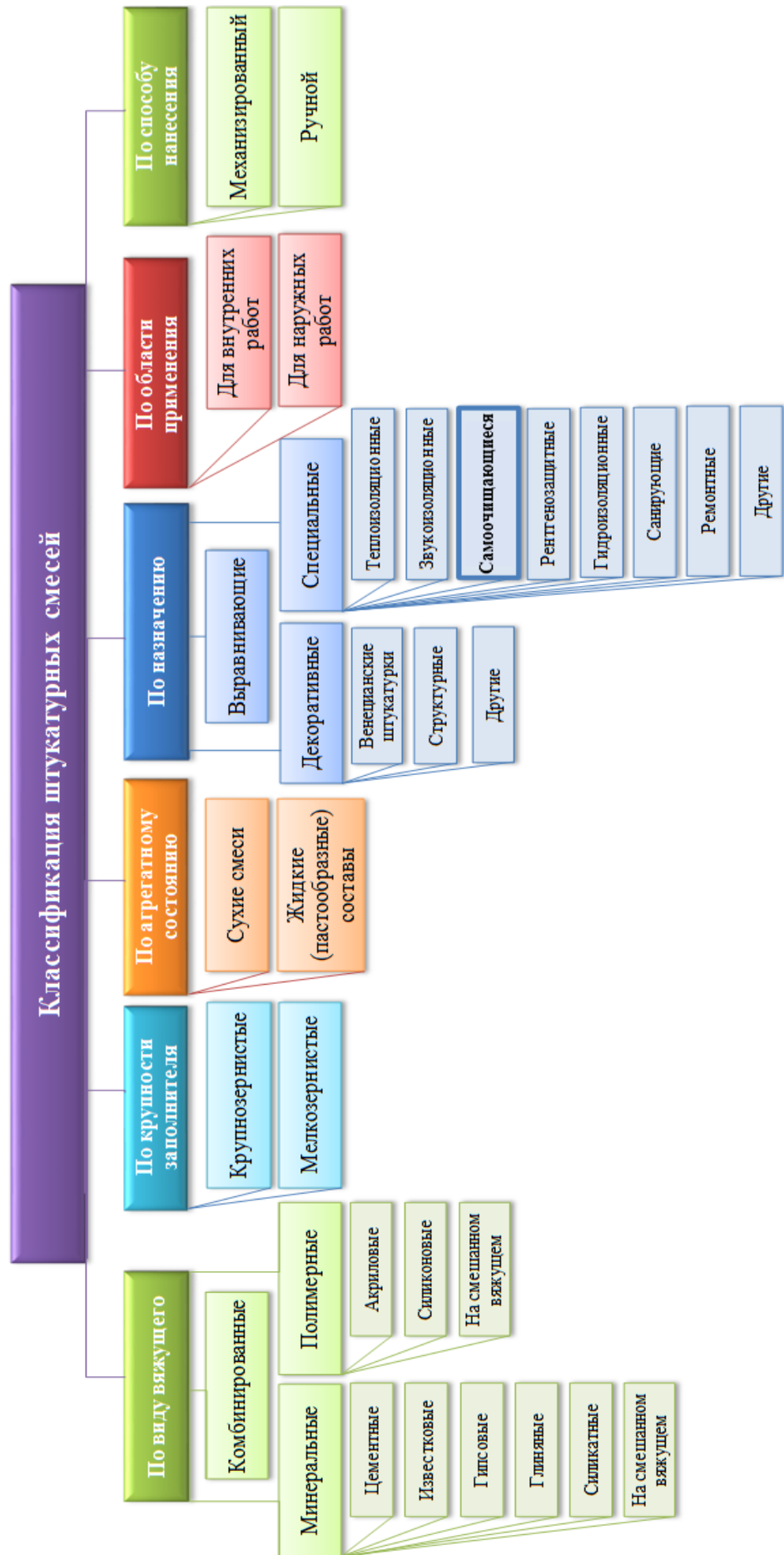


Рисунок 1.2 Классификация штукатурных смесей

К основным российским нормативным документам, регулирующим требования к качеству штукатурных смесей, относятся более 20 ГОСТов, среди которых стоит выделить те, в которых затрагиваются вопросы, имеющие отношение к теме диссертационного исследования:

- ГОСТ 31189-2015 «Смеси сухие строительные. Классификация»;
- ГОСТ 33083–2014 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем для штукатурных работ»;
- ГОСТ Р 58279–2018 «Смеси сухие строительные штукатурные на гипсовом вяжущем. Технические условия».
- ГОСТ 31357–2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем».

Кроме того, в круг интересов данного исследования необходимо включить ГОСТ Р 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия».

В настоящее время в России ведется актуализация существующей и дальнейшее развитие нормативной базы по сухим строительным смесям. Так проходят процедуру корректировки и согласования проекты таких нормативных документов, как:

- ГОСТ Р «Смеси сухие строительные. Термины и определения» (шифр темы 1.13.144–1.222.20) от 5.12.2023 г. (проходило голосование до 26.02.2024 г.);
- ГОСТ 34885–202Х «Смеси сухие строительные гидроизоляционные на цементном вяжущем для технологических швов и вводов коммуникаций в строительных конструкциях». Технические условия;
- ГОСТ Р 58278–202Х ГОСТ Р «Смеси сухие строительные шпатлевочные на гипсовом вяжущем. Технические условия»;
- ГОСТ Р 58279–202Х «Смеси сухие строительные штукатурные на гипсовом вяжущем. Технические условия»;
- ГОСТ Р 58275–202Х ГОСТ Р «Смеси сухие строительные клеевые на гипсовом вяжущем. Технические условия».

Согласно действующим нормативным документам свойства штукатурных смесей характеризуются по показателям качества в зависимости от состояния смеси:

- в сухом состоянии (сухие смеси): влажность; наибольшая крупность зерен заполнителя; содержание зерен наибольшей крупности;

- в состоянии свежеприготовленной смесей (растворные смеси): подвижность; водоудерживающая способность; сохраняемость первоначальной подвижности; расслаиваемость; стойкость к образованию трещин;

- в состоянии затвердевшего раствора или штукатурного покрытия (строительные растворы): средняя плотность; прочность на сжатие в возрасте 28 сут; прочность сцепления с основанием (адгезия) в возрасте 28 сут; капиллярное водопоглощение; теплопроводность; паропроницаемость; морозостойкость контактной зоны (кроме смесей для внутренних работ); деформации усадки (расширения); стойкость к ударным воздействиям; морозостойкость (кроме смесей для внутренних работ).

В качестве вяжущих в смесях используют чаще всего рядовой портландцемент или разновидности, различные виды гипсовых вяжущих, известь-пушонку. Известковые растворы имеют ряд недостатков: медленное схватывание и отверждение, низкая ранняя прочность, восприимчивость к действию воды, соли и мороза, для снижения и устранения которых применяют строительные растворы на смешанном минеральном вяжущем, являющиеся перспективной альтернативой сочетанию преимуществ извести и гидравлических вяжущих или пуццоланов. Наполнители используют в большинстве случаев мелкие: пески различного генезиса либо отсеvy дробления определенного фракционного состава без содержания органических и других примесей.

Согласно назначению, штукатурные покрытия обладают ключевыми характеристиками, анализ и оптимизация которых позволяют управлять их свойствами и качеством. Например, для теплоизоляционных штукатурных смесей это теплопроводность, для гидроизоляционных – водопоглощение и гидрофобность. Для покрытий, регулирующих микроклиматические параметры, важны свойства буферизации влаги. Также для наружных штукатурных покрытий, особенно применяемых для фасадов, критичными характеристиками являются способность к самоочищению и фотокаталитическая активность, что позволяет эффективно удалять загрязнения с поверхности под воздействием солнечного света, обеспечивая долговременную чистоту и снижая затраты на уход за зданиями.

Лидирующие позиции в изучении данного направления занимают следующие

страны: Чехия, России, Италия, Словакия, Нидерланды, Польша. При этом основная масса публикаций принадлежит авторам Европы, особенно Чехии (27 %), что вызвано необходимостью проведения ремонта и реставрации исторических зданий и кладки охраняемых объектов культурного наследия (рисунок 1.3). Но согласно требованиям органов культурного наследия и технических стандартов, для ремонта классические штукатурные смеси цементного состава являются непригодными, в виду их несовместимости с матричным материалом. Наиболее подходят для реконструкции и ремонта старых зданий известковые растворы [13].

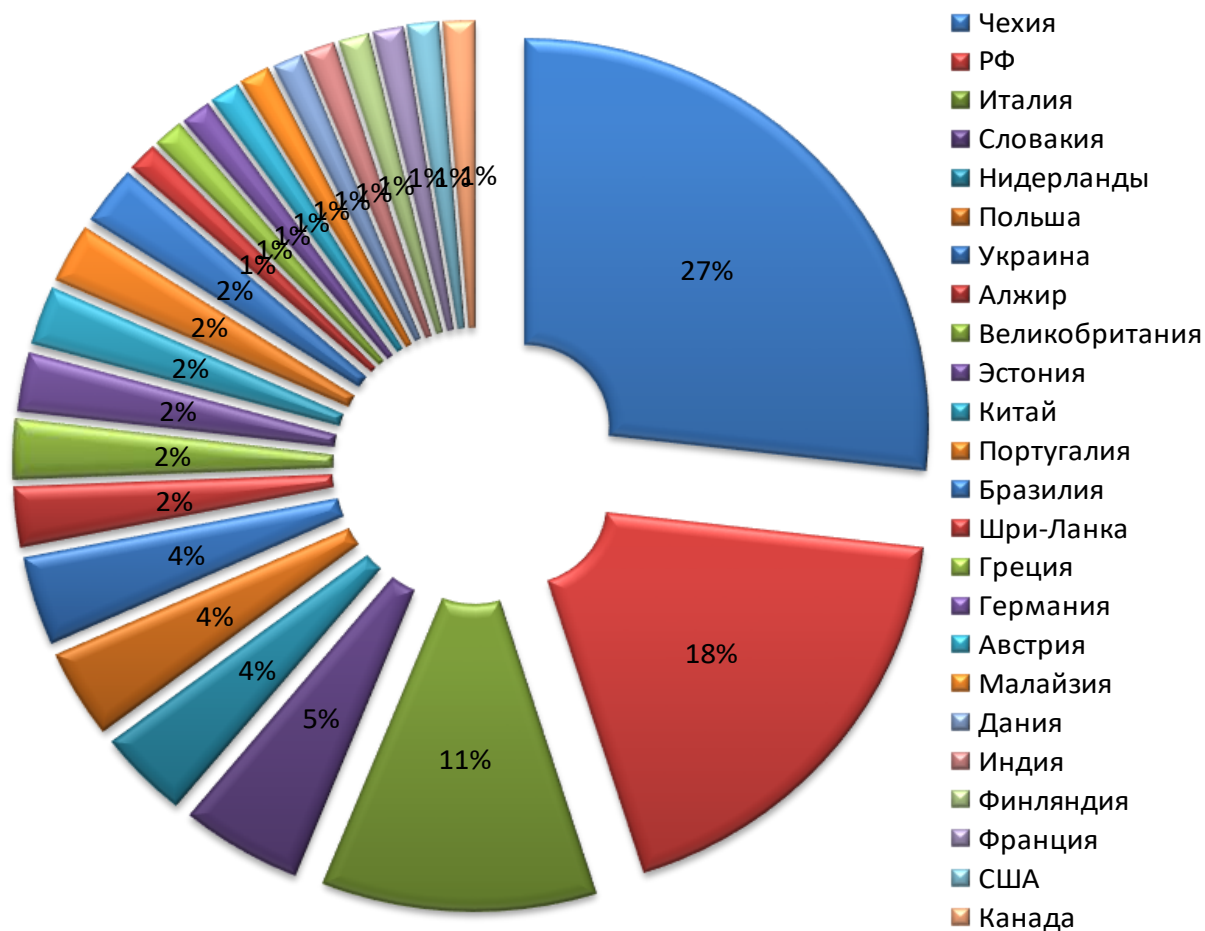


Рисунок 1.3 – Географическая принадлежность отобранных публикаций

Отдельно необходимо выделить представителей Австрии, которыми проведена колоссальная работа по изучению поведения разнотипных зданий при равных исходных условиях и влияния различных строительных материалов на здоровье и самочувствие человека [14].

Анализ отобранных литературных источников позволил выделить основные рецептурные компоненты, оказывающие влияние на различные характеристики

штукатурных смесей (рисунок 1.4). В большинстве работ представлено совместное использование компонентов, что позволяет оказывать комплексное влияние. Следует отметить, что для полной картины производства штукатурных смесей рассматривались обе области эксплуатации (внутренняя и внешняя отделка [15–20, 28–30]), а также строительные растворы [21–27].

Как отмечалось выше, классическими вяжущими системами для штукатурок являются цементная, известковая, гипсовая и цементно-известковая. С целью замены цементного вяжущего или повышения эффективности предложено использовать в составе штукатурных смесей композиционные вяжущие, куда могут входить белый цемент, метакраин [31], керамический порошок [32], золы [33–36], шлаки [21, 37]. Известны работы с использованием глинистых компонентов [38–40].

Еще одним из способов регулирования качества штукатурок является использование заполнителей различного состава и гранулометрии. Активно применяют пески: кварцевый, керамзитовый, вермикулитовый, перлитовый, гипсовый, базальтовый [31–33, 40–51], измельченный известковый гравий [45], гранулированное пеностекло [52], термообработанный карбид кремния на основе вспененного вулканического стекла [53], молотый газобетон [54]. При этом заполнители измельчаются до различной степени и фракционируются. К примеру, применение и замена основного заполнителя вспученным перлитом направлено на повышение пористости и получение легкой штукатурки. Перлитовые штукатурки способствуют дополнительной тепло- и звукоизоляции стен, являются мерой защиты от нежелательных мостиков холода, а также грызунов, грибков и плесени во влажных помещениях [52].

Отдельно следует выделить наполнители, которые представлены различным сырьем: известняком, мрамором, гипсом [47], гидросиликатами кальция [57], осажденным CaCO_3 [58], известковой пылью и природными пуццоланами [45], стеклянными полами и алюмосиликатными зольными микросферами [48, 55, 59]. Сочетание пластифицирующих добавок с известково-карбонатной пылью положительно сказывается на прочности раствора даже при неизменном водосодержании [60]. Наполнитель из осажденного карбоната кальция, применяемый в

инъекционно-реставрационных композитах [58], позволяет в 10 раз снизить водосодержание известковых систем, в 10–15 раз уменьшить их объемную усадку в процессе твердения, а также повысить адгезионную прочность при сохранении необходимой вязкости.

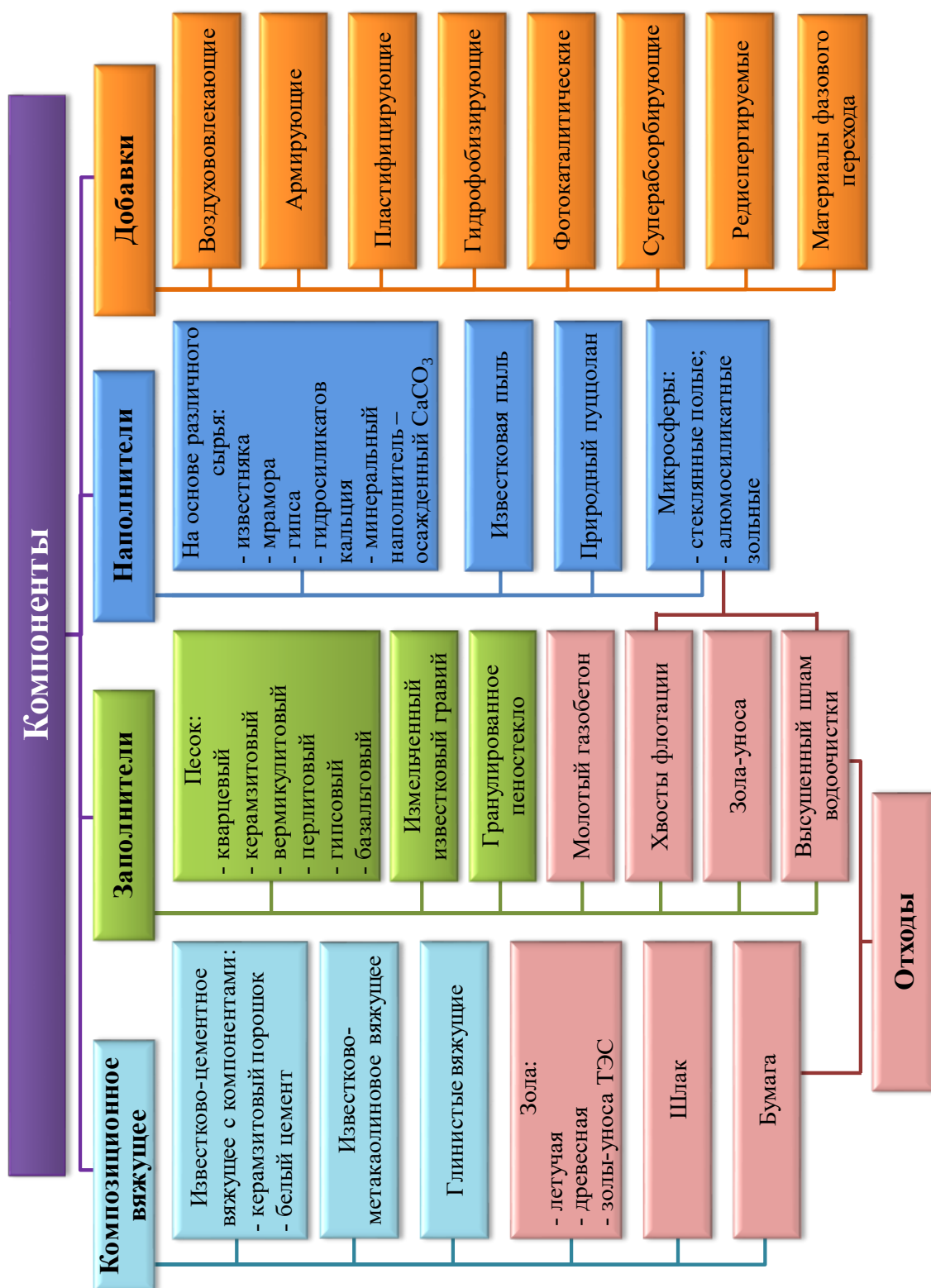


Рисунок 1.4 Сырьевые компоненты, используемые при производстве штукатурок

Огромную группу составляют добавки различного функционального назначения: воздухововлекающие [41, 49, 61]; армирующие [40, 45, 62–64, 65] (углеродные, базальтовые, стеклянные, полипропиленовые, соломенные, кокосовая койра, волокна финиковой пальмы); пластифицирующие [45, 46, 48, 54, 55, 58, 60, 66]; гидрофобизирующие [48]; фотокаталитические и бактерицидные [37, 47, 52, 67–79]; редиспергируемые [48, 56, 66]; суперабсорбирующие [80–82]; материалы фазового перехода [23, 83, 84].

Действие добавок может быть направлено на: улучшение подвижности; снижение пластической усадки, и, следовательно, трещинообразования; увеличение прочностных характеристик, адгезии, деформативности и предельной растяжимости, ударной вязкости; компенсацию недостатков фракционного состава заполнителя; увеличение водоудерживающей способности; гидрофобности штукатурного раствора; уменьшение водопоглощения; влияние на процессы структурообразования и твердения; приобретение свойства самоочищения, увеличение атмосферо- и морозостойкости, долговечности стеновой конструкции. Также в работах [62, 85] указано, что углеродные микроволокна длиной 8 мм выступают не только как армирующий, но и как электромагнитный экранирующий элемент. В [63, 86] представлены результаты исследований, демонстрирующие положительное влияние базальтовых волокон на звукопоглощение штукатурных покрытий.

Таким образом, на основании проведенного литературного обзора можно заключить, что современные работы при производстве штукатурных смесей направлены на решение ключевых задач, связанных с утилизацией отходов, улучшением физико-механических, теплоизоляционных, звукоизоляционных и экранирующих свойств. Особое внимание уделяется самоочищающимся свойствам штукатурных покрытий, достигаемым благодаря внедрению фотокаталитических компонентов. Эти покрытия способны разлагать органические загрязнители под воздействием солнечного света, что определяет их необходимость для использования в качестве наружной отделки фасадов, снижая частоту обслуживания и использования агрессивных химических чистящих веществ.

1.2 Опыт создания самоочищающихся штукатурных покрытий

Опыт создания самоочищающихся штукатурных покрытий основан на применении новейших технологий и материалов, обеспечивающих их устойчивость к загрязнениям и способность к автономному очищению.

Первые исследования в области самоочищающихся покрытий начались с изучения природных материалов, обладающих гидрофобными и фотокаталитическими свойствами.

Примером гидрофобных материалов является лист лотоса, поверхность которого обладает способностью к самоочищению благодаря уникальной микроструктуре. В строительной индустрии данное явление получило название эффект «лотоса», что подразумевает способность поверхности покрытия к практическому отсутствию смачиваемости. Основой этого процесса является гидрофобная особенность структуры поверхности. Площадь контакта с загрязнителем максимальна снижена, так как поверхность высоко гидрофобна и капли влаги скатываются с поверхности, унося за собой частицы загрязнителей. Первый пример успешного применения эффекта самоочищения лотосов на практике – появление уникальной фасадной краски Lotusan (Лотусан), а затем и штукатурки, которые образуют микрорельефную поверхность на фасаде.

Принцип фотокатализа, т.е. процесс, при котором под воздействием света катализатор (обычно двуокись титана TiO_2) инициирует химические реакции, разрушающие органические вещества на поверхности покрытий, также заимствован у природы.

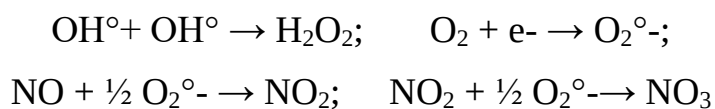
Исторически развитие самоочищающихся покрытий началось с исследования возможностей TiO_2 как фотокатализатора. Первоначально это было сделано в рамках изучения методов очистки воздуха и воды. В дальнейшем этот принцип нашел применение в строительных материалах. Эксперименты продемонстрировали, что включение фотокаталитических агентов в состав штукатурных смесей не только эффективно очищает поверхность, но и увеличивает долговечность покрытий, защищая их от биологических обрастаний и атмосферных загрязнений.

В основе фотокаталитического эффекта лежит способность TiO_2 , активируемой ультрафиолетовым излучением, генерировать активные радикалы, такие как гидроксильные радикалы и супероксидные анионы. Эти высокоактивные частицы разрушают органические загрязнители и микроорганизмы, приводя к их минерализации. В результате поверхность штукатурного покрытия очищается от загрязнений, оставаясь чистой и привлекательной без дополнительного обслуживания.

Фотокатализ – это процесс, название которого происходит от двух греческих слов: «фото», означающего свет, и «катализ», что подразумевает ускорение химической реакции с помощью катализатора. При фотокатализе, индуцируемом светом, реакция ускоряется за счет катализатора, который формируется из прекурсора под воздействием световой энергии. В некоторых случаях подобные реакции могут продолжаться даже после прекращения воздействия света, сохраняя свою динамику. Природные фотокаталитические процессы встречаются повсеместно, ярким примером служит фотосинтез, который происходит в клетках растений.

Фотокатализ представляет собой процесс, активно применяемый в химической промышленности. Он служит для ускорения разнообразных химических реакций, таких как осаждение металлов, полимеризация, окисление, восстановление, гидрирование и дегидрирование. Одним из наиболее значимых аспектов использования фотокатализа является очищение воздуха и воды. Если нанести диоксид титана (TiO_2) на оксидную матрицу и подвергнуть её воздействию света, то свободные радикалы инициируют процесс разрушения как органических, так и неорганических загрязнителей. К числу основных загрязняющих веществ окружающей среды относятся диоксид серы (SO_2), оксиды азота (NO_x), оксиды углерода (CO_x), бензол и полициклические ароматические углеводороды, которые можно разрушить с помощью фотокаталитических процессов.

Механизм протекания фотокаталитической реакции выражен в виде следующих процессов:



Эти процессы активно применяются в катализаторах на основе диоксида титана, которые внедряются в производство цемента, разработанного компанией

Italcementi. Благодаря такому компоненту изделия из этого цемента приобретают способность к самоочищению и эффективному удалению атмосферных загрязнений. Это способствует снижению концентрации вредных газов в воздухе вблизи обрабатываемой поверхности примерно на 80 %, так как фотокаталитический эффект способствует окислению органических соединений до более простых веществ (CO_2 и H_2O).

Технологии золь-гель синтеза, используемые для получения фотокаталитического TiO_2 , позволяют создавать материалы с высокой удельной поверхностью и контролируемой пористостью, что значительно усиливает их каталитическую активность. Такие материалы могут быть равномерно распределены в штукатурных смесях или нанесены на поверхность покрытий, обеспечивая их долгосрочную эффективность.

Современные разработки в области самоочищающихся покрытий также включают исследования других видов фотокатализаторов и улучшенные методы синтеза, направленные на повышение активности в видимом спектре света. Это открывает возможности для применения покрытий в различных климатических условиях, где интенсивность ультрафиолетового излучения может быть недостаточной.

Строительные материалы, оснащённые фотокатализатором, не только сохраняют свой исходный цвет, но и остаются чистыми. Это достигается благодаря тому, что их поверхность эффективно нейтрализует микроорганизмы и загрязнения, оседающие на ней. Эти материалы демонстрируют повышенную устойчивость к воздействию внешних факторов окружающей среды.

В настоящее время реализуются различные проекты, направленные на борьбу с загрязнением, среди которых здания с белоснежными фасадами, ключевым компонентом которых является диоксид титана (TiO_2). Благодаря фотокаталитическому эффекту, загрязнения на фасадах смываются во время дождя. Например, в Мексике, существует больница, которая носит имя Мануэля Гиа Гонсалеса. (рисунок 1.5, *a*), учреждение было спроектировано немецким архитектурным бюро Elegant Embellishments и завершено в 2014 году. Фасад здания выполнен из панелей с фотокаталитическим покрытием. Эти панели, обладая ячеистой структурой, способствуют свободной конвекции воздуха, придавая фасаду не только современный вид,

но и архитектурную выразительность.

В 2015 году в Милане на фасаде павильона выставки инновационных технологий, расположенного в Palazzo, был реализован уникальный проект (рисунок 1.5, б). Фасад здания был покрыт цементными панелями, которые были обработаны фотокатализатором и создавали эффект, напоминающий «паутину». Примечательно, что 80 % материала этих панелей изготовлено из вторично переработанных продуктов, что значительно улучшает экологическую составляющую данной технологии.



а)



в)



б)

Рисунок 1.5 – Примеры объектов, построенных с использованием фотокатализаторов в составе строительных материалов: а – Больница имени Мануэля Геа Гонсалеса; б – Павильон выставки инновационных достижений; в – Церковь Dives in Misericordia, г. Рим

Ещё одним выдающимся образцом архитектурного искусства является церковь Dives in Misericordia, представленная на рисунке 1.5, в. Это творение, созданное американским архитектором Ричардом Майером, представляет собой яркий образец постмодернистской архитектуры. Необычный внешний вид церкви обусловлен использованием современных бетонных технологий с добавлением специальных добавок. Изогнутые белоснежные стены здания напоминают ле-

пестки цветка, а бетон сохраняет свою белизну благодаря фотокатализу и способности к самоочищению. Это свойство возникает вследствие изменения угла смачивания поверхности материала под воздействием света. В течение нескольких дней угол смачивания изменяется от 80 до 0 градусов, что позволяет воде сначала равномерно распределяться по поверхности, а затем смываться вместе с загрязнениями, поддерживая чистоту фасадов.

В России впервые была применена инновационная технология фотокатализа для очистки воздуха, разработанная по заказу Министерства обороны. Её задача – нейтрализация и полное разрушение боевых отравляющих веществ. Исследования проводились в Институте катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. Специалисты изучали, как процесс фотокаталитического разложения может воздействовать на вещества, имитирующие боевые химические агенты, такие как зарин, зоман, табун, иприт и VX. В ходе исследований было установлено, что все эти вещества успешно подвергались фотокаталитическому разложению как в растворах, так и в газообразном состоянии. Продукты реакции, образующиеся в процессе разрушения, в конечном итоге превращались в безопасные для человека неорганические соединения [86].

Фасады зданий, инженерные сооружения, памятники архитектуры и монументальные скульптуры, находящиеся в условиях больших городов, требуют защиты от агрессивных воздействий окружающей среды, прежде всего от атмосферных осадков, таких как туман, дождь и тающий снег. В российском климате деструктивное влияние влаги, проникающей в поры материалов, усиливается регулярными циклами замерзания и оттаивания, что приводит к ухудшению внешнего вида и постепенному разрушению фасадов.

Кроме того, массовое развитие автомобильного транспорта привело к увеличению выбросов несгоревших масел, смолистых углеводородов и микрочастиц углерода – твердых продуктов сгорания топлива. Летом эти вещества образуют аэрозоли, которые чаще всего называют смогом. Эти загрязнители адсорбируются на поверхности материалов, не только разрушая их, но и создавая трудно удаляемые пятна, ухудшая внешний вид зданий. Поэтому фасады в городах нуждаются в эф-

фективной очистке с дальнейшей защитой от загрязнений. При этом составы, используемые для таких целей, должны сохранять цвет и текстуру исходного материала, не изменяя его эстетических характеристик.

На современном рынке доступен широкий ассортимент материалов для отделки и защиты фасадов зданий – от природного камня до вентилируемых фасадных систем. Однако наибольшей популярностью сегодня пользуются декоративные фасадные штукатурки. В России уже появились компании, специализирующиеся на разработке, продаже и применении фотокаталитических покрытий, но их количество пока остается ограниченным.

Проблему отложений грязи на фасаде домов можно решить с помощью декоративной штукатурки с способностью к самоочищению. Такое свойство штукатурка обретает при помощи особой микроструктуры поверхности и высоких водоотталкивающих свойств, при этом макроструктура может быть идентична обычной штукатурке с такими фактурами как шуба, короед и др. [87].

На сегодняшний день рынок предоставляет такую продукцию как NanoporTop (Baumit), StoLotusan K (Sto AG), Weber.pas ExtraClean. Данные виды продукции имеют атмосферостойкое покрытие, обладающее паропроницаемостью и создающее водоотталкивающий слой, который, в свою очередь, способен обеспечить защиту от загрязнений. Состав пригоден для отделки, по большей части, оснований, а также минеральных, оштукатуренных, шпаклеванных поверхностей, для систем фасадного утепления [88].

Проанализирован опыт создания самоочищающихся штукатурных покрытий, который демонстрирует эффективность применения фотокаталитических агентов, наиболее распространенным представителем которых выступает диоксид титана. Самоочищающиеся покрытия активно удаляют органические загрязнения и обеспечивают долговременную чистоту фасадов, что снижает расходы на обслуживание и повышает эстетические характеристики зданий. Следует отметить, что в РФ данное направление мало развито, имеет крайне низкую степень промышленного внедрения, что определяет актуальность и перспективность исследований по разработке самоочищающихся штукатурных покрытий.

1.3 Роль функциональных добавок в штукатурных смесях и покрытиях на их основе

В современном строительстве сухие строительные смеси представляют собой результат сложного технологического процесса, в котором активно применяются модифицирующие добавки. Базовые свойства строительных растворов определяются взаимодействием компонентов системы «минеральное вяжущее – заполнитель – вода». Однако добавление в эту систему органических и неорганических модификаторов открывает широкие возможности для изменения практически всех характеристик материала. Это позволяет создавать растворы, которые могут быть использованы в разнообразных, даже самых сложных условиях [88, 89].

На сегодняшний день в большинстве промышленно развитых стран доля бетонов и растворов с добавками составляет 90–95 % от общего объема строительных материалов, что подчеркивает актуальность как применения существующих добавок для улучшения свойств строительных растворов, так и разработки новых, более эффективных решений [88, 89].

На практике, даже при тщательном подборе компонентов (вяжущих, заполнителей и наполнителей), не удастся достичь полного комплекса требуемых характеристик для сухой смеси (рисунок 1.6). Это делает использование функциональных добавок различного назначения необходимым элементом производства.

В результате нормы использования добавок стали фундаментальными аспектами в области материаловедения для строительства. Они регламентируются международными стандартами: ГОСТ 24211–2003 и ГОСТ 30459–2003 [90, 91]. Однако практика применения добавок в технологии бетона не всегда может быть экстраполирована на сухие строительные смеси. Это обусловлено тем, что к добавкам для сухих смесей предъявляются специфические требования [89]:

- быть сухой и негигроскопичной;
- хорошо распределяться в смеси при сухом смешивании компонентов и быть к ним химически устойчивой;
- быть быстрорастворимой или быстродиспергируемой: при затворении сухой смеси водой время растворения (диспергирования) добавки не должно превышать для разных составов 2–10 мин (при ~20 °C);

– отвечать требованиям нетоксичности, пожаро-, взрыво- и химической опасности.

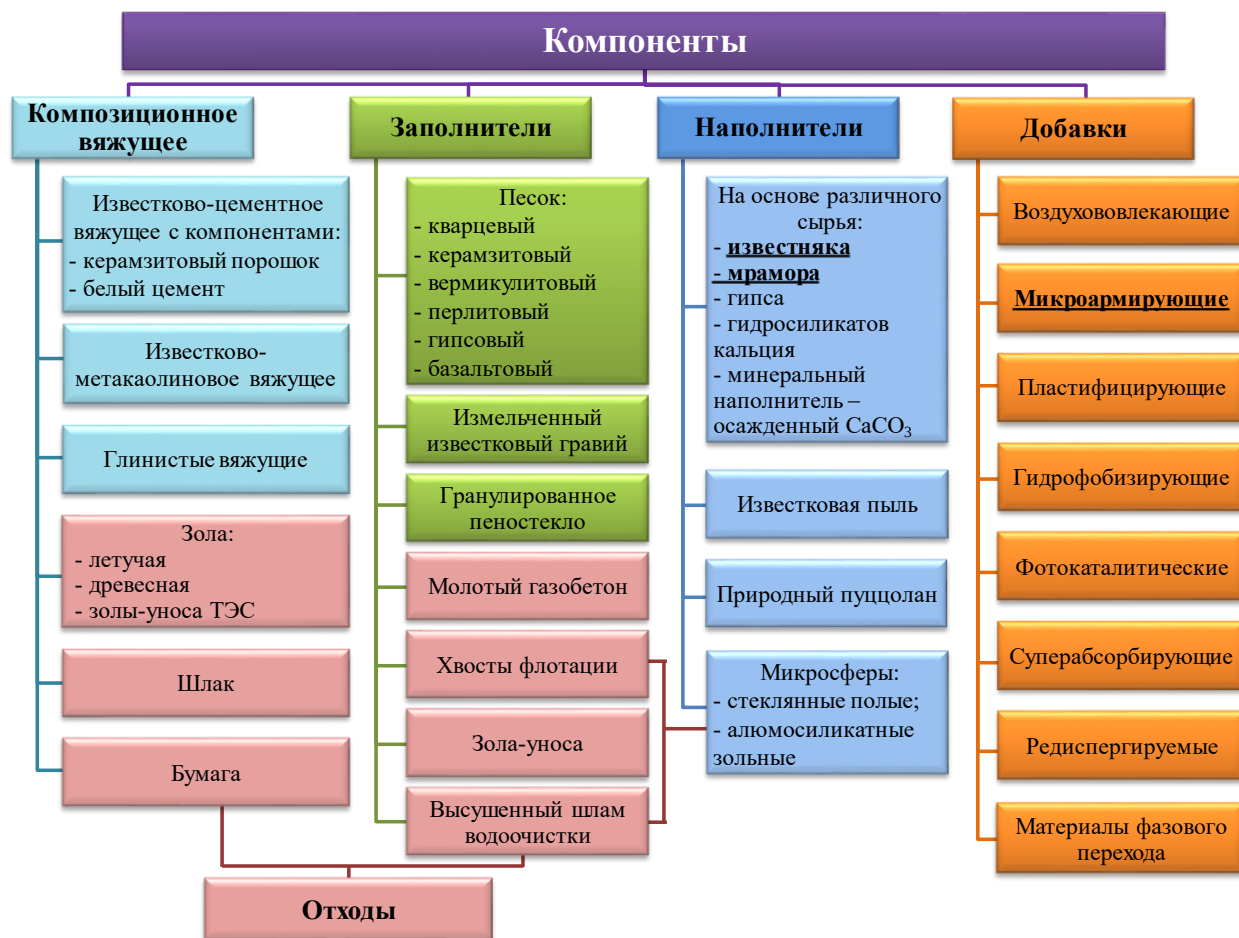


Рисунок 1.6 – Сырьевые компоненты, используемые при производстве штукатурок

Хотя в некоторых случаях можно было использовать традиционные добавки для бетона, создание специальных функциональных добавок для сухих строительных смесей, соответствующих новым требованиям, стало необходимостью. Это направление исследований стало приоритетным для многих отечественных и зарубежных компаний. Функциональные добавки для сухих строительных смесей можно разделить на несколько категорий (рисунок 1.7): водоредуцирующие, вододерживающие, загустители, редиспергируемые полимерные порошки (РПП), воздухововлекающие агенты, пеногасители, ускорители схватывания и твердения, замедлители схватывания, гидрофобизаторы, противоусадочные и противоморозные добавки, а также средства, препятствующие биохимической коррозии [92].

Вид добавки	Цель введения	Изменяемые характеристики
Воздухо-вовлекающие	Регулирование пористости	Подвижность, прочность, плотность, теплопроводность, морозостойкость
Микроармирующие	Регулирование структурообразования	Прочность, усадка, трещинообразование
Пластифицирующие	Регулирование подвижности	Водотвердое отношение, пористость, прочность, плотность, теплопроводность, морозостойкость
Гидрофобизирующие	Регулирование водостойкости и водопроницаемости	Водопоглощение, скорость схватывания, прочность, морозостойкость, коррозионная стойкость
Фотокаталитические	Регулирование процесса самоочистки	Долговечность, гидрофобизирующие свойства, очищение воздуха
Редиспергирующие	Регулирование структурообразования	Водотвердое отношение, сроки схватывания, прочность, усадка, трещинообразование
Супер-абсорбирующие	Регулирование гигроскопичности	Буферизация влаги, теплопроводность, паропроницаемость, водопоглощение
Материалы фазового перехода		

Рисунок 1.7 – Функциональное назначение добавок, применяемых в штукатурных смесях

В начале XX века в Германии были впервые получены водорастворимые эфиры целлюлозы. Эти полимеры продемонстрировали уникальную способность удерживать большое количество воды: каждая молекула полимера способна связать до 20 тысяч молекул воды. В растворе вода фактически заменяется однородным желеобразным раствором метилцеллюлозы, в котором присутствуют частицы вяжущего вещества и заполнителя.

В результате, чем эффективнее система удерживает влагу, тем более активно

вяжущее вещество вступает во взаимодействие с водой. Это позволяет раствору приобрести необходимую прочность, даже если он был нанесён тонким слоем. По завершении процессов гидратации и твердения метилцеллюлоза остаётся в порах искусственного камня в виде тонкой плёнки. Её присутствие не оказывает влияния на прочностные и механические характеристики материала [93].

Таким образом, введение незначительного количества водорастворимых эфиров целлюлозы в состав строительных смесей существенно повышает их прочностные характеристики, снижает вероятность расслоения раствора и улучшает его адгезию с основанием. Кроме того, поверхность приобретает повышенную устойчивость к износу.

Рекомендуемая толщина слоя материала определяется также количеством метилцеллюлозы. При нанесении материала тонким слоем для полной гидратации вяжущего требуется большее количество эфиров целлюлозы. Однако важно не превышать максимальную толщину слоя, иначе может возникнуть эффект «карамели»: поверхность отвердеет нормально, а внутри останется неотвердевший раствор. Для подготовки поверхностей, характеризующихся перепадами высот свыше 10 мм, рекомендуется применять два вида материалов: сухую смесь для предварительного выравнивания и мелкозернистую выравнивающую смесь для создания финального ровного слоя. Подобный комплексный подход не только способствует успешному решению указанных задач, но и позволяет оптимизировать расход материалов [94].

Следующий класс добавок включает в себя редиспергируемые полимерные порошки. В отличие от водорастворимых производных целлюлозы, эти порошки не образуют растворов при взаимодействии с водой. Вместо этого они образуют двухфазные системы. Эти системы состоят из полимерных частиц, созданных на основе сополимеров винилацетата и этилена, винилхлорида, стирол-акрилата и других веществ, диспергированных в воде. Впервые такие добавки были созданы компанией Wacker в середине XX века. Механизм их действия существенно отличается от механизма действия водорастворимых эфиров целлюлозы [95].

Первыми полимерными модификаторами для цементных смесей были дисперсии винилацетата, которые использовались в виде клея ПВА, однако этот мате-

риал обладал существенным недостатком: после затвердевания полимерно-цементный раствор становился хрупким и покрывался трещинами из-за значительной усадки винилацетатной плёнки. В связи с этим от использования ПВА довольно быстро отказались. С развитием синтетических полимерных дисперсий на строительных площадках стали применять двухкомпонентные системы, состоящие из сухой смеси и полимеров в жидком виде. Эти компоненты смешивались непосредственно перед применением. Двухкомпонентные растворы продолжают использоваться и в настоящее время. Однако водная дисперсия полимеров теряет свои свойства при замерзании, что может вызывать определённые трудности при транспортировке и приготовлении рабочего раствора в холодное время года [95].

При затворении водой с добавлением диспергированного полимера в растворе происходит процесс гидратации вяжущего вещества. В результате этого процесса освободившийся полимер, находящийся в порах цементного камня, образует «эластичные мостики». Это свойство придаёт раствору тиксотропность, то есть способность загустевать в состоянии покоя и разжижаться при перемешивании. А затвердевшему материалу – увеличение сопротивления растяжению и изгибу при воздействии термических и механических нагрузок. Кроме того, раствор становится водоотталкивающим, морозостойким и улучшает адгезию, в том числе к сложным поверхностям. В клеевых композициях редиспергируемые порошки служат для нивелирования термических напряжений, возникающих между облицовочным материалом и основой. Это особенно актуально для фасадных систем, где суточные температурные колебания могут достигать 70-80 градусов Цельсия, а также для «тёплых» полов, где температурные перепады также весьма значительны. Повышенное содержание полимера в гидроизоляционных смесях оказывает воздействие на структуру цементного камня. Цементная смесь утрачивает способность образовывать непрерывную кристаллическую решётку, и отдельные фрагменты соединяются между собой эластичными полимерными цепочками. Шпатлёвочные составы, созданные с использованием редиспергируемых порошков в качестве связующего вещества, позволяют создавать тонкие полимерные суперфинишные покрытия, которые отличаются исключительной ровностью и гладкостью. Для осуществления строительных и отделочных работ в условиях низких температур

используются растворы, в состав которых входят специальные полимеры. Эти полимеры позволяют формировать плёнку при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как обычное значение этого параметра составляет примерно $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [96].

Первые сведения о суперпластификаторах, которые эффективно разжижают бетонные и растворные смеси, появились в начале 30-х годов прошлого века. В 1935 году был получен первый патент на этот тип добавок. Однако суперпластификаторы стали широко применяться только в конце 50-х годов, после окончания Второй мировой войны. Германия и Япония, стали лидерами в производстве этих добавок как коммерческих продуктов. В нашей стране суперпластификаторы начали использовать в промышленных масштабах в конце 70-х годов [96]. Суперпластификаторы представляют собой вещества, обладающие уникальным свойством — способностью существенно увеличивать подвижность бетонных и растворных смесей, не снижая при этом их прочностных характеристик после затвердевания. При добавлении суперпластификаторов в состав сухих строительных смесей совместно с другими модифицирующими добавками можно получить высокопрочные самовыравнивающиеся строительные растворы, которые подходят как для ручного, так и для машинного нанесения. Это позволяет создавать более качественные и долговечные конструкции.

В Российской Федерации суперпластификаторы, соответствующие стандартам ГОСТ 2421–91, классифицируются как пластифицирующие добавки первой группы. Их применение направлено на повышение подвижности бетонной смеси с осадкой конуса в диапазоне от 2 до 4 см до состояния П5, при этом не допуская снижения прочностных характеристик бетона.

В зависимости от химической основы пластификаторы можно разделить на следующие виды: сульфированные меламиноформальдегидные соединения и их комплексы; сульфированные нафталинформальдегидные соединения и их комплексы; модифицированные лигносульфанаты; водорастворимые карбоксилатные полимеры.

Первые три вида пластификаторов известны с самого начала их промышленного применения и часто называются традиционными. Эти добавки относятся к поверхностно-активным веществам, и их основное свойство заключается в адсорбции

молекул на поверхности частиц с образованием новообразований с тончайшим монослоем или бимолекулярным слоем. Это уменьшает межфазовое сцепление и облегчает дезагрегацию частиц. Освобождаемая при этом вода действует как пластифицирующая смазка. Также адсорбированный слой сглаживает микрошероховатости частиц, снижая тем самым коэффициент трения между ними. В конечном итоге создается одноименный электрический заряд за счет адсорбции суперпластификатора на поверхности твердых частиц, что предотвращает их сцепление по электростатическим силам и снижает вязкость суспензии.

В отличие от традиционных добавок, пластификаторы четвёртого типа представляют собой уникальные вещества, созданные на основе определённых полимеров. Они обладают способностью снижать трение между компонентами строительного раствора. В других странах такие добавки часто называют сверхсуперпластификаторами или гиперпластификаторами. Они были разработаны в 90-х годах и сегодня активно используются в Европейских странах.

Использование различных суперпластификаторов в сухих строительных смесях помогает увеличить подвижность строительных растворов. При этом сохраняется водоцементное отношение, а подвижность растворов становится выше по сравнению с составами, где такие добавки не используются. Следует подчеркнуть, что невозможно однозначно определить, какой вид пластификаторов является наиболее эффективным, поскольку конечный результат может зависеть от множества факторов. К числу ключевых параметров, определяющих качество сухих строительных смесей, относятся: минеральный состав цемента, его удельная поверхность, характеристики наполнителей и заполнителей. Кроме того, необходимо учитывать наличие модифицирующих добавок, которые могут быть использованы в смеси. Важно также оценить совместимость компонентов смеси и условия её твердения. Использование суперпластификаторов в сухих строительных смесях значительно улучшает их строительно-технологические свойства. С появлением современных видов пластификаторов стало возможным создание самоуплотняющихся и самонивелирующихся растворных смесей.

Из всего вышесказанного следует, что введение модифицирующих компонентов в состав сухих строительных смесей привело к значительному улучшению

их технологических характеристик. Теперь стало возможным применение тонкослойных покрытий и использование технологий машинного нанесения. Ассортимент таких добавок весьма разнообразен, и каждый вид обладает уникальными свойствами, которые оказывают влияние как на саму сухую смесь, так и на готовое изделие.

1.4 Технологии золь-гель синтеза анатаза как фотокаталитического агента для применения в производстве строительных материалов

Золь-гель-технология представляет собой широко известный и часто используемый метод производства разнообразных материалов, в том числе и фотокаталитических. С её помощью возможно создание образцов в различных формах, таких как порошки, керамические материалы, а также тонкие и толстые плёнки. Полученные материалы характеризуются разнообразными электрофизическими и оптическими свойствами [98,99].

В научно-технической литературе последних десятилетий всё чаще встречаются термины «золь-гель система», «золь-гель синтез», «золь-гель технология» и «золь-гель наука». Эти понятия пришли к нам из английского языка: «sol-gel system», «sol-gel synthetic», «sol-gel processing» и «sol-gel science». В середине прошлого века таких терминов, как «золь-гель технология» или «золь-гель наука», не существовало. Сам метод называли «химическим способом получения материалов», растворы, используемые в золь-гель синтезе, носили название коллоидные или полукolloидные.

Термин «золь-гель» получил широкое распространение лишь в конце 1980-х годов и стал обозначать материалы, образующиеся в результате гелеобразования, а также процессы, лежащие в основе этого явления. Золь-гель-процессы имеют долгую историю и широко применяются в различных областях науки, особенно в таких, как коллоидная химия, химия высокомолекулярных соединений, химия и физикохимия силикатов, а также в биотехнологиях.

Для определения мировых тенденций в области синтеза и применения диок-

сида титана в различных формах в качестве фотокаталитического компонента строительных материалов был проведён анализ научных публикаций. Значительная часть исследований посвящена фотохимии и производству керамических материалов. Некоторые работы сосредоточены на очистке и утилизации отходов.

В University of Cincinnati (Университет Цинциннати) проводятся исследования, направленные на изучение фотокаталитической активности диоксида титана [100, 101]. Этот материал, получаемый в виде плёнок и наночастиц, подвергается обогащению азотом, фтором или серой, что позволяет учёным более глубоко изучить его свойства. Исследователи изучают реакцию диоксида титана на воздействие видимого света и возможность его использования для очистки воды от различных загрязнителей.

В исследовании [100] подробно рассмотрен процесс создания мезопористых фотокаталитических плёнок и мембран на основе TiO_2 с применением золь-гель метода. Этот метод предполагает погружение подложек в специально подготовленный органическо-неорганический золь, который состоит из изопропанола, уксусной кислоты, тетраизопропоксида титана и поверхностно-активного вещества полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата (Tween 80). Затем следует процесс прокаливания покрытия при температуре 500 °C.

В данном исследовании [101] был применён золь-гель метод, в котором в качестве материала для формирования пор использовался неионогенный фторсодержащий поверхностно-активный агент. Это позволило оптимизировать структурные характеристики диоксида титана и фторсодержащей добавки. Этилендиамин выступил в качестве источника азота для фотокаталитического процесса.

Группа японских учёных из университетов Toyohashi и Osaka Prefecture, а также компания Nippon Sheet Glass активно исследуют возможности создания материалов с уникальными свойствами. Они разрабатывают материалы, способные отталкивать воду (супергидрофобные) или, напротив, притягивать её (супергидрофильные). В своих исследованиях учёные используют тонкие плёнки диоксида титана, созданные с помощью метода золь-гель. Этот метод подробно описан в источнике [102]. Помимо этого, они изучают процесс образования нанокристалличе-

ского диоксида титана со структурой анатаза в матрице диоксида кремния при взаимодействии с горячей водой, температура которой ниже 100 °C [103, 104]. Процесс создания прозрачных плёнок из нанокристаллов диоксида титана (TiO_2) с использованием метода золь-гель синтеза включал в себя следующие этапы: из алкоголята титана путём взаимодействия с кислыми водными растворами были получены золи TiO_2 . Затем эти золи подвергались кипячению с обратным холодильником при температуре 80 °C в течение 8 часов, в результате чего происходило образование кристаллов анатаза. После этого осаждённые плёнки TiO_2 подвергались нагреванию при постоянной температуре 115 °C в течение 15 минут.

Группа исследователей из Zhejiang University активно исследуют возможности создания аэрогелей на основе диоксида титана [105]. В рамках их работ они изучают влияние добавления золота в диоксид титана в присутствии блок-сополимеров на фотокаталитическую активность получаемого материала [106]. Учёные успешно синтезировали монолитные аэрогели из диоксида титана с большой площадью поверхности. Для этого они применили комбинированный метод, включающий модификацию поверхности с помощью золь-гель процесса и последующую сушку при атмосферном давлении для удаления растворителей из геля.

Также следует упомянуть научный коллектив из Liaoning University. Исследовательская деятельность этой группы учёных сосредоточена на повышении фотокаталитической активности диоксида титана путём его легирования аморфным $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [107, 108].

В России существует ряд научных учреждений, занимающихся исследованиями в области химии растворов. В частности, в Институте химии растворов имени Г. А. Крестова, расположенном в городе Иваново, проводятся исследования, направленные на разработку методов получения диоксида титана. Это вещество находит широкое применение в различных областях [109]. Кроме того, в Санкт-Петербурге функционирует Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова, где также ведутся исследования диоксида титана. Учёные этого института стремятся к созданию новых материалов на основе этого вещества [109].

После скрупулёзного анализа научных трудов и детального рассмотрения ха-

рактических характеристик диоксида титана, мы можем предложить принципиальную схему формирования разнообразных материалов, покрытий и порошков с применением золь-гель метода (рисунок 1.8).

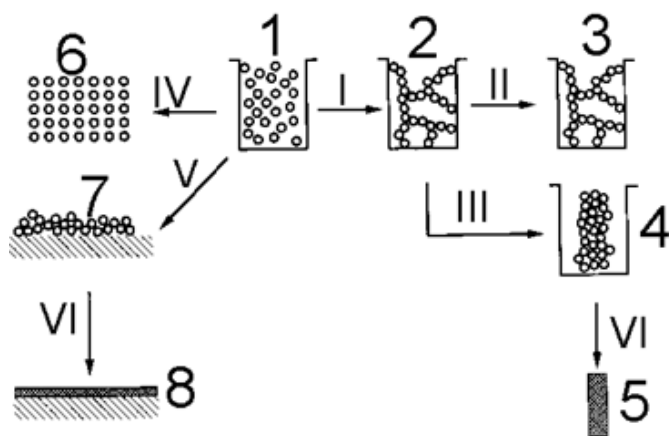


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема получения различных материалов, покрытий и порошков методами золь-гель-технологии [109]

На представленной схеме наглядно отображены все ключевые этапы процесса золь-гель-перехода, а также номенклатура продуктов, которые могут быть получены при применении метода золь-гель-синтеза (рисунок 1.8). На рисунке обозначены: I – созревание золя и гелеобразование: золь (1) → гель (2); II – сушка в суперкритических условиях или промывание геля в растворителях: гель (2) → аэрогель (3); III – сушка в обычных условиях: гель (2) → ксерогель (4); IV – осаждение наночастиц: золь (1) → порошок (6); V – нанесение золя на подложки → золь (1) – пленка ксерогеля (7); VI – обжиг: ксерогель (4) или пленка ксерогеля (7) → монолитные стекло и керамика (5) или пленки и покрытия (8).

Изучив и адаптировав принципиальную схему золь-гель технологии для получения фотокаталитического композиционного материала типа «носитель-TiO₂», авторским коллективом Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова [110] была разработана следующая схема (рисунок 1.9).

На начальном этапе формирования фотокатализаторов, основанных на диоксиде титана, необходимо осуществить добавление тетрабутоксититана в 95-процентный раствор этилового спирта, активно перемешивая полученную смесь. Затем следует осуществить объединение «носителя» с образованным золем гидроксида титана, применяя магнитную мешалку и поддерживая заданную температуру. После этого следует осуществить процесс сушки синтезированного материала при температуре 115 °С и обжиг при температуре 550 °С.



Рисунок 1.9 – Общая схема получения фотокатализаторов на основе TiO₂ золь-гель методом [110]

Проведенный анализ зарубежных и российских исследований отображает высокий уровень эффективности использования золь-гель метода в создании наноструктурированных покрытий, обеспечивающих активное фотокаталитическое разложение загрязнителей. На основе изученных работ была отмечена общая схема получения фотокаталитических композиционных материалов типа «носитель-TiO₂». Эта технология открывает новые возможности для разработки самоочищающихся фасадных покрытий, способных значительно улучшить экологические и эксплуатационные характеристики строительных конструкций.

1.5 Выводы

1. Проведен обзор современных тенденций в производстве штукатурных смесей, показавший, что текущие технологии и материалы направлены на повышение эксплуатационных характеристик и адаптацию к разнообразным условиям применения. Инновации в этом секторе обусловлены необходимостью улучшения прочности, долговечности и декоративных качеств, а также увеличения экологической устойчивости строительных материалов.

2. Проанализирован опыт создания самоочищающихся штукатурных покрытий, который демонстрирует эффективность применения фотокаталитических агентов, таких как диоксид титана. Самоочищающиеся покрытия активно удаляют органические загрязнения и обеспечивают долговременную чистоту фасадов, что снижает расходы

на обслуживание и повышает эстетические характеристики зданий.

3. Рассмотрена роль функциональных добавок в улучшении свойств штукатурных смесей и покрытий на их основе. Установлено, что добавки существенно улучшают адгезию, биостойкость, гидрофобность и декоративные свойства материалов. Введение фотокаталитических компонентов способствует созданию покрытий с самоочищающимися свойствами, что является перспективным направлением в разработке новых видов отделочных материалов.

4. Проведенный анализ зарубежных и российских исследований отображает высокий уровень эффективности использования золь-гель метода в создании наноструктурированных покрытий, обеспечивающих активное фотокаталитическое разложение загрязнителей. На основе изученных работ зарубежных и российских исследователей была отмечена общая схема получения фотокаталитических композиционных материалов типа «носитель-TiO₂». Эта технология открывает новые возможности для разработки самоочищающихся фасадных покрытий, способных значительно улучшить экологические и эксплуатационные характеристики строительных конструкций.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

С целью получения эффекта самоочищения фасадных покрытий в работе рассмотрены промышленно выпускаемые штукатурные смеси, используемые для внешней отделки зданий и сооружений, с возможностью введения в их состав дополнительного компонента – фотокаталитического композиционного материала (ФКМ), способствующего самоочищению фасадов.

Для получения фотокаталитических композиционных материалов в качестве носителя (или ядра) были использованы компоненты, входящие в состав данных штукатурных смесей: карбонатные наполнители – мрамор и известняк. Дополнительно ФКМ был получен путем осаждения фотокаталитического агента на фибру, которая будет вводиться в состав данных видов штукатурных смесей.

2.1. Характеристики сырьевых компонентов

2.1.1 Штукатурные смеси контрольного состава

В качестве основного компонента при получения самоочищающихся штукатурных смесей использовалась сухая строительная смесь (ССС) – декоративная минеральная штукатурка «weber.min» производства завода Weber-Vetonit компании ООО «Сен-Гобен Строительная Продукция Рус» (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Технические характеристики декоративной минеральной штукатурки

Наименование показателя	Значение
Цвет	светло-серый/белый
Вяжущее	цемент, известь
Расход воды, л/кг	0,18–0,23
Плотность раствора, кг/м ³	1200–1800
Расход смеси, кг/м ²	2,6–3,0
Время жизни раствора, ч	1

Наименование показателя	Значение
Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа, не менее	0,35
Предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток, МПа, не менее	3,5
Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа, не менее	1

Данная ССС также выступала контрольным образцом для выявления влияния вводимого фотокаталитического композиционного материала на изменения базовых свойств штукатурной смеси.

2.1.2 Сырье, используемое для получения фотокаталитического композиционного материала (ФКМ)

Для изучения возможности получения фотокаталитических композиционных материалов составов «носитель – анатаз» и возможности их дальнейшего применения в качестве фотокаталитической добавки в штукатурных смесях использовали следующие сырьевые компоненты.

При золь-гель синтезе использовали:

– тетрабутоксититан «тех» производства ЗАО «ПРОМХИМПЕРМЬ» (ТУ 6-09-2738-89 изм. 1–4) [111] (таблица 2.2);

Таблица 2.2 – Свойства тетрабутоксититана

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость желтого цвета
Цветность по йодной шкале	20
Массовая доля титана, %	15,31
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4992
Массовая доля хлоридов, %	0,14
Массовая доля железа, %	0,002

Наименование показателя	Значение
Горючесть	Горючий
Растворимость в воде	Не растворяется
Растворимость в спирте	Растворяется
Молекулярная масса, а.е.м.	320,5
Плотность, кг/м ³	900,5
Температура кипения, °С	278
Коэффициент диффузии пара в воздухе	0,0336
Удельная теплота сгорания, МДж/кг	30,6
Температура вспышки, °С	78

–этиловый спирт 95 % производства ЗАО «РФК» (ЛСР-009896/09-041209, 2018) (таблица 2.3);

Таблица 2.3 – Свойства спирта этилового

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса, а.е.м.	46,069
Плотность, кг/м ³	789,3
Температура плавления, °С	–114,15
Температура кипения, °С	78,39
Растворимость	Смешивается с бензолом, водой, глицерином, диэтиловым эфиром, метанолом, уксусной кислотой, хлороформом

– кислота азотная «ХЧ» производства ООО «ТК СПЕКТР-ХИМ» (ГОСТ 4461–77 [112]) (таблица 2.4);

– кислота уксусная «ХЧ ледяная» производства ООО «ТК СПЕКТР-ХИМ» (ГОСТ 61–75 [113]) (таблица 2.4);

– кислота муравьиная 85 % производства АО «База № 1 Химреактивов» (ГОСТ 5848–73 [114]) (таблица 2.4).

Также кислоты использовали для предварительной активации поверхности

подложки, рабочая концентрация которых была доведена до 65 %.

Таблица 2.4 – Свойства кислот

Наименование показателя	Вид кислоты		
	Азотная	Уксусная	Муравьиная
Молекулярная масса, а.е.м.	63,012	60,052	46,025
Плотность, кг/м ³	1513,0	1049,1	1219,6
Температура плавления, °С	–41,59	16,64	8,25
Температура кипения, °С	82,6	118,1	100,7
Растворимость в воде	Растворяется	Растворяется	Растворяется

Кроме того, для предварительной активации поверхности подложки использовали кислоты, причём их рабочая концентрация была увеличена до 65%.

Для получения фотокаталитического композиционного материала в качестве носителя (или ядра системы «ядро – оболочка») использовались носители различной структуры – частицы которых имеют удлиненную форму в одном направлении и дисперсные – условно равноразмерные в трех направлениях: протяженной (волокнистой) структуры – базальтовая фибра, стеклянная, стеклянная щелочестойкая фибра; носители дискретной (прерывистой) структуры – мраморная крошка, известняк молотый.

Базальтовая фибра (БФ) изготавливается из пород магматического происхождения, которые подвергаются плавлению, а затем пропускаются через фильеры (специальные формы с отверстиями), для получения волокон определенной толщины.

При добавлении базальтовой фибры в цементную смесь можно добиться следующих преимуществ: увеличение прочности на сжатие и особенно на изгиб; предотвращение активных усадочных явлений и трещинообразования; исключение расслаивания; повышение устойчивости поверхности к истиранию (до 60 %); улучшение сцепления штукатурного раствора с основанием; повышение морозостойкости.

Стеклянная фибра (СФ) – тонкие стеклянные нити пучками или жгутами.

Существует необработанное стекловолокно, оно отличается низкой щелочестойкостью. Некоторые производители на стадии производства обрабатывают стеклофибру специальными составами, что позволяет применять ее и в щелочной среде. Подходит для армирования архитектурных изделий из гипса, широко применяется при производстве ячеистого бетона. Образованная волокнами внутренняя решетка лучше сдерживает строительный состав от растрескивания при усадке, придавая ему дополнительной прочности на разрыв. При ее правильной дозировке и высоком качестве непосредственно строительного состава, стеклофибра способна даже заменить стеклосетку. В частном строительстве применяется редко, поскольку имеет высокую цену и снижает удобоукладываемость смеси.

Стеклопластиковая щелочестойкая фибра (СЩФ). Щелочестойкость стекловолокна определяется, главным образом, содержанием диоксида циркония (ZrO_2) в стекле. Чем больше диоксида циркония содержится в стекле, тем выше его стойкость к щелочи.

Обладая высоким уровнем щелочестойкости, волокно сохраняет прочность при растяжении и высокую упругость. Это негорючее волокно, не подверженное коррозии и обладающее высоким пределом прочности при растяжении.

Для проведения лабораторного синтеза были рассмотрены фибры (таблицы 2.5, 2.6) следующих производителей:

- базальтовая фибра (БФ) производства ООО «Каменный век» (Московская область, г. Дубна);
- стеклянная фибра (СФ) производства ООО «НЗК» (г. Нижний Новгород);
- стеклянная щелочестойкая фибра (СЩФ) «ARM STRUCTURE» производства ООО НПО «Структура» (г. Краснодар).

Таблица 2.5 – Основные характеристики фибр

Наименование показателя	Вид фибры		
	БФ	СФ	СЩФ
Прочность на растяжение, МПа	2700–3200	1800–3000	1800–3000
Диаметр волокна, мкм	10–22	13–15	13–15
Длина волокна, мм	12	12	12

Наименование показателя	Вид фибры		
	БФ	СФ	СЩФ
Модуль упругости, ГПа	85–95	70–74	70–74
Удлинение при разрыве, %	3,2	2,4	2,4
Температура плавления, С°	1450	860	860
Стойкость к щелочам и коррозии	Высокая	Низкая	Высокая
Плотность, г/см ³	2,60	2,60	2,60

Таблица 2.6 – Химический состав фибр

Вид фибры	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	прочее
БФ	50,78	20,86	8,49	9,5	1,58	4,35	2,64	1,17	0,63
СФ	53,94	18,13	25,11	0,27	0,39	1,05	0,17	0,14	0,80
СЩФ	54,64	18,42	24,71	0,27	0,41	0,81	0,16	0,19	0,39

Мраморная крошка – это сыпучий природный материал, который образуется в результате дробления кускового мрамора. Распространенный размер зерен: 1–2 мм, 2–3 мм, 2–5 мм, 2,5–7 мм, 3–5 мм. Мраморная крошка имеет различную окраску, наиболее распространены цвета: белый, светло-серый, медовый.

Материал отличается высокими физическими и эксплуатационными характеристиками, что обуславливает широкую область его применения (от строительства до агропромышленного комплекса). К преимуществам относят морозостойкость, низкую химическую активность, минимальную электропроводность, экологическую безопасность, уникальные декоративные свойства.

Известняк молотый (0,1–1 мм) производится из дробленого известнякового щебня, который дополнительно измельчается с помощью грохотов для придания зернам необходимого размера. Сырье для производства добывается открытым способом в карьерах, после чего перерабатывается на промышленных предприятиях с одновременной промывкой для удаления посторонних примесей и последующим высушиванием.

При осаждении диоксида титана на дискретные носители были использованы карбонатные наполнители следующих производителей:

– мраморная крошка производства группы компаний «Минерал Ресурс» ТУ 5743–002–91892010–2011 [115] (таблица 2.7, 2.8);

– известняк молотый, производства завода Weber-Vetonit ООО «Сен-Гобен Строительная Продукция Рус» (таблица 2.8, 2.9).

Таблица 2.7 – Основные характеристики мраморной крошки

Наименование показателя	Фракции мраморной крошки, мм	
	1,0–1,5	1,5–2,0
Прочность на растяжение, МПа	93	93
Пористость, %	0,66	0,66
Средняя плотность, г/см ²	2,71	2,71
Влажность, не более 1%	0,1	0,1
Сита, X _c , мм:	Результат:	Результат:
	1,5: до 10%	2,0: до 10%
	1,0: до 20%	1,5: до 20%

Таблица 2.8 – Химический состав карбонатных носителей

Содержание оксидов, мас. %											
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	TiO ₂	CO ₂	прочее
<i>Известняк</i>											
52,2	2,82	1,10	0,92	0,44	0,17	0,12	0,08	0,04	0,03	42	0,12
<i>Мрамор</i>											
54,6	0,16	0,1	0,79	0,06	–	–	0,02	0,02	0,003	43	1,07

Таблица 2.9 – Основные характеристики известняка молотого

Наименование показателя	Значение
Твердость по шкале Мооса	3
Плотность, кг/м ³	2,800
Предел прочности при сжатии, МПа	300
Водопоглощение, %	0,1
Пористость, %	1,5

Морозостойкость, циклы	350
------------------------	-----

В качестве эталона для анализа результативности синтезированного фотокаталитического композитного материала был избран фотокатализатор – AEROXIDE TiO₂ P25, производства компании Evonik Industries AG (Германия). (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Свойства AEROXIDE TiO₂ P25

Наименование показателя	Значение
Удельная поверхность, м ² /г	50
Температура плавления, °C	1850
Относительная плотность (20 °C), кг/м ³	3800
Насыпная плотность, кг/м ³	70–140
Средний размер частиц, нм	21
Растворимость в воде	Не растворяется
Влагосодержание (2 часа при 105 °C), масс. %	≤ 1,5
Потери при прокаливании (2 часа при 1000°C), масс. %	≤ 2,0
pH (40 г/л 20 °C)	3,5–4,5
Остаток при просеивании на сите 0,045 мм, масс. %	≤ 0,05

2.2 Методы исследования

В рамках диссертационного исследования был проведён комплекс работ, включающих применение как общепринятых стандартных методов, так и нестандартных (авторских) методик. Анализ характеристик сырьевых и синтезированных материалов осуществлялся на сертифицированном и аттестованном оборудовании, предоставленном лабораториями кафедр «Материаловедения и технологии материалов» и «Технологии цемента и композиционных материалов», а также научно-исследовательского института Наносистем в строительном материаловедении, входящего в состав Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра «Наноструктурированных композиционных материалов» (ИНО и ОПЦ НКМ). Кроме того, в исследовании использовалось оборудование Центра высоких

технологий Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова).

2.2.1 Методы исследования составов и свойств сырьевых компонентов и фотокаталитического композиционного материала

В ходе исследования был изучен состав, структура, а также физико-химические и фотокаталитические свойства синтезированного фотокаталитического композиционного материала, который может быть использован в качестве компонента штукатурной смеси. Кроме того, были проанализированы свойства самой штукатурной смеси с этим материалом, а также специфика состава продуктов её гидратации.

Для выявления *минерального и химического состава* исходных и полученных в результате синтеза материалов были использованы следующие методы:

1. Рентгеновская дифрактометрия с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, оснащённого Cu-анодом, производства Thermo Fisher Scientific.

2. Рентгенофлуоресцентный анализ с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation, оснащённого Co-анодом, также производства Thermo Fisher Scientific.

Програмные обеспечения, используемые для обработки рентгенограмм: DifWin и WinPLOTR. С целью анализа спектров были использованы следующие базы данных: The RRUFF™ Project, The Mineralogy Database.

В ходе исследования были изучены *особенности микроструктуры и химический состав поверхности материалов* с использованием современного сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU. Также был проведён *гранулометрический анализ* как исходных, так и синтезированных материалов с помощью лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec Plus от компании Fritsch. Этот прибор позволяет измерять частицы в диапазоне от 0,01 до 2100 микрометров.

На приборе Sorbi-MS, разработанном ООО «МЕТА», с использованием метода низкотемпературной адсорбции инертных газов, был проведён анализ *удельной поверхности материалов* в диапазоне от 0,1 до 2000 м²/г. В качестве адсорбируемого газа использовался азот особой чистоты, содержание которого составляло не менее 99,999% по объёму. В качестве газа-носителя использовался гелий марки 6.0 с содержанием не менее 99,9999% по объёму.

Для измерения *удельной поверхности* порошкообразных материалов в диапазоне от 200 до 50000 см²/г и *среднего размера частиц* в диапазоне от 0,5 до 250 микрон использовался компьютерный многофункциональный прибор ПСХ-12 SP, разработанный ООО «Приборы Ходакова».

Кислотно-основные характеристики поверхности сырья были исследованы с применением индикаторного метода [116].

Определение фотокаталитической активности. Оценка фотокаталитическую активность под воздействием ультрафиолетового излучения, синтезированного фотокаталитического композиционного материала, а также покрытий с его использованием, производилась по способности к самоочищению методом определения обесцвечивания органического красителя. Основой используемой методики является оценка фотокаталитического разложения красителя родамина В (Rhodamine B, C₂₈H₃₁ClN₂O₃), производимая за счет измерения изменения цвета образцов в цветовой системе Lab (по координате a*). В соответствии с итальянским стандартом UNI 11259 была применена методика, позволяющая оценить фотокаталитическую активность гидравлических вяжущих материалов. Для этого использовался родаминовый тест [117].

Для исследования изменений цветовых характеристик образцов, использован раствор родамина В с концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Затем были проведены измерения цветовых различий после воздействия ультрафиолетового излучения с интенсивностью $1,1 \pm 0,1$ Вт/м² в течение 4 и 26 часов соответственно. Координаты a*(0 ч), a*(4 ч), a*(26 ч) представляют собой значения параметра цвета поверхности красителя до облучения (0 ч) и после воздействия ультрафиолетового излучения в течение 4 и 26 часов соответственно. Для исследования изменений цветового пара-

метра образцов в координатах a^* до и после облучения было применено специализированное программное обеспечение, разработанное для работы в цветовом пространстве лаборатории.

Колориметрические параметры исследуемых образцов определялись в пяти точках: одна точка располагалась в центре образцов, а четыре - в углах. Оценка удаления родамина Б (R , %) производилась с использованием формул:

$$R_4(\%) = \frac{a_{(0h)}^* - a_{(4h)}^*}{a_{(0h)}^*} \times 100\% \quad (2.1)$$

$$R_{26}(\%) = \frac{a_{(0h)}^* - a_{(26h)}^*}{a_{(0h)}^*} \times 100\% \quad (2.2)$$

В рамках исследования был применён метод, который позволил оценить способность штукатурных покрытий к самоочищению. Для этого использовался раствор, в состав которого входили синтезированные фотокаталитические композиционные материалы. Была исследована способность материала к самоочищению путём определения изменения контактного угла смачивания под воздействием ультрафиолетового излучения. Это соответствует требованиям ГОСТ Р 57255-2016, который устанавливает технические условия для фотокаталитически активных бетонов, обладающих свойством самоочищения [118].

2.2.2 Методы исследования штукатурных смесей с использованием фотокаталитического композиционного материала

Насыпная плотность сухих смесей в неуплотнённом и уплотнённом состоянии определялась по ГОСТ 8735 [119].

Наибольшая крупность заполнителя и **содержание зёрен наибольшей крупности** определялись по ГОСТ 8735.

Средняя плотность штукатурной смеси определялась согласно ГОСТ 5802 [120].

Определение **подвижности растворных смесей** осуществлялось по ГОСТ 5802. Подвижность выражается осадкой конуса в сантиметрах (от 1 до 14 см) и характеризуется соответствующими марками – Пк (от Пк1 до Пк4).

Значение подвижности зависит от вида штукатурной смеси, её назначения и

технологии нанесения. Для слоя «обрызга» ГОСТ 28013[121] рекомендует осадку конуса 8–12 см (марка Пк3) при ручном нанесении, 9–14 см (марка Пк4) при механизированном нанесении, для штукатурного грунта и для накрывки 7–8 см (марка Пк2). В лабораторных условиях, а также для штукатурных составов с тиксотропными свойствами удобнее определять подвижность растворных смесей по расплыву стандартного конуса, используемого при определении консистенции цементного раствора по ГОСТ 310.4 [124].

Срок годности готовой к применению штукатурной смеси оценивается как период времени, в течение которого первоначальная подвижность растворной смеси, определяемая по расплыву конуса прибора Вика, изменяется не более чем на 30 мм (EN 1015-9 [125]).

Предел прочности при сжатии и изгибе штукатурных растворов определялся по ГОСТ 31356 [126] на образцах-балочках размером 40×40×160 мм. В отечественных нормативных документах какие-либо указания по взаимосвязи между назначением штукатурных растворов и их марочной прочностью отсутствуют. В ГОСТ 28013 приводится лишь перечень возможных значений марок строительных растворов от М4 до М200. Из приведённого перечня следует исключить марки М150 и М200, так как в производстве штукатурных смесей используются растворы с максимальной прочностью до 10 МПа или немного выше этого значения, причём речь идёт о цементных растворах (с небольшой добавкой гидратной извести – 2–3 %) для цокольной зоны сооружений.

В соответствии с ГОСТ 31356 была проведена проверка *прочности сцепления* штукатурного покрытия с основанием. Для проведения испытаний были использованы образцы штукатурных материалов, которые были нанесены на бетонные плиты в соответствии с требованиями ГОСТ 31356. Толщина слоя штукатурного покрытия должна была быть не менее чем в три раза больше максимального размера зерна заполнителя, но не превышать 15 мм и не быть менее 3 мм. Диаметр образцов, предназначенных для испытаний, составлял 50 мм.

Морозостойкость контактной зоны определяется маркой $F_{кз}$ в соответствии с ГОСТ 31356. Марка морозостойкости штукатурных смесей, изготовленных на ос-

нове цементных вяжущих и предназначенных для наружного применения, устанавливается в соответствии с ГОСТ 31356.

2.3 Выводы

1. Для синтеза фотокаталитических композиционных материалов системы «носитель– TiO_2 » в работе использовались: прекурсор TiO_2 – тетрабутоксититан; растворитель – спирт этиловый; кислоты: уксусная, азотная, муравьиная; протяженный (волоконистый) носитель – фибра (базальтовая, стеклянная, стеклянная щелочестойкая), дискретный носитель – карбонаты (мраморная крошка, известняк молотый). Исследование по оценке влияния, синтезированного фотокаталитического композиционного материала на штукатурную смесь, производилось с использованием декоративной минеральной штукатурки «weber.min».

2. Исследование состава, структурных характеристик, физико-химических и фотокаталитических свойств синтезированного фотокаталитического композиционного материала в качестве компонента штукатурной смеси, а также анализ характеристик самой смеси с его добавлением, проводилось на основе аттестованных методик и с использованием современного аналитического оборудования, в полном соответствии с нормативными требованиями. Для этого применялись методы рентгеновской спектроскопии, растровой электронной микроскопии, калориметрии, гранулометрического анализа и другие.

Фотокаталитическую активность и способность к самоочищению оценивали при помощи методики определения обесцвечивания органического красителя родамина Б. Фотокаталитическую активность измеряли согласно методике стандарта UNI 11259, оценивая изменение цвета образцов по цветовому пространству Lab (координата a^*). Определена способность материала к самоочищению путём определения изменения контактного угла смачивания под воздействием ультрафиолетового излучения. Это соответствует требованиям ГОСТ Р 57255-2016, который устанавливает технические условия для фотокаталитически активных бетонов, обладающих свойством самоочищения.

3 РАЗРАБОТКА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК СОСТАВА «НОСИТЕЛЬ – ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ АГЕНТ» КАК КОМПОНЕНТА САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ

В современной строительной индустрии на первый план выходит потребность в инновационных материалах, обеспечивающих улучшенные эксплуатационные характеристики и минимизирующие воздействие на окружающую среду. Одним из таких перспективных решений является разработка штукатурных смесей с фотокаталитическим композиционным материалом (ФКМ), способных к самоочищению фасадов зданий. В данной главе представлены исследования по разработке полифункциональной добавки состава «носитель – TiO_2 », которая выступает в качестве фотокаталитического компонента, необходимого для создания самоочищающихся штукатурных смесей. Представлено теоретическое обоснование выбора дискретных (карбонатных) и протяженных (волоконистых) микроармирующих компонентов, выступающих носителями для фотокаталитического материала. Проводится изучение характеристик носителей с последующим анализом результатов и представлением обоснованного выбора рациональных подходов к синтезу ФКМ с учетом вида носителя. Также освещены экспериментальные методы, используемые для получения и оценки свойств полифункциональной добавки, изучения ее эффективности в составе штукатурных смесей. Особое внимание уделено исследованию параметров золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на носителе, что позволяет оптимизировать процесс создания композиционного материала с требуемыми свойствами.

В результате проведенных исследований определяются оптимальные условия для синтеза и осаждения фотокаталитического агента, его морфоструктурные особенности и физико-химические свойства, которые позволят обеспечить штукатурным покрытиям высокую фотокаталитическую активность и стабильность самоочищающихся свойств.

3.1 Теоретическое обоснование эффективности использования в качестве носителей в составе ФКМ компонентов различного функционального назначения

В условиях постоянно увеличивающегося загрязнения окружающей среды,

остро встает проблема сохранения эстетического облика и долговечности городских объектов. Одним из решений является ликвидация последствий нарушения городской экосферы путем использования фотокаталитических материалов для придания способности самоочищения поверхности строительных объектов. Однако их внедрение в технологии производства строительных материалов сопряжено с рядом проблем (рисунок 3.1.), одни из путей решения которых представлены в данной работе.

Так применение наиболее распространенного фотокатализатора (высокодисперсного диоксида титана анатазной модификации) в чистом виде связано с неравномерностью распределения в объеме смеси при малых дозировках, т.к. наибольшая эффективность достигается при его использовании в количестве до 1 %. Увеличение дозировки приводит к перерасходу и удорожанию, влиянию на протекание процессов гидратации и ухудшению физико-механических свойств цементного камня и бетона в целом. В виду отсутствия химического взаимодействия анатаза с компонентами цементной матрицы при эксплуатации происходит выветривание фотокаталитического агента из поверхностных слоев, что снижает самоочищающую способность строительного материала. При этом специфика нанесения штукатурных смесей и их дальнейшая эксплуатация обуславливает необходимость формирования тонкослойных покрытий с требуемой прочностью на изгиб и заданную адгезию поверхностного слоя к защищаемой конструкции. Таким образом, разработка и применение самоочищающихся штукатурных смесей является одним из перспективных направлений в области фасадных покрытий [127–129].

Эффект самоочищения в данных системах реализуется использованием фотокаталитических агентов, что способствует: уменьшению концентраций загрязняющих веществ на фасадах за счет их разложения до простых соединений в результате протекания окислительно-восстановительных реакций под действием ультрафиолетового излучения [130–133]; проявлению свойств супергидрофильной поверхности и более эффективного смывания загрязнителей водой [134, 135].

В совокупности это приводит к сохранению исходной чистоты и цвета покрытий в условиях воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды на про-

тяжении более длительного времени [130, 136, 137]. Независимо от функционального разнообразия штукатурных смесей одним из требований, предъявляемых к готовым покрытиям, является обеспечение необходимых показателей прочности и адгезии к конструктивным элементам зданий, стойкости к трещинообразованию [138].

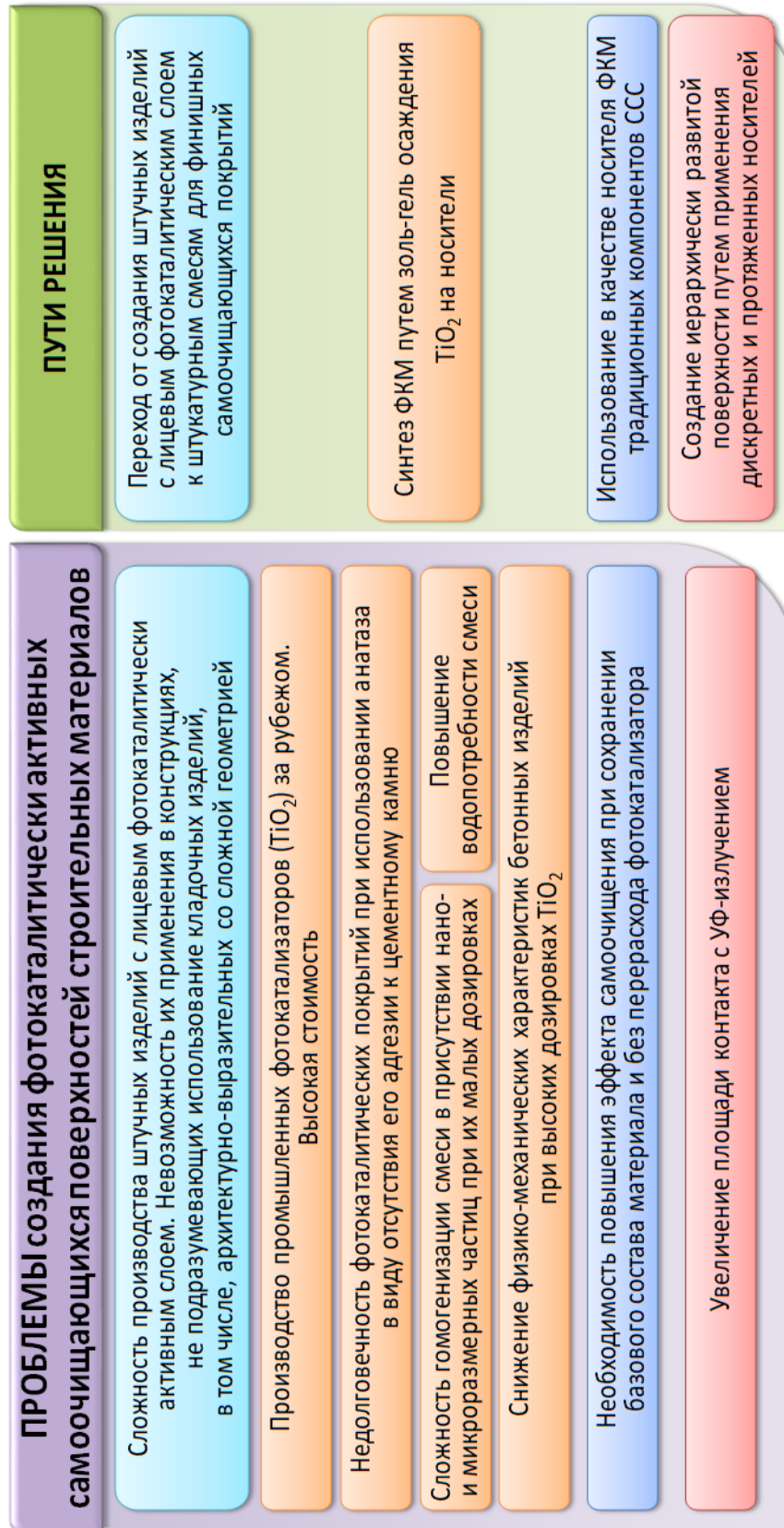


Рисунок 3.1 – Проблемы создания строительных материалов с фотокаталитическими агентами для придания поверхности изделий эффект самоочищения

Высокая значимость конструктивных характеристик в данном случае определяется разработкой тонкослойных штукатурных покрытий, обеспечивающих комплексную защиту конструкций от внешних факторов. Их эффективность заключается в увеличении срока службы фасада за счет повышенной долговечности и сохранении стоимости, которая достигается сниженным расходом сырьевой смеси.

Решением вышеуказанной комплексной проблемы является снижение последствий нарушения городской экосферы путем использования фотокаталитических материалов для придания самоочищающейся способности тонкослойным штукатурным покрытиям.

Применение добавки фотокаталитического материала в чистом виде в составе штукатурной смеси связано с рядом технологических трудностей, влиянием на процессы гидратации, а также низкой эффективностью при эксплуатации. Малые дозировки высокодисперсного диоксида титана анатазной модификации (эффективность достигается при использовании фотокатализатора в количестве до 1 %) весьма сложно равномерно распределить в объеме смеси, в виду чего формируются лишь локальные зоны фотокаталитической активности на поверхности строительного материала. Увеличение дозировки анатаза приводит к его перерасходу и, как следствие, к повышению водопотребности (в виду высокой дисперсности добавки), загущению смеси, замедлению сроков схватывания, влиянию на протекание процессов гидратации. Нарушение процессов гидратации приводит к ухудшению физико-механических свойств цементного камня и бетона в целом. Помимо этого, в виду отсутствия химического взаимодействия анатаза с компонентами цементной матрицы, при эксплуатации происходит выветривание фотокаталитического агента из поверхностных слоев цементобетонной матрицы, что снижает самоочищающую способность строительного материала. К тому же увеличение концентрации фотокаталитического агента приводит к необоснованному удорожанию конечной продукции. Решением вышеуказанных проблем является применение фотокаталитических композиционных материалов.

В ранее выполненных работах [136, 139–141] была изучена возможность получения фотокаталитических композиционных материалов (ФКМ), где в качестве

подложки при золь-гель осаждении диоксида титана использовались природные (осадочные органогенные (диатомит), хемогенные (опока, трепел) породы) и техногенные пуццоланы (пирогенный отход – микрокремнезем). Доказана эффективность их использования в составе строительных композитов на цементной основе, обусловленная совмещением пуццоланового и фотокаталитического эффектов.

Особое внимание при разработке ФКМ уделяется выбору и оценке эффективности сырьевых компонентов, используемых в качестве носителя (подложки) фотокаталитического агента. В работах [142–146] сформулированы определённые требования к исходным материалам, используемым в качестве подложки фотокаталитического агента в цементных системах: высокие показатели степени аморфизованности материала (не менее 70 %), однородный гранулометрический состав со стремлением к монодисперсному распределению частиц по размерам, высокоразвитая химически активная поверхность (наличие микро- и нанопор, преимущественное содержание кислотных центров по Бренстеду) и др. Также стоит отметить, что эффективность фотокатализа находится в прямой зависимости от площади взаимодействия ультрафиолетового излучения с поверхностью фотокаталитического агента.

Специфика нанесения штукатурных смесей и их дальнейшая эксплуатация ставит задачи по разработке составов, обеспечивающих формирование покрытия с требуемой прочностью на изгиб и заданной адгезией поверхностного слоя к защищаемой конструкции. Это означает, что для создания эффективных штукатурных смесей помимо пуццоланового компонента необходимо наличие микроармирующего компонента, повышающего как предел прочности при изгибе, так и трещиностойкость цементной матрицы.

Решением обозначенных проблем при формировании самоочищающегося штукатурного покрытия для строительных объектов может стать разработка фотокаталитического композиционного материала с использованием в качестве носителя компонентов, выполняющих различные функции в составе матрицы цементного композита: наполнителя – как дискретного (с сопоставимыми размерными параметрами по трем координатам) компонента, и микроармирующей добавки – как

протяженного (или волокнистого) наполнителя. Совместное использование дискретного и протяженного носителя обеспечит численный рост центров взаимодействия фотокатализатора с ультрафиолетовым излучением за счет добавления протяженной формы подложки и увеличения адгезии к матричной структуре композита (см. рисунок 3.1). Такой вид ФКМ позволит создать иерархически развитую поверхность покрытия [147]. Таким образом, возможно достижение комплексного действия фотокаталитического эффекта и эффекта лотоса, что приведет к усилению способности самоочищения поверхности.

В работах, выполненных ранее научным коллективом БГТУ им. В.Г. Шухова, в состав которого входит автор диссертации, были тщательно исследованы проблемы и предложены стратегии для оптимизации производства бетонов, обладающих фотокаталитической активностью и способностью к самоочищению. Вместо использования анатаза в качестве фотокаталитического агента, рассматривается возможность применения фотокаталитических композиционных материалов, полученных методом золь-гель (в качестве носителя рассматривался кремнезём) [148, 159]. ФКМ, таким образом, является полифункциональной добавкой, выполняющей одновременно функции пуццоланового компонента и фотокаталитического агента. При этом, предлагалось получать штучные цементобетонные изделия с лицевым фотокаталитическим слоем.

В развитии данного направления предложено, с одной стороны, упрощение технологии придания зданиям и сооружениям самоочищающейся способности путем разработки штукатурных сухих смесей для создания финишных покрытий, а с другой, расширение спектра носителей фотокаталитического агента, путем использования традиционно применяемых в штукатурных смесях карбонатных компонентов и минеральной фибры.

В связи с этим возникает необходимость в разработке фотокаталитических композиционных материалов состава «дискретный/протяженный носитель – анатаз», совместное применение которых в штукатурной смеси позволит увеличить фотокаталитическую активность за счет более равномерного распределения фотокатализатора в объеме смеси, а также увеличения площади активной поверхности

анатаза без его необоснованного перерасхода. Для создания золя с высоким содержанием наночастиц диоксида титана (TiO_2) на основе титансодержащего прекурсора необходимо обеспечить равномерное распределение прекурсора по поверхности носителя и его физико-химическое закрепление. Затем происходит кристаллизация в анатазную модификацию. В качестве дисперсионной среды предлагается использовать спирт. В качестве носителя можно использовать компоненты штукатурных смесей, такие как дискретная структура карбонатного состава и протяжённая структура (фиброволокна) алюмосиликатного состава. При этом фибра будет создавать дополнительный микрорельеф, выступая на поверхности штукатурного материала, и, будучи покрытой фотокатализатором, позволит увеличить площадь взаимодействия для протекания фотокаталитических реакций (рисунок 3.2). Использовать в качестве носителей сырьевые компоненты, которые входят в состав выпускаемых штукатурной смеси, позволит, при минимизации изменений в существующей технологической схеме производства штукатурных смесей и не изменяя рецептуру по основным компонентам, придать данному продукту дополнительное функциональное свойство. Это и явилось *рабочей гипотезой* данного исследования.

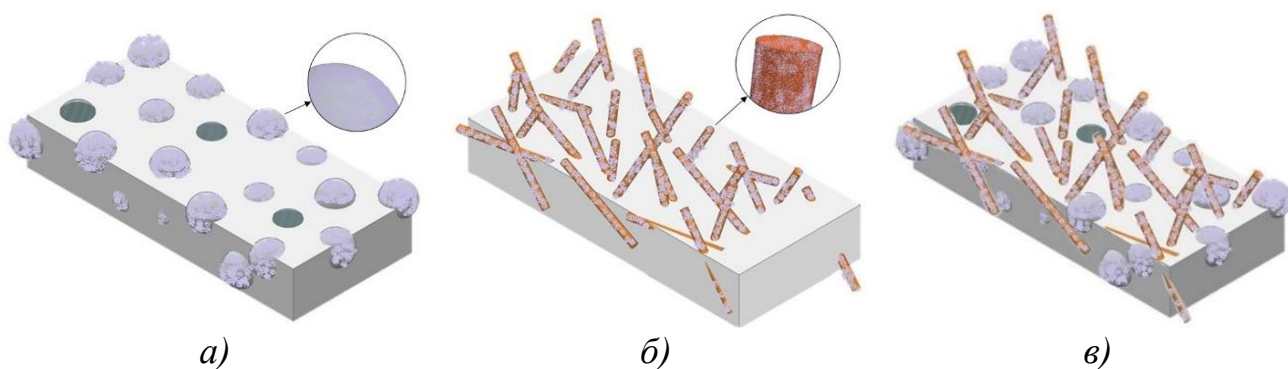


Рисунок 3.2 – Схема поверхности покрытия в зависимости от вида используемого наполнителя – носителя фотокаталитического агента:

а – дискретный; *б* – волокнистый; *в* – комплексное покрытие

В качестве дискретного носителя уместно использовать карбонатные породы, так как они являются одним из наиболее распространённых и востребованных видов минерального сырья, применяемого в качестве добавок-наполнителей при производстве сухих строительных смесей в целом и штукатурных смесей, в

частности. В линейке сырьевых компонентов промышленности строительных материалов среди относительно мономинеральных пород они занимают третье место, уступая глинам и кварцевым пескам. Среди модификаторов минерального происхождения на рынке цементной продукции наиболее широко представлены: известняк (22 % рынка добавочных цемента), доменный гранулированный шлак (58 % рынка добавочных цемента) и пуццолановая добавка (15 % рынка добавочных цемента). Минеральные порошки, выступающие в качестве наполнителей в составе строительных изделий и конструкций, выполняют роль уплотнителя структуры бетона, позволяя уменьшить расход цемента, и, тем самым, снизить стоимость продукта [147].

Степень изученности использования карбонатов в качестве носителей фотокатализаторов достаточно мала по сравнению с опытом применения кремнеземного [139–141] и алюмосиликатного сырья [142–144]. Но, как и в случае с носителями кремнеземного и алюмосиликатного состава, при использовании карбонатных носителей удастся достичь активизации при трансформации фотогенерированных пар электрон-дырка на поверхности фотокатализатора в результате взаимодействия между TiO_2 и CaCO_3 , а также увеличения степени адсорбции загрязняющих веществ для их последующего разложения.

В качестве протяженного наполнителя уместно использовать фибру. Тенденция использования волокон в строительных растворах на основе цемента, находящаяся в центре внимания современных исследований. Использование фибры позволяет улучшить механические характеристики и уменьшить образование трещин в штукатурных растворах. Широкий спектр фибр включает: стальные волокна, волокно минерального происхождения (стеклянные, углеродные, базальтовые), волокна на полимерной основе (нейлоновые, капроновые, полипропиленовые) и др.

Распространёнными микроармирующими элементами, применяемыми в строительном материаловедении, являются стеклянные и полипропиленовые волокна. Стеклянная фибра обладает высокой прочностью, а при условии применения щелочестойкого волокна, отмечается устойчивость к разрушению в агрессивной среде цементных систем, что позволяет использовать ее в составе штукатурных смесей для создания более прочных поверхностей. Полипропиленовые волокна, в

свою очередь, обладают деформационной устойчивостью и, если дополнить волокно специальными добавками, то способностью удерживать влагу, что определяет предпочтительность их выбора для работы с влажными смесями [142].

Базальтовые волокна также могут быть использованы в качестве наполнителя штукатурных смесей для предотвращения образования трещин в конечном покрытии (особенно при колебаниях температуры) и улучшения удобоукладываемости раствора. Результатом использования волокон является микроармированное покрытие, характеризующиеся повышенной стойкостью к динамическим нагрузкам и трещинообразованию.

Анализ исследований, посвящённых влиянию различных типов волокон на микроармирование штукатурных покрытий показал, что их введение в смесь способствует уменьшению усадочных деформаций и увеличению показателей прочности при изгибе.

Таким образом, применение дискретных и волокнистых компонентов в качестве носителя диоксида титана (TiO_2) в фотокаталитических композиционных материалах имеет теоретическое обоснование, которое основано на увеличении площади контактной поверхности, улучшении фотокаталитической активности, сохранении физико-механических показателей. Практическая реализация предложенного решения сможет обеспечить повышение эффективности фотокатализаторов и расширить их область применения за счет достижения материалами с их использованием эффекта самоочищения.

3.2 Дизайн экспериментального исследования по получению и изучению свойств полифункциональной добавки состава «носитель – фотокаталитический агент»

Процесс формирования поверхностей, обладающих самоочищающимися свойствами благодаря разложению органических загрязнений, основан на создании фотокаталитически активной поверхности. Это направление представляет значительный интерес как для российских, так и для зарубежных исследователей. Од-

нако существующие фотокатализаторы, основанные на диоксиде титана в анатазной модификации, имеют определённые ограничения в применении из-за низкой активности поверхности при взаимодействии с различными материалами. В связи с этим возникает необходимость разработки фотокаталитических композиционных материалов, состоящих из носителя и фотокаталитического агента.

Для верификации выдвинутой гипотезы был проведён скрупулёзный анализ изысканий отечественных и зарубежных учёных в сфере фотокаталитических композиционных материалов. На основе этого анализа был разработан план экспериментального исследования, который послужил методологической основой для данной работы. Этот научный метод позволяет систематизировать задачи исследования и представить их в виде последовательности из трёх ключевых этапов, тесно связанных друг с другом (рисунок 3.3).

I этап исследования был посвящён проведёнию анализа сырьевых материалов, которые потенциально могут служить основой для создания фотокаталитического композиционного материала. В ходе анализа были рассмотрены как дискретные, так и протяжённые материалы. В качестве дискретных носителей рассмотрены карбонатные материалы (мраморная крошка, известняк), волокнистые носители представлены различной фиброй (базальтовая, стеклянная и стеклянная щелочестойкая).

На данном этапе рассматривали основные свойства сырья, а именно химический и минеральный составы, дисперсные характеристики, микроструктурные особенности, активность поверхности за счет оценки распределения центров адсорбции.

Изучение химического и минерального/фазового составов носителей является необходимым при выборе наиболее оптимального сырья для осаждения TiO_2 на его поверхности. Общеизвестно, при идентичности химического состава, минеральный состав может меняться, что влияет на способность анатаза адсорбироваться на поверхности сырья. Методом рентгенофазового анализа производили определение фазового состава.



Рисунок 3.3 – Декомпозиция дизайна исследования

Следует отметить, что в зависимости от вида носителя, то есть дискретный или волокнистый, изменяется набор комплекса исследований. В декомпозиции они представлены в общем. При выборе дискретного компонента, будь то готовый продукт или продукт, полученный в результате измельчения природного минерального сырья, необходимо определить размер частиц [179]. Это позволит оценить, как размер карбонатных частиц влияет на эффективность осаждения фотокаталитического материала на их поверхности. С этой целью применяется метод лазерной дифракции.

Исследование микроструктуры анализируемого материала с использованием растровой электронной микроскопии позволит выявить корреляцию между формой частиц и поверхностями, а также оценить степень адгезии фотокаталитического компонента к этим поверхностям. В силу того, что материалы-носители имеют различное происхождение, их микроструктура также отличается, что оказывает влияние как на механическое, так и на химическое закрепление фотокатализатора. В результате этого, эффективность осаждения анатаза на поверхности волоконных и дискретных носителей может варьироваться, а прочность связей в органо-неорганической системе – различаться.

Следующим этапом эксперимента станет исследование кислотно-основных характеристик используемых материалов. В процессе исследования было проведено определение локализации центров адсорбции и их концентрации на поверхности носителей, что позволило выявить те материалы, которые наиболее активно вступают во взаимодействие с диоксидом титана.

На *II этапе* работы были определены параметры золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 , а именно разработан состав реакционной смеси «носитель – TiO_2 ».

На данном этапе определяли зависимость свойств фотокаталитического композиционного материала от варьирования количества компонентного состава золя диоксида титана.

Ключевые аспекты, формирующие структуру зольей и определяющие характеристики плёнок, получаемых на их основе, - это концентрация исходного вещества и объём вспомогательного компонента, добавляемого в золь TiO_2 в зависимости от его типа.

В целях оценки качества сформированных структур диоксида титана были

подвергнуты исследованию реологические свойства золь TiO_2 , а также проанализировано влияние концентрации прекурсора титана (тетрабутоксититана) на морфологию плёнок, образующихся в процессе их высыхания. Кроме того, была изучена микроструктура плёнок TiO_2 , нанесённых на волокнистые и дискретные подложки. Исследование физико-механических характеристик, таких как характеристическая вязкость, проведённое с использованием метода ротационной вискозиметрии, позволило определить оптимальные концентрации компонентов золя диоксида титана.

Структуру плёнок диоксида титана, которые формируются при высыхании золя, изучали с помощью поляризационной микроскопии. Снимки, полученные в результате исследования, показали, как концентрация прекурсора титана влияет на морфологию затвердевших плёнок. Также было определено оптимальное соотношение растворителя, необходимое для эффективного осаждения диоксида титана на подложке.

На основе проведённых экспериментов был установлен состав реакционной смеси золя диоксида титана, которая обеспечивает синтез ультрамалых частиц, подходящих для осаждения на различные виды носителей с целью создания фотокаталитического композиционного материала.

III этапом работы стало изучение свойств полученного композитного материала и выявление особенностей закрепления диоксида титана на его поверхности. С помощью метода фотометрии мы определили количество TiO_2 , осаждённого на носителе. Затем, основываясь на оптической плотности растворов, мы рассчитали массовую долю титана в исследуемых композиционных материалах.

Анализ минерального состава с применением рентгенофазового метода позволил идентифицировать модификационные изменения компонентов материала, определяющие его фотокаталитическую активность.

На основании результатов, полученных индикаторным методом, проведен анализ кислотно-основных центров композиционных материалов и проанализировано изменение активности центров адсорбции относительно сырьевых материалов с целью установления протонно-акцепторного характера поверхности синтезированных веществ.

В ходе исследования, проведённого с использованием растровой электронной микроскопии, было детально изучено распределение частиц диоксида титана на поверхности носителя, который является частью композиционного материала. Также была проанализирована форма новообразований. Поскольку компоненты системы «носитель- TiO_2 » имеют различное происхождение, частицы диоксида титана закреплялись на поверхности носителя по-разному. Эти исследования позволили оценить морфологические особенности и равномерность распределения осаждённых частиц TiO_2 на носителях.

На основе анализа физико-химических характеристик сырьевых материалов и синтезированных композитов, а также изменения поверхностных свойств композиций, проведено ранжирование различных типов носителей по их эффективности в составе фотокаталитического материала.

Фотокаталитический материал способен разрушать загрязнения благодаря окислительно-восстановительным реакциям, инициированным ультрафиолетовым излучением. Для оценки эффективности этого материала в разложении органических загрязнителей были созданы специальные составы. В процессе исследования был применён метод, описанный в стандарте UNI 11259, который носит название «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин-тест» [117]. Этот метод позволяет сравнить степень изменения цвета красителя родамина В на материале после воздействия ультрафиолетового излучения. Эта оценка подтвердила, что материал эффективно работает как фотокатализатор.

На основании результатов деградации органического загрязнителя с поверхности материалов проведена сравнительная оценка фотокаталитической активности синтезированных фотокаталитических композиционных материалов с различным видом носителя и промышленно выпускаемого фотокатализатора AEROXIDE® TiO_2 P 25.

Таким образом, структура эксперимента, разделённая на этапы, позволила спрогнозировать свойства фотокаталитического композитного материала, методом осаждения частиц диоксида титана из золя на волокнистые или дискретные подложки.

Структура сегментированного эксперимента включает следующие этапы: исследование свойств различных по составу материалов в качестве носителей TiO_2 для фотокаталитических композиций; анализ параметров золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на носители различного состава; анализ свойств материала как фотокаталитического композита.

3.3 Оценка эффективности носителей различных видов как основы ФКМ

Выбор материала, который будет служить носителем, а также его геометрические или дисперсные характеристики, играют ключевую роль в обеспечении эффективной работы системы. Эти параметры должны быть тщательно подобраны в зависимости от вида носителя. Состав и структура поверхности носителя должны способствовать максимальному протеканию фотореакций, при этом не влияя на фотокаталитическую активность. Кроме того, поверхность носителя должна быть химически инертной по отношению к реагентам, продуктам и побочным продуктам, образующимся в реакционной среде. Адгезия фотокаталитического материала к поверхности носителя имеет решающее значение для предотвращения отслоения [150]. В большинстве случаев в технологию получения фотокаталитических материалов (ФКМ) добавляется стадия очистки или предварительной обработки поверхности носителя для увеличения адгезии фотокатализатора и продления срока службы «оболочки» из анатаза на ядре (или носителе)

Ещё один важный аспект – способность пропускать свет через фотокаталитический слой. Для запуска процесса фотокатализа необходимо, чтобы фотокатализаторы взаимодействовали со световым излучением. Поэтому выбор формы и размера частиц носителя крайне важен, чтобы избежать появления тёмных участков, которые могут помешать процессу фотокатализа. Наиболее часто в качестве основы для нанесения фотокатализаторов используются стекло, полимеры, металлы и керамика. Каждый из этих материалов имеет свои преимущества и недостатки [151].

Эффективность носителей для фотокаталитических агентов определяется их

способностью к устойчивому «удержанию» и равномерному распределению активных компонентов (TiO_2), а также улучшению эксплуатационных свойств конечного продукта. В данной области ключевыми аспектами являются выбор типа носителя и его морфологические и химические характеристики. Исследуемые дискретные и протяженные носители (известняк, мраморная крошка и базальтовое, стеклянное, стеклянное щелочестойкое волокна соответственно), имеют не только различные преимущества, но и ограничения для применения в фотокаталитических штукатурных смесях.

Дискретные носители: мраморная крошка, известняк

В работе рассмотрены карбонатные материалы различного генетического типа, используемые в составе исходной штукатурной смеси в качестве минеральных добавок. При этом необходимо отметить, что для получения ФКМ на основе карбонатных носителей были использованы мраморная крошка и молотый известняк в том размерном состоянии, в котором они входят в состав вышеуказанных смесей, т.е. их дисперсность различна, и они не подвергались дополнительному помолу либо фракционированию.

Мраморная крошка. Данный материал представляет собой измельчённую горную породу, обладающую высокой химической стабильностью, что делает его перспективным носителем для фотокаталитических агентов. Основным исходным материалом для производства мелкой мраморной крошки является кусковый мрамор с размером кусков 0–4 мм, получаемый путем первичного дробления. Её природное происхождение обеспечивает экологическую совместимость, а также возможность интеграции в смеси с минимальными изменениями существующих производственных процессов. Основным преимуществом мраморной крошки является её высокоразвитая поверхность, обеспечивающая хорошее закрепление фотокаталитических наночастиц. При этом шероховатая поверхность крошки способствует улучшению адгезии TiO_2 , что важно для долговечности и эффективности самоочищающегося покрытия. Однако, мраморная крошка может оказаться недостаточно эффективной в равномерном распределении TiO_2 по всему объёму штукатурной смеси из-за крупности зерна. Это может потребовать дополнительных

мер для обеспечения равномерного распределения и максимальной фотокаталитической активности.

Известняк молотый представляет собой сыпучий порошок или мелкодисперсный материал, который имеет характерный светлый цвет. Его оттенок может варьироваться от чисто белого до слегка сероватого или кремового в зависимости от природных примесей и степени очистки. Поскольку известняк состоит преимущественно из кальцита (карбоната кальция, CaCO_3), он обычно обладает однородной текстурой с минимальными цветовыми вариациями.

Частицы молотого известняка имеют нерегулярную форму и разный размер, в зависимости от степени помола. На ощупь материал мягкий и шелковистый, благодаря высокой степени измельчения. Поверхность частиц пористая, что обеспечивает материалу высокую удельную поверхность и хорошую адсорбционную способность.

При визуальном осмотре в материале могут быть заметны отдельные более крупные частицы или агломераты, но в целом молотый известняк выглядит как однородный порошок. Иногда в порошке могут быть заметны блестящие точки, обусловленные присутствием небольших включений других минералов, таких как кварц или полевой шпат, которые придают материалу дополнительный блеск.

Все виды дискретных носителей (рисунок 3.4) имеют серовато-белую окраску, что позволяет использовать их в составе штукатурных смесей.



Рисунок 3.4 – Внешний вид дискретных носителей:

а – мраморная крошка, *б* – известняк молотый

Протяженные носители: базальтовая, стеклянная и стеклянная щелочестойкая микроармирующие фибры

Базальтовая фибра (БФ), получаемая из натурального базальта, обладает высокой термической и химической устойчивостью. Волокна из базальта характеризуются хорошей адгезией с цементными матрицами и высокой механической прочностью. Эти свойства делают их эффективными в качестве компонентов штукатурных смесей, способных улучшать структурную целостность и долговечность фасадного покрытия в целом. Морфологические особенности базальтовых волокон позволяют им действовать как армирующий компонент, способствующий получению тонкослойных покрытий. Их волокнистая структура будет обеспечивать равномерное распределение фотокаталитических частиц, что улучшит доступность TiO_2 для фотокаталитических реакций. Кроме того, базальтовые волокна могут способствовать усилению самоочищающего эффекта за счет уменьшения трещинообразования и предотвращения накопления загрязнений на поверхности штукатурных покрытий.

Стеклянная фибра (СФ), включая стеклянное щелочестойкое волокно, представляет собой высокоэффективный носитель для фотокаталитических агентов, благодаря своей химической инертности, стабильности в агрессивных средах и высоким механическим характеристикам. Эти волокна обладают отличной совместимостью с цементными матрицами и могут улучшать прочностные характеристики и долговечность штукатурных покрытий.

Стеклянная щелочестойкая фибра (СЩФ), специально разработанная для работы в щелочных средах, обеспечивает дополнительную устойчивость в условиях, характерных для цементных систем. Особенность стеклянных волокон заключается в их способности поддерживать высокую степень адсорбции и распределения TiO_2 .

Как известно, предварительная обработка стеклянной фибры может значительно улучшить сцепление между подложкой и покрытием. Это происходит за счёт увеличения площади соприкосновения благодаря дополнительной шероховатости поверхности. Также возрастает количество активных центров, например, поверхностных гидроксильных групп. Подготовка подложки может осуществляться

различными способами, включая как физические, так и химические методы [166, 167, 180].

Для обеспечения адекватности результатов при сравнительной оценке различных типов волокон проводился отбор по сходству их геометрических параметров, физико-механическим свойствам и температуре плавления, которая должна превышать температуру обжига, используемую в технологии получения фотокаталитического композиционного материала. Следует отметить, что из-за низкой температуры плавления воло́кна органического происхождения не были рассмотрены в этом контексте.

Эффективность носителей различных видов в качестве основы для фотокаталитических агентов зависит от их морфологических, химических и физико-механических свойств. Дискретные носители (мраморная крошка и известняк) обеспечивают стабильное удержание фотокатализаторов, но могут требовать дополнительных методов для равномерного распределения активных частиц. Волокнистые носители (базальтовое, стеклянное и щелочестойкое стеклянное волокно) обеспечивают улучшение структурных и эксплуатационных характеристик штукатурных смесей, а также способствуют равномерному распределению TiO_2 , что усиливает самоочищающую способность покрытий.

Таким образом, выбор оптимально необходимого носителя является критическим фактором для разработки высокоэффективных фотокаталитических штукатурных смесей, способных обеспечить долговременную устойчивость и эффективность в условиях агрессивных сред и внешних загрязнений.

3.3.1 Состав и морфоструктурные особенности носителей

Наилучшие результаты в использовании TiO_2 в качестве фотокатализатора достигаются при использовании структур с большой площадью поверхности и высокой пористостью. Это связано с тем, что такие структуры обеспечивают более тесный контакт фотокатализатора с очищаемой средой. Поэтому предпочтительно использовать шероховатую подложку, которая будет фиксировать и структурировать частицы диоксида титана. [179].

В предшествующих исследованиях [69, 170–172] были сформулированы конкретные требования к исходным материалам, включая высокую степень аморфизованности, однородность гранулометрического состава и высокую химическую активность поверхности с учетом того, что эффективность фотокаталитического разложения загрязнителей зависит от площади взаимодействия ультрафиолетового излучения с выходящим на поверхность строительного композита фотокаталитическим агентом.

Исходя из данных требований, предъявляемых к носителю, и задачи увеличения на поверхности изделия количества фотокаталитического агента, высказана гипотеза о возможности использования в качестве подложки для создания ФКМ дискретных и волокнистых наполнителей. В качестве дискретных наполнителей рассмотрены карбонаты, входящие в состав используемой штукатурной смеси в виде мраморной крошки и известняка. Волокнистыми наполнителями выступают фиброволокна, которые, с одной стороны, обеспечивают микроармирование цементной матрицы, положительно влияя на физико-механические свойства штукатурного раствора, а, с другой – фибра создает дополнительный микрорельеф, выступая на поверхности штукатурного материала, и будучи покрытой фотокатализатором, позволит увеличить площадь взаимодействия для протекания фотокаталитических реакций.

Однако для эффективного взаимодействия диоксида титана с фиброй при осаждении и достижения желаемых фотокаталитических свойств ФКМ, целесообразной может являться предварительная обработка (модификация) поверхности фибры для ее активации. В то же время важным является сохранение активности той части ее поверхности, которая не покрыта диоксидом титана, для обеспечения закрепления волокна в цементной матрице штукатурного материала.

На первом этапе исследования был проведён анализ химического и минерального состава выбранного материала. В случае протяжённого носителя особое внимание было уделено определению содержания SiO_2 как ключевого оксида, а также степени аморфизации вещества [179]. Ровно как для дискретного носителя необходимо выявление содержания CaCO_3 .

Активация трансформации фотогенерированных пар электрон-дырка на поверхности фотокатализатора, а также увеличение степени адсорбции загрязняющих веществ с их последующим разложением происходит в результате взаимодействия между TiO_2 и данными составляющими носителей.

Согласно результатам химического анализа сырьевых протяженных компонентов (таблица 2.6), отобранных в качестве потенциального носителя фотокаталитического агента, установлено, что содержание SiO_2 в составе волокнистых материалов достаточно высоко и колеблется в пределах от 50,7 % (БФ) до 54,6 % (СЩФ) в зависимости от вида волокна.

Содержание оксида кремния и оксидов алюминия более 50 и 18 мас. % соответственно, позволяет использовать волокнистый сырьевой компонент при синтезе композиционного материала в качестве эффективного носителя, обеспечивающего устойчивые связи взаимодействия.

Как уже говорилось ранее, выбор карбонатных материалов в качестве дискретного наполнителя, обосновывается успешным опытом эффективного применения в составе штукатурных смесей, а также возможностью использования в качестве носителя TiO_2 [174].

Химический анализ дискретных носителей (см. таблица 2.8) показал, что содержание CaCO_3 в рассматриваемых образцах варьируется от 96,4 до 96,7 %, что является типичным для карбонатных осадочных и метаморфических пород. Преобладающий компонент является кальцит, что подтверждается результатами РФА (рисунок 3.5). Все пики на дифрактограммах обоих материалов принадлежат кальциту [175], наличие других минералов не наблюдается. Кальцит химически стабилен в большинстве строительных материалов, что обеспечивает хорошую совместимость с диоксидом титана (TiO_2) и другими компонентами штукатурных смесей, без риска нежелательных реакций, которые могли бы ухудшить свойства композита.

Рентгенодифракционная картина волокнистых материалов (рисунок 3.6) демонстрирует широкий пик между 2θ 11° и 25° , что свидетельствует о том, что все образцы фибры рентгеноаморфные [176-177]. Положительной качественной харак-

теристикой выступает аморфное состояние протяженного носителя, поскольку высокая активность поверхности носителя, способствует закреплению частиц диоксида титана, и, как следствие, усиливает прочность системы «носитель – TiO_2 ».

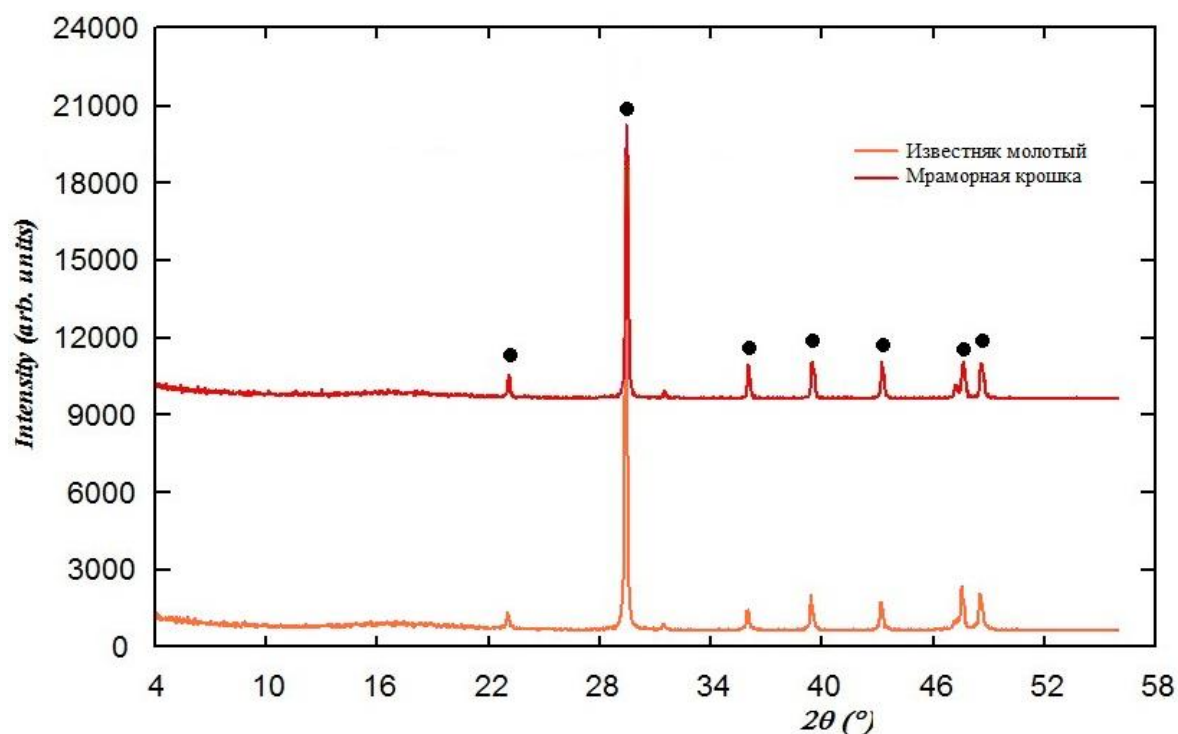


Рисунок 3.5 – Кривые рентгеновской дифракции дискретных носителей карбонатного состава

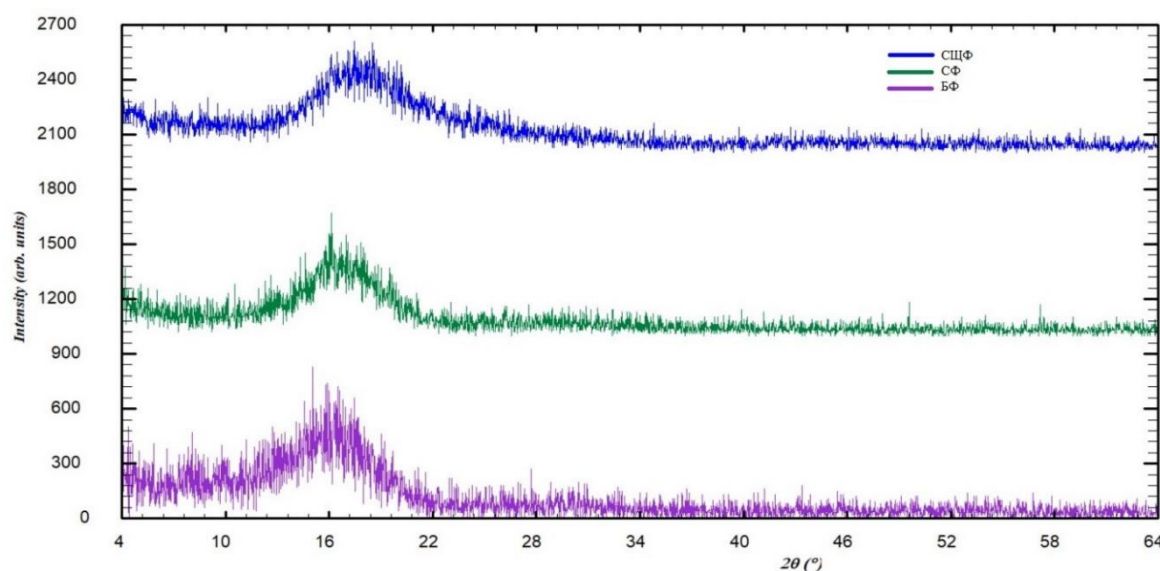


Рисунок 3.6 – Кривые рентгеновской дифракции волокнистых носителей

Далее была проведена оценка микроструктуры дискретных и волокнистых сырьевых материалов, выбранных в качестве носителя фотокатализатора в составе композиционного материала.

Дискретные носители представлены осадочными (известняк молотый) и метаморфическими (мраморная крошка) породами, по структуре представляющие собой совокупность частиц неправильной формы различных размеров без видимых пор. Характер распределения частиц молотого известняка определен методом лазерной дифракции. Известняк характеризуется полимодальным распределением частиц (рисунок 3.7). Размеры частиц молотого известняка находятся в пределах 0,09–195 мкм (пиковые значения на 13–17 мкм, 85–105 мкм).

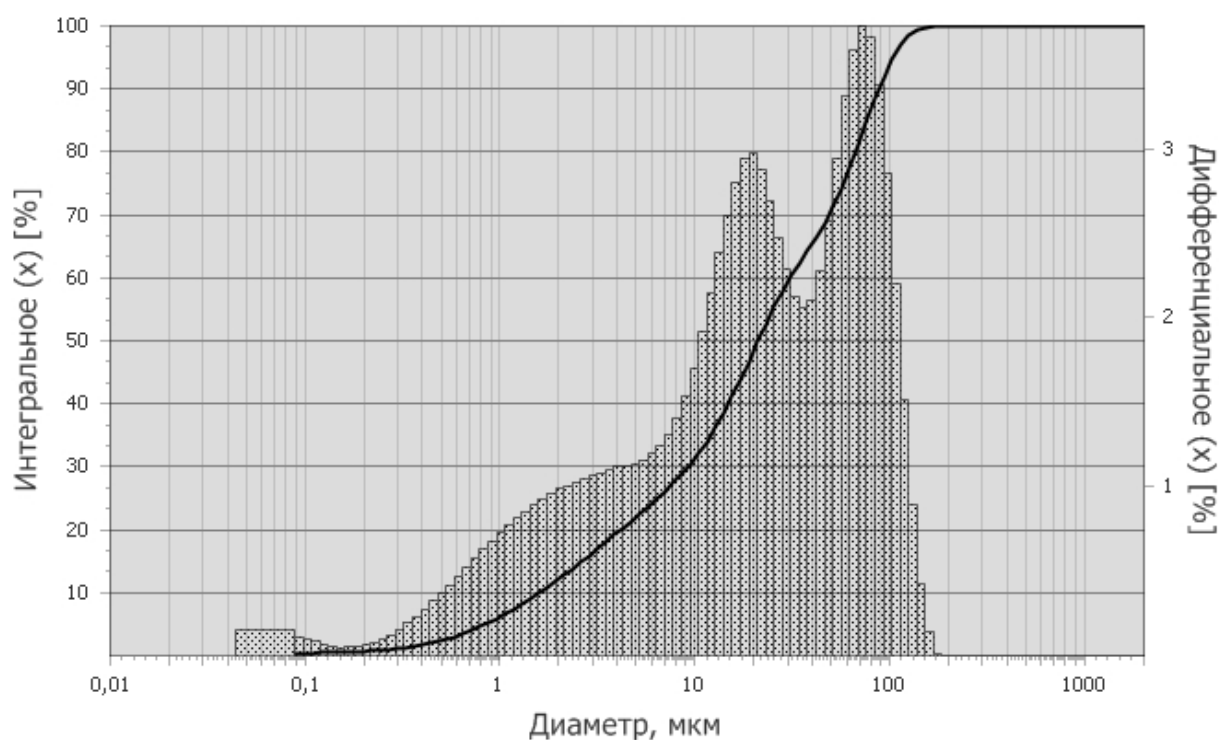


Рисунок 3.7 – Распределение частиц по размерам носителей карбонатного состава

Микрофотоснимки известняка позволяют охарактеризовать его как порошок с частицами неправильной, угловатой формы (рисунок 3.8, а, б). Неправильность формы, как и в случае с мраморной крошкой, обусловлена процессом механического измельчения, при котором частицы разрушаются по природным трещинам и дефектам. Определенная доля частиц имеет острые края и углы, в то время как другая обладает более изометричными формами (рисунок 3.8, а).

Мраморная крошка характеризуется крупными частицами, представляющими собой обломки материала размерами от 1 до 2 мм (таблица 3.1, рисунок 3.8, б).

Фотографии микроструктуры (рисунок 3.8, б) указывают на то, что мрамор-

ная крошка обладает крупнозернистой структурой с высокой степенью шероховатости поверхности, что потенциально может способствовать эффективной адсорбции фотокаталитических частиц.

Таблица 3.1 – Гранулометрический состав мраморной крошки

Остатки на контрольных ситах	Размеры отверстий сит, мм			Модуль крупности, M_k
	2	1,25	1	
Частные, г	231,2	238,8	530	1,7
Частные, %	23,12	23,88	53	
Полные, %	23,12	47	100	

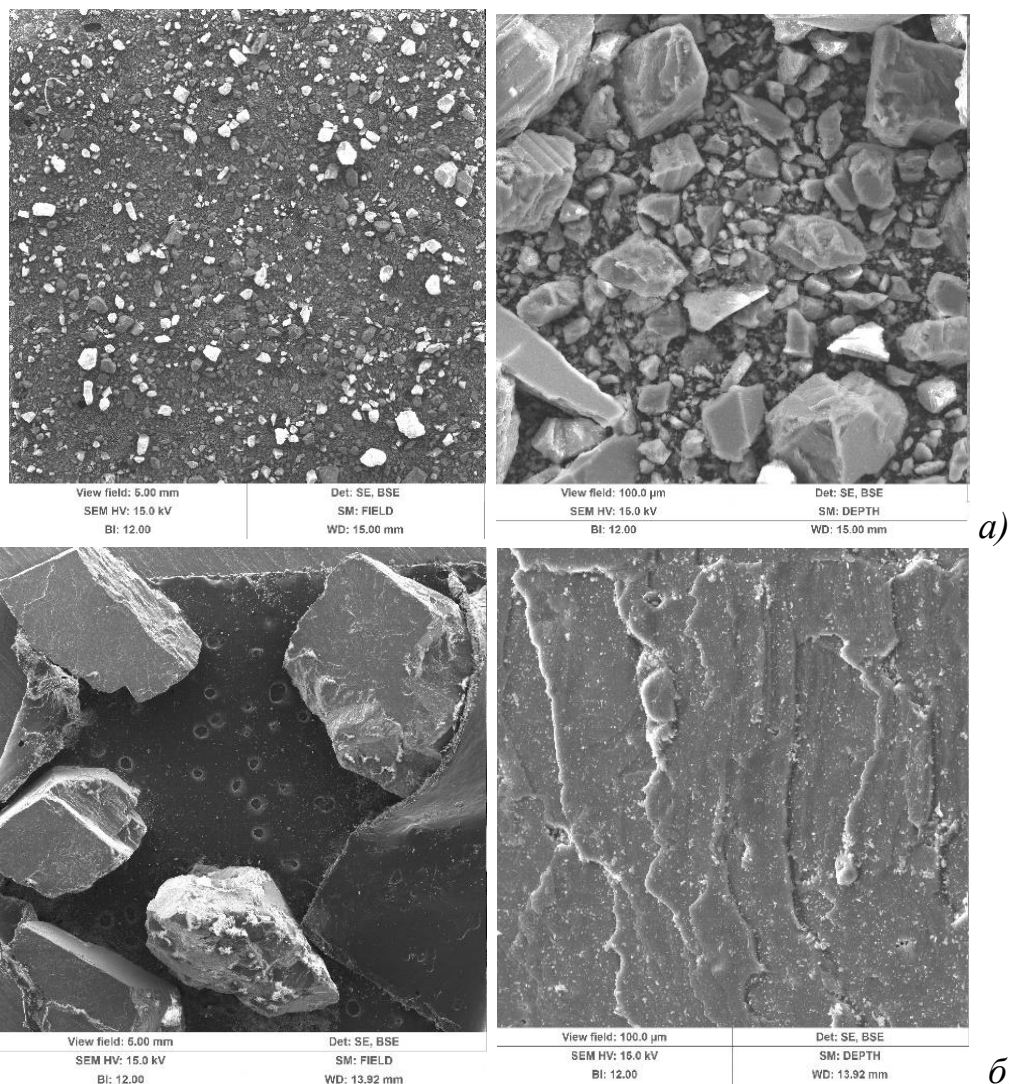


Рисунок 3.8 – Морфоструктурные особенности карбонатных материалов при разном увеличении:

а – известняк; *б* – мраморная крошка (1,0–2,0 мм)

Волокнистые носители представлены различными видами фибр, по структуре представляющие собой тонкие длинные нитевидные волокна. Базальтовая фибра представляет собой волокно длиной 12 мм с тонковолокнистой структурой и однородной гладкой поверхностью (рисунок 3.9, а). Стекловолоконная фибра (рисунок 3.9, б) выглядит как тонкие нити и имеет длину 12 мм. Поверхность стекловолоконной фибры в основном гладкая, но имеет локальные наросты, представляющие собой микроскопические выступы или бугорки, размером порядка 1–3 мкм, неравномерно распределенные по поверхности фибры. Щелочестойкое стекловолоконное волокно (рисунок 3.9, в) характеризуется гладкой поверхностью с локальными наростами, выступами или бугорками размером около 1–3 мкм.

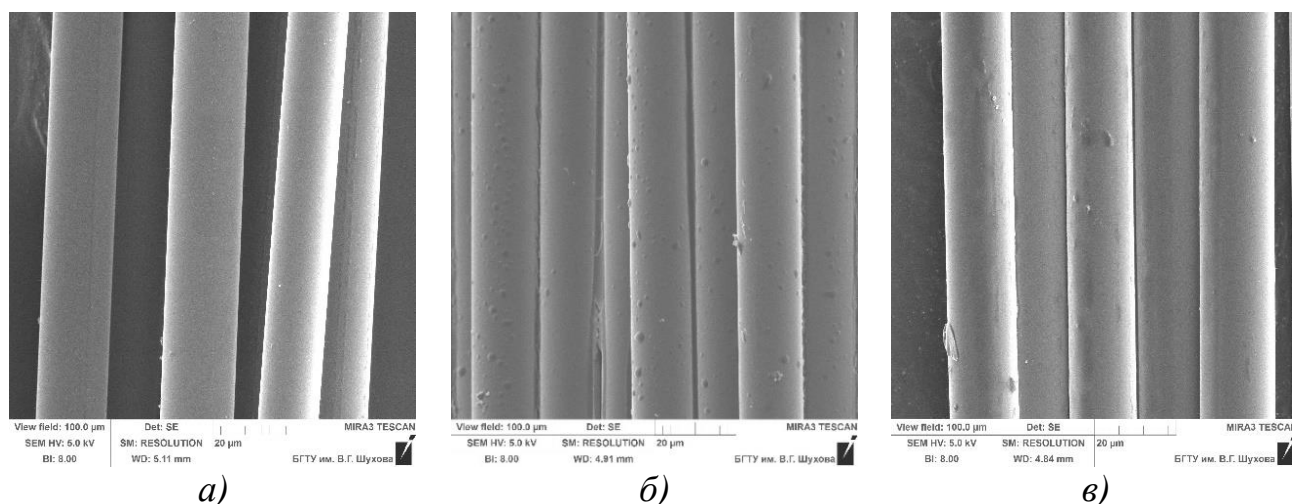


Рисунок 3.9 – Морфоструктурные особенности волокнистых материалов:

а – базальтовая фибра; *б* – стекловолоконная фибра;

в – стекловолоконная щелочестойкая фибра

Таким образом, морфоструктура каждого из представленного вида фибр имеет схожую гладкую поверхность, за исключением стекловолоконной и стекловолоконной щелочестойкой, обладающими неравномерно распределенными наростами.

Анализ морфоструктурных особенностей сырьевых материалов выявил наличие шероховатой поверхности у дискретных наполнителей, что будет способствовать удержанию фотокаталитических частиц на поверхности. Волокнистые материалы, благодаря своей протяженной структуре, обеспечивают высокую площадь контакта для адсорбции TiO_2 , что будет увеличивать эффективность фотокаталитического процесса. Но в виду исходной гладкости поверхности волокон для лучшего

закрепления активных фотокаталитических частиц необходимо предварительно подготовить поверхность волокнистого материала приданием дополнительной шероховатости.

Увеличение шероховатости поверхности возможно за счет предварительной химической или термической обработки. Следует отметить, что придание поверхности шероховатости способствует ее активации и, как следствие, способствует эффективному взаимодействию диоксида титана с фиброй в процессе золь-гель синтеза.

С целью создания шероховатой текстуры, улучшению адгезии к другим материалам и активированию поверхности для последующего осаждения диоксида титана, была применена химическая обработка, заключающаяся в травлении кислотами. Для этого исходные образцы фибр погружали в заранее разведенные до рабочей концентрации 65 % кислоты на 120 минут при комнатной температуре. С целью сопоставления результатов, травление осуществлялось в 3-х различных кислотах (муравьиной, уксусной и азотной). После чего образцы фибры вынимали из растворов и отправляли в сушильный шкаф при контролируемой температуре в 70 °С до полного высыхания.

Высокотемпературную обработку исходных образцов фибры проводили в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 120 минут. Выбор температуры связан с параметрами золь-гель синтеза разрабатываемого ФКМ.

На этапе подбора оптимальной схемы предварительной обработки волокнистых носителей было проведено сравнение характера влияния трех видов кислот на шероховатость поверхности фибр в процессе травления, в результате чего выбрана уксусная кислота.

Для выявления особенностей влияния обработки и выбора оптимального способа предподготовки материалов, используемых в качестве подложки, проводился сравнительный анализ следующих образцов:

- фибра в исходном состоянии: базальтовая (БФ), стеклянная (СФ) и стеклянная щелочестойкая фибры (СЩФ);
- фибра, подвергнутая термообработке при 550 °С в течение 120 минут: базальтовая фибра (БФ+Т), стеклянная фибра (СФ+Т), стеклянная щелочестойкая фибра (СЩФ+Т);

– фибра, подвергнутая химической обработке при концентрации уксусной кислоты 65 %, выбранной как оптимальной, в течение 120 минут: базальтовая фибра (БФ+УК), стеклянная фибра (СФ+УК), стеклянная щелочестойкая фибра (СЩФ+УК).

На рисунке 3.10 представлены изменения микроструктурных особенностей поверхности исходных фибр после прохождения этапа активации (химической и термической обработки).

Визуальное отображение микроструктуры образцов в виде фотографий позволяет проследить низкую степень влияния термической обработки волокон, которая не приводит к повышению шероховатости поверхности.

Напротив, отмечается выравнивание, как в случае с стеклянной фиброй (рисунок 3.10, б), когда имеющиеся дефекты поверхности после обжига «исчезают». Обусловлено это тем, что замасливатели и иные вещества, используемые производителями, удаляются при повышенной температуре без каких-либо изменений самого волокна. Конечно, при условии, что используемая температура ниже температуры их плавления.

Более действенным способом для формирования шероховатой поверхности волокна является химическая обработка. Выдерживание в кислоте, в данном случае в растворе уксусной кислоты с концентрацией 65 %, приводит к образованию на поверхности небольшого количества агломератов (рисунок 3.10, в) или повышению дефектности волокна (рисунок 3.10, б). Во-первых, использование кислоты является обязательным при синтезировании ФКМ и исключить ее влияние не предоставляется возможным.

Во-вторых, повреждение поверхности всегда является негативным фактором. Однако в данном случае, это играет положительную роль, способствуя росту желаемой шероховатости поверхности при незначительном и некритичном нарушении целостности поверхностного слоя волокна. Нанесение фотокатализатора приведет к заполнению поврежденных участков фибры, что остановит ее дальнейшее разрушение в щелочной среде цементной матрицы. Тенденцию увеличения шероховатости поверхности волокнистых носителей в зависимости от выбора способа активации можно представить следующим образом (таблица 3.2).

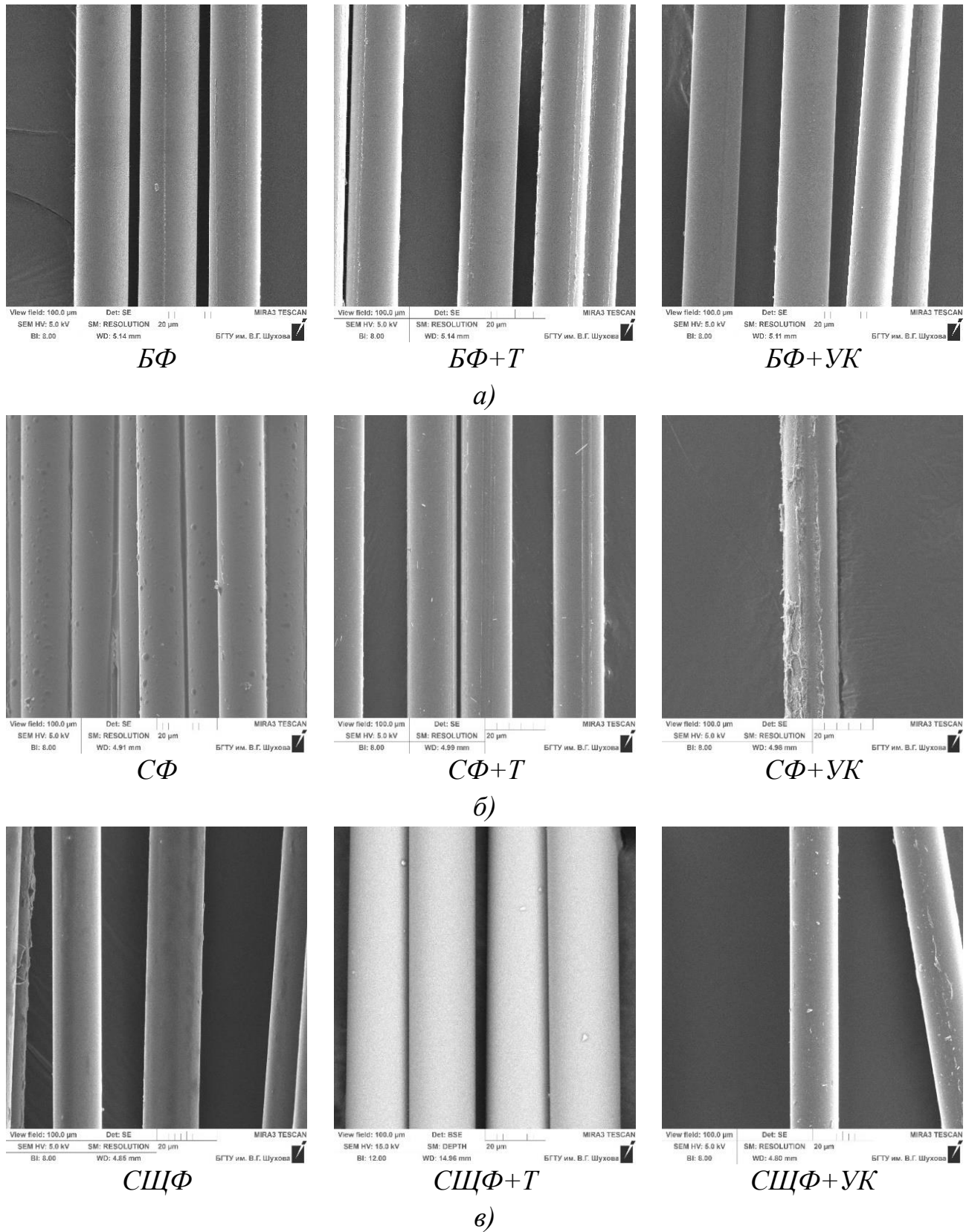


Рисунок 3.10 – Влияние способа активации на изменение микроструктуры поверхности различных видов фибры:

а – базальтовая; *б* – стеклянная; *в* – стеклянная щелочестойкая

Таблица 3.2 – Матрица ранжирования волокнистых носителей по эффективности увеличения шероховатости поверхности в зависимости от способа обработки

Наименование способа обработки	Последовательность повышения потенциальной эффективности увеличения шероховатости		
			
Травление кислотами	БФ+УК	СЩФ+УК	СФ+УК
Высокотемпературная обработка	СЩФ+Т	СФ+Т	БФ+Т

Таким образом, проведена оценка дискретного и протяженного сырья с позиции их использования в качестве носителей фотокаталитического компонента по следующим критериям: химический и минеральный состав, наличие/отсутствие аморфного состояния, дисперсные характеристики, морфологические особенности. Следует отметить, так как дискретные и волокнистые носители исходно относятся к разным типам материалов, имеют разное происхождение и геометрическую форму, то целесообразно давать сравнительную оценку эффективности их использования в качестве подложки для фотокаталитического агента, представляя их по отдельности.

Волокнистые носители. Химический состав исследуемых фибр, включающий

оксиды кремния и алюминия в диапазоне от 70 до 73 %, имеет минимальные отличия. Данные подтверждаются результатами рентгенофазового анализа, а именно отсутствие резких пиков и широкий пик между 2θ 11° и 25° , на представленных кривых свидетельствует о том, что все образцы фибры рентгеноаморфные. Анализ микроструктуры поверхности фибр в исходном виде показал, что базальтовые волокна обладают наиболее гладкой поверхностью, в то время как стеклянная фибра и стеклянная щелочестойкая характеризуются локальными наростами.

С учетом результатов предварительной активации и изменением морфологии поверхности волокон за счет обработки различными способами, фибры проранжированы по увеличению степени шероховатости их поверхности следующим образом: БФ → СФ → СЩФ → СФ+Т → СЩФ+Т → БФ+Т → БФ+УК → СЩФ+УК →

СФ+УК.

Дискретные носители. Химический и минеральный состав исследуемых материалов типичен для карбонатных осадочных и метаморфических пород и характеризуется содержанием основных компонентов CaO – 52–55 мас.%, CO_2 – 42–43 мас.%, т.е. более чем на 90 % их состав представлен кальцитом. Дисперсность частиц и их распределение по размерам не являются ключевыми факторами, определяющими эффективность. В случае дискретных материалов, эту характеристику можно варьировать, регулируя продолжительность процесса измельчения. В этой связи одним из главенствующих параметров выбора дискретных носителей являются морфоструктурные особенности минеральных компонентов.

Результаты анализа исследованных материалов карбонатных пород различных видов свидетельствуют об их соответствии требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в качестве носителя в составе композиционного материала вида «носитель – фотокатализатор» для его последующего использования в составе штукатурных смесей на основе цементных вяжущих.

3.3.2 Поверхностные свойства носителей в жидкой среде, моделирующей процесс золь-гель синтеза

Наряду с изученными физико-механическими, физико-химическими свойствами и структурными особенностями сырьевых материалов для применения их в качестве носителя диоксида титана в составе фотокаталитического композиционного материала, исследования посвященные установлению их поверхностных свойств представляют собой особый интерес.

Химическая и энергетическая неоднородность поверхности твердых тел определяется наличием на поверхности структурных дефектов и функциональных групп различного состава, проявляющих себя в качестве активных центров при адсорбции и химических реакциях. Одной из характеристик, которая отражает реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, является совокупность кислотно-основных свойств вещества. Кроме того,

эффективность закрепления частиц диоксида титана на поверхности различных носителей во многом зависит от адсорбционных свойств материалов на границе раздела фаз «раствор – твердое тело». В связи с чем, в пределах данного этапа объектом исследования является адсорбционная активность сырья, предопределенная наличием кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда.

Интенсивность процесса гетерогенного каталитического окисления определяется также кислотно-основными характеристиками катализатора, поскольку реальная поверхность любого твёрдого тела представляет собой гетерогенную и бифункциональную систему. Исследование кислотно-основных свойств сырьевых материалов проводилось с помощью индикаторного метода по средствам адсорбции одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды [178, 179]. Изменение оптической плотности индикаторов регистрируется с помощью спектрофотометра LEKI SS1207.

Суть метода заключается в том, что различные кислотные и основные центры на поверхности твердого тела избирательно адсорбируют молекулы индикаторов. Изучение кислотно-основных свойств поверхности твердого вещества подразумевает определение концентрации активных центров (q_{pK_a}), эквивалентной количеству адсорбированного индикатора кислотной силы (pK_a). Методика активно применяется в исследованиях и представлена в работах [165–167]. Анализируя полученные значения содержания центров адсорбции, можно спрогнозировать механизм протекания физико-химических процессов на поверхности твердого тела [168].

Оценка кислотно-основных свойств поверхности волокнистых носителей

Оценка свойств поверхности фибр проводилась как для исходных волокон, так и для волокон, подвергнутых термической и химической обработке, что позволило оценить возможное изменение активности поверхности исходных и модифицированных образцов.

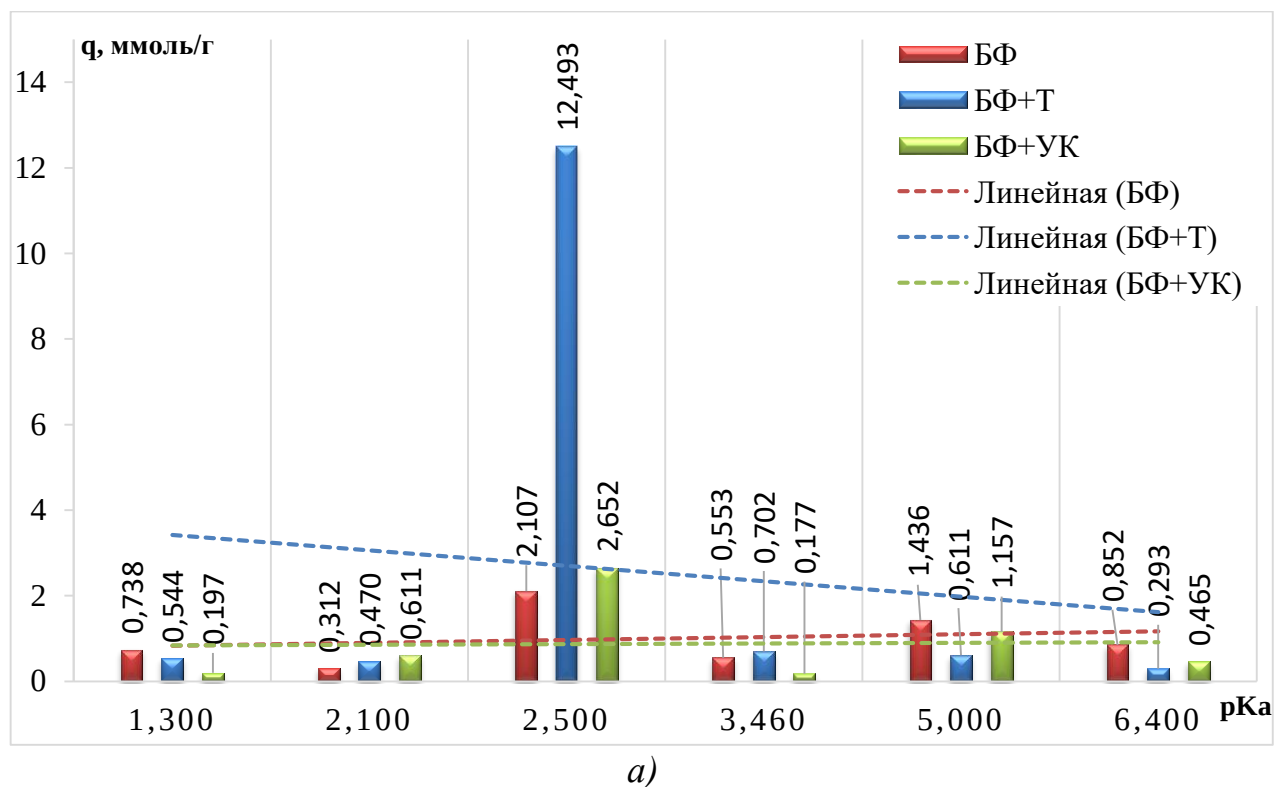
Следует отметить, что непосредственно для данных материалов анализ кислотно-основных свойств целесообразно производить избирательно в области кислотных центров Бренстеда, определяющих рост активности фотокаталитических

реакций в составе комплексной добавки, и процессов, происходящих при структурообразовании цементных систем разрабатываемых штукатурных покрытий [155].

Алюмосиликатный состав фибр (см. таблица 2.6) обуславливает гидроксильность их поверхности, в результате чего поверхностные группы –ОН вносят свой вклад в показатель кислотности по Бренстеду, они способны отдавать протон, превращая адсорбированное основание в сопряженную ему форму кислоты [141].

Для визуализации характера распределения центров адсорбции на поверхности образцов в области кислот Бренстеда ($pK_a=0-7$) результаты представлены отдельно для различных типов фибр (рисунок 3.11). При этом результаты по константе диссоциации $pK_a=0,8$ не представлены в виду малых числовых значений.

Анализ результатов распределения центров адсорбции на поверхности базальтовой фибры (рисунок 3.11, а) показывает незначительное снижение суммарного количества кислотных центров образцов, подвергнутых кислотной обработке и увеличение количества центров у образцов, подвергнутых термической обработке, относительно исходной фибры почти в 2,5 раза. Данные показатели коррелируют с утверждением о том, что при увеличении шероховатости поверхности ее активность увеличивается (рисунок 3.10, а).



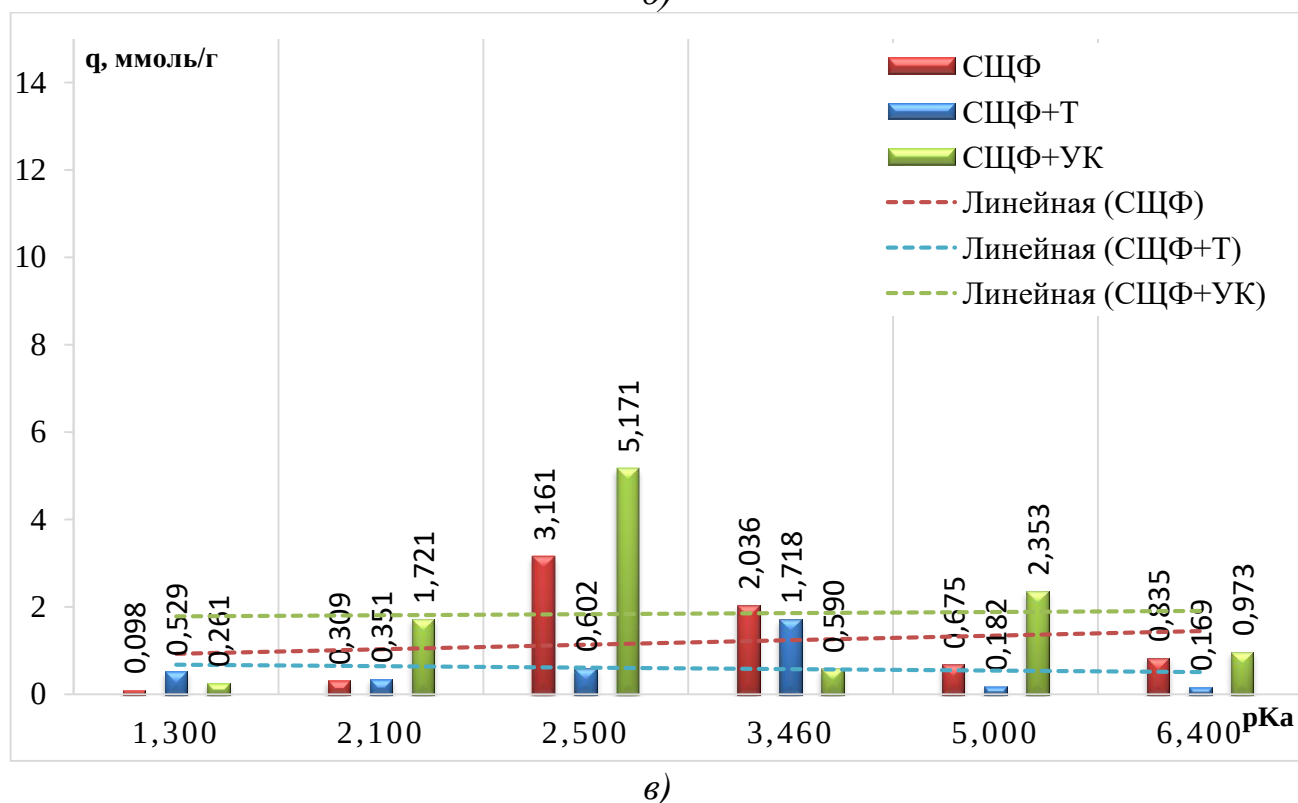
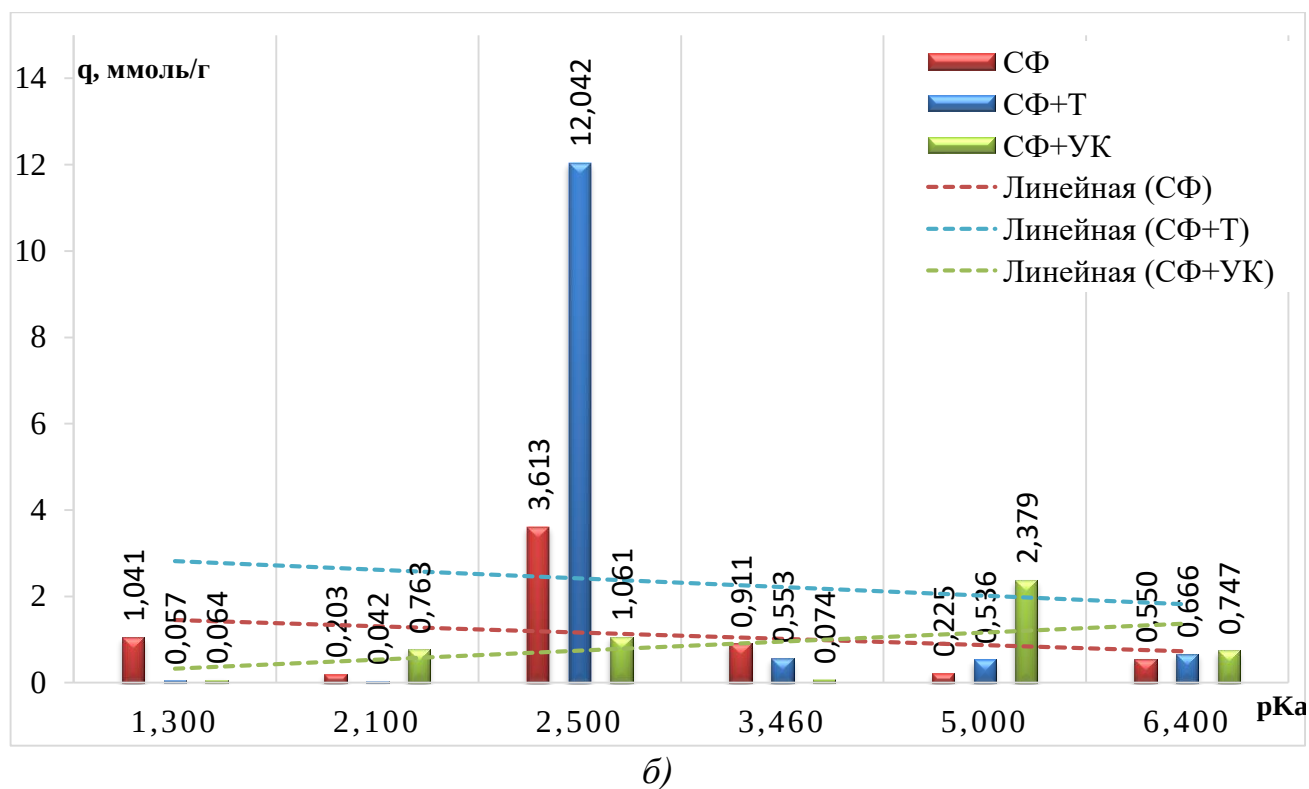


Рисунок 3.11 – Распределение центров адсорбции на поверхности фибр в области кислот Бренстеда: а – базальтовой (БФ), б – стеклянной (СФ), в – стеклянной щелочестойкой (СЩФ)

Аналогично, как и для базальтовой, для стеклянной фибры прослеживается

тенденция к увеличению в 2,1 раза количества активных центров после термообработки (рисунок 3.11, б). Наблюдается увеличение количества центров адсорбции образца, подвергнутого кислотной обработке в рКа: 2,1; 5,0; 6,4. При этом общее количество кислотных центров образца СФ+УК снизилось в 1,3 раза.

В процессе травления кислотой удалось добиться увеличения шероховатости поверхности стеклянной фибры (рисунок 3.10, б), но существенного влияния на изменение количества центров адсорбции на поверхности не наблюдается.

В случае со стеклянной щелочестойкой фиброй наблюдается обратный эффект: увеличивается в 1,6 раз количество активных центров у образцов, подвергнутых активации поверхности с помощью травления кислотой, и уменьшается в 2 раза после термической обработки (рисунок 3.11, в). При этом иных значительных видимых изменений не наблюдается (рисунок 3.10, в). Для обобщения полученных данных представлено суммарное количество активных кислотных центров Бренстеда на поверхности различных волокон (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Количество кислотных центров Бренстеда на поверхности волокнистых носителей

Количество активных центров (q), ммоль/г (в зависимости от обработки и вида фибры)		
Контроль (фибра без обработки)	Термообработанная фибра	Фибра, выдержанная в уксусной кислоте
<i>Базальтовая фибра</i>		
6,00	15,11	5,26
<i>Стеклянная фибра</i>		
6,54	13,90	5,09
<i>Стеклянная щелочестойкая фибра</i>		
7,11	3,55	11,27

Анализ концентраций активных центров кислот Бренстеда на поверхности изучаемых фибр показал, что волокна в исходном состоянии не имеют значитель-

ных различий, лишь наблюдается некоторое преимущество стеклянной щелочестойкой фибры. При этом поскольку по химическому составу фибры отличаются незначительно (содержание оксидов кремния и алюминия от 70 до 73 %), суммарное количество активных центров незначительно возрастает в последовательности БФ→СФ→СЩФ, что коррелирует с изменением степени развитости морфологии поверхности фибр (рисунок 3.9). Поверхность базальтовой фибры наиболее гладкая, тогда как на стеклянной и стеклянной щелочестойкой наблюдаются локальные наросты.

Прослеживается следующее влияние предварительной обработки поверхности:

- БФ: рост показателей концентрации Бренстедовских кислотных центров до 60 % при термообработке;
- СФ: увеличение активных центров на поверхности волокна показывают образцы, подвергнутые высокотемпературной обработке. Использование уксусной кислоты приводит к снижению первоначальных показателей;
- СЩФ: температурное воздействие негативно сказывается на ее активности, снижая в 2 раза; химическая обработка позволяет увеличить концентрацию центров до 36 % в сравнении с контрольным образцом.

Рост активных центров на поверхности фибры при дополнительном воздействии может быть вызван физико-химическими факторами, обусловленными протеканием процесса выделения химически связанной воды и формированием бренстедовских кислот, характеризующихся донорной способностью, а также наличием на поверхности волокон в исходном состоянии замасливающих составов, которые удаляются при высокой температуре или травлении. Таким образом, обработка фибры в рамках технологии синтеза ФКМ позволяет «обнажить» активные центры поверхности волокна для их взаимодействия с реакционной смесью золя диоксида титана и его закрепления, а также для увеличения эффективности ее сцепления с цементной матрицей.

Оценка кислотно-основных свойств дискретных носителей

Характер распределения кислотно-основных активных центров по исследуе-

мым индикаторам аналогичен для всех изучаемых в работе карбонатных материалов (рисунок 3.12), но имеются различия в их концентрации (таблица 3.4).

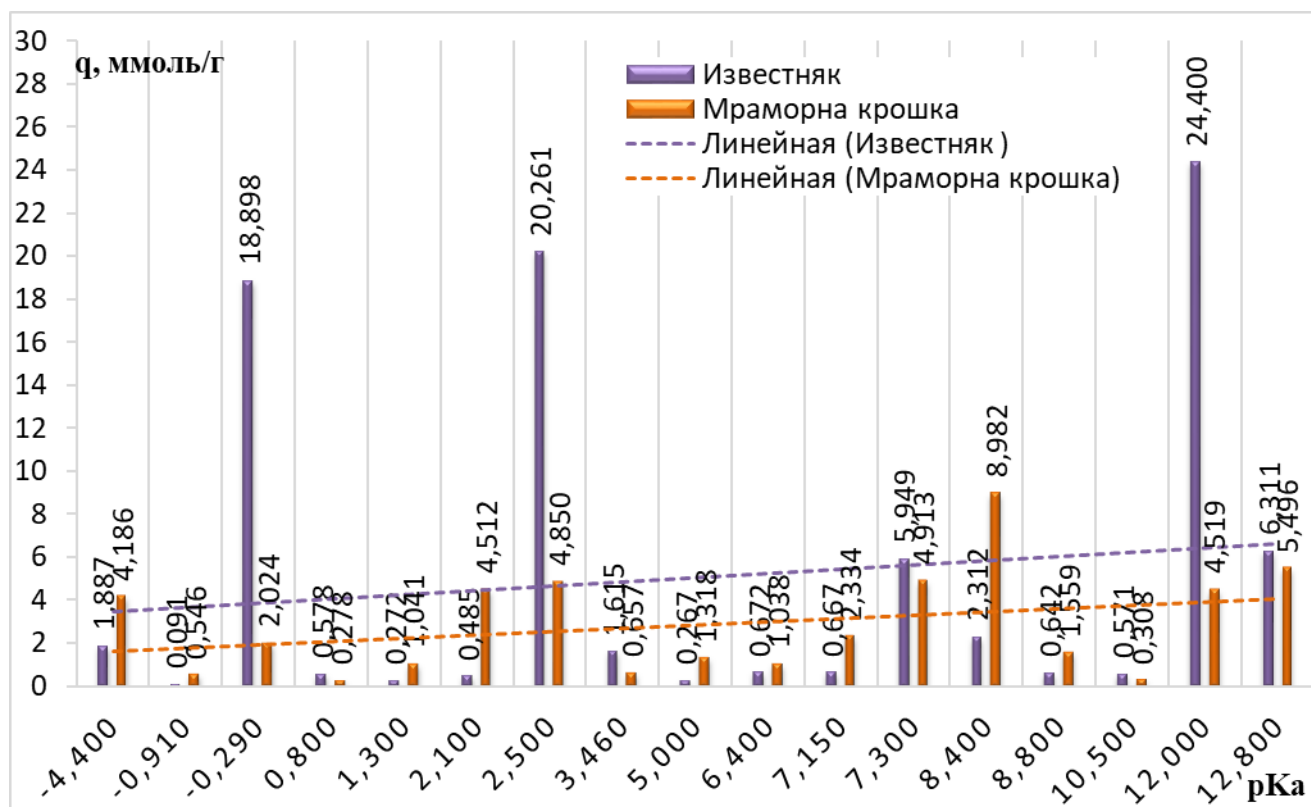


Рисунок 3.12 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности карбонатных материалов

Таблица 3.4 – Концентрация кислотно-основных активных центров на поверхности дискретных носителей

Наименование материала	Концентрация активных центров, ммоль/г			
	Основания по Льюису –4,4 ... 0	Кислоты по Бренстеду 0 ... +7	Основания по Бренстеду +7 ... +13	Сумма
Известняк молотый	20,87	24,15	40,85	85,87
Мраморная крошка	6,76	13,69	28,11	48,56

Поверхность молотого известняка продемонстрировала адсорбцию индикаторов с рКа равным –0,29; +2,5 и +12,0, которые соответствуют основным центрам по Льюису, кислотным и основным центрам Бренстеда, соответственно. У данного материала концентрация основных центров превышает концентрацию исходных центров по используемому набору индикаторов.

В свою очередь, поверхность мраморной крошки характеризуется более равномерным распределением кислотно-основных центров пика адсорбции индикатора с pK_a равным +8,4 соответствующего основаниям по Бренстеду. Также стоит отметить значительное содержание основных центров. Метаморфическое происхождение мраморной крошки и, как следствие, более чистый химический состав, является определяющим отличием равномерного распределения кислотно-основных центров в сравнении с образцом молотого известняка.

Таким образом, наибольшая концентрация основных центров Льюиса и наибольшая суммарная концентрация кислотно-основных центров на поверхности исследуемых карбонатных материалов по исследуемому набору индикаторов отмечается у молотого известняка (85,87 ммоль/г) более равномерное распределение концентрация бренстедовских центров, как кислотных, так и основных – на поверхности частиц мраморной крошки (таблица 3.4).

Кислотно-основные свойства поверхности носителя позволяют прогнозировать возможность и характер осаждения на нем фотокаталитического агента. Поскольку реакции гидролиза и поликонденсации в процессе золь-гель синтеза частиц диоксида титана сопровождаются выделением и присоединением OH^- -групп, то для эффективного осаждения следует учитывать активность бренстедовских центров поверхности карбонатных материалов. Исходя из чего, наиболее пригодным среди изученных для применения в качестве дискретного носителя в составе фотокаталитического композиционного материала является известняк с достаточным количеством кислотных центров по Бренстеду.

Анализ концентраций активных центров кислот Бренстеда на поверхности волокнистых носителей показал, что исходные волокна имеют схожие характеристики, с некоторым преимуществом стеклянной щелочестойкой фибры. Химический состав фибр различается незначительно, суммарное количество активных центров возрастает в последовательности БФ→СФ→СЩФ, что связано с морфологией поверхности: базальтовая фибра наиболее гладкая, а стеклянные волокна имеют локальные наросты. Предварительная обработка поверхности фибр влияет на концентрацию активных центров: термообработка увеличивает их на базальтовой

фибре, высокая температура увеличивает их на стеклянной фибре, а уксусная кислота снижает показатели; на стеклянной щелочестойкой фибре химическая обработка увеличивает концентрацию центров, тогда как температура снижает активность. Обработка фибры позволяет удалить замасливающие составы и обнажить активные центры, что улучшает взаимодействие с реакционной смесью золя диоксида титана и сцепление с цементной матрицей.

Анализ кислотно-основные свойства поверхности дискретных носителей показал, что наиболее пригодным для использования в составе фотокаталитического композиционного материала является известняк молотый, обладающий достаточным количеством кислотных центров по Бренстеду.

3.4 Определение параметров золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на носитель

Процесс золь-гель синтеза диоксида титана начинается с гидролиза и поликонденсации титановых прекурсоров, таких как тетрабутоксититана (ТБТ), в присутствии растворителей и стабилизаторов, что приводит к образованию стабильного золя. Ключевыми параметрами, определяющими чистоту и наноразмерность частиц TiO_2 , являются: концентрация прекурсоров, pH раствора, температурный режим, и скорость смешивания компонентов. Данные параметры должны быть строго контролируемыми для достижения оптимальных параметров.

После формирования золя TiO_2 следует этап его осаждения на носителе, где используется метод погружения с целью равномерного покрытия разных видов носителей (дискретных и волокнистых). Оптимизация условий сушки и отжига, обычно при температурах 400–600 °C, способствует формированию кристаллической фазы анатаза, которая обладает высокой фотокаталитической активностью. Контроль морфологии и структуры частиц TiO_2 и их распределения на носителе определяет фотокаталитическую активность и долговечность композита.

Таким образом, в дальнейшем исследовании будет проведено варьирование следующих параметров: концентрация прекурсора и количество носителя, вводимого в золь TiO_2 , в зависимости от его вида.

В соответствии с разработанным планом исследования, представляющим собой многоэтапный процесс, включающем в себя подбор компонентов, разработку рецептуры золя диоксида титана и оценку его свойств. Далее следует изучение изменения характеристик фотокаталитического композиционного материала в зависимости откомпонентного состава золя диоксида титана. Исследование начинается с анализа влияния *концентрации исходного вещества (прекурсора)* на структуру золь-гелей диоксида титана и на форму получаемых из них плёнок. Чтобы оценить качество структур диоксида титана, проводится анализ их реологических свойств. Также изучается, как концентрация титанового прекурсора, например, тетрабутоксититана, влияет на структуру плёнок диоксида титана, которые образуются при их высыхании. Кроме того, анализируются микроструктуры плёнок TiO_2 , нанесённых на различные поверхности – как на мелкие частицы, так и на более крупные.

В создании фотокаталитического диоксида титана (TiO_2) с использованием метода золь-гель, в качестве источника титана применяется тетрабутоксититан $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (ТУ 6-09-2738-89). Гидролиз и поликонденсация этого вещества происходят в среде, состоящей из воды и спирта. Молярная масса этилового спирта, который является одним из компонентов растворителя, составляет 46,07 г/моль. Влияние этой молярной массы на свойства золя диоксида титана можно оценить, изучив характеристическую вязкость органо-неорганической системы [179].

Используемый для синтеза диоксида титана – золь-гель метод, базируется на стремительном гидролизе и последующем медленном процессе поликонденсации, который занимает около двух часов. Длина молекулярной цепи не оказывает значительного воздействия на кинетику поликонденсации, в соответствии с принципом Флори. Вместо этого на процесс поликонденсации влияют другие факторы, такие как содержание примесей монофункциональных соединений (например, спиртов) и вязкость реакционной смеси. Концентрация этих примесей является ключевым параметром, определяющим степень превращения мономера. Чем выше концентрация примесей, тем глубже происходит превращение мономера в диоксид титана.

Для определения реологических свойств золя диоксида титана были использованы данные, полученные с помощью ротационного вискозиметра Rheotest® RN4.1. При низкой концентрации мономера уменьшение размеров образующихся

цепных молекул происходит из-за увеличения количества примесей и монофункциональных соединений. А при высокой концентрации рост цепей замедляется из-за увеличения вязкости и связанных с этих ограничений диффузии [170].

Исходя из вышесказанного, контроль процесса поликонденсации осуществляется с помощью реологических кривых. Как меняются значения пластической вязкости (η , Па·с) и напряжения сдвига (τ , Па) в зависимости от градиента скорости сдвига (D , с^{-1}) отображается на кривых. Этот градиент показывает, насколько сильно нужно приложить силу, чтобы разрушить структуру дисперсной системы. Оценивая реологические показатели, которые были получены для органо-неорганических реакционных смесей через 120 минут после начала синтеза, можно определить характер их течения. (рисунок 3.13). Однако их значения вязкости отличаются (таблица 3.5).

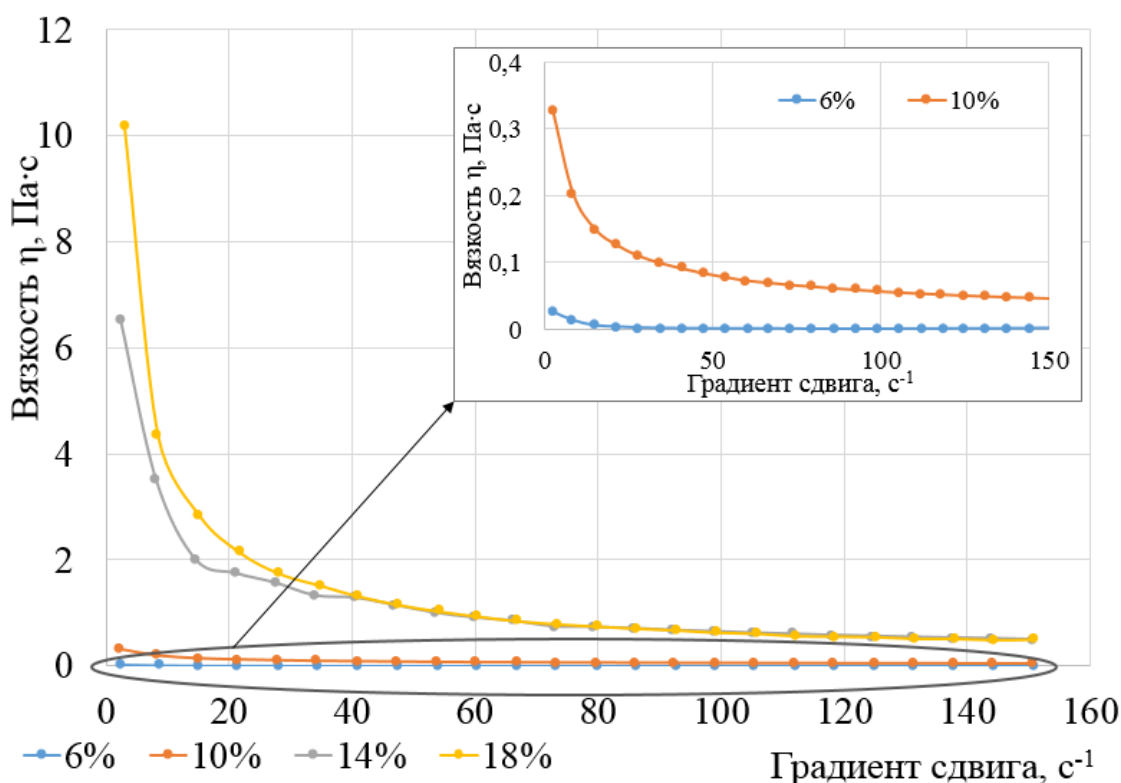


Рисунок 3.13 – Зависимость динамической вязкости от градиента среза при различной концентрации тетрабутоксититана (%) в этиловом спирте, %

В ходе исследования были изучены реологические характеристики золя диоксида титана. Анализ зависимости между эффективной вязкостью и градиентом скорости сдвига ($\eta = f(\gamma)$) позволил установить, что исследуемый золь проявляет

тиксотропные свойства. Это означает, что вязкость системы уменьшается по мере увеличения градиента скорости сдвига. При изменении градиента скорости сдвига от 7 до 25 с⁻¹, изначально, вязкость органо-неорганической системы резко снижается и стабилизируется при использовании сдвигающей силы с градиентом сдвига 150 с⁻¹.

При добавлении тетрабутоксид титана в спиртовой растворитель в концентрации 14 или 18%, происходят быстрые реакции гидролиза и поликонденсации. В результате образуется «творожистая» упругая система геля диоксида титана (рисунок 3.14, а), а также значительно увеличивается вязкость золь-гель системы, как показано на рисунке 3.13. Из-за этих процессов реакционные смеси с такими концентрациями не подходят для создания фотокаталитических композиционных материалов.

Таблица 3.5 – Реологические показатели реакционной смеси в зависимости от концентрации ТБТ

Растворитель	Концентрация прекурсора, %	Вязкость, Па·с
Этанол	6,0	0,00108
	10,0	0,0367
	14,0	0,265
	18,0	0,3123

Полученные жидкости обладают свойствами вязкопластичности и характеризуются линейной кривой течения, о чем свидетельствует исследование изменений напряжений, возникающих в золях диоксида титана с различной концентрацией тетрабутоксититана в реакционной смеси, в зависимости от приложенной нагрузки (рисунок 3.15). Эти жидкости являются жидкостями Шведова-Бингама [174], и описываются уравнением:

$$\tau = \tau_{\text{пр}} + \mu_p \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

где τ – касательное напряжение сдвига, $\tau_{\text{пр}}$ – его предельное значение, при котором начинается движение вязкопластической среды, μ_p – пластическая вязкость или коэффициент жесткости при сдвиге, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

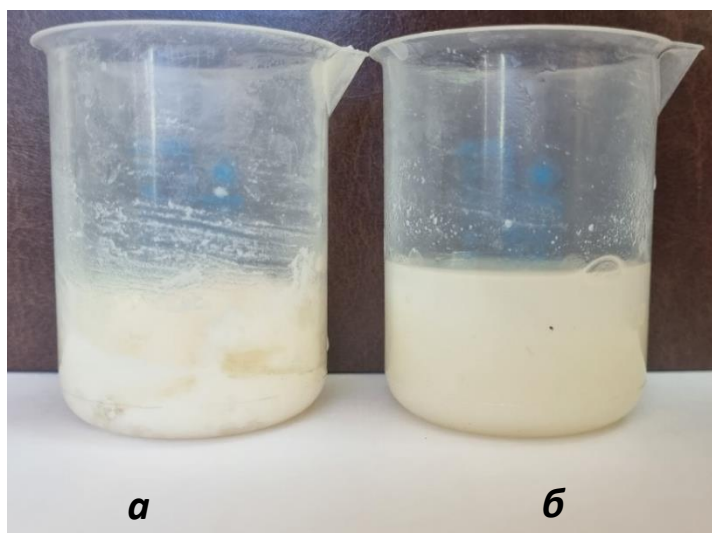


Рисунок 3.14 – Внешний вид золь-гель системы с различными концентрациями прекурсора: *a* – 18–14 %, *б* – 10–6 %

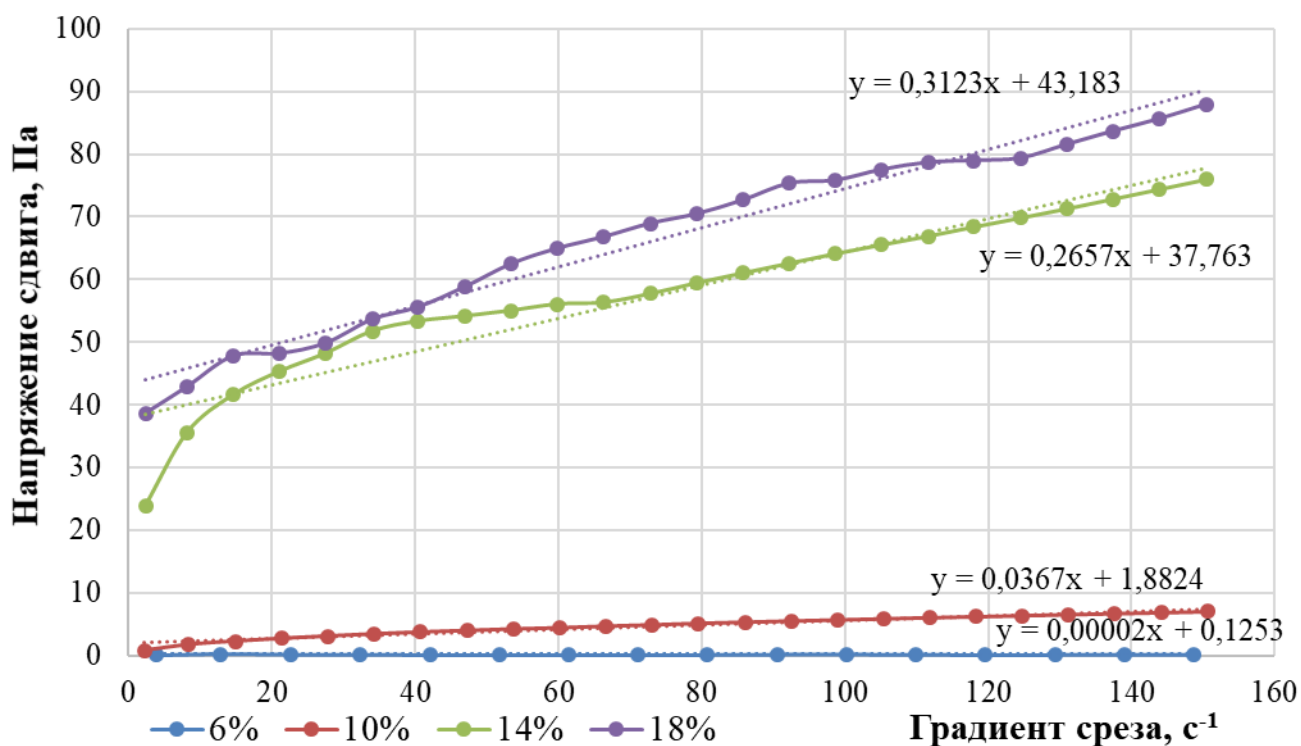


Рисунок 3.15 – Зависимость напряжения сдвига от градиента среза при различной концентрации тетрабутоксититана в этиловом спирте, %

В ходе исследования реограмм реакционной смеси тетрабутилтитанового эфира (ТБТ) в этиловом спирте, взятых в различных пропорциях (ТБТ = 6,0; 10,0; 14,0; 18,0 %), и подвергающихся реакции в течение 120 минут, было обнаружено значительное уменьшение предела текучести, угла наклона напряжения сдвига и

динамической вязкости при снижении концентрации ТБТ в растворе. Предел текучести снижается до незначительных значений ($<0,1$ Па) и обуславливается структурой получаемых макромолекул и отсутствием перекрытий их клубков при уменьшении концентрации ТБТ в исходной смеси ниже 10 %. Согласно исследованиям [172], влияние на напряжения, возникающие при низких скоростях сдвига, проявляющееся в изменении предела текучести, оказывает размер макромолекулы и форма её клубка. Растворы на основе Ti–O полимеров, характеризующихся высокой гибкостью, могут оставаться в вязкотекучем состоянии даже при высоких степенях конверсии. В таком состоянии макромолекулы, при незначительных градиентах сдвига ($0\text{--}50\text{ с}^{-1}$), испытывают затруднения при ориентации в потоке, что приводит к увеличению предела текучести (по Бингаму). Однако, благодаря своей высокой гибкости, макромолекулы возвращаются к линейному течению, характерному для ньютоновских жидкостей при превышении определённой скорости сдвига.

Чтобы приблизительно оценить, насколько хорошо титаноксидные структуры преобразуются, и узнать их молекулярную массу, применяют метод определения характеристической вязкости по уравнению Хаггинса [172]. Это уравнение показывает, как характеристическая вязкость зависит от концентрации раствора полимера.

$$\eta_{\text{уд}} = [\eta]C_V + k'([\eta]C_V)^2 \quad (3.2)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость раствора, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, k' – константа Хаггинса, характеризующая интенсивность взаимодействия частиц в системе, C_V – концентрация раствора.

Размер макромолекул диоксида титана в растворе и природа растворителя оказывают влияние на характеристическую вязкость. Так как в системе с определённым растворителем физико-химические параметры спирта не меняются, можно не учитывать конформационные изменения и рассматривать константу Хаггинса (k') как постоянную величину. После 120 минут гидролиза ТБТ в исследуемом растворителе (в объёме от 6 до 10%) наблюдается линейный рост вязкости (рисунок 3.16). Дальнейшее увеличение вязкости происходит нелинейно, что указывает на значительное повышение характеристической вязкости. Согласно уравнению Марка-

Куна-Хаувинка, это связано с увеличением молекулярной массы. Предел концентрации ТБТ в растворителе, при котором достигается достаточная удельная вязкость ($\eta_{\text{уд}} = 330$) для использования золя как источника диоксида титана при создании фотокаталитических композитных систем, составляет 10% в составе золь-гель системы (рисунок 3.16). При увеличении концентрации ТБТ значительно возрастает удельная вязкость ($\eta_{\text{уд}}$) до 1600-1700. Это свидетельствует о гелеобразовании системы, которое происходит за счёт соединения молекул титана с образованием пространственной структуры.

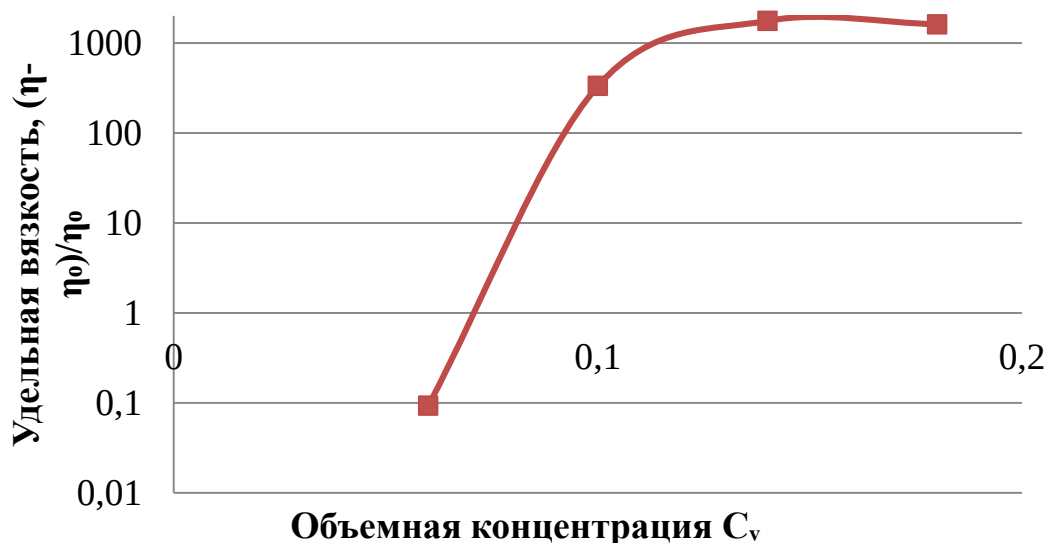


Рисунок 3.16 – Зависимость удельной вязкости золя диоксида титана от объемной концентрации тетрабутоксититана в растворителе

Итак, можно выделить два этапа процесса:

- 1) сильное загущение растворителя за счет образования двумерных легкоплавких олигомерных структур;
- 2) образованием трёхмерной нерастворимой частицы путем сшивки этих структур с. Такая частица может перекристаллизовываться.

Когда молекулярная масса ленточных цепей октаэдров достигает определённого значения, происходит выпадение кристаллического осадка диоксида титана. Это приводит к снижению вязкости в системе. Золь, содержащий 10% тетрабутоксититана, демонстрирует высокий уровень поликонденсации и образования нанокристаллов диоксида титана. Он также обладает рабочей вязкостью, необходимой для создания композиционного материала «носитель – анатаз». Большие значения

водородного (δ_H) и полярного (δ_P) параметров, а также с меньшим молярным объёмом способствует улучшению растворимости золя (таблица 3.6). Эти факторы определяют условия использования тетрабутоксититана.

Таблица 3.6 – Параметры растворимости этанола в воде [169]

Растворители	Молярный объем $V_{\text{моль}} \times 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$	Параметры растворимости, $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$				
		Δ	δ_D	δ_P	δ_H	δ_a
Этанол	58,5	26,36	15,78	8,8	19,4	21,3

Детальное изучение особенностей процесса формирования структур плёнок диоксида титана из раствора в зависимости от концентрации тетрабутоксититана является следующим этапом исследования. С помощью поляризационного микроскопа (ПОЛАМ Р-312) проводился анализ микроструктур, возникающих в результате высыхания плёнок диоксида титана на предметном стекле.

После отверждения диоксида титана на стекле проводилось исследование процесса формирования структур (рисунок 3.17). В результате отверждения золь TiO_2 образуются тонкие плёнки или объёмные покрытия с выраженным рельефом, напоминающим агрегаты, а также крупные агломераты зародышей полимерной фазы, находящиеся в состоянии эластичного геля.

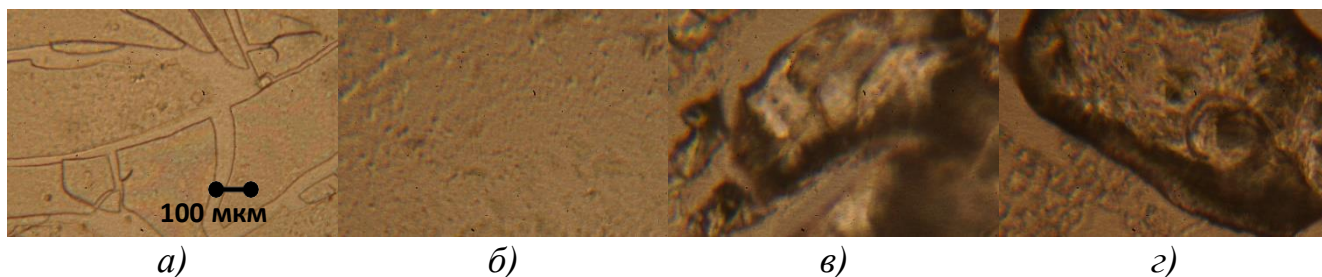


Рисунок 3.17 – Микроструктура формирующихся при высыхании пленок диоксида титана в зависимости от концентрации ТБТ в этаноле:

a – 6 %, *б* – 10 %, *в* – 14 %, *г* – 18 %

Растрескивание плёнки диоксида титана происходит в условиях плоскостного растяжения при дегидратации реакционной смеси золя (рисунок 3.17, а). На жёсткой поверхности появляются трещины в результате испарения жидкости с поверхности золя приводит к усилению растягивающих напряжений [174].

В среде водно-спиртового растворителя при низкой концентрации тетрабутоксититана (рисунок 3.17, а) при механических деформациях сжатия наблюдается возникновение спиральных структур, связанное с процессом самоорганизации [175].

При увеличении концентрации тетрабутоксититана в этаноловом растворе выше определённого уровня (10%), в процессе высыхания раствора происходят изменения в его микроструктуре. Изначально раствор образует тонкие плёнки, которые легко усаживаются (рисунок 3.17, а). Затем, при повышении концентрации, раствор переходит к формированию объёмно-рельефного покрытия, похожего на агрегат (рисунок 3.17, б). А после этого раствор преобразуется в макроскопическую трёхмерную молекулярную сетку (рисунки 3.17, в, г).

В ходе исследований было установлено, что при испарении растворителя и низкой концентрации тетрабутоксититана образуются тонкие плёнки диоксида титана. В то же время увеличение концентрации тетрабутоксититана в составе золя приводит к увеличению молекулярной массы олигомера, что, в свою очередь, способствует структурированию и кристаллизации диоксида титана. Кристаллическая структура диоксида титана представляет собой регулярную последовательность $[-\text{Ti}-\text{O}-]_n$, которая демонстрирует выраженную склонность к агрегированию.

Поскольку при добавлении титанового прекурсора в этанол с концентрацией 10% можно получить плёнку без образования осадка, похожего на комки, для создания фотокаталитических композиционных материалов на основе системы «носитель – диоксид титана», было решено использовать 10-процентный раствор ТБТ в водно-этанольном растворе. Это позволит обеспечить наилучшее осаждение на поверхности носителей диоксида титана.

3.5 Свойства композиционного материала состава «носитель – анатаз» как фотокаталитической добавки для штукатурных смесей

В ходе данного этапа исследования были рассмотрены свойства фотокаталитического композиционного материала, представляющего собой систему «носи-

тель – анатаз», используемую в качестве фотокаталитической добавки. Оценивались физико-химические свойства данного материала, изучался его химический и минералогический состав, а также проводился анализ изменений морфоструктурных особенностей и активных центров, которые способствуют усилению фотокаталитической активности.

3.5.1 Физико-химические свойства композиционного материала состава «носитель – анатаз»

На данном этапе исследования физико-химических свойств композиционного материала был определен химический и минеральный состав ФКМ на основе волокнистых и дискретных носителей.

По данным результатов определения химического состава ФКМ на основе волокнистых компонентов (таблица 3.7), установлено, что содержание TiO_2 в составе синтезированных ФКМ достаточно высоко и колеблется в пределах от 40 % (СЩФ) до 49,38 % (СФ) в зависимости от вида волокна и способа его предварительной модификации поверхности.

Таблица 3.7 – Химический состав ФКМ на основе волокнистых носителей

ФКМ	Содержание оксидов, мас. %							Соотношение $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и Al_2O_3
	SiO_2	Al_2O_3	$\text{CaO} + \text{MgO}$	Fe_2O_3	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	TiO_2	прочее	
ФКМ (БФ)	27,19	11,59	7,44	6,92	2,77	43,40	0,70	~1/0,89
ФКМ (СФ)	27,15	9,64	12,61	0,19	0,28	49,38	0,75	~1/0,74
ФКМ (СЩФ)	30,69	10,91	14,68	0,21	0,251	42,96	0,30	~1/1
ФКМ (БФ+Т)	27,39	10,09	7,34	6,85	2,4	45,3	0,63	~1/0,82
ФКМ (СФ+Т)	27,83	9,98	12,52	0,2	0,31	48,37	0,79	~1/0,78
ФКМ (СЩФ+Т)	31,96	10,23	13,59	0,23	0,234	43,36	0,396	~1/0,97
ФКМ (БФ+УК)	27,55	11,61	7,54	6,84	2,87	42,64	0,95	~1/0,92
ФКМ (СФ+УК)	27,38	10,94	13,61	0,18	0,29	43,53	4,07	~1/0,88
ФКМ (СЩФ+УК)	29,32	11,94	13,68	0,21	0,251	43,7	0,899	~1/0,94

Результаты химического состава коррелируют с результатами предварительной оценки кислотно-основных свойств исходных волокнистых носителей, а именно, увлечение количества кислотных центров Бренстеда на поверхности исходных носителей, в последствии способствует закреплению большего количества оксидов титана, и подтверждают эффективность их использования в качестве носителя, обеспечивающего устойчивые связи взаимодействия с диоксидом титана.

Полученные материалы на 80–87% состоят из оксидов TiO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 . Остальные оксиды являются составляющими исходных волокнистых носителей. Так же следует отметить различия в соотношении $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и Al_2O_3 , в зависимости от вида фибры и способов предварительной модификации поверхности, в конечном материале от 1/0,74 до 1/1. Данные колебания в соотношениях может оказывать негативное влияние на активность фотокаталитической реакции, однако, окончательный вывод о возможности того или иного протяженного носителя будет зависеть от структуры формируемого соединения титана.

Химический состав ФКМ на основе дискретных носителей (таблица 3.8) показал, что содержание TiO_2 в рассматриваемых образцах варьируется от 47,1 % до 48,8 %. Преобладание химически инертного и стабильного кальцита (CaCO_3) в сырьевых дискретных материалах, что подтверждается результатами химического и минерального составов (см. п. 3.3.1), обеспечивает хорошую совместимость с диоксидом титана (TiO_2).

Таблица 3.8 – Химический состав ФКМ на основе дискретных носителей

Содержание оксидов, мас. %												Соотношение TiO ₂ / CaO и CO ₂
CaO	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	TiO ₂	прочее	
ФКМ (МК)												
26,6	22	0,17	0,11	0,68	0,06	—	—	0,02	0,02	48,8	1,54	~1/1
ФКМ (ИМ)												
24,59	22,5	2,85	1	0,9	0,46	0,16	0,11	0,09	0,05	47,1	0,19	~1/1

ФКМ, полученные на основе карбонатных носителей, на 80-87% состоят из

оксидов TiO_2 , CaO и CO_2 . Остальные оксиды – составляющие исходных карбонатных носителей. В отличие от волокнистых носителей, для дискретных необходимо отметить отсутствие различий в соотношении TiO_2/CaO и CO_2 . Данные соотношения могут указывать на возможность эффективного протекания фотокаталитической реакции, однако, окончательный вывод о возможности использовании дискретных носителей возможно будет сделать после изучения структуры формируемого соединения титана.

Результаты определения минерального состава, синтезированного фотокаталитического композиционного материала на основе волокнистых и дискретных носителей представлены на рисунке 3.18 и 3.19 соответственно.

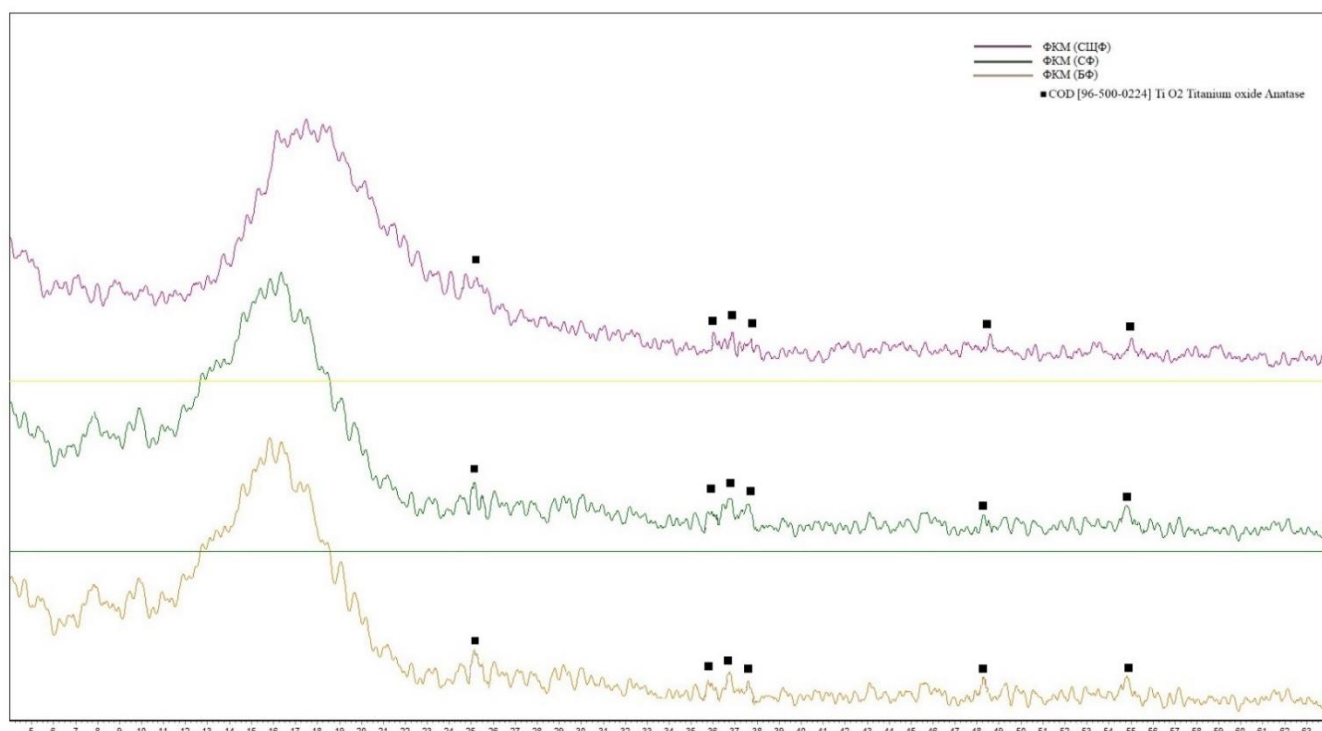


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма синтезированных образцов ФКМ
на основе протяженного носителя

Присутствие анатаза, полиморфной модификации диоксида титана, во всех синтезированных образцах отображают результаты качественного анализа. Стоит отметить, что анатаз является одной из трех полимерных модификаций диоксида титана. Именно анатаз считается наиболее активной модификацией для фотокаталитических реакций благодаря более высокому положению уровня Ферми [181] в

сравнении с рутилом и брукитом. Визуально наблюдается сохранение интенсивности пиков анатаза вне зависимости от типа носителя, что позволяет прогнозировать для всех исследуемых образцов фотокаталитическую активность. Однако, чтобы сделать окончательный выбор в пользу наиболее подходящего носителя, необходимо провести количественную оценку активности фотокаталитической реакции.

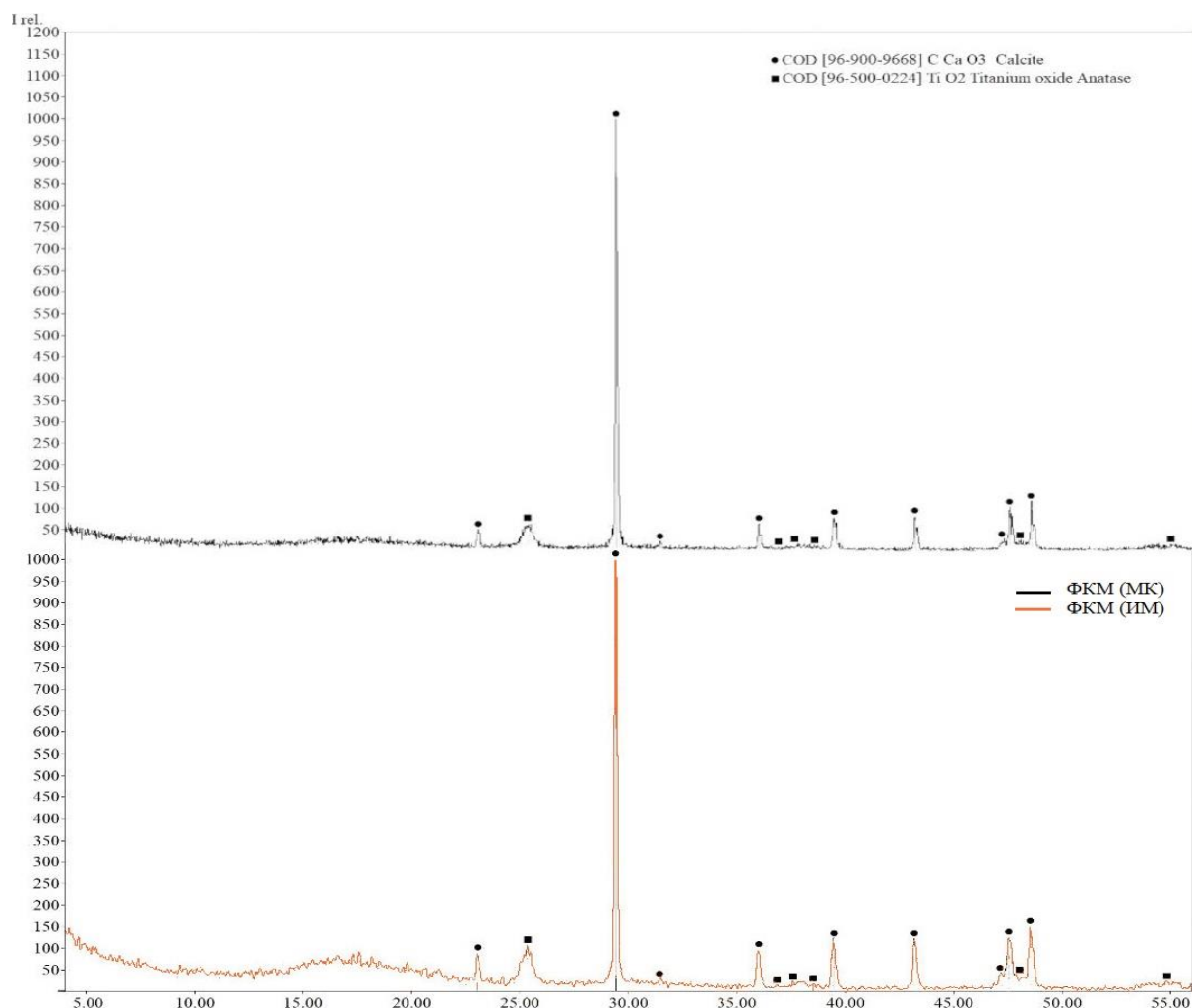
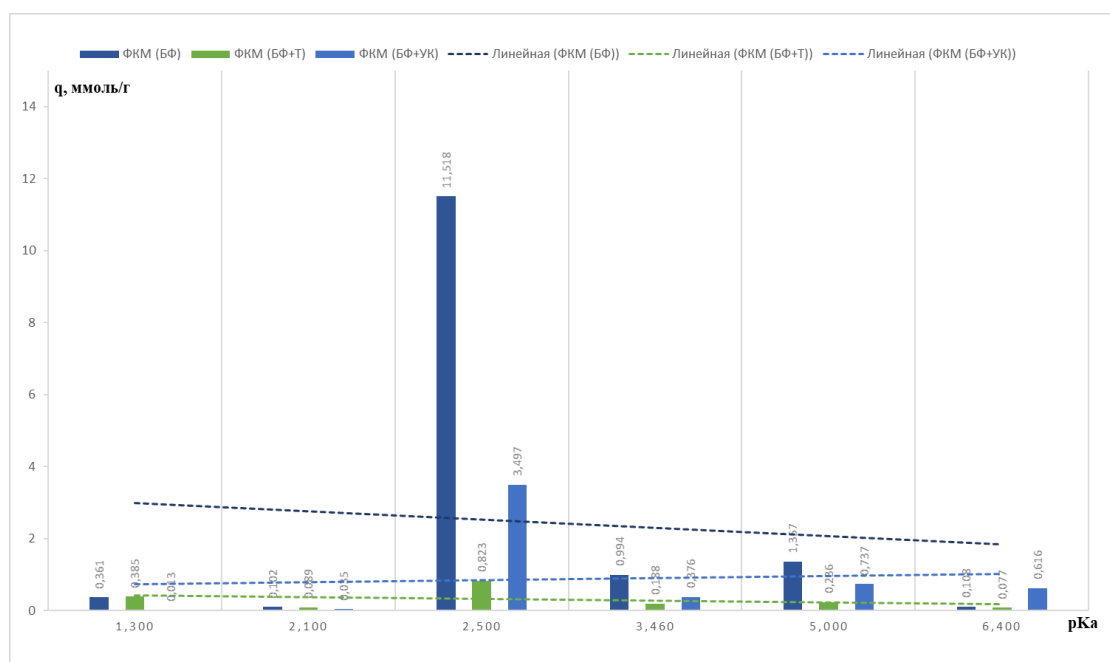


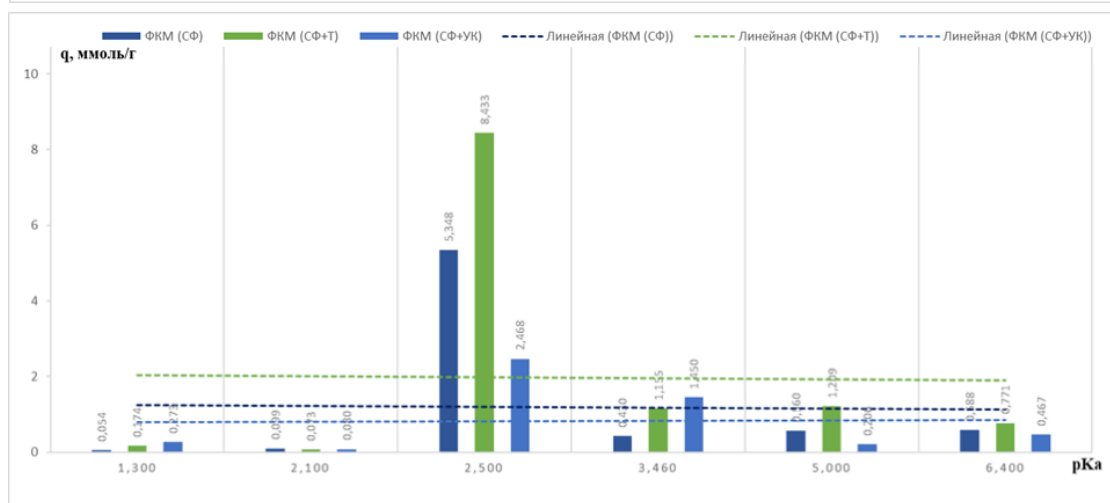
Рисунок 3.19 – Дифрактограмма синтезированных образцов ФКМ на основе дискретного носителя

Оценка кислотно-основных свойств поверхности ФКМ на основе волоконистых носителей. Анализ результатов распределения активных центров адсорбции на поверхности ФКМ на основе базальтовой фибры (ФКМ(БФ)) (рисунок 3.20, а) показал максимальное преобладание для индикаторов с $pK_a=2,5$. Также наблюдается незначительное увеличение активных центров на поверхности ФКМ на основе базальтовой фибры, обработанной уксусной кислотой ФКМ (БФ+УК). Однако для других индикаторов характерно снижение количества активных центров для

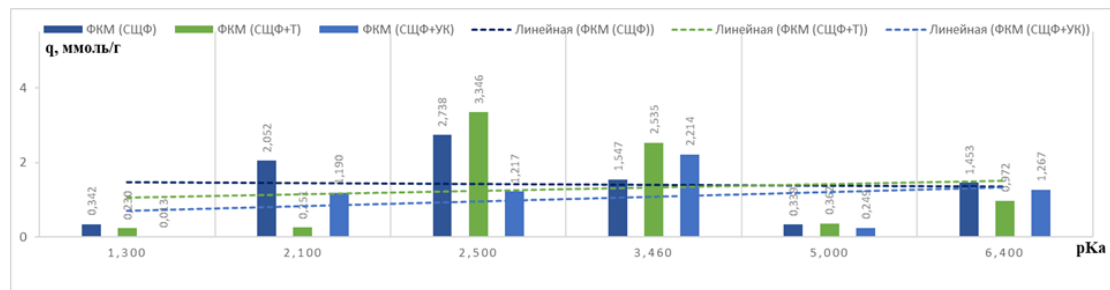
всех ФКМ. Относительно общего количества кислотных центров, полученные ФКМ на основе базальтовой фибры, можно расположить от наименьшего к наибольшему следующим образом: ФКМ (БФ+Т) → ФКМ (БФ+УК) → ФКМ (БФ).



а)



б)



в)

Рисунок 3.20 – Распределения и концентрация центров адсорбции на поверхности образцов ФКМ в области кислот Бренстеда для различного вида фибры:

а – базальтовая; б – стеклянная; в – стеклянная щелочестойкая

Рассмотрим распределение активных центров адсорбции на поверхности

ФКМ на основе стеклянной фибры (ФКМ(СФ)) (рисунок 3.20, б). Как и в случае с базальтовой фиброй, наблюдается преобладание пиковых значений при $pK_a=2,5$, что свидетельствует об активности кислотных центров Бренстеда. Для индикаторов с $pK_a=5$ и $pK_a=6,4$ наблюдается увеличение количества активных центров для некоторых образцов, в то время как на участках с $pK_a=1,3$ и $pK_a=2,1$ отмечается снижение количества центров относительно исходной фибры (см. рисунок 3.11, б). В данной группе образцы ФКМ на основе стеклянной фибры будут располагаться по мере увеличения общего количества активных центров следующим образом: $\text{ФКМ (СФ +УК)} \rightarrow \text{ФКМ (СФ)} \rightarrow \text{ФКМ (СФ+Т)}$.

Касательно распределения центров адсорбции на поверхности образцов ФКМ на основе стеклянной щелочестойкой фибры (рисунок 3.20, в), то можно отметить более плавное распределение активных центров, как на поверхности исходной фибры (см. рисунок 3.11, в), так и на поверхности ФКМ(СЩФ). Зафиксирован рост концентрации активных центров в области индикаторов $pK_a=1,3$; $2,1$; $6,4$ у образцов ФКМ(СЩФ), при этом на остальных участках области кислотных центров Бренстеда наблюдается снижение относительно исходной фибры. Тенденция роста общего числа активных центров для ФКМ на основе стеклянной щелочестойкой фибры следующая: $\text{ФКМ (СЩФ +УК)} \rightarrow \text{ФКМ (СЩФ+Т)} \rightarrow \text{ФКМ (СЩФ)}$.

Для обобщения полученных данных представлено общее количество активных кислотных центров Бренстеда на поверхности различных волокон с учетом вида воздействия на фибру как носитель при золь-гель синтезе диоксида титана, а также ФКМ на их основе (таблица 3.10). Анализ концентраций активных центров кислот Бренстеда на поверхности исследуемых фибр без предварительной активации их поверхности показал, что в начальном состоянии волокна не имеют существенных различий, за исключением некоторого преимущества стеклянной щелочестойкой фибры. Однако после осаждения диоксида титана на их поверхности наблюдается увеличение активных центров в следующей последовательности ФКМ: на основе стеклянной фибры $\rightarrow$ стеклянной щелочестойкой $\rightarrow$ базальтовой фибры.

Базальтовая фибра, подвергнутая термической обработке с последующим осаждением диоксида титана на поверхности, показала наименьшие результаты, так как количество активных центров на ФКМ снизилось в 8,4 раза. Небольшое

снижение количества активных центров наблюдается у ФКМ на основе стеклянной фибры подвергнутой термической обработке, а также у всех типов ФКМ на основе фибр, обработанных кислотой.

Следует отметить, что ФКМ на основе стеклянной щелочестойкой фибры, подвергнутой термической обработке, продемонстрировал увеличение количества активных центров в 2,5 раза.

Таблица 3.10 – Количество кислотных центров Бренстеда на поверхности волокнистых носителей и ФКМ на их основе

Объект исследования	Количество активных центров (q), ммоль/г (в зависимости от обработки и вида фибры)		
	Контроль (фибра без обработки)	Термообработанная фибра	Фибра, выдержанная в уксусной кислоте
Базальтовая фибра			
Фибра	6,00	15,11	5,26
ФКМ	14,44	1,8	5,27
Стеклянная фибра			
Фибра	6,54	13,90	5,09
ФКМ	7,08	11,82	4,94
Стеклянная щелочестойкая фибра			
Фибра	7,11	3,55	11,27
ФКМ	8,47	7,70	6,15

Оценка кислотно-основных свойств поверхности ФКМ на основе дискретных носителей. Результаты распределения центров адсорбции на поверхности ФКМ, основой которого выступает дискретный носитель, наблюдается общая тенденция снижения активности поверхности относительно исходных носителей (рисунок 3.21). Так, пики адсорбции индикаторов с рКа равными –0,29; +2,5 и +12,0 для поверхности исходного молотого известняка снизились в 1,2; 3,4 и 4,3 раза соответственно. Но несмотря на это, наблюдается увеличение адсорбции индикатора с рКа равным +8,4 в 7,6 раз (см. рисунок 3.11).

Для ФКМ на основе мраморной крошки наблюдается небольшое увеличение

и перераспределение активных центров оснований по Льюису относительно исходного материала. Распределение активных центров стало более неравномерно, относительно значений для поверхности мраморной крошки, а именно наблюдается образование пиков адсорбции индикатора с pK_a равным $-0,29$; $+2,1$; $+2,5$ и $8,4$. Количество активных центров оснований по Бренстеду уменьшилось в 1,5 раз относительно исходного материала. При этом общее количество активных центров кислот Бренстеда приблизительно сохранилось.

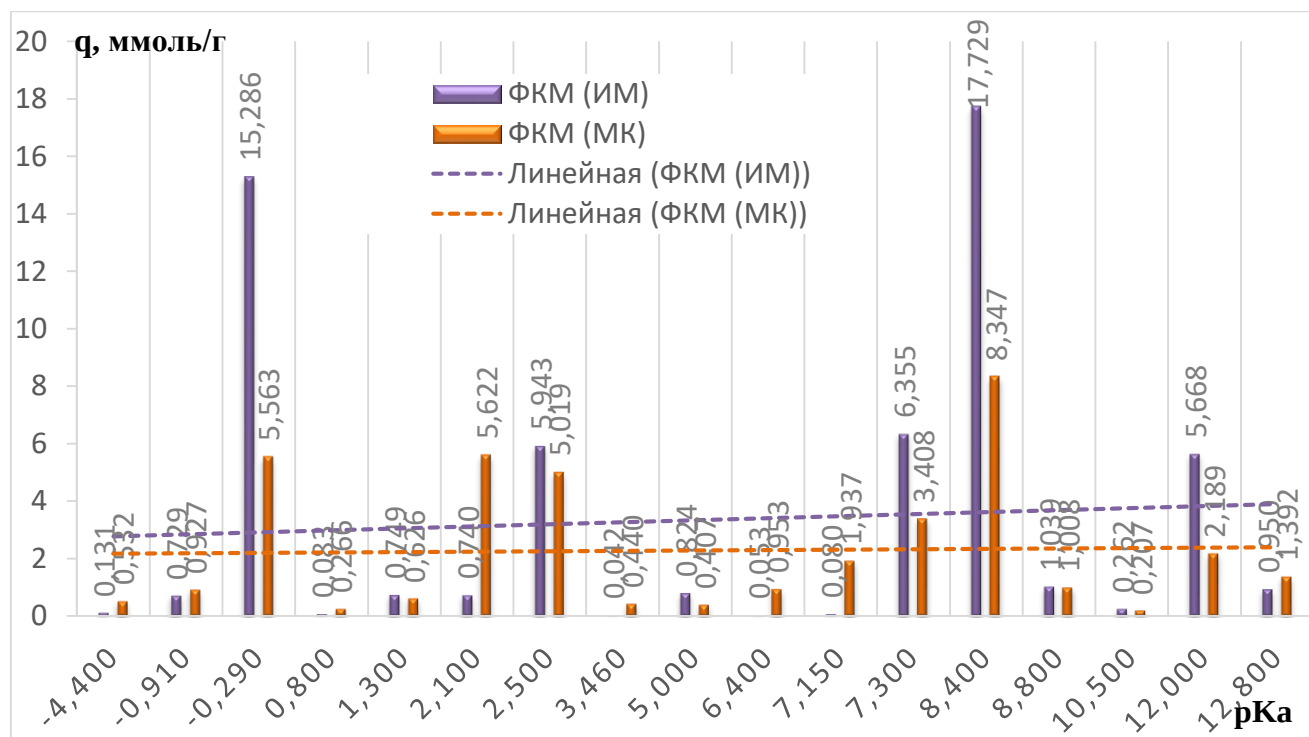


Рисунок 3.21 – Распределения и концентрация центров адсорбции на поверхности образцов ФКМ на основе мраморной крошки (МК) и известняка молотого (ИМ) в области кислот Бренстеда

Для обобщения полученных данных представлено общее количество активных кислотных центров на поверхности дискретных носителей и ФКМ на их основе (таблица 3.11). анализ суммарных концентраций активных центров указывает на общее снижение активности поверхности ФКМ на основе молотого известняка и мраморной крошки в 1,5 и в 1, 3 раза, соответственно.

Анализ концентраций активных центров кислот Бренстеда на поверхности исследуемых дискретных носителей показал, что в начальном состоянии материала имеют различия, которые сохраняются и после осаждения диоксида титана на их

поверхности. А именно наблюдается уменьшение суммарного количества активных центров в следующей последовательности ФКМ: на основе известняка молотого → мраморной крошки.

Таблица 3.11 – Концентрация кислотно-основных активных центров на поверхности дискретных носителей и ФКМ на их основе

Наименование материала	Концентрация активных центров, ммоль/г			
	Основания по Льюису –4,4 ... 0	Кислоты по Бренстеду 0 ... +7	Основания по Бренстеду +7 ... +13	Сумма
Известняк молотый	20,87	24,15	40,85	85,87
ФКМ (ИМ)	16,15	8,43	32,08	56,66
Мраморная крошка	6,76	13,69	28,11	48,56
ФКМ (МК)	7,02	13,30	18,02	38,34

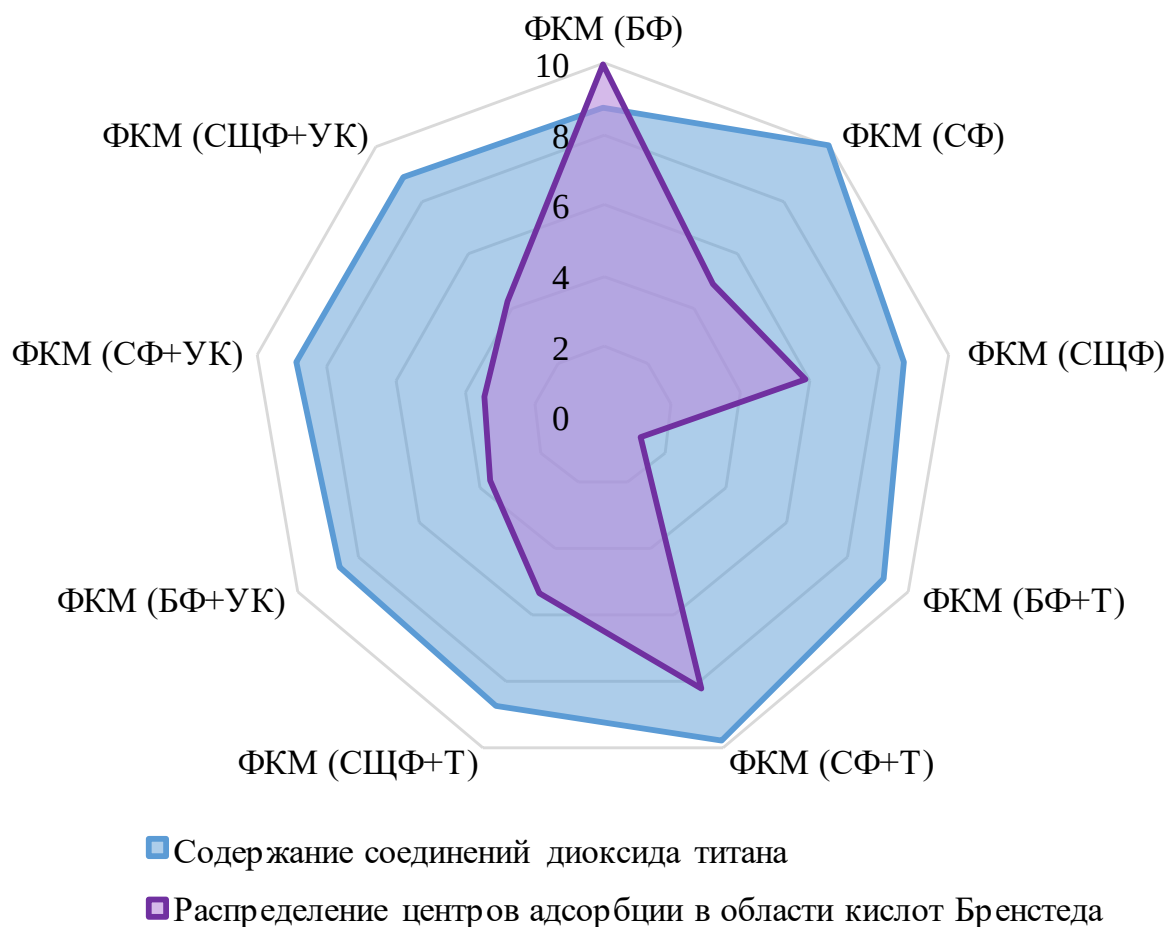


Рисунок 3.22 – Ранжирование ФКМ на основе волокнистых носителей

Общее ранжирование ФКМ на основе волокнистых материалов, полученное по результатам изучения физико-химических свойств (рисунок 3.22), показало, что оптимальными вариантами для синтеза диоксида титана на поверхности волокнистых материалов являются следующие виды фибры:

- базальтовая исходная;
- стеклянная щелочестойкая исходная;
- стеклянная фибра, подвергнутая термической обработке.

Согласно оценке результатов физико-химических свойств дискретных носителей, лучшими результатами обладает мраморная крошка. Однако окончательный вывод об использовании того или иного вида носителей возможно сделать после оценки морфоструктурных особенностей ФКМ и последующего изучения фотокалитической активности.

3.5.2 Морфоструктурные особенности композиционных материалов состава «носитель – анатаз»

Морфоструктурные особенности ФКМ на основе волокнистых материалов. Результаты электронной микроскопии позволили получить детальное представление о характере осаждения диоксида титана на поверхность фибры различного вида в зависимости от способа ее предварительной активации. После осаждения диоксида титана на поверхность фибры происходит образование как агрегатов частиц, так и элементов пленочных структур TiO_2 , что сопровождается изменением морфологии поверхности и структуры волокон.

Стоит отметить, что на этапе предварительной обработки, с целью увеличения шероховатости поверхности, а именно кислотной, рассматривались образцы, обработанные не только уксусной, но и азотной и муравьиной кислотами, но в результате осаждения анатаза на их поверхности полученные образцы были отсеяны. Данный выбор обосновывается тем, что после обработки данными видами кислот (азотной, муравьиной) с последующим осаждением диоксида титана на их поверхности, дальнейшее применение полученных материалов является невозможным в связи с утратой физико-механических свойств, а именно увеличением хрупкости,

непреднамеренным уплотнением/склеиванием волокон фибры в процессе осаждения диоксида титана (рисунок 3.23, зоны, обведенные красным маркером). Такое состояние фибры является неприемлемым при дальнейшем использовании в составе штукатурной смеси, поскольку приведет к неравномерному распределению ФКМ типа «носитель – фотокаталитический агент (TiO_2)».

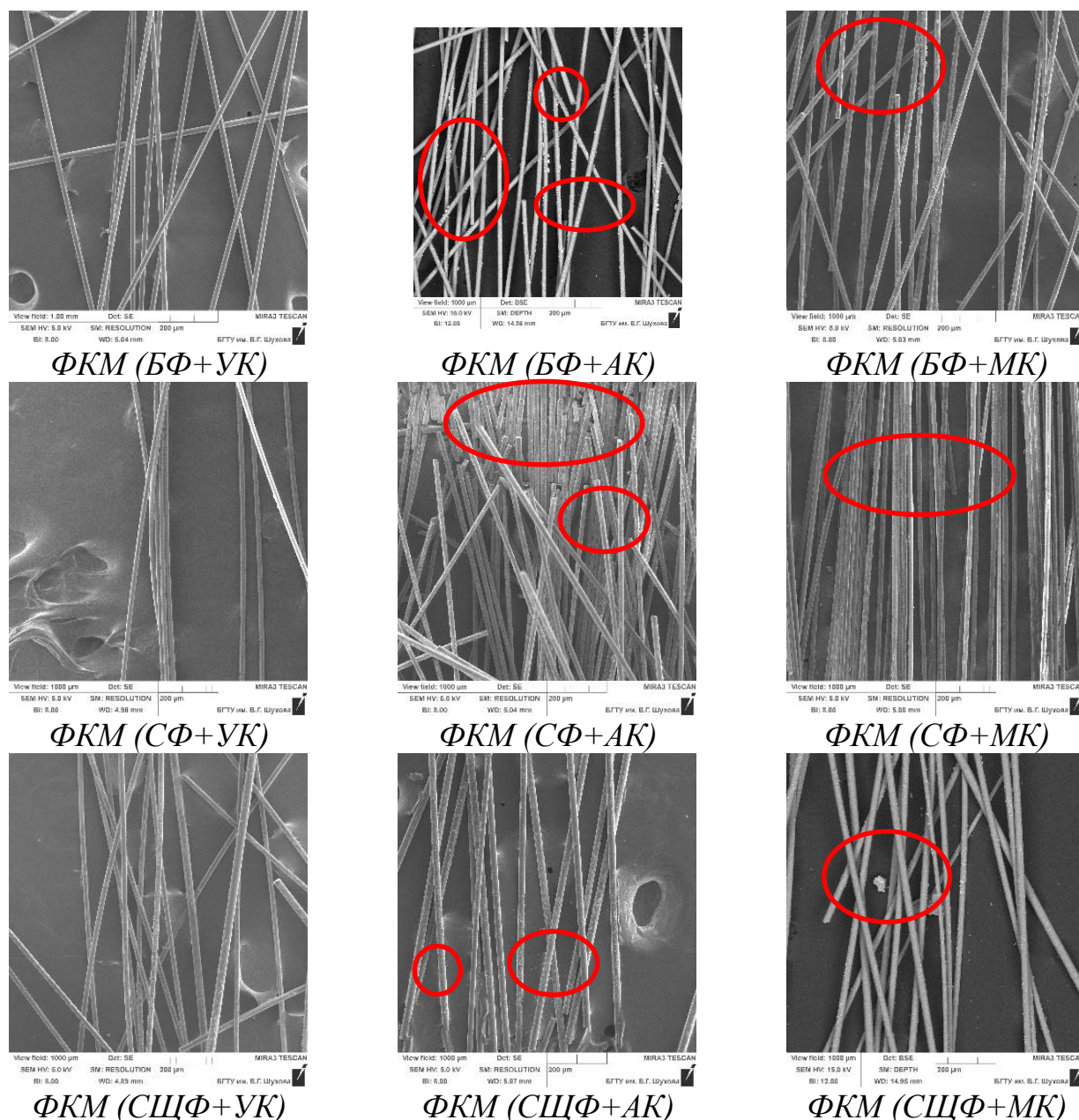
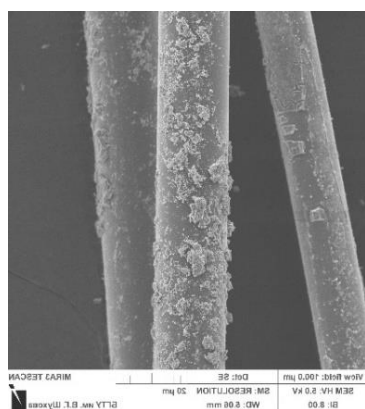


Рисунок 3.23 – Влияние кислотной обработки на морфологию поверхности и структуру ФКМ в зависимости от вида кислоты и фибры:

УК – уксусная кислота; АК – азотная кислота; МК – муравьиная кислота

На образцах базальтовой и стеклянной фибры, обработанной уксусной кис-

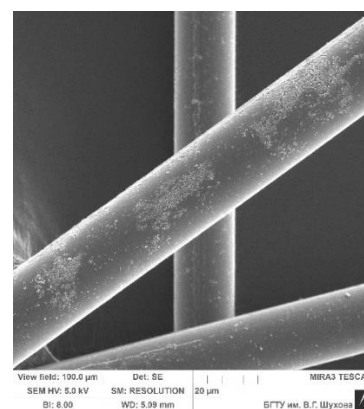
лотой, а также стеклянной щелочестойкой фибры частицы диоксида титана образуют неравномерные наросты или агрегаты, распределенные по поверхности волокна (рисунки 3.24, 3.25). Эти наросты представляют собой скопления частиц разной формы и размера. Этот неравномерный характер осаждения указывает на возможные особенности взаимодействия между поверхностью волокон и диоксидом титана в процессе синтеза, адгезию между диоксидом титана и фиброй.



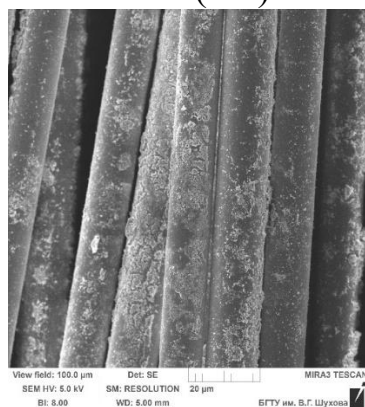
ФКМ(БФ)



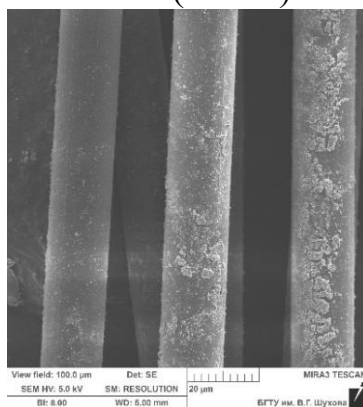
ФКМ(БФ+Т)



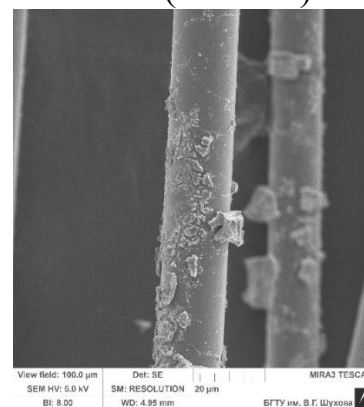
ФКМ(БФ+УК)



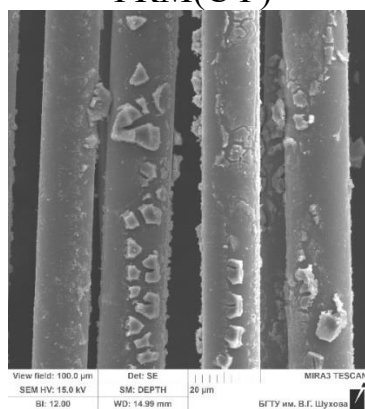
ФКМ(СФ)



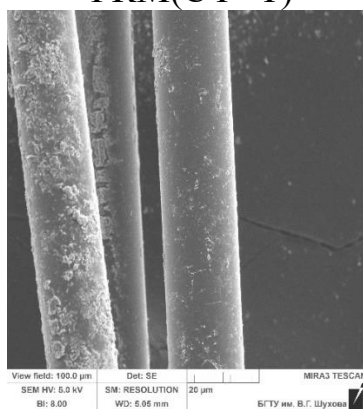
ФКМ(СФ+Т)



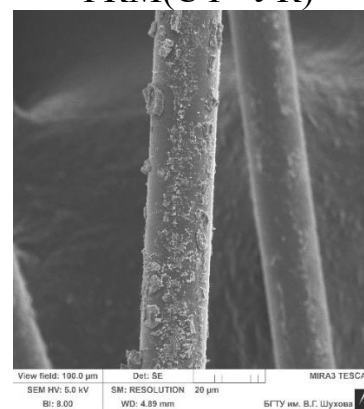
ФКМ(СФ+УК)



ФКМ(СЩФ)



ФКМ(СЩФ+Т)



ФКМ(СЩФ+УК)

Рисунок 3.24 – Микроструктурные особенности ФКМ

на основе волокнистых материалов

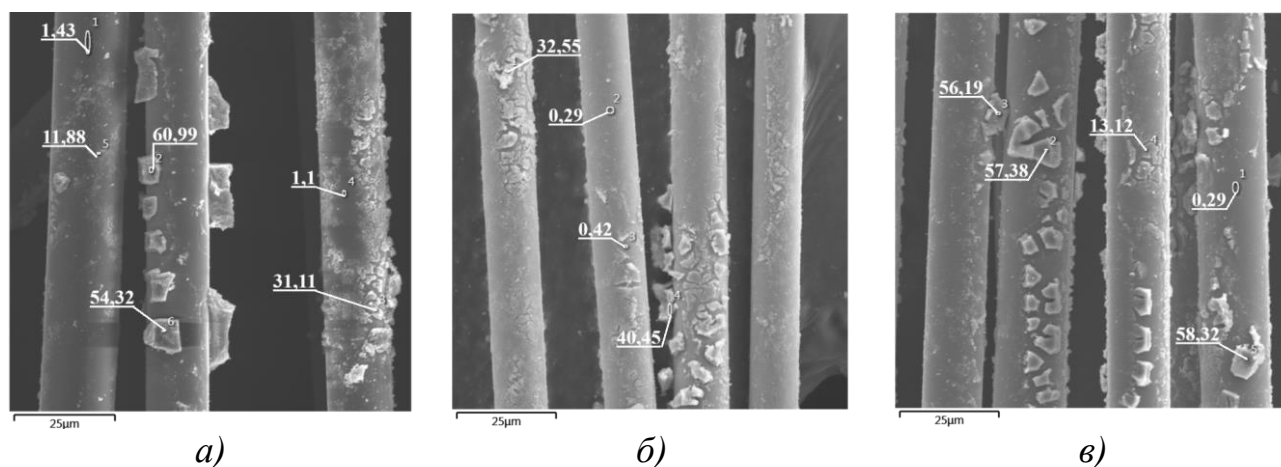


Рисунок 3.25 – Весовое содержание титана в зависимости от зоны поверхности и вида ФКМ: *а* – ФКМ (БФ); *б* – ФКМ(СФ+Т); *в* – ФКМ(СЩФ)

Касаемо остальных образцов наблюдается следующее: частицы диоксида титана равномерно распределены по всей поверхности волокна, создавая подобие пленки. Этот равномерный характер осаждения может быть обусловлен более однородным распределением активных центров на поверхности волокон. В отличие от случая с базальтовой фиброй, где неравномерное осаждение объясняется влиянием активных центров на формирование наростов, здесь активные центры могут способствовать равномерному осаждению частиц диоксида титана на поверхности фибры.

Возможно, наличие различных активных участков на поверхности фибры приводит к предпочтительному осаждению частиц в определенных областях, что, в свою очередь, повлияло на формирование наростов. Такое неравномерное осаждение может оказывать значительное влияние на свойства композитного материала, в частности на механические и физико-химические характеристики цементного композита с ФКМ. Равномерное покрытие поверхности фибры диоксидом титана может привести к улучшению фотокаталитической активности композита с ФКМ.

На рисунке 3.25 представлены результаты анализа элементного состава поверхности ФКМ на основе различных видов фибр с использованием энергодисперсионного спектрометра, где цифрами указано весовое содержание титана в выбранных точках. Точки были выбраны таким образом, чтобы охватить различные участки поверхности образцов и обеспечить репрезентативность результатов. Для представления выбраны образцы ФКМ с наибольшими показателями количества кислотных центров Бренстеда на поверхности каждого вида фибр.

В соответствии с проведенным анализом, установлено, что содержание титана варьируется в широком диапазоне. Содержание титана в исследуемых образцах ФКМ на основе волокнистых носителей, составляющее от 0,29% до 1,43%, указывает на формирование тонкого покрытия на поверхности композиционного материала. Более узкий диапазон, от 11,88% до 13,12%, свидетельствует об образовании более плотной пленки, которая создает впечатление врастания в структуру поверхности ФКМ. Образование более плотных наростов, которые придают эффект потрескавшейся пленки, характеризуется интервалом значений от 31,11% до 40,45%. Наконец, при содержании титана свыше 50%, наблюдаются неравномерно распределенные наросты на поверхности, что указывает на наличие локальных активных зон на поверхности фибры, выступающих в роли центров кристаллизации, и особенности процесса осаждения и формирования пленки на ФКМ. Данные результаты позволили оценить распределение диоксида титана на поверхности материала и его концентрацию на различных участках поверхности ФКМ.

Морфоструктурные особенности ФКМ на основе дискретных материалов. Исследование микроструктурных особенностей, синтезированных ФКМ на основе дискретных материалов (рисунки 3.26 и 3.27) позволило отметить присутствие агломератов частиц анатаза в обоих образцах, при этом наблюдаются отличия во внешнем виде новообразований.

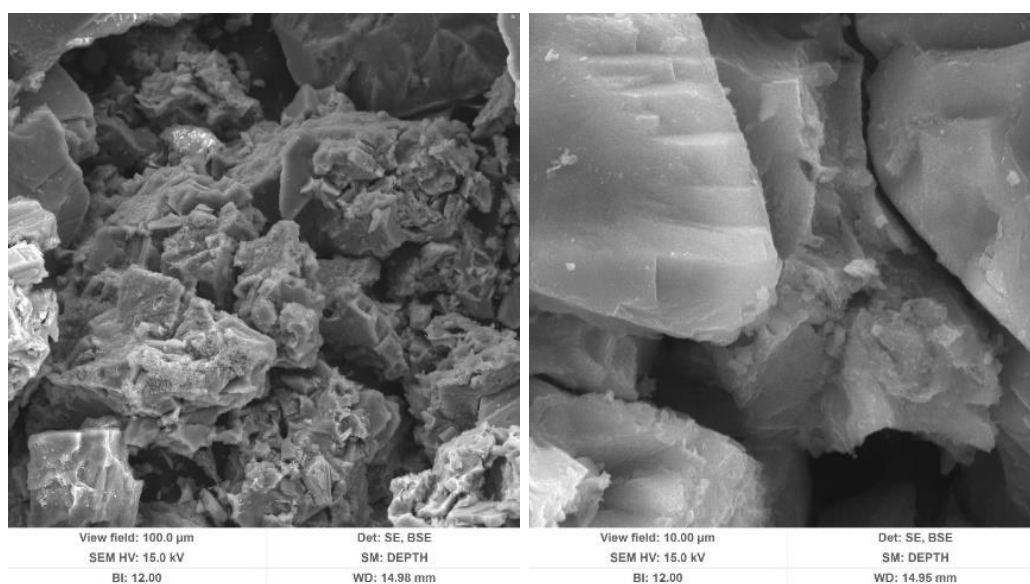


Рисунок 3.26 – Микроструктурные особенности ФКМ
на основе молотого известняка

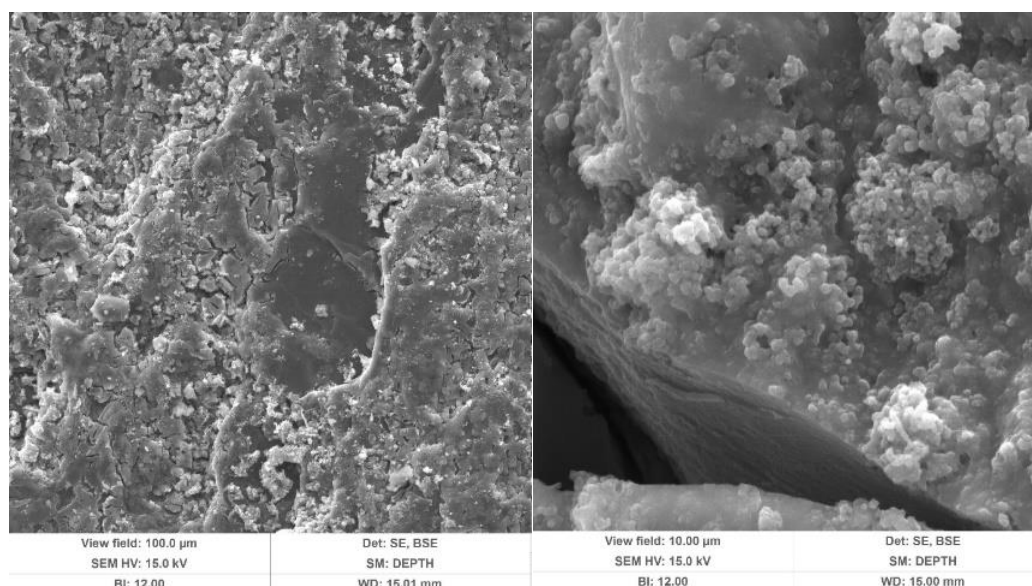


Рисунок 3.27 – Микроструктурные особенности ФКМ
на основе мраморной крошки

Для образцов ФКМ на основе молотого известняка характерна сложная и многообразная микроструктура. Основной особенностью данного материала является наличие агломератов TiO_2 на поверхности частиц известняка. Эти агломераты представляют собой наросты, размеры которых соизмеримы с размерами самих частиц известняка, что приводит к значительной модификации исходной микроструктуры носителя. Стоит отметить развитость поверхности образованных соединений, а именно агломераты имеют неправильную форму, что способствует увеличению активной поверхности. Поверхность полученных ФКМ характеризуется высокой степенью шероховатости и наличием множества выступов и впадин, что способствует увеличению активности площади контактной поверхности, доступной для фотокаталитических реакций (см. рисунок 3.9, а, б).

В свою очередь, микроструктура фотокаталитического композиционного материала на основе мраморной крошки, относительно основы из молотого известняка, отличается более равномерным распределением частиц диоксида титана, формируя почти непрерывную пленку. Это обусловлено более равномерным распределением активных центров на поверхности мраморной крошки (см. рисунок 3.11). На поверхности пленки наблюдаются небольшие вкрапления и наросты TiO_2 , которые могут возникать в результате локальной концентрации активных центров или агрегации наночастиц. Эти наросты увеличивают рельефность поверхности,

что способствует лучшему рассеиванию света и усилению фотокаталитического эффекта.

Для исследования распределения анатаза на поверхности молотого известняка и мраморной крошки дополнительно было проведено картирование синтезированных ФКМ на их основе по химическим элементам Ti и Ca (рисунок 3.28).

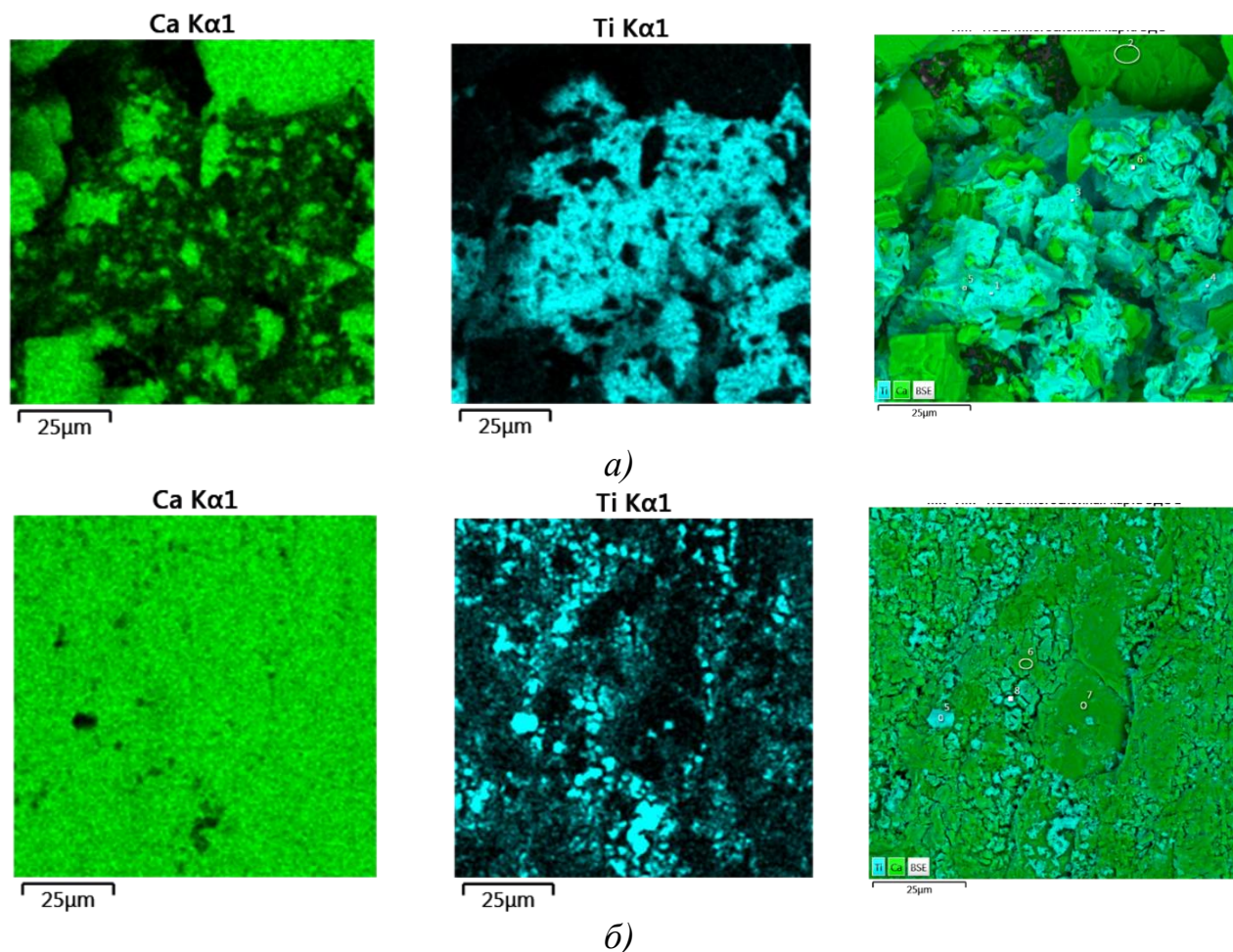


Рисунок 3.28– Картирование по элементам Ti и Ca синтезированных образцов ФКМ на основе дискретных носителей:

а – ФКМ (ИМ); *б* – ФКМ (МК)

Согласно картированию по элементам, для ФКМ (ИМ) наблюдается значительное количество частиц известняка и агломератов анатаза. Другими словами, частицы анатаза обволакивают мельчайшие частицы известняка (рисунок 3.28, а).

Картирование ФКМ (МК) коррелирует с результатами микроскопии и подтверждает наличие на поверхности отдельных частичек мраморной крошки тонкой пленки с некими наростами или вкраплениями частиц анатаза (рисунок 3.28, б).

Для достижения наилучших результатов в использовании волокнистых носителей в качестве основы для фотокаталитического композиционного материала, предпочтительнее выбирать те образцы, на которых диоксид титана равномерно распределяется по поверхности волокна, образуя подобие пленки. Такой равномерный характер осаждения, обусловлен более однородным распределением активных центров на поверхности волокон. Равномерное покрытие способствует улучшает сцепление частиц с матрицей и повышает эффективность фотокаталитической активности композита, а также может существенно улучшить его эксплуатационные характеристики.

Согласно результатам анализа морфоструктурных особенностей и элементного состава поверхности ФКМ, наилучшими результатами обладают ФКМ на основе базальтовой, стеклянной щелочестойкой, подвергнутой предварительной термической обработке и стеклянной фибрах.

Касательно дискретных носителей, оба вида показали оптимальные результаты распределения диоксида титана по их поверхности, что также свидетельствует о возможности дальнейшего использования носителей в качестве ФКМ. Хорошая степень закрепления на карбонатных носителях анатаза, также располагает к полной замене в составе сырьевой смеси штукатурных составов мрамора и известняка на ФКМ на их основе.

Однако, как и для ФКМ на основе дискретных носителей, так и для ФКМ на основе волокнистых носителей, необходимо изучить фотокаталитическую активность отобранных образцов.

3.5.3 Фотокаталитическая активность композиционного материала состава «носитель – анатаз»

Фотокаталитическая активность синтезированных ФКМ, полученных методом золь-геля, оценивается по степени разложения родамина Б с использованием визуально-колориметрического метода. Деградацию красителя анализируют путем сравнения исходных материалов, выбранных в качестве носителей, с синтезированными ФКМ на их основе, а также с последующим сравнением полученных ФКМ в

зависимости от вида носителя между собой.

Чтобы оценить, насколько эффективно материалы могут участвовать в фотокатализе, мы используем специальный метод, который называется «родамин-тест». Этот метод описан в итальянском стандарте UNI 11259. Он позволяет определить, насколько быстро и эффективно материал способен разлагать органические пигменты под воздействием света. Метод основан на нанесении специального водорастворимого органического вещества – родамина Б (0,000192 г/мл) на исходные и синтезированные образцы (ФКМ на основе волокнистых и дискретных носителей). Для каждого образца выделяется две пробы: одна используется как эталон, а другая подвергается воздействию ультрафиолетового излучения. Эксперимент проходит в лабораторных условиях. Со временем интенсивность окраски пигмента изменяется. Колориметрическое измерение фиксирует результаты деградации [117].

В целях исследования фотокаталитической активности полученных ФКМ, основанных на различных типах носителей диоксида титана, была сформирована серия образцов массой по 1 грамму. Затем подготовленные навески опускали для пропитки в раствор родамина Б на 5 минут. После этого, с целью установления адсорбционного равновесия, материалы выдерживались в темноте в течение 30 минут перед воздействием ультрафиолета согласно методике. На всех этапах эксперимента использовали GNU Image Manipulation Program (GIMP) программное обеспечение версии 2.10.8 для измерения цветовых характеристик родамина Б в исследуемых образцах. Результаты измерений представлены в таблицах 3.11 и 3.12. В течение 4 и 26 часов, в соответствии с международным стандартом «Родамин-тест», проводились замеры после воздействия ультрафиолетовых лучей.

Оценку фотокаталитической активности проводили для следующих образцов: ФКМ (БФ), ФКМ (СФ+Т), ФКМ (СЩФ) и ФКМ (ИМ), ФКМ (МК).

Процент удаления родамина с поверхности фоточувствительного материала определяется на основе данных, полученных в результате обесцвечивания пигмента под воздействием ультрафиолетового излучения (таблицы 3.12, 3.13) (таблица 3.14, 3.15).

На данном этапе проведен анализ эффективности разработанных ФКМ на основе волокнистых и дискретных носителей в каждой из групп, с целью выявления

ФКМ с максимальным эффектом фотодегradации.

Таблица 3.12 – Трансформация координаты a^* оттенка родамина Б в динамике на поверхности исследуемых ФКМ на основе волокнистых носителей

ФКМ	$a^*_{(0h)}$	$a^*_{(4h)}$	$a^*_{(26h)}$
ФКМ (БФ)	25,6	2,0	1,0
ФКМ (СФ+Т)	49,1	14,3	3,6
ФКМ (СЦФ)	49,4	15,4	4,2

Таблица 3.13 – Трансформация координаты a^* оттенка родамина Б в динамике на поверхности исследуемых ФКМ на основе дискретных носителей

ФКМ	$a^*_{(0h)}$	$a^*_{(4h)}$	$a^*_{(26h)}$
ФКМ (ИМ)	13,7	0,6	0,2
ФКМ (МК)	16,8	1,9	0,1

Таблица 3.14 – Процент удаления родамина Б во времени на поверхности ФКМ на основе волокнистых материалов

ФКМ	R_4 , %	R_{26} , %
ФКМ (БФ)	50,0	80,0
ФКМ (СФ+Т)	70,9	92,7
ФКМ (СЦФ)	68,8	91,5

Таблица 3.15 – Процент удаления родамина Б во времени на поверхности ФКМ на основе дискретных материалов

ФКМ	R_4 , %	R_{26} , %
ФКМ (ИМ)	95,6	98,5
ФКМ (МК)	88,7	99,4

Исследование процесса дегradации родамина Б на поверхности композиционных материалов, полученных путём синтеза, предполагает, что при выполнении определённых условий, а именно: R_4 больше 20% и R_{26} больше 50%, материал приобретает фотокаталитические свойства.

ФКМ на основе волокнистых носителей проявляет свойство дегradации ро-

дамина Б от 50 до 70 % после 4 ч облучения ультрафиолетовым светом в зависимости от вида фибры и способа обработки. После 26 ч воздействия степень деградации родамина Б варьируется от 80 до 92 % и, следовательно, полученные результаты удовлетворяют условиям методики. Таким образом, ФКМ, созданный на основе волокнистых материалов, представляет собой фотокаталитический агент, в котором диоксид титана (анатаз) с фотокаталитической активностью закреплён на поверхности волокон. Этот материал демонстрирует высокую эффективность в фотокатализе.

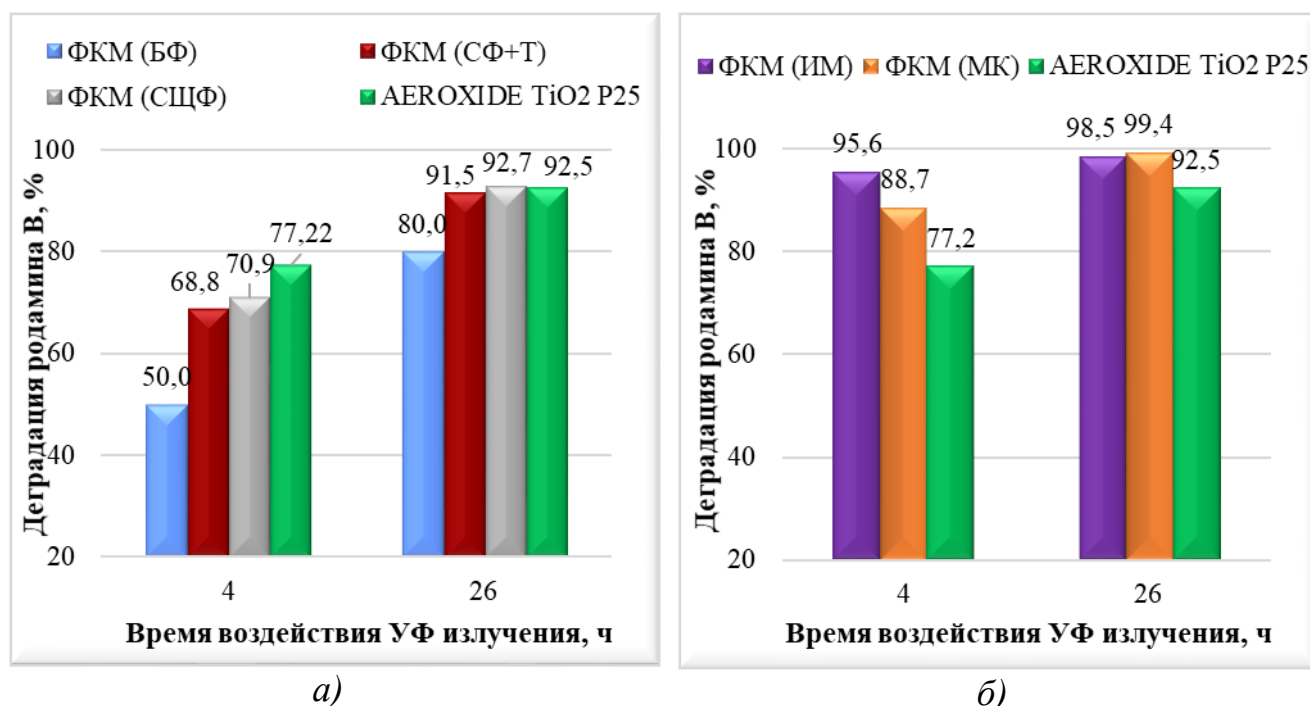


Рисунок 3.29 – Разложение родамина Б на поверхности ФКМ на основе волокнистых (а) и дискретных (б) носителей после УФ облучения во времени

ФКМ на дискретных носителях демонстрирует разложение органического красителя более чем на 80 % от исходной концентрации уже после 4 часов воздействия ультрафиолета. К завершению эксперимента, спустя 26 часов УФ-облучения, почти 100 % загрязнителя разлагается. Требования, предъявляемые к фотокаталитическому материалу по степени утраты интенсивности окраски красителя к концу эксперимента, выполняются как для ФКМ на дискретных носителях, так и для материалов на волокнистых носителях. Это подтверждает высокую эффективность разработанных ФКМ в роли фотокаталитического агента.

Согласно, полученных результатов деградации органического красителя (родамина В) под влиянием ультрафиолетового излучения можно выявить, что наибольшей активностью среди ФКМ на основе протяженного носителя, проявляет фотокаталитический композиционный материал на основе стеклянной щелочестойкой фибры. В свою очередь, ФКМ на основе дискретных носителей, обладает наибольшим эффектом фотодеградации относительно ФКМ на основе протяженных носителей. В диссертационной работе были разработаны фотокаталитические композиционные материалы, которые могут быть использованы в самоочищающихся системах. В данной работе было проведено ранжирование этих материалов по эффективности их применения, согласно полученным результатам активности разложения загрязняющего вещества, представлено следующим образом:

- для протяженных носителей: ФКМ (БФ) $\rightarrow$ ФКМ(СФ+Т) $\rightarrow$ ФКМ(СЩФ);
- для дискретных носителей: ФКМ (ИМ) $\rightarrow$ ФКМ(МК).

3.6 Выводы

1. Дано теоретическое обоснование эффективности совместного применения дискретных и волокнистых компонентов в качестве носителя диоксида титана (TiO_2) в фотокаталитических композиционных материалах, которое основано на непротиворечивости утверждения о возможности увеличения площади контактной поверхности штукатурного покрытия с УФ-излучением и, как следствие, увеличения фотокаталитической активности, с сохранением физико-механических характеристик штукатурного раствора при замене карбонатных компонентов штукатурных составов на ФКМ на их основе с дополнительным введением ФКМ на основе фибры.

2. Разработана структура комплексного эксперимента, предоставляющая возможность для проведения исследований и прогнозирования характеристик фотокаталитического композиционного материала на основе протяженного и дискретного носителя, получаемого путем осаждения диоксида титана золь-гель методом. Декомпозиция эксперимента включает следующими этапами: анализ свойств материалов различного состава как носителей TiO_2 в ФКМ; анализ параметров золь-гель

синтеза и осаждения TiO_2 на носители различного состава; анализ свойств материала как фотокаталитического композита.

3. Обоснована методология выбора сырья в качестве эффективного носителя фотокаталитического агента, заключающаяся в: оценке химического и минерального/фазового составов, поверхностных свойств, морфоструктурных особенностей и фотокаталитической активности. Анализ состава и морфоструктурных особенностей носителей – дискретных (мраморная крошка и известняк молотый) и волокнистых (базальтовая, стеклянная и щелочестойкие фибры), показал, что их морфоструктура и химический состав играют ключевую роль в эффективности золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 .

4. Предложены рецептурные и технологические параметры золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на протяженный и дискретный носители, включающие: введение титанового прекурсора (тетрабутоксититана) в растворитель (этанол) при концентрации 10 об.%, обеспечивающей получение сетчатой структуры без выпадения агрегатоподобного осадка. При термообработке при 550 °C на поверхности носителей формируются агрегатные структуры анатаза, обеспечивающие фотокаталитическую активность ФКМ 80,0–99,4%. Фотокаталитический агент покрывает до 50 % поверхности носителя, что сохраняет участки его реликтовой поверхности и, следовательно, обеспечивает физико-химический контакт носителя с цементной матрицей штукатурной смеси.

5. Композиционный материал состава «носитель – анатаз» продемонстрировал требуемые физико-химические и морфоструктурные свойства, равномерное распределение анатаза. Показатели активности процесса разложения загрязняющего вещества позволили осуществить ранжирование разработанных фотокаталитических композиционных материалов в порядке возрастания эффективности их использования в качестве компонентов самоочищающихся систем: для протяженных носителей: ФКМ (БФ) → ФКМ(СФ+Т) → ФКМ(СЩФ); для дискретных носителей: ФКМ (ИМ) → ФКМ(МК).

4 СВОЙСТВА СМЕСИ СУХОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ САМООЧИЩАЮЩЕГОСЯ ОТДЕЛОЧНОГО СЛОЯ ШТУКАТУРКИ

Поскольку разрабатываемая сухая смесь имеет строго определенное назначение, не указанное в каких-либо нормативных документах, вначале следует определиться с терминологией. Для установления терминологического аппарата в части сухих строительных смесей, который будет использован в работе, обратимся к «ГОСТ 31189-2015. Межгосударственный стандарт. Смесей сухие строительные. Классификация» (введен в действие Приказом Росстандарта от 03.04.2015 N 213-ст) [176], который действует в настоящее время, а также, в целях актуализации терминологического аппарата, обратимся к проекту ГОСТ Р «Смеси сухие строительные. Термины и определения» (далее Проект ГОСТ Р) [180], публичное обсуждение которого завершено 12.02.2024 г. (таблицы 4.1, 4.2).

Сухие смеси на разных стадиях своего производства и применения могут находиться в трёх качественных состояниях (см. таблица 4.1). Сравнительная оценка терминологического аппарата, в части определения данных трех состояний, показала определенные различия.

Так согласно Проект ГОСТ Р произошло изменение исходного понятия путем введения термина «Смесь сухая строительная» взамен «Сухая строительная смесь» (ССС). В определении СССР произошла замена воды на затворитель, тем самым расширяя спектр возможных жидкостей, которые могут быть использованы при работе с сухими смесями. И если в ГОСТ 31189-2015 отсутствовало определение «затворителя», то в Проекте ГОСТ Р оно дано: затворитель – это вода или органический затворитель, применяемый для получения растворной смеси требуемой подвижности. Кроме того, термин, обозначающий III состояние СССР, «раствор» – заменен на «строительный раствор», но допускается сокращение «раствор».

Несмотря на то, что Проект ГОСТ Р еще не введен, его публичное обсуждение уже закончилось, а потому, чтобы использовать в работе наиболее актуальные термины, для дальнейшего описания приняты следующие термины трех состояний сухой смеси:

I – в виде сухого порошка – **Смесь сухая строительная**;

II – в виде порошка, затворенного необходимым количеством затворителем – **Растворная смесь**;

III – в виде искусственного камня, образовавшегося в результате твердения данной смеси – **Строительный раствор**.

Таблица 4.1 – Термины и определения состояния сухой смеси согласно нормативной документации

Состояние сухой смеси	Нормативный документ	Термин и его определение
I	ГОСТ 31189-2015	Сухая строительная смесь: Смесь сухих компонентов вяжущего (минерального, полимерного или смешанного), заполнителя и добавок, дозированных и перемешанных на заводе, затворяемая водой перед употреблением
	Проект ГОСТ Р	Смесь сухая строительная: Смесь вяжущих, инертных заполнителей, наполнителей, модифицирующих добавок, дозированных и перемешанных в заводских условиях предназначенная для приготовления растворной смеси путем смешения её с затворителем.
II	ГОСТ 31189-2015	Растворная смесь: Смесь тщательно перемешанных вяжущего, мелкого заполнителя, затворителя и необходимых добавок, готовая к применению
	Проект ГОСТ Р	Растворная смесь: Сухая строительная смесь, смешанная с водой и/или затворителем, готовая к применению
III	ГОСТ 31189-2015	Раствор: Искусственный камневидный материал, представляющий собой затвердевшую смесь вяжущего, мелкого заполнителя, затворителя и необходимых добавок

Состояние сухой смеси	Нормативный документ	Термин и его определение
	Проект ГОСТ Р	Строительный раствор: Искусственный камневидный материал, представляющий собой затвердевшую растворную смесь. (Допускается к использованию термин-синоним « Раствор »)

Исходя из состава базовой ССС, в состав которой вводится фотокаталитический композиционный материал (ФКМ), рассмотрим принадлежность данного продукта по тем или иным характеристикам к тем или иным видам согласно классификации по ГОСТ 31189-2015 и Проект ГОСТ Р (см. таблицу 4.2).

Таблица 4.2 – Термины и определения согласно нормативной документации

Нормативный документ	Термин и его определение
ГОСТ Р 57255-2016	Фотокатализатор: Вещество, которое при фотооблучении проявляет одну или больше функций, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, включая самоочищение, разложение и удаление загрязняющих веществ, устранение нежелательных запахов, антибактериальное и противотуманное действие.
ГОСТ Р 57255-2016	Самоочищение: Функция фотокатализатора, содержащегося на поверхности бетона, предотвращать его загрязнение за счет разложения загрязнителей в результате окислительно-восстановительных реакций при облучении светом и/или за счет их смывания с поверхности под воздействием воды, в том числе в виде дождя, или вследствие проявляющейся гидрофильности поверхности.
ГОСТ 31189-2015	Штукатурные сухие смеси: Сухие смеси, предназначенные для устройства отделочного слоя из растворной смеси, наносимой на поверхность сооружений с целью ее выравнивания,

Нормативный документ	Термин и его определение
	подготовки к дальнейшей отделке, а также для защиты от атмосферных воздействий или придания декоративных свойств.
ГОСТ 31189-2015	Модифицирующие добавки (функциональные добавки): Полимеры, органические и минеральные вещества, входящие в рецептуру сухой смеси и оказывающие влияние на физико-механические свойства растворных смесей и затвердевших растворов.
Проект ГОСТ Р	Модифицирующая добавка: Дисперсное минеральное, органическое или неорганическое вещество заводского изготовления, вводимое в сухие строительные смеси в процессе их изготовления с целью направленного регулирования их технологических свойств и/или строительно-технических свойств бетонов и растворов, и/или придания им новых свойств.
ГОСТ 31189-2015	Армирующая фибра: Природное или искусственное волокно определенной длины и определенного сечения, используемое в составе сухих смесей в качестве элемента дискретного (местного) армирования затвердевшего раствора
Проект ГОСТ Р	Армирующее волокно: Природный или искусственный материал в виде нитей определенной длины и определенного сечения, используемое в составе сухих смесей для армирования раствора.
ГОСТ 33083-2014	Отделочный слой штукатурки: Верхний слой многослойной штукатурной системы, который может выполнять декоративную функцию.
ГОСТ 31189-2015	Топпинги: Сухие смеси, используемые для упрочнения верхнего слоя бетонных и растворных стяжек и покрытий на стадии их изготовления, а также для придания покрытиям декоративных свойств.

Нормативный документ	Термин и его определение
Проект ГОСТ Р	Гидроизоляционное покрытие: Сплошное покрытие, создаваемое при нанесении растворной смеси на основание, устойчивое к воздействиям окружающей среды и предназначенное для защиты строительных конструкций, зданий и сооружений от проникновения воды.
Проект ГОСТ Р	Защитное антикоррозионное покрытие: Сплошное покрытие, создаваемое при нанесении на основание с образованием раствора способного обеспечить защиту элементов строительных конструкций, зданий и сооружений от коррозии.

Согласно ГОСТ Р 57255-2016 разработанные виды ФКМ соответствует определению, данному в данном нормативном документе фотокатализаторам (см. таблицу 4.2). При этом исходя из того, что ФКМ выполняет двойные функции: «наполнитель – фотокатализатор» (для ФКМ на основе карбонатных носителей) и «микроармирующий компонент – фотокатализатор» (для ФКМ на основе фибры), то данный модификатор можно называть полифункциональной добавкой.

Исходя из функционального назначения и согласно п. 3.4 ГОСТ 33083-2014 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем для штукатурных работ. Технические условия» [177] разрабатываемая ССС предназначена для выполнения отделочного слоя штукатурки – верхнего слоя многослойной штукатурной системы, который может выполнять декоративную функцию. Кроме того, согласно п. 4.32 ГОСТ 31189-2015 разрабатываемый состав может использоваться и для получения топпингов, в части их использования для придания покрытиям декоративных свойств.

Используя в качестве примера наименование ГОСТ Р 57796-2017 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем с использованием керамзитового песка для кладочных растворов. Технические условия», в котором указывается новый вводимый компонент (керамзитовый песок), в нашем случае необходимо указывать фотокаталитический композиционный материал. ФКМ, согласно определениям

«модифицирующей добавки», приведенным в действующем ГОСТ 31189-2015 и в Проекте, в полной мере соответствует этому понятию, поскольку является дисперсным минеральным веществом заводского изготовления, вводимым в сухую строительную смесь в процессе ее изготовления с целью придания ей новых свойств.

Согласно п. 3.5 ГОСТ 31189-2015 условное обозначение сухих смесей, которые кроме основного назначения имеют дополнительные функции, должно содержать наименование этих функций, т.е. в нашем случае это свойство – самоочищение. К слову, на сегодняшний день существует единственный ГОСТ, каким-либо образом обозначающий возможность существования строительных материалов, обладающих эффектом самоочищения, обусловленным наличием в их составе фотокаталитического агента подробно описан в ГОСТ Р 57255-2016, который регламентирует технические условия для фотокаталитически активных самоочищающихся бетонов. [118].

Согласно п. 3.3 ГОСТ 31189-2015 в условном обозначении могут быть опущены слова «строительная» и «цементная» (для сухих смесей на цементном вяжущем). Однако анализ нормативной документации показал, что в названиях сухих смесей, как правило, слово «строительная» является неотъемлемым элементом. С учетом того, что потенциально фотокаталитический композиционный материал может вводиться в качестве модифицирующей добавки в состав ССС, получаемых не только на основе цемента, конкретизация наличия этого вида вяжущих является уместной.

По аналогии с определением терминов, характеризующих функциональные свойства покрытий (гидроизоляционное покрытие, защитное антикоррозионное покрытие), предложено определение термина ***самоочищающееся покрытие***: *Сплошное покрытие, создаваемое при нанесении растворной смеси, содержащей фотокатализатор, на основание с образованием раствора способного предотвращать свое загрязнение за счет разложения загрязнителей в результате окислительно-восстановительных реакций - при облучении светом и/или за счет их смыывания с поверхности под воздействием воды, в том числе в виде дождя, или вследствие проявляющейся гидрофильности поверхности.*

Обобщая все выше сказанное и опираясь на существующую классификацию,

разрабатываемая смесь сухая строительная по функциональному назначению относится к штукатурным тяжелым (средней плотностью более 1300 кг/м^3), предназначена для наружных работ, устройства финишных покрытий; по виду применяемого вяжущего – цементная, по наибольшей крупности зерен заполнителя $D_{3,\text{макс}}$ – крупнозернистые ($0 \text{ мм} < D_{3,\text{макс}} < 5 \text{ мм}$); по дополнительной функции строительного раствора – самоочищающаяся.

Таким образом, предложено следующее название разрабатываемого строительного материала: *«Штукатурная сухая смесь с фотокаталитическими композиционными материалами для самоочищающихся покрытий»*.

4.1 Дизайн исследования по оценке свойств штукатурных сухих смесей с полифункциональной добавкой ФКМ

Для каждого из состояний: смесь сухая строительная → растворная смесь → строительный раствор – существует определённый набор свойств, характеризующих ССС [175]. Из всего перечня можно выделить группу основных свойств, характерных для большинства видов смесей, независимо от их назначения (области применения), и группу специальных свойств, относящихся к смесям конкретного назначения, в соответствии с классификацией (рисунок 4.1). Большинство из этих свойств нормируются ГОСТ 31357-2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем» [126].

В качестве контрольного состава для анализа динамики изменений основных свойств штукатурных сухих смесей была выбрана декоративная минеральная штукатурка «weber.min» производства завода Weber-Vetonit компании «Сен-Гобен», обладающая уже известными характеристиками. Состав данной смеси в диссертационной работе не приводится, так как является коммерческой тайной. Однако, для проведения дальнейшей оценки изменения свойств, в зависимости от введенного ФКМ, нами была получена многокомпонентная смесь за исключением карбонатных компонентов, а также получены данные по количеству их введения в состав.

Поскольку разработанные полифункциональные добавки вводятся взамен компонентов заводской смеси без изменения ее состава, то дальнейшая оценка

свойств будет осуществляться относительно технических характеристик контрольного состава (см. рисунок 4.1, свойства выделены фиолетовым). Так как разработанная полифункциональная добавка оказывает непосредственное влияние на способность штукатурных покрытий к самоочищению, то в качестве оценки специальных свойств (см. рисунок 4.1, выделены зеленым), будет произведена оценка фотокаталитической активности.

С учетом этого была разработана декомпозиция дизайна данного этапа исследования, которая помимо анализа основных технических характеристик, включала методы испытания специальных свойств (рисунок 4.2).

Исследование, проведенное в рамках разработанной декомпозиции, представляет собой комплексный подход по оценке свойств строительных смесей, растворных смесей и строительных растворов, содержащих фотокаталитический композиционный материал. Оно охватывает три основных этапа, каждый из которых посвящен детальному изучению различных аспектов, влияющих на качество и эксплуатационные характеристики строительного материала, предназначенного для создания самоочищающихся фасадных покрытий.

I этап исследования сосредоточен на изучении физико-механических свойств сухих строительных смесей. Эти свойства являются ключевыми показателями, определяющими качество и пригодность строительных материалов для дальнейшего использования в строительстве.

В рамках данного этапа особое внимание было уделено таким показателям, как распределение частиц по размеру, содержание зерен наибольшей крупности, насыпная плотность и цвет смеси. Эти параметры напрямую влияют на однородность смеси, а значит, и на качество готового строительного материала.

Распределение частиц по размеру оценивалось с использованием ситового (гранулометрического) анализа. Этот метод позволил получить детальную информацию о гранулометрическом составе смеси, что является критически важным для понимания процессов взаимодействия компонентов смеси в дальнейшем. Однородность гранулометрического состава играет важную роль в обеспечении равномерности распределения смеси при нанесении, что, в свою очередь, способствует повышению прочностных характеристик и долговечности строительных конструкций.

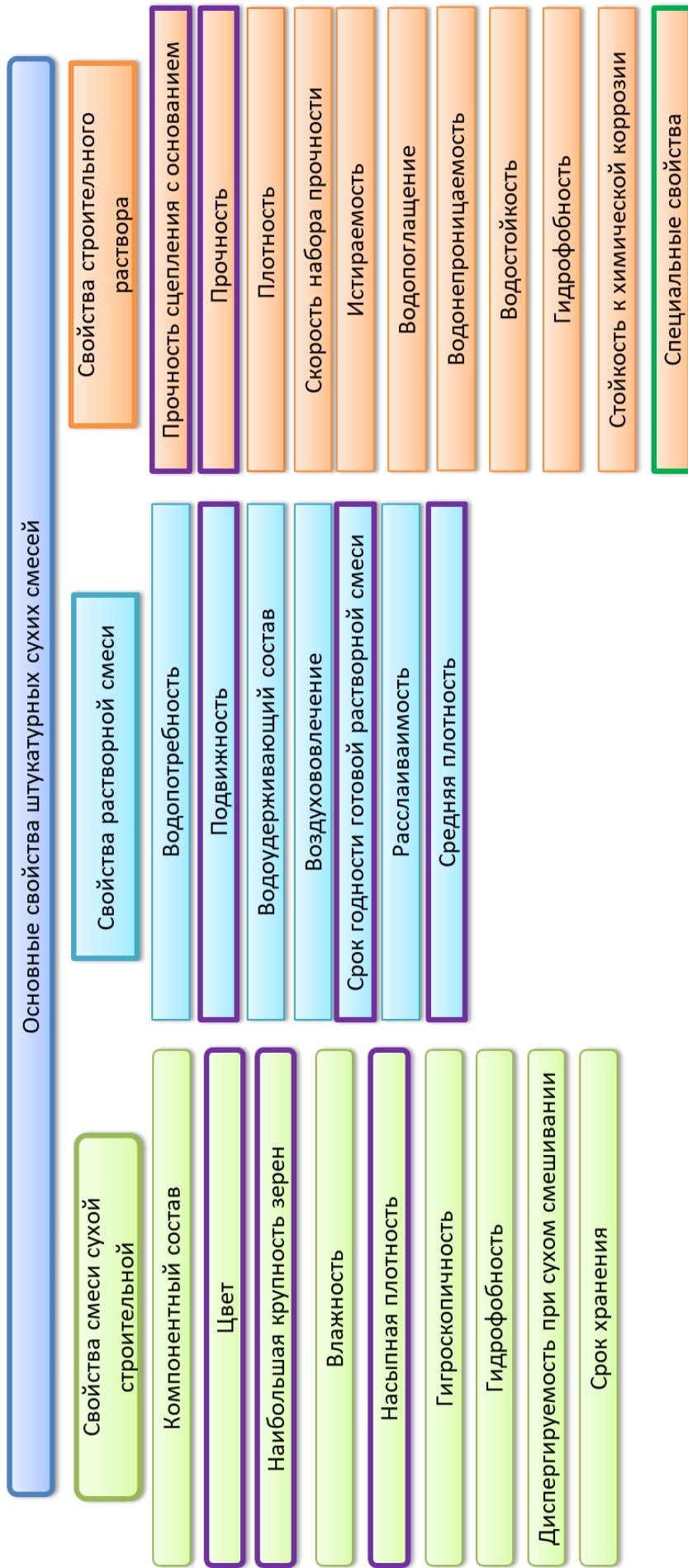


Рисунок 4.1 – Основные свойства сухих штукатурных смесей

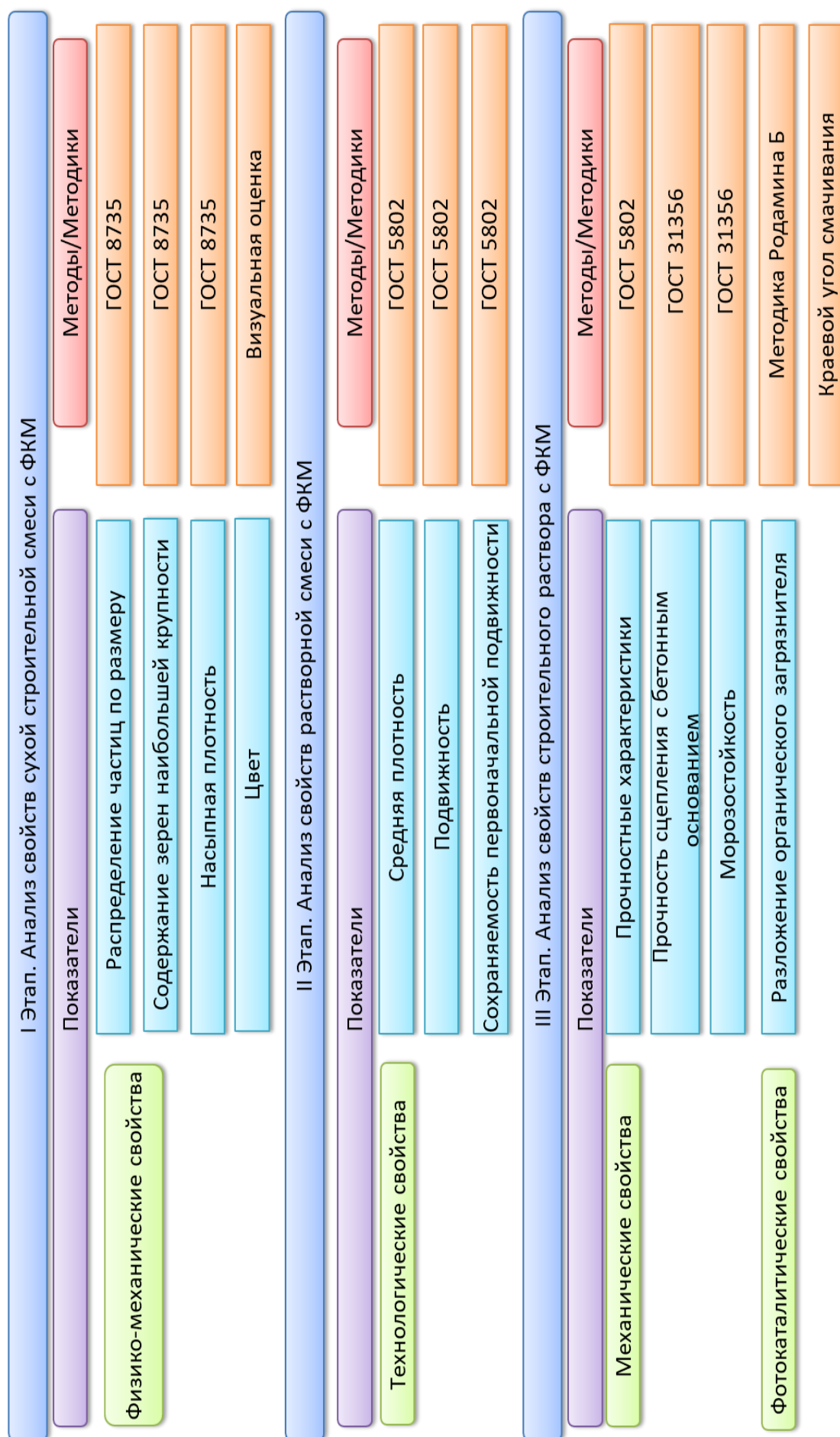


Рисунок 4.2 –Декомпозиция дизайна исследования по оценке свойств штукатурных сухих смесей с полифункциональной добавкой ФКМ

Содержание зерен наибольшей крупности определяли в соответствии с ГОСТ 8735-88.

Насыпная плотность смеси, определяемая в соответствии с ГОСТ 8735-88, позволила точно измерить объемный вес смеси, что также является важным показателем, влияющим на прочностные характеристики готового материала.

Дополнительно была проведена оценка изменений *цвета* смеси после введения полифункциональной добавки ФКМ. Изменение цвета смеси является важным показателем, особенно в тех случаях, когда смесь используется в декоративных целях, и позволяет оценить эстетические свойства готового материала.

На *II этапе* исследования проводился детальный анализ свойств растворной смеси с введением ФКМ. Этот этап включал оценку технологических характеристик смеси, таких как средняя плотность, подвижность, сохраняемость первоначальной подвижности, которые играют ключевую роль в определении пригодности смеси для строительных работ и ее эксплуатационных качеств.

Средняя плотность растворной смеси, которая определяется как отношение массы уплотненной смеси к ее объему, была исследована с использованием метода, регламентированного ГОСТ 5802. Этот показатель имеет большое значение для оценки прочностных характеристик и поведения материала в процессе усадки.

Подвижность растворной смеси, характеризующаяся способностью материала к текучести и равномерному распределению по поверхности при нанесении, оценивалась методом расплыва конуса согласно ГОСТ 5802. Подвижность является важным технологическим параметром, который определяет легкость нанесения и распределения смеси на поверхностях различной конфигурации. Поддержание оптимальной подвижности раствора является важным условием для обеспечения высокой производительности строительных работ, особенно в условиях ограниченного времени на укладку и в сложных строительных условиях.

Срок годности готовой к применению растворной смеси или *сохраняемость первоначальной подвижности*, оценивается как период времени, в течение которого первоначальная подвижность растворной смеси, определяемая по расплыву конуса прибора Вика, изменяется не более чем на 30 мм (EN 1015-9 [125]).

III этап исследования был направлен на оценку механических и специальных свойств строительного раствора с добавлением ФКМ. Механические свойства, такие как прочность на сжатие и изгиб, исследовались в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 310.04, что обеспечило стандартизированный подход к оценке прочностных характеристик материала. Эти показатели являются основными критериями для оценки долговечности, устойчивости и надежности строительных конструкций, подвергающихся воздействию различных нагрузок в процессе эксплуатации. Помимо оценки механических свойств, на данном этапе проводился анализ специальных свойств раствора, связанных с его фотокаталитической активностью.

Прочность сцепления строительного раствора с бетонным основанием определяется по ГОСТ 31356. В качестве основания применяли бетонные плиты, требования к которым изложены в ГОСТ 31356. Испытываемые образцы штукатурных строительных растворов формировались на поверхности бетонных плит в соответствии с ГОСТ 31356. Толщина испытываемого слоя штукатурного покрытия должна составляла не менее утроенного значения максимального размера зерна заполнителя, но не менее 3 мм. Диаметр испытываемых образцов – 50 мм. Условия твердения в соответствии с ГОСТ 31356 п. 6.5.3.

Способность строительного материала к самоочищению за счет разложения органических загрязнителей под воздействием солнечного света была оценена с использованием методики родамина Б. Этот тест позволил определить эффективность фотокаталитического действия, что является ключевым фактором для обеспечения длительного сохранения чистоты и эстетического внешнего вида фасадных покрытий.

В ходе исследования были изучены самоочищающиеся свойства строительного раствора путём измерения контактного угла смачивания поверхности фотокаталитического бетона в условиях воздействия ультрафиолетового излучения. Эксперименты проводились в строгом соответствии с требованиями ГОСТ Р 57255-2016, который регламентирует технические условия для фотокаталитически активных самоочищающихся бетонов.

Таким образом, декомпозиция дизайна исследования по оценке свойств штукатур-

катурных сухих смесей с полифункциональной добавкой ФКМ охватывает ключевые параметры, которые позволяют всесторонне оценить, как традиционные характеристики штукатурных сухих смесей, так и их уникальные фотокаталитические свойства, обеспечивающие самоочищение и долговечность фасадных покрытий.

4.2 Свойства штукатурных смесей с добавкой ФКМ

Согласно сформулированному дизайну исследования необходимо провести сравнительный анализ свойств контрольного состава (КС) и составов на его основе с введенной полифункциональной добавкой ФКМ для каждого из состояний: смесь сухая строительная → растворная смесь → строительный раствор. Технические характеристики производителя контрольного состава представлены в таблице 2.1.

Ранее в работе были разработаны составы ФКМ на основе дискретного и протяженного носителей. На данном этапе осуществляется ввод разработанных ФКМ в контрольный состав. В связи с этим в дальнейшем сравнительному анализу будут подвергнуты следующие составы с разработанными ФКМ:

- контрольный состав, в котором карбонатный наполнитель заменили на ФКМ на основе дискретного носителя (КС+ФКМ (ДН));

- контрольный состав, в котором карбонатный наполнитель заменили на ФКМ на основе дискретного носителя с добавлением ФКМ на основе базальтовой фибры (КС+ФКМ (БФ));

- контрольный состав, в котором карбонатный наполнитель заменили на ФКМ на основе дискретного носителя с добавлением ФКМ на основе стеклянной фибры, подвергнутой предварительной термообработке (КС+ФКМ (СФ+Т));

- контрольный состав, в котором карбонатный наполнитель заменили на ФКМ на основе дискретного носителя с добавлением ФКМ на основе стеклянной щелочестойкой фибры (КС+ФКМ (СЩФ)).

На первом этапе сравнительной оценки была дана характеристика свойств смеси сухой строительной. В качестве показателей для сравнительной оценки были выбраны следующие: наибольшая крупность зерна, содержание зерен наибольшей крупности, насыпная плотность, цвет.

Проведенные испытания по определению *наибольшей крупности зерна* для образцов с разработанным ФКМ показали, что крупность зерен контрольного состава лишь незначительно отличается от образцов с добавлением ФКМ (таблица 4.3). Наблюдаемое увеличение крупности зерен в составах с добавкой может быть связано с образованием слоя осажденного диоксида титана на поверхности карбонатных носителей, что приводит к увеличению размера частиц.

Результаты *определения насыпной плотности*, представленные в таблице 4.3, демонстрируют, что насыпная плотность составов с ФКМ на основе волокнистых материалов слегка увеличивается по сравнению с контрольным составом. Это может быть связано с изменением структуры и плотности материала вследствие введения ФКМ.

Таблица 4.3 – Влияние ФКМ на основе дискретных/протяженных носителей на технические характеристики смеси сухой строительной

Наименование показателя	КС	(КС+ФКМ (ДН))	(КС+ ФКМ (ДН)+ФКМ (БФ))	(КС+ ФКМ (ДН)+ФКМ (СФ+Т))	(КС+ ФКМ (ДН)+ФКМ (СЩФ))
Наибольшая крупность зерен, не более, мм	2	2,5	2,5	2,5	2,5
Содержание зерен наибольшей крупности, не более, %	1,2	1	1	1	1
Насыпная плотность, кг/м ³	1218	1225	1320	1319	1320
Цвет	светло-серый/белый				

Для оценки изменения *цвета* в зависимости от введенной полифункциональной добавки ФКМ была проведена визуальная оценка. Согласно результатам визуального осмотра, цвет смесей не претерпел значительных изменений, оставаясь в диапазоне светло-серых и белых оттенков.

Таким образом, можно заключить, что введение фотокаталитической добавки ФКМ не оказывает значительного влияния на изменение основных технических характеристик смеси сухой строительной. Это свидетельствует о том, что данная добавка может быть интегрирована в состав без ущерба для их базовых свойств, обеспечивая при этом дополнительные функциональные преимущества.

4.3 Влияние фотокаталитического композиционного материала на свойства растворной смеси

На *II этапе* проводилась всесторонняя оценка изменений свойств растворной смеси после введения в нее фотокаталитических композиционных материалов. В рамках этого этапа особое внимание уделялось анализу средней плотности, подвижности смеси и сохраняемости первоначальной подвижности, поскольку именно эти показатели играют ключевую роль в обеспечении качества и долговечности строительного материала.

Средняя плотность растворной смеси, является важным параметром, влияющим на целый ряд эксплуатационных характеристик материала. Изменение средней плотности происходит в зависимости от вида ФКМ и их распределения в объеме смеси. Это, в свою очередь, в дальнейшем оказывает непосредственное влияние на прочностные характеристики. Повышение плотности может улучшить механические свойства материала, однако чрезмерное увеличение плотности может привести к ухудшению других эксплуатационных характеристик, таких как паропроницаемость. Важно понимать, что оптимальное распределение добавки ФКМ внутри смеси способствует улучшению всех указанных характеристик, обеспечивая равномерное уплотнение и минимизирует риск образования дефектов в структуре материала.

Подвижность растворной смеси, определяемая с помощью метода расплыва конуса, является не менее важным показателем. Подвижность смеси отражает ее способность сохранять необходимую текучесть в процессе нанесения, что критично для обеспечения равномерного распределения материала по поверхности строительных конструкций. Изменение подвижности смеси при введении ФКМ может указывать на изменение вязкости и реологических свойств раствора, что, в

свою очередь, влияет на удобство работы с материалом и его технологические свойства в процессе применения.

Результаты проведенных исследований, представленные в таблице 4.4, демонстрируют изменения в свойствах растворной смеси после введения фотокаталитических добавок. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что добавление ФКМ оказывает незначительное влияние на изменение рассматриваемых показателей.

Таблица 4.4 – Влияние ФКМ на основе дискретных/протяженных носителей на физико-механические свойства растворной смеси

Наименование показателя	КС	КС+ФКМ (ДН)	КС+ ФКМ (ДН)+ФКМ (БФ)	КС+ ФКМ (ДН)+ФКМ (СФ+Т)	КС+ ФКМ (ДН)+ФКМ (СЩФ)
Средняя плотность, кг/м ³	1303	1327	1454	1455	1455
Подвижность, см	11,5	11,4	11,3	11,3	11,3
Сохраняемость первоначальной подвижности, не менее, мин	60	60	60	60	60

4.4 Физико-механические и специальные свойства фасадного покрытия с полифункциональной добавкой ФКМ

На **III этапе** проводился анализ изменений свойств строительного раствора при добавлении фотокаталитического композиционного материала. Основное внимание было уделено исследованию влияния ФКМ на прочностные характеристики штукатурного состава, что является ключевым фактором при оценке его эксплуатационных свойств. В рамках данного этапа была проведена серия экспериментов, в ходе которых изучалась кинетика набора прочности и зависимость прочностных показателей от различных видов ФКМ, введенных в состав раствора.

Для этого были изготовлены образцы строительных растворов, в состав которых вводились различные виды ФКМ. После стандартного периода выдержки в

течение 28 суток в контролируемых условиях образцы подвергались испытаниям на сжатие. Эти испытания проводились согласно установленным стандартам, что позволяло получить объективные и сравнимые результаты по прочности раствора, модифицированного различными типами ФКМ. Результаты исследования представлены на рисунке 4.3, который демонстрирует зависимость изменения относительной прочности на сжатие от типа ФКМ.

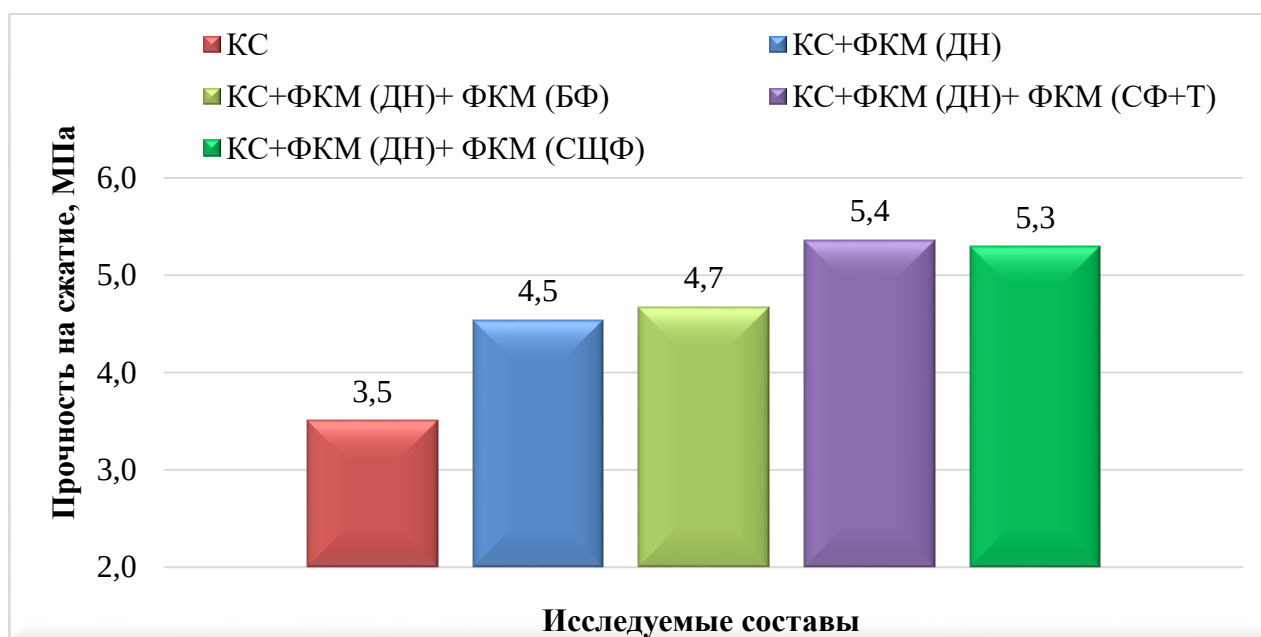


Рисунок 4.3 – Зависимость изменения относительной прочности на сжатие строительных растворов от вида содержания ФКМ

Как видно из графика, наибольшее значение прочности при сжатии достигается в составах, содержащих ФКМ на основе протяженных материалов. Этот результат можно объяснить тем, что протяженная структура ФКМ способствует более равномерному распределению напряжений внутри материала, а также повышает адгезионные свойства между частицами, что в конечном итоге приводит к улучшению прочностных характеристик. Прирост прочности в этих составах составил от 34 до 54% по сравнению с контрольными образцами, что свидетельствует о высокой эффективности использования волокнистых ФКМ для повышения прочностных показателей строительных растворов.

Кроме того, наблюдалось незначительное, но все же заметное увеличение прочности на 28 % в составах, содержащих ФКМ на основе дискретного носителя.

Этот тип ФКМ, несмотря на незначительные результаты по сравнению с протяженными материалами, также оказывает положительное влияние на прочностные характеристики раствора, что делает его перспективным для использования в строительстве.

Параллельно с испытаниями на сжатие была проведена серия экспериментов, направленных на изучение прочности на изгиб, что является критически важным показателем для материалов, применяемых в условиях изгибающих нагрузок. Прочность на изгиб определяет устойчивость материала к деформациям и разрушению при воздействии внешних сил, что особенно актуально для фасадных покрытий, подвергающихся воздействию ветровых нагрузок и температурных колебаний. Результаты этих испытаний приведены на рисунке 4.4, где представлена зависимость изменения относительной прочности на изгиб от типа содержания ФКМ в строительном растворе.

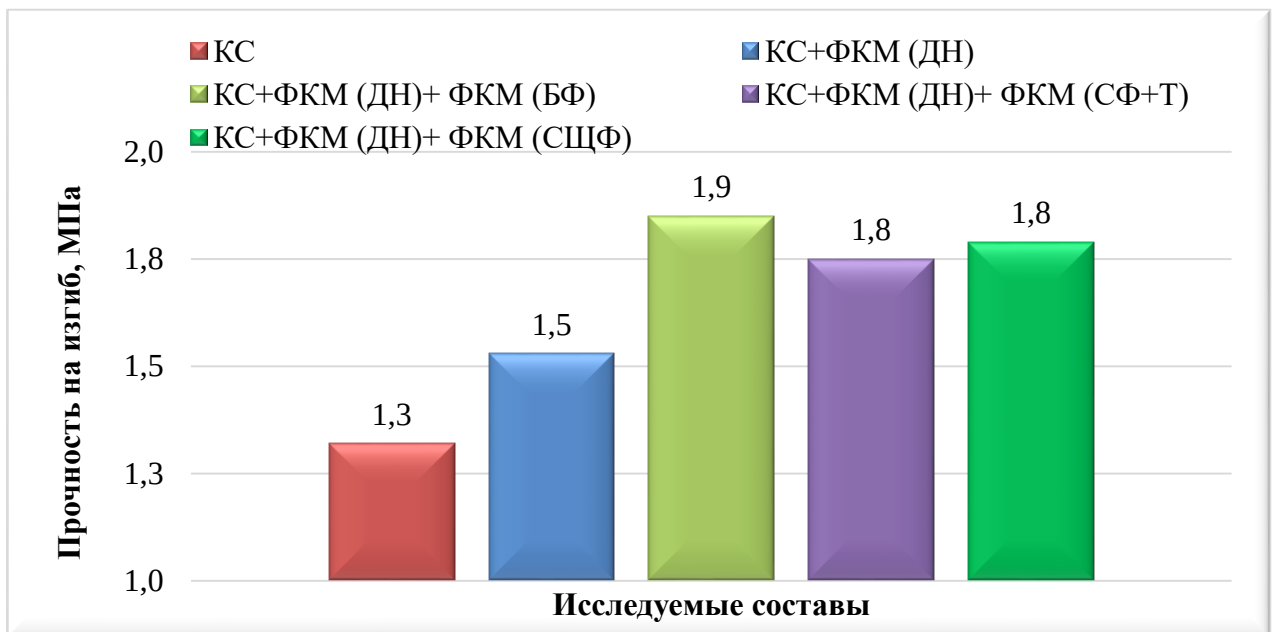


Рисунок 4.4 – Зависимость изменения относительной прочности на изгиб строительных растворов от вида содержания ФКМ

Из данных графика следует, что наибольшие значения прочности при изгибе также были достигнуты в составах с введением ФКМ на основе протяженных материалов. Это подтверждает гипотезу о том, что волокнистая структура ФКМ не

только улучшает прочностные характеристики при сжатии, но и значительно повышает сопротивляемость материалов к изгибу, что делает их особенно подходящими для применения в условиях, где важна высокая механическая стойкость. Прирост прочности на изгиб в этих составах составил от 38 до 46%, что является значительным улучшением по сравнению с контрольными образцами.

Аналогично, составы с ФКМ на основе дискретного носителя также показали улучшение прочностных характеристик, хотя и в меньшей степени по сравнению с составами с ФКМ на основе протяженных носителей. Увеличение прочности на изгиб составило 15 %, что подтверждает эффективность данного типа ФКМ в определенных условиях применения.

Анализ показателей прочности сцепления различных составов с основанием, продемонстрированный на рисунке 4.5, что замена карбонатного наполнителя на фотокаталитический композиционный материал на основе дискретного носителя (ДН) приводит к незначительному увеличению данного показателя: с 0,35 МПа в контрольном составе (КС) до 0,36 МПа. Однако дополнительное введение ФКМ на основе базальтовой фибры (БФ), термообработанной стеклянной фибры (СФ+Т), либо стеклянной щелочестойкой фибры (СЩФ), способствует существенному росту прочности сцепления с основанием до 0,43 МПа.

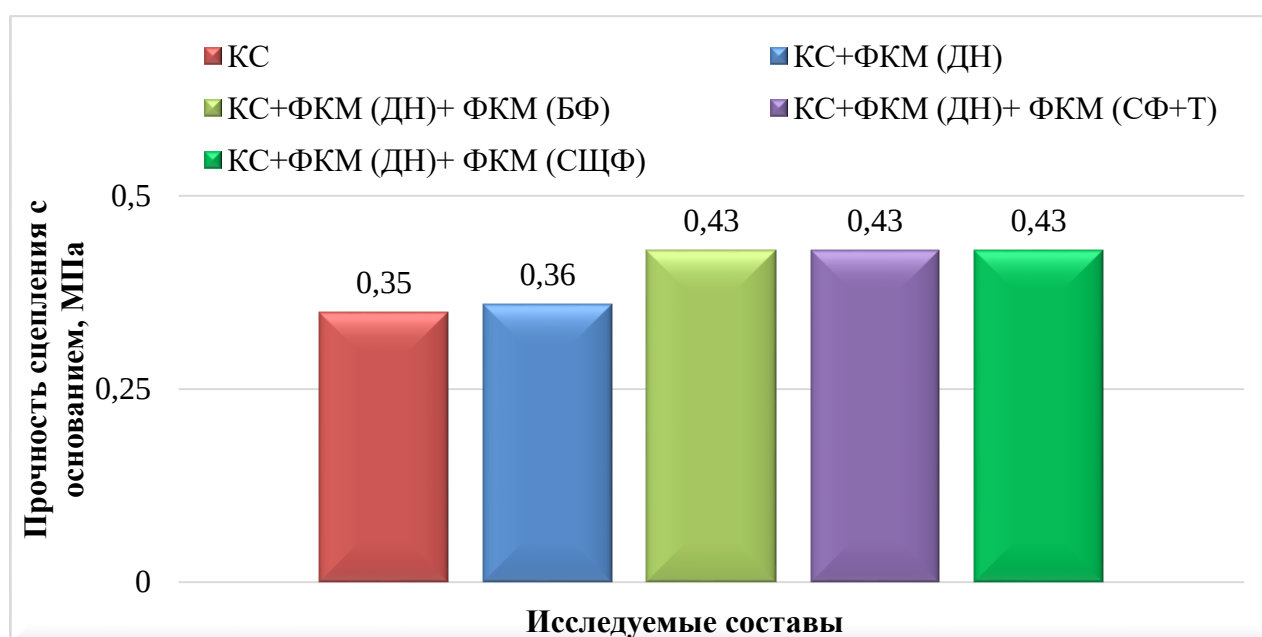


Рисунок 4.5 – Зависимость изменения прочности сцепления с основанием строительных растворов от вида содержания ФКМ

Этот рост, наблюдаемый во всех трёх составах, в которых присутствует ФКМ на основе протяженного носителя, указывает на значительное улучшение адгезионных свойств при комплексном использовании ФКМ на основе дискретного носителя в сочетании с протяженными носителями. Присутствие ФКМ на основе фибры, способствует более равномерному распределению напряжений в материале, что в конечном итоге увеличивает прочность сцепления с основанием. Таким образом, составы, включающие комбинации ФКМ на основе дискретного носителя с протяженным, демонстрируют наиболее высокую эффективность, что делает их перспективными для использования в строительных смесях, где прочность сцепления является критически важным показателем.

Также на данном этапе проведения исследования была проведена оценка специальных свойств строительных растворов, а именно их способность к самоочищению за счет введения фотокаталитического композиционного материала.

Сравнение увеличения способности к самоочищению уже приведённых выше составов производили с контрольными образцами:

- контрольный состав;
- контрольный состав с введенной фиброй (БФ, СФ+Т, СЩФ);
- контрольный образец с введением промышленного фотокатализатора;
- контрольный образец с введенной фиброй (БФ, СФ+Т, СЩФ) и промышленным фотокатализатором.

Оценка эффективности самоочищения образцов была проведена двумя способами. Первый метод заключался в оценке фотокаталитического разложения родамина Б ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) являющегося органическим красителем. Для этого использовали методику UNI 11259, которая с помощью родамин-теста определяет фотокаталитическую активность гидравлических вяжущих веществ. Метод основан на изменении координат образцов в цветовом пространстве Lab и их цвета. Второй метод включал анализ изменения контактного угла смачивания поверхности фотокаталитического бетона под воздействием ультрафиолетового излучения. Исследование проводили в соответствии с ГОСТ Р 57255-2016, который устанавливает технические условия для фотокаталитически активных самоочищающихся бетонов. Результаты исследования представлены в таблицах 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 – Изменение контактного угла смачивания на поверхности исследуемых материалов (ГОСТ Р 57255–2016)

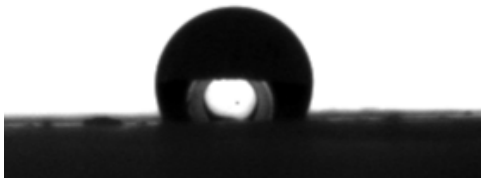
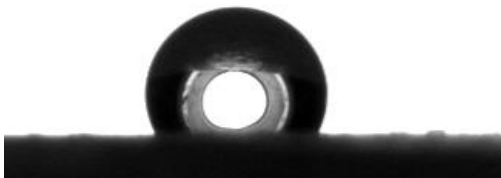
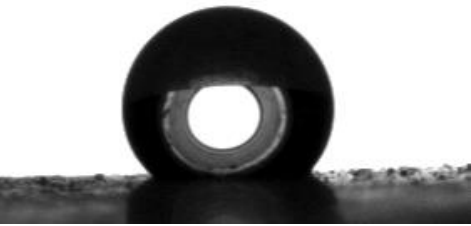
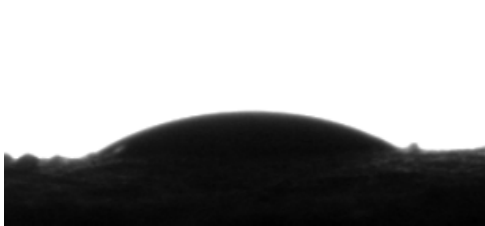
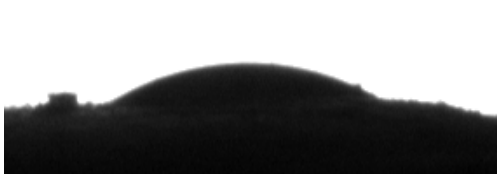
Вид образца	Начальный контактный угол смачивания	Окончательный контактный угол смачивания
КС		
КС+СИЦФ+АЕ ROXIDE TiO ₂ Р 25		
КС+ФКМ(ДН) +ФКМ(СИЦФ)		

Таблица 4.7 – Средние значения контактного угла смачивания на поверхности исследуемых материалов на различных этапах эксперимента (ГОСТ Р 57255-2016)

Вид образца	Контактный угол смачивания, град		
	До экспери- мента	Начальный (после нанесения олеиновой кислоты)	Окончательный (коэф- фициент вариации меньше 10%)
КС	26	115	113
КС+СИЦФ+АЕ OXIDE TiO ₂ Р 25	24	119	25
КС+ФКМ(ДН)+ ФКМ(СИЦФ)	25	115	26

В соответствии с первой методикой, на образцы, прошедшие предварительную подготовку, наносили раствор красителя определённой концентрации, равной

4×10^{-4} моль/л. Затем образцы с нанесённым красителем подвергались процессу сушки, после чего на них воздействовали ультрафиолетовым излучением (УФ-А) мощностью $1,1 \pm 0,1$ Вт на квадратный метр. Продолжительность воздействия составляла четыре и двадцать шесть часов. Изменение цвета образцов позволило оценить их способность к самоочищению. Кроме того, было применено специализированное программное обеспечение для анализа цветового пространства Lab и определения координаты a^* (рисунок 4.6) [125].

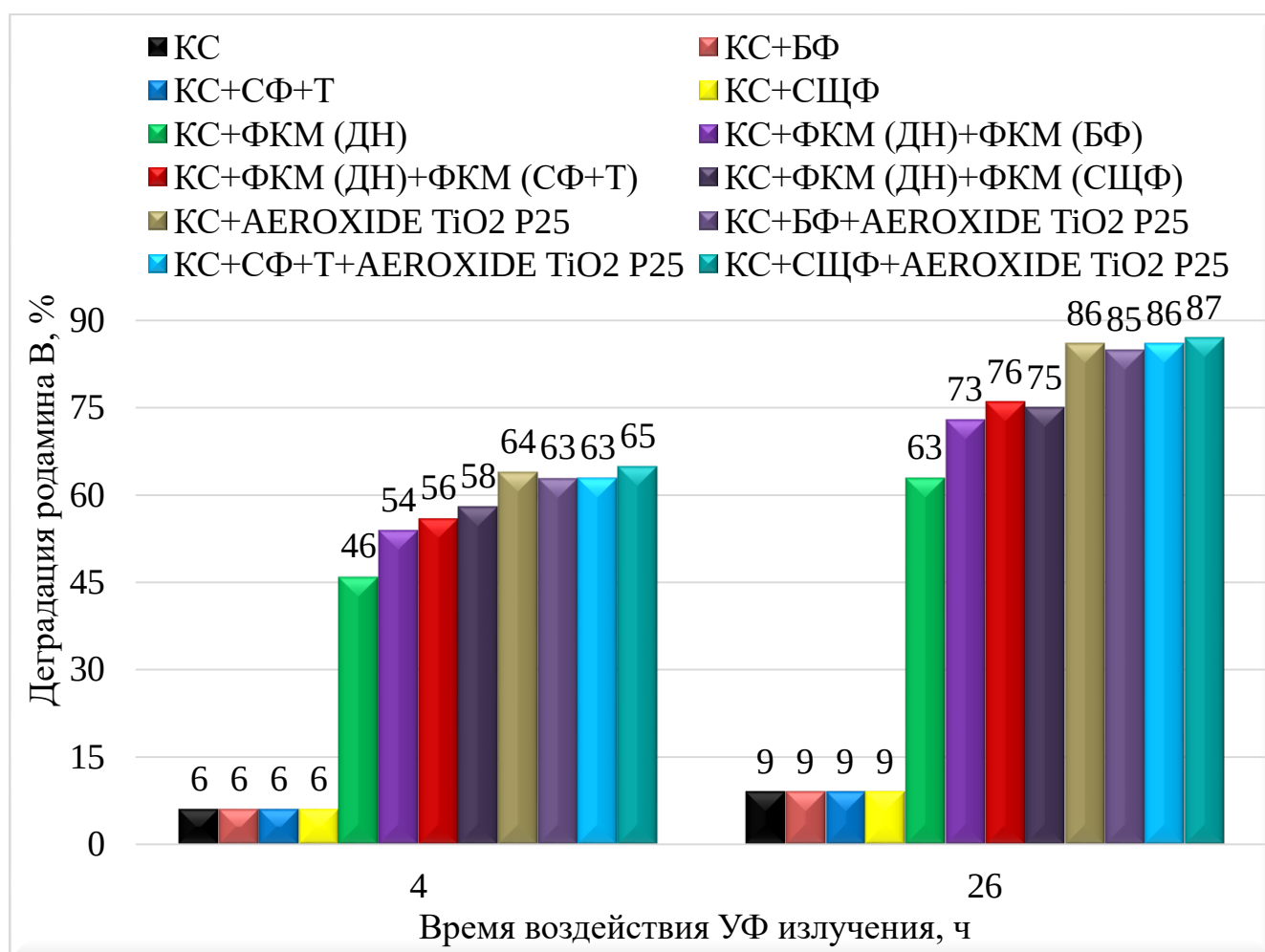


Рисунок 4.6 – Способность к самоочищению образцов штукатурного раствора различного состава

В результате сорбции и сушки под воздействием ультрафиолетового излучения произошло небольшое удаление родамина В с поверхности контрольных штукатурных растворов. Контрольные образцы, содержащие добавку AEROXIDE®

TiO₂ Р 25 в количестве, равном количеству диоксида титана на ФКМ, продемонстрировали способность к самоочищению. Через 4 часа способность к самоочищению составила от 63 до 65%, а через 26 часов – от 85 до 86%.

Сравнивая образцы с разработанными ФКМ, можно отметить улучшения результатов для образцов с ФКМ на основе волокнистого носителя. Например, удаление родамина Б для состава – КС ФКМ (ДН)+ФКМ(СЩФ) составляет 58 % и 75 % соответственно через 4 и 26 часов УФ-облучения.

Способность штукатурного раствора с фотокаталитическим композиционным материалом (ФКМ) к самоочищению близка к характеристикам образцов с промышленным фотокатализатором, содержащим такое же количество TiO₂. Это стало возможным благодаря более равномерному распределению TiO₂ в объёме штукатурного раствора при использовании как дискретных, так и протяжённых носителей. Хотя строительный раствор с ФКМ обладает меньшей способностью к самоочищению по сравнению с промышленным фотокатализатором, это не является критичным, поскольку добавка оказывает положительное влияние на прочность характеристик раствора.

Использование первого метода позволило определить, что наилучшими фотокаталитическими свойствами обладает КС ФКМ (ДН)+ФКМ(СЩФ), в связи с этим, при проведении исследования вторым методом целесообразно провести оценку способности к самоочищению для следующих составов: КС, КС+СЩФ+AEROXIDE TiO₂ Р 25 и КС ФКМ (ДН)+ФКМ(СЩФ).

Второй метод тестирования фотокаталитического материала состоял в следующем: олеиновая кислота была нанесена на поверхность образцов, выступая в качестве загрязняющего агента. Затем был определен начальный угол смачивания. После этого образцы подверглись воздействию ультрафиолетового излучения, что привело к фотокаталитическому разложению олеиновой кислоты, и как следствие уменьшению контактного угла смачивания. При этом время, за которое угол смачивания достиг конечного значения после начала облучения замерялось с целью последующей оценки эффективности самоочищающихся свойств фотокаталитического материала.

Результаты, полученные двумя методами (таблица 4.8), согласуются и указывают на высокую способность к самоочищению у штукатурного раствора, полученного с использованием разработанных ФКМ на основе волокнистых и дискретных носителей.

Таблица 4.8 – Анализ и сопоставление эффективности процесса самоочищения различных материалов по стандарту UNI 11259 и ГОСТ Р 57255–2016

Вид образца	Удаление родамина Б через 26 ч УФ-облучения, %	Время достижения окончательного контактного угла смачивания, ч
КС	33,3	контактный угол смачивания не уменьшается
КС+СЦФ+ AEROXIDE TiO ₂ P 25	87	48
КС+ФКМ(ДН)+ ФКМ(СЦФ)	75	52

Результаты исследований показывают, что результаты удаления родамина Б и время достижения окончательного контактного угла смачивания на поверхности образцов штукатурных растворов, загрязнённых олеиновой кислотой, в соответствии с ГОСТ Р 57255, коррелируют (таблица 4.8). Это означает, что строительный раствор, содержащий разработанные фотокаталитические композиционные материалы на основе дискретных и протяжённых носителей, обладает способностью к самоочищению, сравнимой с образцом, содержащим промышленный фотокатализатор.

4.5 Выводы

1. Проведен анализ и актуализация терминологического аппарата в части сухих строительных смесей на основании «ГОСТ 31189-2015. Межгосударственный

стандарт. Смеси сухие строительные. Классификация» (введен в действие Приказом Росстандарта от 03.04.2015 N 213-ст) и проекта ГОСТ Р «Смеси сухие строительные. Термины и определения», публичное обсуждение которого завершено 12.02.2024 г., в результате которого было сформулировано определение термина самоочищающееся покрытие: Сплошное покрытие, создаваемое при нанесении растворной смеси, содержащей фотокатализатор, на основание с образованием раствора способного предотвращать свое загрязнение за счет разложения загрязнителей в результате окислительно-восстановительных реакций – при облучении светом и/или за счет их смывания с поверхности под воздействием воды, в том числе в виде дождя, или вследствие проявляющейся гидрофильности поверхности.

2. Разработан дизайн сегментированного эксперимента, позволяющий провести сравнение свойств контрольного образца и образца на его основе с разработанной полифункциональной добавкой фотокаталитического композиционного материала на основе волокнистого и дискретного носителя. Декомпозиция эксперимента разделена на 3 этапа, что позволяет сравнить определённый набор свойств, характеризующих ССС для каждого из состояний: смесь сухая строительная → растворная смесь → строительный раствор.

3. Результаты проведенного исследования показали, что введение ФКМ оказывает положительное влияние на ключевые свойства как сухих строительных смесей, так и растворных смесей. Изменения, зафиксированные на всех этапах сравнительной оценки, свидетельствуют о повышении эксплуатационных характеристик строительных материалов, что делает их перспективными для использования в строительстве фасадов с функцией самоочищения. Внедрение ФКМ в состав строительных материалов не только улучшает их физико-механические свойства, но и обеспечивает дополнительные функциональные возможности, такие как устойчивость к загрязнениям, что значительно повышает их конкурентоспособность на рынке строительных материалов.

4. Результаты, полученные в ходе применения двух методик оценки способности к самоочищению, свидетельствуют о высокой самоочищающей способности разработанных составов ФКМ и находятся в соответствии друг с другом. Образцы

штукатурного раствора с промышленным фотокатализатором AEROXIDE TiO₂ P25 через 26 ч УФ-облучения характеризуются фотокаталитической активностью от 85–87 %. Применение ФКМ на основе дискретных и протяжённых носителей обеспечивает от 63–76 % удаления родамина Б. Результаты удаления родамина Б и время достижения окончательного контакт-ного угла смачивания на поверхности образцов штукатурных растворов, загрязнённых олеиновой кислотой, в соответствии с ГОСТ Р 57255, коррелируют: штукатурные растворы с введенными в их состав ФКМ на основе дискретных и протяженных носителей обладают свойством самоочищения, которое по своему уровню приближается к показателям контрольного образца, содержащего фотокатализатор промышленный.

5. Дополнены теоретические представления о методах создания фотокаталитически активной поверхности строительных материалов при введении ФКМ в состав штукатурных смесей. Обоснована эффективность использования в качестве носителей при золь-гель синтезе диоксида титана дискретных и протяженных компонентов, входящих в состав штукатурных смесей, и их совместного использования как полифункциональных добавок, обеспечивающих развитую морфологию поверхности покрытия и уплотнение структуры штукатурного раствора.

6. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение самоочищающихся штукатурных смесей с фотокаталитическими композиционными материалами состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент», полученными на основе компонентов сухой смеси, соответственно: карбонатного состава – мраморной крошки, известняка; алюмосиликатного состава – стеклянной, стеклянной щелочестойкой, базальтовой фибры. Введение комплекса полифункциональных ФКМ различной структуры взамен данных компонентов в состав ШСС при сохранении физико-механических свойств штукатурного раствора обеспечивает самоочищение поверхности (фотокаталитическая активность до 76 %) без перерасхода фотокаталитического агента за счет физико-химического закрепления и равномерного распределения анатаза, формирования иерархически развитой поверхности покрытия, что минимизирует экранирование фотокаталитической способности.

7. Выявлены закономерности влияния ФКМ на свойства и процессы структурообразования штукатурных сухих смесей на всех этапах их технологического цикла: физико-механические свойства сухой строительной смеси; технологические свойства растворной смеси; морфоструктурные особенности, прочностные характеристики и фотокаталитическую активность (способность к самоочищению) штукатурных растворов. Совместное введение ФКМ на основе карбонатных и алюмосиликатных носителей позволяет нивелировать негативное влияние от введения анатаза на свойства композита и увеличить площадь для протекания процесса фотодegradации загрязнителя под воздействием УФ-излучения.

5 ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Экономическая целесообразность использования фотокаталитических композиционных материалов в строительных материалах обусловлена их способностью увеличивать срок службы фасадов, снижать эксплуатационные затраты, а также сохранять архитектурную выразительность зданий, предотвращая образование визуально регистрируемых изменений цветовой гаммы поверхности материалов. Повышение долговечности за счет способности к самоочищению фасадных покрытий позволяет минимизировать необходимость частых ремонтов и реставраций, что ведет к сокращению затрат на обслуживание и ремонт. Следовательно, внедрение штукатурных смесей способных к самоочищению можно рассматривать как экономически оправданное решение в долгосрочной перспективе.

В данном разделе рассматриваются технология производства штукатурных смесей с фотокаталитическими добавками и технико-экономическое обоснование их использования в строительстве. Анализируются ключевые этапы производственного процесса, оценивается эффективность внедрения таких материалов, а также рассматриваются потенциальные экономические и экологические преимущества, которые они могут предоставить.

5.1 Технология производства штукатурных смесей с использованием ФКМ для самоочищающихся фасадных покрытий

Мировой опыт производства штукатурных смесей отображает многообразие заводов в зависимости от уровня производительности, технологического оборудования и, непосредственно, габаритов. Но несмотря на разнообразие технологическая схема производства сухих смесей остается типовой.

Типовая технологическая схема производства сухих смесей (рисунок 5.1) предусматривает следующие этапы:

1. Подготовка и перевалка компонентов;

2. Просеивание компонентов;
3. Загрузка в расходные бункеры;
4. Дозировка сырья;
5. Перемешивание;
6. Фасовка;
7. Хранение.



Рисунок 5.1 – Типовая технологическая схема производства сухих смесей

Компоненты, которые традиционно используются при разработке рецептур сухих смесей, можно разделить на четыре основные группы:

I. Минеральные вяжущие – портландцемент, известь, белый цемент, высокоалюминатный цемент, гипс;

II. Заполнители и наполнители – кварцевый песок (традиционный заполнитель); карбонатные породы – известняк, мраморная крошка, мел, доломит; алюмо-

силикатные породы – перлит, вермикулит, каолин, цеолит; и другие менее распространенные и части используемые виды пород вышеуказанных составов;

III. Полимерные связующие;

IV. Функциональные добавки – пигменты, микроармирующие, суперпластификаторы, водоудерживающие, антивспениватели, воздухововлекающие, замедлители схватывания, ускорители схватывания, загустители, гидрофобизаторы и др.

Песок и наполнители доставляются на завод железнодорожным или автомобильным транспортом в сыром виде и складироваться на специально отведенной территории. Перед использованием в производстве сухих смесей их, как правило, могут просушивать в специальных сушильных барабанах, просеивать с целью избегания попадания вредных примесей и фракционировать для обеспечения плотнейшей упаковки.

Цемент доставляется на завод с помощью цементовозов. Его перекачка в силосы осуществляется через специальные сетчатые фильтры, которые отсекают крупные частицы и мусор. Для обеспечения высокого качества конечного продукта, каждая партия цемента проходит экспресс-анализ для определения его марки. Эти же манипуляции проходят и для других видов вяжущих.

Подготовленные и просеянные компоненты загружаются в расходные бункеры, где они временно хранятся перед дальнейшей обработкой. Это позволяет оптимизировать производственный процесс и ускорить подачу материалов в следующий этап.

С помощью весовых дозаторов осуществляется точная дозировка компонентов, что позволяет строго соблюдать пропорции в соответствии с рецептурой сухой смеси. Это значительно повышает качество и стабильность конечного продукта.

Далее ингредиенты подаются с помощью шнека в барабанный смеситель. Этот тип смесителя обеспечивает качественное и равномерное перемешивание всех составляющих, что критически важно для достижения однородности и консистенции смеси. После перемешивания готовая сухая смесь фасуется в упаковки, которые обеспечивают защиту от влаги и других внешних воздействий. Фасовка производится в соответствии с требованиями к хранению и транспортировке готовой продукции.

Упакованная продукция хранится на складе, оборудованном для поддержания оптимальных условий, предотвращающих ухудшение качества смеси. Это позволяет сохранить все заявленные свойства продукта до момента его использования на строительных объектах.

Поскольку, анализ свойств, разработанных фотокаталитических композиционных материалов на основе протяженных и дискретных носителей, показал возможность их использования в составе готовых штукатурных смесей, полная ревизия технологической схемы производства не требуется. Однако, необходимо разработать отдельный модуль технологической схемы, отвечающий за процесс синтеза ФКМ.

Таким образом внедрение фотокаталитических композиционных материалов в технологию производства позволит улучшить эксплуатационные характеристики материалов без кардинальной перестройки существующих технологических процессов.

Технологическая схема модуля производства фотокаталитического композиционного материала на основе протяженных и дискретных носителей, представленная на рисунке 5.2, включает следующие этапы.

Первым этапом в процессе получения фотокаталитической добавки с использованием метода золь-гель синтеза является формирование гомогенной смеси, состоящей из спиртового растворителя и носитель с диоксид титана – реакционной системы. Для этого из ёмкости 1 определённое количество спиртового растворителя перекачивается в мешалку 6 с помощью насоса 4, оснащённого расходомером. В это же время из бункера 2 в мешалку загружается сыпучий дисперсный или протяжённый носитель. Концентрация носителя контролируется с помощью весового дозатора 5. Затем в мешалку также с помощью насоса 4 добавляется титансодержащий прекурсор в необходимом соотношении.

В ходе процесса смешивания компонентов реакционной смеси, включающей в себя спиртовой растворитель, дискретный/протяжённый носитель и титановый прекурсор, в течение 120 минут происходят физико-химические процессы, харак-

терные для золь-гель синтеза, а именно гидролиз и поликонденсация. В технологической схеме предусмотрены верхнеприводные мешалки 6.1 и 6.2, функционирующие по тому же принципу, что и мешалка 6. Это связано меньшим временем приготовления раствора, необходимым для образования частиц диоксида титана и их осаждения на дискретный/протяжённый носитель.

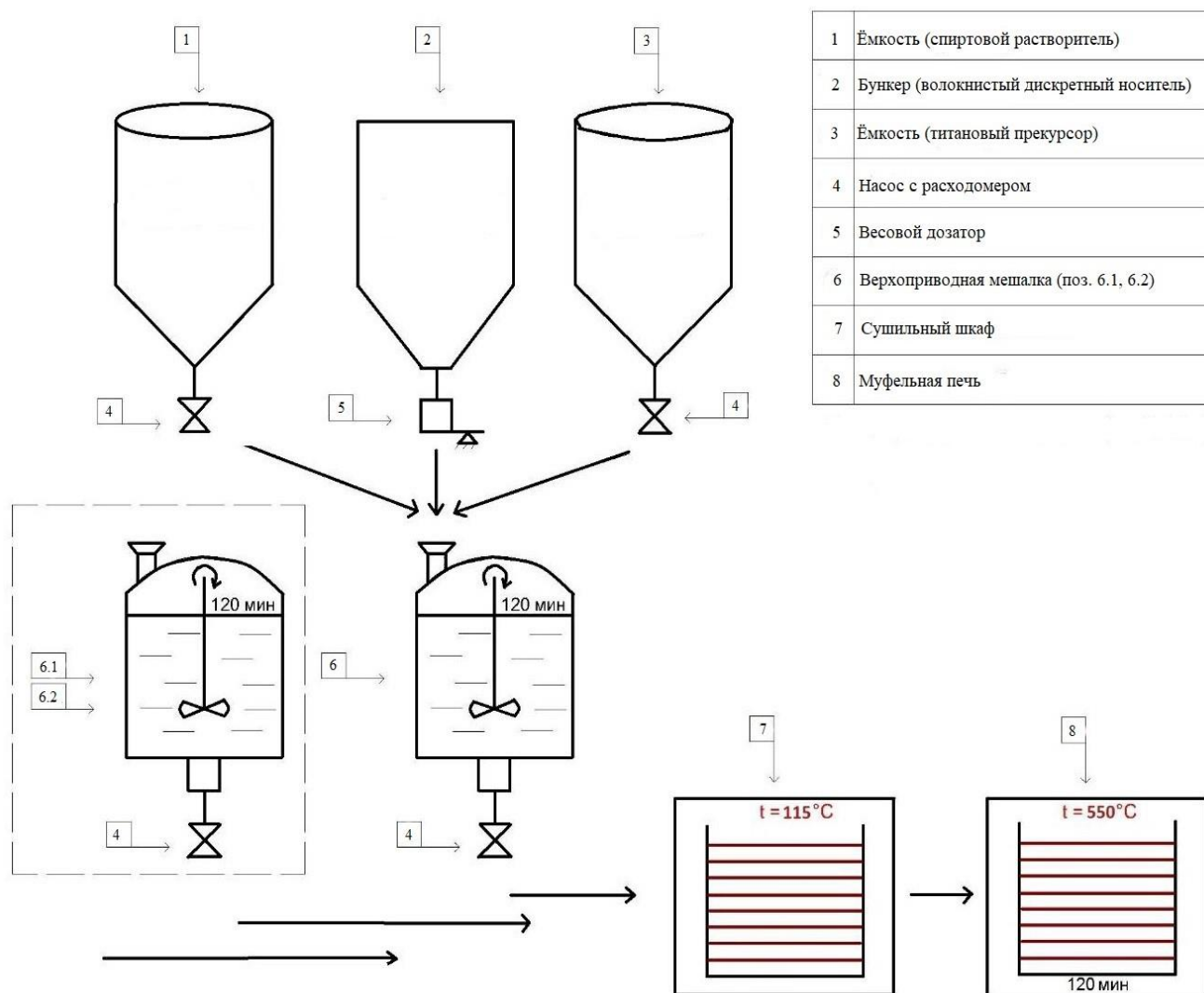


Рисунок 5.2 – Технологическая схема модуля производства фотокаталитического композиционного материала на основе дискретного/протяженного носителя

Приготовленный золь, содержащий частицы диоксида титана, осаждённые на дискретном или протяжённом носителе, а также частицы индивидуальных соединений титана, с помощью насоса 4 перемещается в термостойкие ёмкости. Затем он подвергается низкотемпературной обработке в сушильном шкафу 7 при температуре 115 °С. В процессе обработки происходит удаление побочных продуктов

гидратации и поликонденсации. Это способствует переходу золя в высушенный гель и формированию мелких агрегатов композиционного материала.

Обжиг полученных после сушки золя материалов является последним этапом создания фотокаталитического композиционного материала. Они становятся твёрдыми и отправляются в муфельную печь. Там в течение двух часов при температуре 550 °C происходит процесс высокотемпературной обработки. В это время частицы TiO_2 , которые раньше были в аморфном состоянии, переходят в кристаллическую форму анатаза. Анатаз – это форма диоксида титана, которая обладает фотокаталитической активностью. На поверхности носителей происходит закрепление частиц TiO_2 . Это происходит благодаря сгоранию органических продуктов синтеза. Затем на основе этих частиц растут кристаллиты анатаза.

ФКМ полностью заменяет в технологической схеме известняк, мраморную крошку и фибру, а потому изменения в технологической схеме получения сухой смеси не требуется. На данном участке осуществляется дозирование и ввод фотокаталитической добавки в состав уже готовой сухой смеси. Дозирование является автоматизированным, что обеспечивает точность и повторяемость процесса. Особое внимание следует уделить контролю концентрации и однородности распределения TiO_2 , так как это напрямую влияет на эффективность фотокаталитического действия.

После дозирования добавка тщательно перемешивается с основными компонентами сухой смеси. Для этого могут использоваться высокооборотные смесители, которые обеспечивают равномерное распределение ФКМ по всему объёму смеси. Этот этап критически важен, так как он влияет на равномерность фотокаталитического покрытия фасада.

5.2 Технико-экономическое обоснование эффективности производства штукатурных смесей с использованием ФКМ

Введение фотокаталитических композиционных материалов в существующие производственные процессы без полной ревизии технологической схемы позволяет сохранить экономическую целесообразность проекта.

Технико-экономическая эффективность применения фасадных штукатурных смесей с использованием ФКМ обуславливается увеличением срока их эксплуатации, а также сохранением эстетического внешнего вида зданий в следствии увеличения стойкости к воздействию окружающей сред за счет сохранения первоначального вида.

Определить экономический эффект производства штукатурных смесей базового состава, разработанного состава с ФКМ на основе дискретных/протяженных носителей, а также их аналогов с использованием диоксида титана в чистом виде, возможно за счет определения годового экономического эффекта $\Delta_{ГЭ}$.

Стоит отметить, что дальнейшее сравнение экономического эффекта будет производиться для разработанного состава и его аналога. Стоимость базового состава приведена в дальнейшем расчете будет использоваться в качестве начальной стоимости состава.

Согласно «Инструкции по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений» (СН 509–78) эффективность нового состава определяется по формуле:

$$\Delta = [Z_1\varphi + \Delta_{\Delta} - Z_2] A, \quad (5.1)$$

где Z_1 и Z_2 – приведенные затраты на изготовление в сравнении вариантов разработанного состава и его аналога, руб. на ед. измерения;

φ – коэффициент изменения срока службы новой строительного материала по сравнению с аналоговым вариантом;

A – годовой объем строительно-монтажных работ с применением новых строительных материалов в расчетном году, натуральные единицы;

Δ_{Δ} – экономия в сфере эксплуатации конструкций за срок их службы, руб.

Приведенные затраты на изготовление штукатурных растворов Z_1 и Z_2 представляют собой сумму текущих затрат (себестоимости) и единовременных затрат (капитальных вложений), приведенных к одинаковой размерности в соответствии с нормативным коэффициентом эффективности:

$$Z_i = C_i + E_n \times K_i, \quad (5.2)$$

где C_i – себестоимость единицы материала по i -му техническому решению, руб.;

E_n – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, $E_n = 0,15$;
 K_i – суммарные удельные капитальные вложения в производственные фонды на единицу материала по i -му техническому решению, руб.

В расчетах экономической эффективности при определении себестоимости строительно-монтажных работ учитываются прямые затраты и накладные расходы. Последние в соответствии с приложением 3 к инструкции СН 509–78 определяются в зависимости от изменения основной заработной платы рабочих и трудовых затрат (15 % от основной заработной платы и 0,6 руб. на 1 чел.-д).

В качестве базового варианта выбрана штукатурная смесь Vetonit Weber Min.

Коэффициент учета изменения срока службы равен:

$$\varphi = (P_1 + E_{H1}) / (P_2 + E_{H2}), \quad (5.3)$$

где P_1 и P_2 – доли сметной стоимости строительных изделий в расчете на 1 год их службы по сравниваемым вариантам.

Величины $(P_1 + E_{H1})$ и $(P_2 + E_{H2})$ устанавливались по приложению 2 СН 509–78 в зависимости от срока службы по сравниваемым вариантам.

На основе анализа литературных данных установлено, что срок службы штукатурных покрытий стен зданий, не содержащих ФКМ – 4–5 лет. Они разрушаются вследствие недостаточной стойкости. Предлагаемая расчетная долговечность разработанных покрытий в аналогичных условиях не менее 25 лет, в свою очередь долговечность покрытий с добавкой диоксида титана в чистом виде составит не менее 10 лет. Коэффициент изменения срока службы разработанного состава и его аналога составляет:

$$\varphi = 0,2127/0,1602 = 1,33.$$

Расчет стоимости материалов на 1 м² декоративной штукатурной растворной смеси по базовому и предлагаемому вариантам приведены в таблице 6.1.

Технологический процесс изготовления штукатурных смесей принципиально не отличался от общепринятых технологий, поэтому заработная плата, затраты труда и затраты на эксплуатацию покрытия по базовым и предлагаемыми вариантам неизменны. В связи с этим производим расчет по стоимости материалов. Удельные капитальные вложения в производственные фонды по базовому и предлагаемому варианту составляют 8,07 и 6,2 руб. соответственно.

Таблица 6.1 – Расчет стоимости материалов на 1 м² штукатурного раствора

Материал	Ед. изм.	Кол-во	Цена, руб. за 1 ед. изм.	Сумма, руб.
Базовый состав				
Штукатурка Vetonit Weber Min	кг	2,5	72,8	182
Вода	м ³	0,005	14,61	0,08
Стоимость всех материалов				182,08
Разработанный состав				
Штукатурка Vetonit Weber Min*	кг	1,9	69,2	131,48
Вода	м ³	0,005	14,61	0,08
ФКМ на основе протяженного носителя	кг	0,001	12164	12,16
ФКМ на основе дискретного носителя	кг	0,240	10716	2571,84
Стоимость всех материалов				2715,56
Состав с использование TiO₂				
Штукатурка Vetonit Weber Min	кг	2,5	72,8	182
Вода	м ³	0,005	14,61	0,08
TiO ₂	кг	0,240	18000	4320
Стоимость всех материалов				4502,08

* за вычетом стоимости карбонатов (стоимость заложена в ФКМ на его основе)

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения штукатурной смеси:

$$З_1 = 2\,715,56 + 0,15 \cdot 6,2 = 2716,49 \text{ руб.};$$

$$З_2 = 4\,502,08 + 0,15 \cdot 8,07 = 4503,39 \text{ руб.};$$

$$\mathcal{E}_{21} = 4\,503,39 \cdot 1,33 - 2716,49 = 3\,272,8 \text{ руб. на } 1 \text{ м}^2.$$

Экономический эффект от внедрения разработки составил 3 272,8 руб. на 1 м² при покрытии стен штукатурными растворами с ФКМ на основе дискретного/протяженного носителей.

Разработанный состав штукатурной смеси с ФКМ на основе дискретного и протяженного носителей оказался весьма эффективным с технико-экономической

точки зрения. Это обусловлено тем, что он позволяет заменить дорогостоящий импортный фотокаталитический агент. Кроме того, использование этого состава обеспечивает высокие показатели самоочищения поверхности, что, в свою очередь, способствует сохранению архитектурной выразительности зданий.

5.3 Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования

Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта Российского научного фонда РНФ № 19-19-00263 «Физико-химические основы создания фотокаталитического композиционного материала и самоочищающихся цементных покрытий для конструкционных материалов строительного назначения» (2019–2021 гг.) и государственного задания Минобрнауки России проект № FZWN-2023-0006 «Научно-технические основы создания самоочищающихся структурно сопряженных покрытий строительных композитов» (2023–2025 гг.).

В рамках выполнения гранта РНФ была разработана технология золь-гель синтеза фотокаталитического агента в части выбора прекурсора, растворителя, стабилизатора и установления технологических параметров, обеспечивающих процессы гидролиза, поликонденсации и кристаллизации анатаза. В рамках выполнения государственного задания был обоснован выбор карбонатных носителей дискретной структуры и алюмосиликатных носителей протяженной структуры, на основе которых получены фотокаталитические композиционные материалы и доказана эффективность их введения в состав штукатурных смесей для создания структурно-сопряженных самоочищающихся покрытий.

Востребованность разработки ФКМ и актуальность выполненной работы подтверждается наличием письма-заказа от предприятия ООО «Сен-Гобен строительная продукция Рус» (приложение А), согласно которому предприятие, в связи с необходимостью повышения архитектурной выразительности возводимых и реставрируемых объектов, было заинтересовано в проведении исследований по следующим направлениям:

- выявление возможности использования компонентов сухих строительных смесей для получения эффективных добавок, придающих специальные свойства

фасадным материалам;

- разработка составов добавок, придающих специальные свойства фасадным материалам;

- анализ возможности применения разработанных добавок на существующих технологических линиях.

Для внедрения результатов работы разработаны следующие нормативно-технические документы:

- стандарт организации СТО 02066339-056-2023 на фотокаталитические композиционные материалы для штукатурных смесей (приложение Б);

- технологический регламент на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе фибры (приложение В);

- технологический регламент на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе карбонатных носителей (приложение Г);

- стандарт организации СТО 02066339-072-2024 на штукатурные смеси с использованием фотокаталитических композиционных материалов (приложение Д).

Апробация результатов лабораторных исследований осуществлялась в полупромышленных условиях на базе Опытного-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов (ОПЦ НКМ) БГТУ им. В.Г. Шухова.

В промышленных условиях выпуск опытной партии фотокаталитического композиционного материала осуществлялся на предприятии ООО «Селена» (г. Шебекино) (приложение Ж); выпуск опытной партии декоративной минеральной штукатурки с использованием фотокаталитических композиционных материалов осуществлялся на предприятии ООО «Сен-Гобен Строительная продукция Рус» (г. Егорьевск) (приложение И).

По результатам выпуска опытной партии был подписан протокол о намерениях (приложение К) о том, что в рамках проводимых исследований по разработке самоочищающихся покрытий планируется принятие к внедрению и производство фотокаталитических композиционных материалов и штукатурных смесей с их использованием при поступлении заказов на соответствующую продукцию, согласно проектно-сметной документации заказчика.

Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы

используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 – «Строительство» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров по направлениям 08.04.01 – «Строительство» и 28.04.03 – «Наноматериалы» (приложение Л).

5.4 Выводы

1. Предложена модернизация технологии производства штукатурных смесей за счет внедрения модуля производства фотокаталитического композиционного материала на основе протяженных и дискретных носителей, которая позволяет получать штукатурные растворы с фотокаталитической активностью до 76 % при сохранении физико-механических свойств. Проектирование производства осуществлялось на основании существующих технологических решений производства штукатурных смесей. В технологию внесены дополнительные операции, связанные с получением ФКМ на основе протяженного и дискретного носителей. Производство материалов не требует значительного переоснащения линии и может быть внедрено на уже работающих линиях.

2. Технико-экономическая эффективность штукатурных смесей с использованием разработанных ФКМ на основе протяженного и дискретных носителей в качестве полифункциональной добавки обусловлена заменой дорогостоящего импортного фотокаталитического агента, достижением высоких показателей по самоочищению и, как следствие, сохранением архитектурной выразительности зданий. Снижение стоимости при сохранении физико-механических и эстетических характеристик, снижение расхода на очищение фасадов обеспечит рациональность и рентабельность внедрения данных материалов в производство.

3. С целью внедрения результатов исследований разработан ряд нормативных документов, включающий стандарты организации и технологические регламент. Апробация в полупромышленных условиях технологии производства разработанных составов – фотокаталитических композиционных материалов на основе

протяженных и дискретных носителей и их введения взамен компонентов штукатурных смесей, которые являются ядром ФКМ, проводилась на базе Опытного-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов (ОПЦ НКМ) БГТУ им. В.Г. Шухова. Промышленная апробация производства разработанных составов фотокаталитических композиционных материалов проводилась на базе ООО «Селена» (г. Шебекино), апробация выпуска декоративной минеральной штукатурки с использованием ФКМ осуществлялась на предприятии ООО «Сен-Гобен Строительная продукция Рус» (г. Егорьевск).

4. Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 – «Строительство» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров по направлениям 08.04.01 – «Строительство» и 28.04.03 – «Нanomатериалы».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Дополнены теоретические представления о методах создания фотокаталитически активной поверхности строительных материалов при введении ФКМ в состав штукатурных смесей. Обоснована эффективность использования в качестве носителей при золь-гель синтезе диоксида титана дискретных и протяженных компонентов, входящих в состав штукатурных смесей, и их совместного использования как полифункциональных добавок, обеспечивающих развитую морфологию поверхности покрытия и уплотнение структуры штукатурного раствора.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение самоочищающихся штукатурных смесей с фотокаталитическими композиционными материалами состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент», полученными на основе компонентов сухой смеси, соответственно: карбонатного состава – мраморной крошки, известняка; алюмосиликатного состава – стеклянной, стеклянной щелочестойкой, базальтовой фибры. Введение комплекса полифункциональных ФКМ различной структуры взамен данных компонентов в состав ШСС при сохранении физико-механических свойств штукатурного раствора обеспечивает самоочищение поверхности (фотокаталитическая активность до 76 %) путем формирования иерархически развитой структуры покрытия за счет физико-химического закрепления, равномерного распределения и минимизации экранирования анатаза, без перерасхода фотокаталитического агента.

Предложены рецептурные и технологические параметры золь-гель синтеза и осаждения TiO_2 на протяженный и дискретный носители, включающие: введение титанового прекурсора (тетрабутоксититана) в растворитель (этанол) при концентрации 10 об.%, обеспечивающей получение сетчатой структуры без выпадения агрегатоподобного осадка. При термообработке при 550 °C на поверхности носителей формируются агрегатные структуры анатаза, обеспечивающие фотокаталитическую

активность ФКМ 80,0–99,4%. Фотокаталитический агент покрывает до 50 % поверхности носителя, что сохраняет участки его реликтовой поверхности и, следовательно, обеспечивает физико-химический контакт носителя с цементной матрицей штукатурной смеси.

Выявлены закономерности влияния ФКМ на свойства и процессы структурообразования штукатурных сухих смесей на всех этапах их технологического цикла: физико-механические свойства сухой строительной смеси; технологические свойства растворной смеси; морфоструктурные особенности, прочностные характеристики и фотокаталитическую активность (способность к самоочищению) штукатурных растворов. Совместное использование ФКМ на основе карбонатных и алюмосиликатных носителей позволяет нивелировать негативное влияние анатаза на свойства композита и способствует увеличению площади для фотодеградационных процессов загрязнителя под воздействием УФ-излучения.

Обоснована методология выбора сырья в качестве эффективного носителя фотокаталитического агента, заключающаяся в: оценке химического и минерального/фазового составов, поверхностных свойств, морфоструктурных особенностей и фотокаталитической активности.

Модернизирована технология производства штукатурных смесей за счет внедрения модуля производства ФКМ, которая позволяет получать штукатурные растворы с фотокаталитической активностью до 76 % при сохранении физико-механических свойств.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству штукатурных сухих смесей, предназначенных для внешней отделки, а также в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Строительство» и «Материаловедение и технологии материалов».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении расширения областей применения полифункциональных добавок состава «носитель – фотокаталитический агент» для самоочищающихся штукатурных смесей на основе различных минеральных вяжущих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Теличенко, В.И.* Параметры проектирования комфортной среды жизнедеятельности в нормальной документации / В.И. Теличенко, А.А. Бенуж, Н.С. Рудь, О.У. Йейе // Промышленное и гражданское строительство. – 2020. – № 5. – С. 51-56.
2. *Махортова, Я.И.* Экологическое строительство зданий и сооружений / Я.И. Махортова, М.А. Разаков, И.В. Трофимова // Экология и строительство. – 2020. – № 2. – С. 27-35.
3. *Теличенко, В.И.* Создание национальной системы «Зеленых» стандартов в РФ / В.И. Теличенко, А.А. Бенуж, Д.Н. Морозов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2019. – №3-4 (242- 243). – С. 10-11.
4. *Telichenko, V.* Development of green standards for construction in Russia / V. Telichenko, A. Benuzh, G. Eames, E. Orenburova, N. Shushunova // Procedia Engineering. – 2016. – Tom 153. – Pp. 726-730.
5. *Бакаева, Н.В.* Нормативное регулирование экологической безопасности строительства с помощью "зеленых" стандартов / Н.В. Бакаева, А.Ю. Натарова, А.Ю. Игин // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2016. – № 4 (67). – С. 68-79.
6. *Белан, В.И.* Сухие смеси для отделочных работ с применением ВНВ / В.И. Белан, К. М. Свириденко // Строительные материалы. – 2006. – № 3. – С. 22–23.
7. *Викторович, А.М.* Продукция DOW Chemical для индустрии строительных материалов / Строительные материалы. – 2000. – №5. – С. 10-11.
8. *Ефринв, Т.В.* Рынок сухих строительных смесей: специфика продвижения / Т.В. Ефринв, К.В. Хилов // Строительные материалы – Бизнес. – 2005. – № 8. – С. 10-11.
9. Производство сухих строительных смесей в России [Электронный ресурс] / – URL: http://www.avtobeton.ru/suhie_smesi_proizvoditeli.html.

10. *Ботка, Е.Н.* Перспективы рынка ССС в условиях кризиса // Газета Технология и бизнес на рынке сухих строительных смесей. – 2009. – С. 1-2.
11. *Ботка, Е.Н.* Рынок сухих строительных смесей: от быстрого роста к жёсткой конкуренции / СтройПРОФИль. – 2006. – №6-01. URL: <http://i-stp.ru/archive/2347>.
12. *Бочаров, Б.В.* Химическая защита строительных материалов от биологических повреждений // Биоповреждения в строительстве. М., 1984. – С. 35-47.
13. *Veiga, R.* Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 157. – Pp. 132-140.
14. Дамбергер, Б. Здоровое строительство. Здоровая жизнь / Б. Дамбергер, К. Хешль, Г.П. Хуттер, Ш. Лангервиш, Б. Липп, Ю. Лоренц, Г.П. Швайгер, П. Тапплер, Ф. Тврдик; под ред. Ю. Пош. Вopfing: Издательство: Viva Forschungspark der Baunit Beteiligungen GmbH. – 2019. – С. 146.
15. *Kočí, V.* Hygrothermal modelling of wall assemblies: Quantification of convenient conditions for biofilms growth / V. Kočí, J. Maděra // AIP Conference Proceedings: Central European Symposium on Thermophysics 2019, CEST 2019. – 2019. – Vol. 2133. – p. 020021.
16. *Wasserbauer, R.* The occurrence of cyanobacteria and green algae on facades of historical sacral buildings / R. Wasserbauer, Z. Rácová, I. Loušová, M. Lecák // Advanced Materials Research 18th Conference of Research Institute for Building Materials Ecology and New Building Materials and Products, ICEBMP 2014; Cerna Hora; Czech Republic; 3 June 2014 - 5 June 2014. – 2014. – Vol. 1000. – Pp. 243-246.
17. *Petković, J.* Moisture and salt transport in three-layer plaster/substrate systems / J. Petković, H.P. Huinink, L. Pel, K. Kopinga, R.P.J. Hees // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24. – Issue 1. – Pp. 118-127.
18. *Vysvaril, M.* Acoustic insulation properties of lime mortars with natural lightweight aggregate / M. Vysvaril, L. Topolar, R. Dvorak // MATEC Web of Conferences 4TH CENTRAL EUROPEAN SYMPOSIUM ON BUILDING PHYSICS (CESBP 2019). – 2019. – Tom 282. – p. 02075.

19. *Koc̣ı̇l, V.* Application of waste ceramic dust as a ready-to-use replacement of cement in lime-cement plasters: an environmental-friendly and energy-efficient solution / V. Koc̣ı̇l, J. Madėra1, M. Jerman1, J. Ẓuma'1, D. Kon'a'kova'1, M. C'a'chova'1, E. Vejmelkova'1, P. Reiterman1, R. C̣erny'1 // *Clean Techn Environ Policy*. – 2016. – Issue 18. Pp. 1725-1733.
20. *Fernandez, F.* Development of eco-friendly and self-cleaning lime-pozzolan plasters for bio-construction and cultural heritage / F. Fernandez, S. Germinario, R. Basile, M. Mangiapane P., Maravelaki // *Buildings*. – 2020. – Tom 10. – Issue 10. – Vol. 172. – Pp. 1-12.
21. *Garcia-Cuadrado, J.* Lime-cement mortars designed with steelmaking slags as aggregates and validation study of their properties using mathematical models / J. Garcia-Cuadrado, I. Santamaria-Vicario, A. Rodriguez // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 188. – Pp. 210-220 .
22. *Giosuè, C.* Influence of binders and lightweight aggregates on the properties of cementitious mortars: From traditional requirements to indoor air quality improvement / C. Giosuè, M. Pierpaoli, A. Mobili, M.L. Ruello, F. Tittarelli // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – Issue 8. 22 August 2017. – P. 978.
23. *Giosuè, C.* Multifunctional Lightweight Mortars for Indoor Applications to Improve Comfort and Health of Occupants: Thermal Properties and Photocatalytic Efficiency / C. Giosuè, M. Pierpaoli, A. Mobili, M.L. Ruello, F. Tittarelli // *Frontiers in Materials*. – 2020. – Vol. 7. 26 August 2020. – P. 255.
24. *Giosuè, C.* Innovative hydraulic lime-based finishes with unconventional aggregates and TiO₂ for the improvement of indoor air quality / C. Giosuè, A. Mobili, B. Citterio, F. Biavasco, M.L. Ruello, F. Tittarelli // *Manufacturing Review*. – 2020. – Vol. 7. – P. 13.
25. *Giosuè, C.* Properties of multifunctional lightweight mortars containing zeolite and natural fibers / Giosuè C., Mobili A., Yu Q.L., Brouwers H.J.H., Ruello M.L., Tittarelli F. // *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. – 2019. – Vol. 8. – Issue 4. – Pp. 214-227.

26. *Giosuè, C.* Effect of pore structure on the performance of photocatalytic light-weight lime-based finishing mortar (Article) / Giosuè C., Yu Q.L., Ruello M.L., Tittarelli F., Brouwers H.J. // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 171. – Pp. 232-242.
27. *Mobili, A.* Mechanical, durability, depolluting and electrical properties of multifunctional mortars prepared with commercial or waste carbon-based fillers (Article) / A. Mobili, A.b. Belli, C. Giosuè, M. Pierpaoli, L. Bastianelli, A. Mazzoli, M.L. Ruello T., Bellezze, F. Tittarelli // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 283. – P. 122768.
28. *Dantas, S. R. A.* Influence of the nano TiO₂ dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar property / S. R. A. Dantas, Serafini R., R. C. de O. Romano, F. Vittorino, K. Loh // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 215. – P. 544-556.
29. *Diamanti, M.* Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂ / M. Diamanti, B. Del Curto, M. Ormellese, M. Peddeferri // *Construction and Building Materials*. – 2013. – Vol. 46. – P. 167-174.
30. *Парута, В.А.* Физико-механические основы проектирования штукатурных растворов для газобетонной кладки / В.А. Парута, Е.В. Брынзин, Г.И. Гринфельд // *Строительные материалы*. – 2015. – № 8. – С. 30-34.
31. *Jerman, M.* Effect of cyclic wetting and drying on microstructure, composition and length changes of lime-based plasters / M. Jerman, L. Scheinherrová, I. Medved', J. Krejsová, M. Doleželová, P. Bezdička, R. Černý // *Cement and Concrete Composites*. – 2019. – Vol. 104. – p. 103411.
32. *Čáchová, M.* Hygric and mechanical parameters of ternary binder based plasters lightweighted by expanded perlite / M. Čáchová, D. Koňáková, E. Vejmelková., M. Vyšvařil, P. Bayer, // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 21st International Conference on Building Materials. Products and Technologies. ICBMPT 2018. Blansko-Ceskovice; Czech Republic. 29 May 2018 - 31 May 2018. – 2018. – Vol. 379. – Issue 1. – p. 012004.

33. *Pavlíková, M.* Influence of wood-based biomass ash admixing on the structural, mechanical, hygric, and thermal properties of air lime mortars / M. Pavlíková, L. Zemanová, J. Pokorný, M. Záleská, O. Jankovský, M. Lojka, Z. Pavlík // *Materials*. – 2019. – Issue 12. – p. 2227.
34. *Peterková, J.* Development of advanced plasters for insulation and renovation of building constructions with regard to their hygrothermal behavior / J. Peterková, J. Zach, M. Sedlmajer // *Cement and Concrete Composites*. – 2018. – Vol. 92. – Pp. 47–55.
35. *Дворкин, Л.И.* Сухие строительные смеси с добавкой известково-карбонатной пыли / Л.И. Дворкин, В.В. Житковский // *Сухие строительные смеси*. – 2018. – №4. – С.13-16.
36. *Ghosh, A.* Reuse of fly ash and bottom ash in mortars with improved thermal conductivity performance for buildings / A. Ghosh, A. Ghosh, S. Neogi // *Heliyon*. – 2018. – Vol. 4. – Issue 11. – P. e00934.
37. *Пугин, К.Г.* Строительная смесь с бактерицидными свойствами // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2019. – №4. – С. 40–46.
38. *Cascione, V.* Comparison of moisture buffering properties of plasters in full scale simulations and laboratory testing(Article) / V. Cascione, D. Maskell, A. Shea, P. Walker, M. Mani // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 252. – P. 119033.
39. *Cascione, V.* The moisture buffering performance of plasters when exposed to simultaneous sinusoidal temperature and RH variations / V. Cascione, D. Maskell, A. Shea, P. Walker // *Journal of Building Engineering*. – 2021. – Issue 34. – p. 101890.
40. *Santos, T.* Comparison of mineralogical, mechanical and hygroscopic characteristic of earthen, gypsum and cement-based plasters / T. Santos, M.I. Gomes, A.S. Silva, E. Ferraz, P. Faria // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 254. – p. 119222.
41. *Golaszewska, M.* Assessment of the impact of inaccuracy and variability of material and selected technological factors on physical and mechanical properties of fresh masonry mortars and plasters / M. Golaszewska, J. Golaszewski, G. Cygan, J. Bochen // *Materials*. – 2020. – Tom 13. – Issue 6. – p. 1382.
42. *Zemanova, L.* Hygric properties of cement-lime plasters with incorporated

lightweight mineral admixture / L. Zemanova, J. Pokorny, M. Pavlikova, Z. Pavlik // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Tom 603. – Issue 2. – p. 022046.

43. *Pokorný, J.* Properties of cement-lime render containing perlite as lightweight aggregate / J. Pokorný, M. Pavlíková, Z. Pavlík // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Tom 596. – Issue 1. – p. 012015.

44. *Vyšvařil, M.* Non-hydrophobized perlite renders for repair and thermal insulation purposes: Influence of different binders on their properties and durability / M. Vyšvařil, M. Pavlíková, M. Záleská, P. Bayer, Z. Pavlík // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 263. – p. 120617.

45. *Benyahia, A.* Influence of limestone dust and natural pozzolan on engineering properties of self-compacting repair mortars / A. Benyahia, S. Choucha, C. Ghrici, A. Omran // Frattura ed Integrità Strutturale. – 2018. – Issue 45. – Pp.135-146.

46. *Радаев, С.С.* Эффективность использования комплексных добавок и смешанного вяжущего в производстве штукатурных смесей / С.С. Радаев, М.В. Кудоманов, Г.А. Горгодзе // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. – 2014. – № 5. – С. 154-160.

47. *Кузьмина, В.П.* Финишные технологии отделки малоэтажных зданий // Сухие строительные смеси. – 2013. – №1. – С.34-37.

48. *Логанина, В.И.* Теплоизоляционные известковые сухие строительные смеси для отделки стен из газобетона / В.И. Логанина, М.В. Фролов, М.А. Рябов // Вестник МГСУ. – 2016. – № 5. – С. 82-92.

49. *Харитонов, А.М.* Штукатурный состав для комплексной защиты кирпичных стен от солевой коррозии / А.М. Харитонов, В.А. Николаев // Инновации и инвестиции. – 2019. – №3. – С.230-234.

50. *Čáchová, M.* Hygric properties of lime-cement plasters with the addition of a pozzolana / M. Čáchová, J. Kořátková, D. Koňáková, E. Vejmelková, E. Bartoňková, R. Černý // Procedia engineering international conference on ecology and new building materials and products, ICEBMP 2016; Hotel SladovnaCerna Hora; Czech Republic; – 2016. – Vol. 151. – Pp. 127-132.

51. *Jerman, M.* Experimental determination of material characteristics of new type of plaster / M. Jerman, J. Žumár // Materials Science Forum 7th International Conference on Building Materials, 2015; Zahrady; Czech Republic. – 2015. – Vol. 824. – Pp. 21-26.
52. *Palszegi, T.* Effective permittivity modelling of lime-cement perlite plaster / T. Palszegi, M. Holubek // Therophysics 2011 - Conference proceedings. – 2011. – Pp. 174-179.
53. *Чекардовский, М.Н.* Теплоизоляционные перлитовые штукатурки / М.Н. Чекардовский, К.П. Гусева, С.Ю. Лебедев // Инженерностроительный вестник Прикаспия: научно-технический журнал. Астраханский государственный архитектурностроительный университет. Астрахань: ГАОУ АО ВО «АГАСУ». – 2020. – № 2 (32). – С. 88-91.
54. *Сопегин, Г.В.* Оценка влияния стеклосодержащего компонента на свойства гипсового вяжущего и сухих строительных смесей / Г.В. Сопегин, Н.С. Семейных, Д.Ч. Рустамова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – Т. 22. – № 5. – С. 129–138.
55. *Peterková J.* Development of advanced plasters for insulation and renovation of building constructions with regard to their hygrothermal behavior / J. Peterková, J. Zach, M. Sedlmajer // Cement and Concrete Composites. – 2018. – Vol. 92. – Pp. 47–55.
56. *Логанина, В.И.* Известковый состав для отделки стен зданий из газобетона / В.И. Логанина, М.В. Фролов, М.А. Рябов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2016. – Том 16. – № 2. – С. 33–37.
57. *Логанина, В.И.* Исследование синергетического эффекта добавки на основе гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция / В.И. Логанина, М.В. Фролов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 7. – С. 8-13.
58. *Чулкова, И.Л.* Известково-реставрационные композиты // Вестник СибАДИ. – 2012. – № 5 (27). – С. 71-77.
59. *Логанина, В.И.* Оценка влияния отделочных покрытий на изменение влажностного режима газобетонной ограждающей конструкции / Логанина В.И., Фролов М.В., Скачков Ю.П. // Вестник МГСУ. – 2018. – Том 13. – № 11. – С. 1349–

1356.

60. *Дворкин, Л.И.* Сухие строительные смеси с добавкой известково-карбонатной пыли / Л.И. Дворкин, В.В. Житковский // Сухие строительные смеси. – 2018. – №4. – С.13-16.

61. *Белых С.А.* Сухая строительная смесь с повышенной адгезионной прочностью для отделки кирпичных поверхностей во влажных помещениях / С.А. Белых, А.И. Кудряков, А.А. Чикичев // *Строительные материалы и изделия*. – 2017. – С.122-132.

62. *Samkova, A.* Improving electromagnetic shielding ability of plaster-based composites by addition of carbon fibers / A. Samkova, P. Kulhavy, V. Tunakova, M. Petru // *Advances in materials science and engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – p.3758364.

63. *Kulhavý, P.* Improvement of the acoustic attenuation of plaster composites by the addition of short-fibre reinforcement / P. Kulhavý, A. Samková, M. Petru, M. Pecho-ciakova // *Advances in materials science and engineering*. – 2018. – Vol. – 2018. – p.7356721.

64. *Rachedi, M.* Thermal properties of plaster reinforced with date palm fibers / M. Rachedi, A Kriker // *Civil and environmental engineering*. – 2020. – Tom 16. – Issue 2. – Pp.259-266.

65. *Čáchová, M.* Heat and water vapor transport properties of selected commercially produced plasters / M. Čáchová, D. Koňáková, E. Vejmelková, M. Keppert, K. Polozhiy, R. Černý // *Advanced Materials Research 1st International Doctoral Conference on Advanced Materials, IDC-AM 2014; Zahradky; Czech Republic; 23 July 2014 - 25 July 2014*. – 2014. – Vol. 982. – Pp. 90-93.

66. *Dantas, S. R. A.* Influence of the nano TiO₂ dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar properties / S. R. A. Dantas, R. Serafini, R. C. de O. Romano, F. Vittorino, K. Loh // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 215. – P. 544-556.

67. *Yue, X.* Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation / X. Yue, N.L. Ma, C. Sonne, R. Guan, S.S. Lam, Le Q. Van, X. Chen, Y. Yang, H. Gu, J. Rinklebe, W. Peng // *Journal of Hazardous*

Materials. – Vol. 405. – P.124138.

68. *Antonenko, M.V.* The effect of titanium dioxide sol stabilizer on the properties of photocatalytic composite material / Antonenko M.V., Ogurtsova Y.N., Strokovaya V.V., Gubareva E.N. // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – Vol. 95. – P. 16-22.

69. *Gubareva, E.N.* Composition and properties of TiO_2 sol to produce a photocatalytic composite material / E.N. Gubareva, V.V. Strokovaya, Y.N. Ogurtsova, P.S. Baskakov, L.P. Singh // *Key Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 854. – P. 45-50.

70. *Strokovaya, V.* Obtaining and Properties of a Photocatalytic Composite Material of the “ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ ” System Based on Various Types of Silica Raw Materials / V. Strokovaya, E. Gubareva, Y. Ogurtsova, R. Fediuk, P. Zhao, N. Vatin, Y. Vasilev, // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 866.

71. *Senff, L.* Development of multifunctional plaster using nano- TiO_2 and distinct particle size cellulose fibers / L. Senff, G. Ascensão, V.M. Ferreira, M.P. Seabra, J.A. Labrincha // *Energy and Buildings*. – 2018. – Vol. 158. – P. 721-735.

72. *Dantas, S. R. A.* Influence of the nano TiO_2 dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar properties / S. R. A. Dantas, R. Serafini, R. C. de O. Romano, F. Vittorino, K. Loh // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 215. – P. 544-556.

73. *Diamanti, M.* Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO_2 / M. Diamanti, B. Del Curto, M. Ormellese, M. Pedferri // *Construction and Building Materials*. – 2013. – Vol. 46. – P. 167-174.

74. *Jiang, C.* Formaldehyde and volatile organic compound (VOC) emissions from particleboard: identification of odorous compounds and effects of heat treatment / C. Jiang, D. Li, P. Zhang, J. Li, J. Wang, J. Yu // *Building and Environment*. – 2017. – Vol. 117. – P. 118-126.

75. *Quiroz, T.J.* Formaldehyde: catalytic oxidation as a promising soft way of elimination / T.J. Quiroz, S. Royer, J.P. Bellat, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier // *Chemosus-chem*. – 2013. – Vol. 6. – P. 578-592.

76. *Shayegan, Z.* Carbon-doped TiO_2 film to enhance visible and UV light photocatalytic degradation of indoor environment volatile organic compounds / Z. Shayegan,

F. Haghighat, C.-S. Lee // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – Issue 5. – P. 104162.

77. *Hu, X.* Enhanced photocatalytic removal of indoor formaldehyde by ternary heterogeneous BiOCl/TiO₂/sepiolite composite under solar and visible light / X. Hu, C. Li, Z. Sun, J. Song, S. Zheng // *Building and Environment*. – 2020. – Vol. 168. – p. 106481.

78. *Balayevaa, N.* Surface-grafted WO₃/TiO₂ photocatalysts: Enhanced visible-light activity towards indoor air purification / N. Balayevaa, M. Fleischa, D. Bahnemann // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 313. – P. 63-71.

79. *Fořt, J.* Influence of superabsorbent polymers on moisture control in building interiorsInfluence of superabsorbent polymers on moisture control in building interiors / J. Fořt, J. Kočí, J. Pokorný, R. Černý // *Energies*. – 2020. – Tom 13. – Issue 8. – p. 2009.

80. *Fořt, J.* Utilization plasters with superabsorbent admixture to moderate moisture level in constructions / J. Fořt, P. Hotěk, J. Kočí, R. Černý // *E3S Web of Conferences*. – 2020. – Vol. 172. – p. 11009.

81. *Fořt, J.* Characterization of responsive plasters for passive moisture and temperature control / Fořt J., Kočí J., Pokorný J., Podolka L., Kraus M., Černý R. // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2020. – Vol. 10. – Issue 24. – Pp. 1-16.

82. *Pavlík, Z.* Modified lime-cement plasters with enhanced thermal and hygric storage capacity for moderation of interior climate / Pavlík Z., Fořt J., Pavlíková M., Pokorný J., Trník A., Černý R. // *Energy and Buildings*. – 2016. – Vol. 126. – Pp. 113-127.

83. *Pavlík, Z.* Application of latent-heat-storage building envelope systems for increasing energy efficiency in the building sector / Z. Pavlík, A. Trník, J. Fořt, J. Maděra, R. Černý // *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. – 2015. – Vol. 195. – Pp. 163-172.

84. *Samková, A.* Possibilities to improve electromagnetic shielding of plaster composites adding carbon fibers / A. Samková, P. Kulhavý, M. Pechočiaková // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 17th World Textile Conference: Shaping the Future of Textiles, AUTEX 2017; Corfu; Greece; 29 May 2017 - 31 May 2017. –

2017. – Vol. 254. – Issue 4. – p.042025.

85. *Samkova, A.* Study of the acoustic attenuation in plaster composites in dependency on added fiber reinforcement / A. Samkova, P. Kulhavy // *Vibroengineering Procedia*. 25th International Conference on Vibroengineering; Liberec; Czech Republic; 30 May 2017 - 1 June 2017. – 2017. – Vol. 11, – Pp. 179-185.

86. А.с. 139233 СССР Способ сушки сухой гипсовой штукатурки / В. Р. Боровский, В. А. Ипатьева, О. А. Кремнев, И. М. Пилевский. – № 672459; заявл. 06.07.1960; опубл. 01.01.1961; Бюл. №14. – 2 с.

87. А.с. 395292 СССР Способ крепления штукатурки с живописью на основе / Кузнецов А.С. – 1751744/29; заявл. 24.02.1972; опубл. 28.08.1973; Бюл. №14. – 2 с.

88. *Ильина, Л.В.* Влияние модифицирующих добавок на свойство сухих строительных смесей / Л.В. Ильина, Ю.В. Сидоркович // *Актуальные вопросы науки и техники. / Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции.* – НН: ИЦРОН. – 2018. – № 5. – С. 87.

89. *Баталин, Б.С.* Исследования эффективности добавок, применяемых для производства сухих строительных смесей / Б.С. Баталин // *Успехи современного естествознания.* – 2007. – № 7. – С. 60-62.

90. ГОСТ 24211–2003 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – Введ. 01.03.2004. – М.: МНТКС. –2003. – 19 с.

91. ГОСТ 30459–2003 Добавки для бетонов и строительных растворов. Методы определения эффективности. – Введ. 01.03.2004. – М.: МНТКС. –2003. – 19 с.

92. *Строкова, В.В.* Штукатурные покрытия как регулятор параметров микроклимата в помещении: обзор теоретических и экспериментальных исследований / В.В. Строкова, М.Н. Сивальнева, С.В. Неровная, Б.Б. Второв // *Строительные материалы.* – 2021. – № 7. – С. 32–72.

93. *Соттикулов, Э.С.* Получение нового органо-гибридного геополимера и изучение влияния органических добавок: [Электронный ресурс] / Э.С. Соттикулов, У. Сирожиддин // *Universum: технические науки.* – 2020. – №12-4 (81). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-novogo-organo-gibridnogo-geopolimera-i->

izuchenie-vliyaniya-organicheskikh-dobavok.

94. *Панкин, Е.А.* Сухие строительные смеси-перспективы строительства / Е.А. Панкин // Проблемы и достижения в науке и технике. – 2016. – С. 144-147.

95. *Козлов, В.В.* Сухие строительные смеси. Учебное пособие. М.: Ассоциация строительных вузов, 2000. – 96 с.

96. *Корнеев, В.И.* Краткий справочник технолога по сухим строительным смесям / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля // СПб: НП «СПССС» – 2015.

97. *Шарыгин, Л.М.* Золь-гель метод получения неорганических сорбентов на основе гидроксидов титана, циркония и олова / Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Моисеев В.Е. // В сб.: Ионный обмен и ионометрия. Межвуз. сб. Л., ЛГУ. – 1986. – вып. 5. – с. 9-29.

98. *Choi, H.* Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications / H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou // Appl. Catal., B– 2006. – V. 63 – № 1–2 – С.60– 67.

99. *Pelaez, M.* Visible light-activated N-F-codoped TiO_2 nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water / M. Pelaez, A.A. de la Cruz, E. Stathatos, P. Falaras, D.D. Dionysiou // Catal. Today– 2009. – V. 144 – № 1–2 – P.19– 25.

100. *Tadanaga, K.* Superhydrophobic – superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol-gel method / K. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda, T. Minami // Chem. Mater. – 2000. – V. 12 – № 3 – P.590–592.

101. *Matsuda, A.* Transparent anatase nanocomposite films by the sol-gel process at low temperatures / A. Matsuda, Y. Kotani // J. Eur. Ceram. Soc.– 2000. – V. 147 83 – № 1 – P.229–231.

102. *Katagiri, K.* Tunable UV-responsive organic-inorganic hybrid capsules / K. Katagiri, K. Koumoto, S. Iseya, M. Sakai, A. Matsuda, F. Caruso // Chem. Mater. – 2009. – V. 21 – № 2 – P.11572–11573.

103. *Yang, H.* Preparation of monolithic titania aerogels with high surface area by a sol–gel process combined surface modification / H. Yang, W. Zhu, S. Sun, X. Guo // RSC Advances – 2014. – V. 4 – P.32934.

104. *Fu, X.* Arrays of Au-TiO₂ Janus-like nanoparticles fabricated by block copolymer templates and their photocatalytic activity in the degradation of methylene blue / X. Fu, J. Liu, H. Yang, J. Sun, X. Li, X. Zhang, Y. Jia // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 130 – № 1–2 – P.334–339.

105. . *Wang, J.* Preparation of nano-sized mixed crystal TiO₂-coated E₃⁺:YAlO₃ by solgel method for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation / J. Wang, J. Li, B. Liu, Y. Xie, G. Y. Han, Li, L. Zhang, X. Zhang // *Water Sci. Technol.* – 2009. – V. 60 – № 4 – P.917–926.

106. *Xu, R.* Photocatalytic degradation of organic dyes under solar light irradiation combined with Er₃⁺:YAlO₃/Fe- and Co-doped TiO₂ coated composites / R. Xu, J. Li, J. Wang, X. Wang, B. Liu, B. Wang, X. Luan, X. Zhang // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* – 2010. – V. 94 – № 6 – P.1157–1165.

107. Agafonov, A.V. Unexpected effects of activator molecules' polarity on the electroreological activity of titanium dioxide nanopowders / A.V. Agafonov, O.I. Davydova, A.S. Krayev, O.S. Ivanova, O.L. Evdokimova, T.V. Gerasimova, A.E. Baranchikov, V.V. Kozik, V.K. Ivanov // *J. Phys. Chem. B* 2017 – V.121 – P. 6732–6738.

108. *Shapovalov, V.I.* Modification of the glass surface by titanium dioxide films synthesized through the sol-gel method / V.I. Shapovalov, O.A. Shilova., I. V. Smirnova, A. V. Zav'yalov, A.E. Lapshin, O. V. Magdysyuk, M.F. Panov, V. V. Plotnikov, N.S. Shutova // *Glass Physics and Chemistry* – 2011. – Vol. 37. – № 2. – P.150–156.

109. *Жабрев, В.А.* Золь-гель-технология: Учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. А. Мошников, Ю.М. Таиров, А.А. Федотов, О.А. Шилова // СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. – 2004. – 156 с.

110.

111. ТУ 609-2738-89 изм. 1–4 Тетрабутоксититан технический (тетрабутиловый эфир титановой кислоты орто; тетрабутилортотитанат). Технические условия.

112. ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой). – Введ. 01.01.1979. – М.: Стандартинформ. – 2006. – 12 с.

113. ГОСТ 61–75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия (с Изменениями N 3). – Введ. 01.04.1975. – М.: Стандартиформ. – 2008. – 12 с.
114. ГОСТ 5848-73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3) – Введ. 01.07.1974. – М.: Стандартиформ. – 1993. – 11 с.
115. ТУ 5743–002–91892010–2011 Мраморная крошка фракционированная [Текст]. – Введ. 1979–09–01. – 24 с.
116. *Лабузова, М.В.* Использование фотокаталитического композиционного материала в цементной системе / М.В. Лабузова, Е.Н. Губарева, Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2019. – № 5. – С. 16–21.
117. UNI 11259-2008 Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders: rodamina test method. – Milan: UNI; 2008.
118. ГОСТ Р 57255-2016 Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия. – Введ. 01.07.2017. – М.: Из-во Стандартиформ. – 2016. – 19 с.
119. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний. – Введ. 01.07.1989. – М.: Из-во Стандартиформ. – 2018. – 34 с.
120. ГОСТ 5802-86 Растворы строительные. Методы испытаний. – Введ. 01.07.1986. – М.: Из-во Стандартиформ. – 1986. – 23 с.
121. ГОСТ 28013-89 Растворы строительные. Общие технические условия. – Введ. 01.07.1989. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 1986. – 14 с.
122. ГОСТ 310.4-81 Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – Введ. 01.07.1989. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2003. – 11 с.
123. DIN EN 1015-9 Methods of test for mortar for masonry – Part 9: Determination of workable life and correction time of fresh mortar. – 1999. – 7 с.
124. ГОСТ 31356-2007 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Введ. 01.01.2009. – М.: МНТКС. – 2009. – 14 с.
125. *George, C.* Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality / C. George, A. Beeldens, F. Barmas, J. Doussin, G. Manganelli, H. Herrmann, J. Kleffmann, A. Mellouki // Frontiers of Environmental Science. – 2016. – Vol. 10. – No 5.

126. *Yang, L.* Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement / L. Yang, A. Hakki, F. Wang, D. MacPhee // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 222. – Pp. 200-208.

127. *Amor, F.* Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete / F. Amor, M. Baudys, Z. Racova, L. Scheinherrová, L. Ingrisova, P. Hajek // *Case Studies in Construction Materials*. – 2022. – Vol. 16. – p. e00965.

128. *Janczarek, M.* Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review / Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Slosarczyk A., Jesionowski T. // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 430. – No. 3. – p. 132062.

129. *Фаликман, В.Р.* Нанопокрyтия в современном строительстве / В.Р. Фаликман // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2021. – Т. 13. – №1. – С. 5-11.

130. *Тюкавкина, В.В.* Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой / В.В. Тюкавкина, А.В. Цырятьева // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. – 2019. – № 16. – С. 597-601.

131. *Лукутцова, Н.П.* Структура цементного камня с диспергированным диоксидом титана в суточном возрасте / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, О.А. Постникова, С.Н. Головин, Е.Г. Боровик // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. – 2016. – № 11. – С. 13-17.

132. *Хела, Р.* Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO₂ в бетоне / Р. Хела, Л. Боднарова // *Строительные материалы*. – 2015. – № 2. – С. 77-81.

133. *Рудакова, А.В.* Эффект супергидрофильности поверхности оксидов металлов / А.В. Рудакова, У.Г. Опаричева, А.Е. Гришина, Г.В. Катаева, А.В. Емелин // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10. – С. 1959-1962.

134. *Emeline, A.V.* Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface / Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 117. – No. 23. – Pp. 12086-12092.

135. *Фаликман, В.Р.* Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в

строительстве. Часть 1/ Фаликман В.Р. // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. Т. 1. – № 1. – С. 24-34.

136. *Антоненко, М.В.* Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение / Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 3. – С. 16-25.

137. *Белова, Т.К.* Штукатурные растворы с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе модифицированных сухих строительных смесей / Т.К. Белова // Вестник евразийской науки. – 2019. – Т. 11. – № 3. – С. 32.

138. *Лабузова, М.В.* Использование фотокаталитического композиционного материала в цементной системе / М.В.Лабузова, Е.Н. Губарева, Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2019. – № 5. – С. 16-21.

139. *Губарева, Е.Н.* Сравнительная оценка активности кремнеземного сырья и фотокаталитического композиционного материала на его основе / Е.Н. Губарева, Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова, М.В. Лабузова // Обогащение руд. – 2019. – № 6. – С. 25-30.

140. *Строкова, В.В.* Оценка свойств кремнеземного сырья как подложки в составе композиционного фотокаталитического материала / Строкова В.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 2. – С. 6-12.

141. *Балыков, А.С.* Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка» / А.С. Балыков, Т.А. Низина, В.М. Кяшкин, Володин С.В. // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т. 14. – № 5. – С. 405-418.

142. Wang, D. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism / D. Wang, P. Hou, D. Stephan S. Huang, L. Zhang, P. Yang, X. Cheng // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 241. – 118124.

143. *Fatimah, I.* Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves/ I. Fatimah,

N. I. Prakoso, I. Sahroni, M. Miqdam Musawwa, Y. Sim, F. Kooli, O. Muraza // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5. – No. 11. – p. e02766.

144. *Pal, A.* Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation / A. Pal, T. K. Jana, K. Chatterjee // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – No. 76. – Pp. 353-357.

145. *Кожухова, М.И.* Микроструктурные особенности формирования иерархической структуры на гидрофобизированной поверхности бетона / М.И. Кожухова, А.В. Кнотко, К.Г. Соболев, Н.И. Кожухова // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2016. – № 9. – С. 6-9.

146. *Майснер, Т.Н.* Урбанизация и экология городской среды: риски и перспективы устойчивого развития / Т.Н. Майснер // *Гуманитарий Юга России*. – 2020. – Том 9. – № 3. – С. 190-201.

147. *Sirirerkratana, K.* Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets / K. Sirirerkratana, P. Kemacheevakul, S. Chuangchote // *J. Clean. Prod.* – 2019. – V. 215. – P. 123–130.

148. *Dong, J.* Carbonized cellulose nanofibers as dielectric heat sources for microwave annealing 3D printed PLA composite / J. Dong, X. Huang, P. Muley, T. Wu, et al. // *Compos. Part. B Eng.* – 2020. – V. 184. – P. 107640

149. *Kim, D.* Effect of Substrate Roughness on Adhesion and Structural Properties of Ti-Ni Shape Memory Alloy Thin Film / D. Kim, H. Lee, J. Bae, H. Jeong, et al. // *J. Nanosci. Nanotechno.* – 2018. – V. 18. – P. 6201–6205.

150. *Kartikowati, C. W.* Preparation of TiO₂-coated glass and their application for photodecompose organic dye / C. W. Kartikowati, A. L. Sari, A. A. Sari, E. Susanti, et al. // *AIP Conf. Proc.* – 2022. – V. 2493. – 060014

151. *Ma, Q.* Morphology and photocatalysis of mesoporous titania thin films annealed in different atmosphere for degradation of methyl orange / Q. Ma, T. P. Qin, S. J. Liu, L. Q. Weng, et al. // *Appl. Phys. A Mater Sci. Process.* – 2011. – V. 104. – P. 365–373.

152. *Балыков, А.С.* Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка» / А.С. Балыков, Т.А. Низина, В.М. Кяшкин, С.В. Володин // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т. 14. – № 5. – С. 405-418.

153. *Wang, D.* SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism / Wang D., Hou P., Stephan D. Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 241. – P. 118124.

154. *Fatimah, I.* Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves // Heliyon. – 2019. – Vol. 5. – No. 11. – p. e02766.

155. *Pal, A.* Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation / A. Pal, T. K. Jana, K. Chatterjee // Materials Research Bulletin. – 2016. – No. 76. – P. 353-357.

156. *Stroková, V.* Obtaining and properties of a photocatalytic composite material of the «SiO₂–TiO₂» system based on various types of silica raw materials / V. Stroková, E. Gubareva, Y. Ogurtsova, R. Fediuk, P. Zhao, N. Vatin, Y. Vasilev // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11(4). – 866.

157. *Wen, C.* Nature-inspired CaCO₃ loading TiO₂ composites for efficient and durable photocatalytic mineralization of gaseous toluene / C. Wen, L. Jieyuan, C. Lvcun, D. Xing'an, W. Hong, S. Jianping, S. Yanjuan, Z. Ying, D. Fan // Science Bulletin. – 2020. – Vol. 65. – 1626-1634.

158. *Gu, N.* In-situ polymerization of graphene/SiO₂ hybrids modified phenolic resin for improved thermal stability at an ultralow filler loading / N. Gu, H. Zhang, H. Ge, F. Wang, L. Bomin // Polym. Bull. – 2021. – Vol. 78. – p.5963–5976.

159. *Gutnikov, S.I.* Crystallization and Thermal Stability of the P-Doped Basaltic Glass Fibers / S.I. Gutnikov, M.S. Manylov, B.I. Lazoryak, // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – p.615.

160. *Кульский, Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский // Киев: Наук. думка. – 1980. – 564 с.

161. *Gubareva, E.N.* Comparative activity evaluation for silica raw materials and photocatalytic composite materials based on them / E.N. Gubareva, Y.N. Ogurtsova, V.V. Strokovaya, M.V. Labuzova // *Obogashchenie Rud.* – 2019. – № 6. – Pp. 25-30.

162. *Nolan, N.T.* Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol–Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts / N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai // *The Journal of Physical Chemistry.* – 2009. – No. 113 (36). – Pp.16151-16157

163. *Байдарашвили, М.М.* Исследование сорбционных свойств материалов с помощью физико-химического метода распределения центров адсорбции / М.М. Байдарашвили, А.С. Сахарова // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2020. – Т. 20. – № 1. – С. 87-94.

164. *Лопанов, А.Н.* Кислотно-основные центры поверхности кварцевого песка в технологии электропроводящих строительных смесей / А.Н. Лопанов, Е.А. Фанина, О.Н. Гузеева // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.* 2016. № 5. С. 58-63.

165. *Ogurtsova, Y.* Parameters of siliciferous substrate of photocatalytic composition material as a factor of its efficiency / Y. Ogurtsova, E. Gubareva, M. Labuzova, V. Strokovaya // *14TH INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MINERALOGY (ICAM2019).* – 2019. – Pp. 376–380.

166. *Коровкин, М.О.* Эффективность использования диатомита в качестве компонента минерально-химической добавки / М.О. Коровкин, Д.С. Саденко, Н.А. Ерошкина // *Молодой ученый.* – 2015. – № 9 (89). – С. 253-255.

167. *Губарева, Е.Н.* Особенности структуры золь диоксида титана и морфологии пленок на их основе / Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков, В.В. Строкова, М.В. Лабузова // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).* – 2019. – № 48 (74). – С. 78–83.

168. *Баранова, В.И.* Расчеты и задачи по коллоидной химии: учебное пособие для хим.-технолог. спец. вузов / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова, В.А. Малов // – М.: Высш. шк. – 1989. – 288 с.

169. *Дринберг, С.А.* Растворители для лакокрасочных материалов: справ. пособие / С.А. Дринберг, Э.Ф. Ицко – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1986. – 208 с.

170. Масимов, Э.А. Определение конформации и размеров макромолекул полиэтиленгликоля в водных растворах методом вискозиметрии / Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов, Ш.Н. Гаджиева // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 6. – С. 845–849.

171. Волынский, А.Л. Методики реализации и оценки деформации полимерных пленок в условиях плоскостного растяжения / А.Л. Волынский, В.Н. Нечаев, А.С. Кечекьян, С.Л. Баженов, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2001. – Т. 43. – № 12. – С. 2211–2214.

172. Яхно, Т.А. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей / Т.А. Яхно, В.Г. Яхно // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – Вып. 8. – С. 133–141.

173. ГОСТ 31189-2015. Межгосударственный стандарт. Смеси сухие строительные. Классификация. – Введ. 01.10.2015. – М.: Из-во Стандартиформ. – 2015. – 9 с.

174. ГОСТ 33083-2014 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем для штукатурных работ. Технические условия. – Введ. 01.07.2015. – М.: Из-во Стандартиформ. – 2016. – 19 с.

175. Корнеев, В.И. Рецептурный справочник по сухим строительным смесям / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля, И.Н. Медведева, Г.А. Богоявленская, Н. И. Нуждина. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: ООО «Квинтет», 2021. – 302 с.: ил.

176. ГОСТ 31357-2007 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Общие технические условия. – Введ. 01.01.2009. – М.: Из-во Стандартиформ. – 2008. – 12 с.

177. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук // СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. – 304 с.

178. Антоненко, М.В. Мелкозернистый бетон с полифункциональной анатаз-кремнеземной добавкой для самоочищающихся изделий: дис. ... канд. техн. наук: 2.1.5. / Антоненко Марина Вячеславовна. – Белгород, 2022. – 200 с.

179. *Губарева, Е.Н.* Коллоидно-химические аспекты получения фотокаталитического анатаз-кремнеземного композиционного материала: дис. ... канд. техн. наук: 1.4.10. / Губарева Екатерина Николаевна. – Белгород, 2021. – 205 с.

180. Проект ГОСТ Р Смеси сухие строительные. Термины, определения и обозначения [Электронный ресурс] / – URL:<https://docs.cntd.ru/document/565888854>

181. *Zhang, H.* Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO_2 / Hengzhong Zhang, F. Banfield Jillian // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – №. 19. – Pp. 9613–9644. – PMID: 25026219.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Письмо-заказ

Ректору БГТУ им. В.Г. Шухова
профессору С.Н. Глаголеву

Письмо-заказ

Уважаемый Сергей Николаевич!

В связи с необходимостью повышения архитектурной выразительности возводимых и реставрируемых объектов, а также внедрения современных строительных технологий просим Вас рассмотреть возможность выполнения на базе БГТУ им. В.Г. Шухова исследований по следующим направлениям:

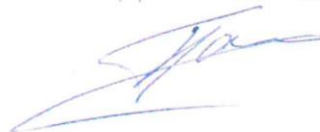
- выявление возможности использования компонентов сухих строительных смесей для получения эффективных добавок, придающих специальные свойства фасадным материалам;
- разработка составов добавок, придающих специальные свойства фасадным материалам;
- анализ возможности применения разработанных добавок на существующих технологических линиях.

С этой целью направляем в Инновационный научно-образовательный и опытно-промышленный центр Наноструктурированных композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова образец декоративной минеральной штукатурки «weber.min».

С уважением,

Руководитель отдела по сухим
строительным смесям центра исследований
и разработки продукции ООО «Сен-Гобен
строительная продукция Рус»

Д.С. Пантелеев



« 19 » 02 2020 г.

**Титульный лист стандарта организации
на фотокаталитические композиционные материалы для штукатурных смесей**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по научной и
инновационной деятельности
д-р пед. наук, профессор
Т.М. Давыденко
«11» 09 2023 г.



УТВЕРЖДАЮ:

Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р экон. наук, профессор
С.Н. Глаголев
«12» 09 2023 г.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ**

Технические условия
СТО 02066339-056-2023

РАЗРАБОТАН:

д-р техн. наук, проф.

В.В. Строкова
«11» 09 2023 г.

канд. техн. наук, доцент

Ю.Н. Огурцова
«11» 09 2023 г.

канд. техн. наук

Е.Н. Губарева
«11» 09 2023 г.

мл. науч. сотр.

С.В. Неровная
«11» 09 2023 г.

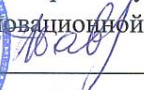
Белгород 2023 г.

**Титульный лист технологического регламента
на производство фотокаталитических композиционных материалов
на основе фибры**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**

УТВЕРЖДАЮ

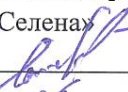


Проректор по научной
и инновационной деятельности

Т.М. Давыденко
2023 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

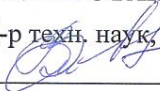
на производство фотокаталитических композиционных материалов
на основе фибры

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ООО «Селена»

А.А. Гонтарев
2023 г.

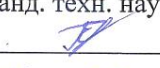


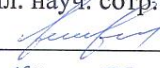
РАЗРАБОТАНО

Д-р техн. наук, профессор

В.В. Строкова
«19» 09 2023 г.

Канд. техн. наук, доцент

Ю.Н. Огурцова
«19» 09 2023 г.

Канд. техн. наук

Е.Н. Губарева
«19» 05 2023 г.

Мл. науч. сотр.

С.В. Неровная
«19» 09 2023 г.

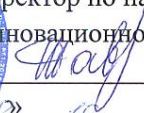
Белгород 2023 г.

**Титульный лист технологического регламента
на производство фотокаталитических композиционных материалов
на основе карбонатных носителей**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**



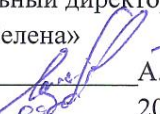
УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
и инновационной деятельности
 Т.М. Давыденко
« 17 » 09 2023 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

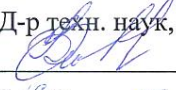
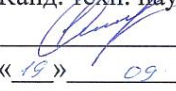
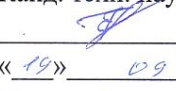
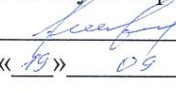
на производство фотокаталитических композиционных материалов
на основе карбонатных носителей

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ООО «Селена»
 А.А. Гонтарев
« 19 » 09 2023 г.



РАЗРАБОТАНО

Д-р техн. наук, профессор
 В.В. Строкова
« 19 » 09 2023 г.
Канд. техн. наук, доцент
 Ю.Н. Огурцова
« 19 » 09 2023 г.
Канд. техн. наук
 Е.Н. Губарева
« 19 » 09 2023 г.
Мл. науч. сотр.
 С.В. Неровная
« 19 » 09 2023 г.

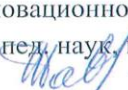
Белгород 2023 г.

**Титульный лист стандарта организации
на штукатурные смеси с использованием фотокаталитических композиционных
материалов**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по научной и
инновационной деятельности
д-р техн. наук, профессор
 Т.М. Давыдов
«17» 09 2024 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р экон. наук, профессор
С.Н. Глаголев
«17» 09 2024 г.

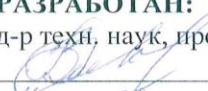


**ШТУКАТУРНЫЕ СМЕСИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

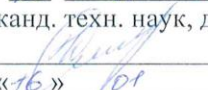
Технические условия
СТО 02066339-072-2024

РАЗРАБОТАН:

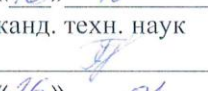
д-р техн. наук, проф.

 В.В. Строкова
«16» 09 2024 г.

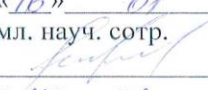
канд. техн. наук, доцент

 Ю.Н. Огурцова
«16» 10 2024 г.

канд. техн. наук

 Е.Н. Губарева
«16» 09 2024 г.

мл. науч. сотр.

 С.В. Неровная
«16» 09 2024 г.

Белгород 2024 г.

Акт выпуска опытной партии фотокаталитического композиционного материала



Общество с ограниченной ответственностью «Селена»
ул. Ржевское шоссе, 25,
г. Шебекино, Белгородская обл.,
Россия, 309296

Tel.: +7 (47248) 2-34-63;
+7 (47248) 2-21-29

Selena limited
Liability Company
st. Rzhnevskoye shosse, 25,
Shebekino town, Belgorod region,
Russia, 309296

info@npfselena.ru;
npfselena.ru

АКТ
выпуска опытной партии
фотокаталитического композиционного материала

город Белгород

« 23 » 10 2023 года

Комиссия в составе: **представители от ООО «Селена»:**

генеральный директор А.А. Гонтарев

представители от БГТУ им. В.Г. Шухова

д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова,

канд. техн. наук, доцент Ю.Н. Огурцова,

канд. техн. наук Е.Н. Губарева,

мл. науч. сотр. С.В. Неровная

участвовала в выпуске опытных партий фотокаталитического композиционного материала (ФКМ) составов «дискретный носитель – фотокаталитический агент» и «протяженный носитель – фотокаталитический агент» на действующих технологических линиях. В качестве дискретных носителей использовались известняк молотый и мраморная крошка; протяженных носителей – базальтовая фибра, стеклянная фибра, стеклянная щелочестойкая фибра. Фотокаталитический агент (диоксид титана) осаждали на носители золь-гель методом.

Полученные ФКМ представляют практический интерес для предприятия. Разработанные составы приняты к внедрению, продукция будет производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

ООО «Селена»



А.А. Гонтарев

БГТУ им. В.Г. Шухова

В.В. Строкова

Ю.Н. Огурцова

Е.Н. Губарева

С.В. Неровная

**Акт выпуска опытной партии
декоративной минеральной штукатурки с использованием
фотокаталитических композиционных материалов**

**УТВЕРЖДАЮ**

Руководитель отдела по сухим
строительным смесям центра
исследований и разработки продукции
ООО «Сен-Гобен Строительная
продукция Рус»

 Д.С. Пантелеев
«02» 02 2024 г.

**АКТ**

**выпуска опытной партии декоративной минеральной штукатурки
с использованием фотокаталитических композиционных материалов**

г. Егорьевск

«01» 02 2024 г.

Комиссия в составе: **представители от ООО «Сен-Гобен Строительная
продукция Рус»**

руководитель отдела по сухим строительным смесям
центра исследований и разработки продукции
Д.С. Пантелеев,
канд. техн. наук, инженер центра исследований и
разработки продукции И.И. Подгорный

представители от БГТУ им. В.Г. Шухова

д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова,
канд. техн. наук, доцент Ю.Н. Огурцова,
канд. техн. наук Е.Н. Губарева,
мл. науч. сотр. С.В. Неровная

участвовала в выпуске опытной партии декоративной минеральной штукатурки
с использованием фотокаталитических композиционных материалов,



ООО «Сен-Гобен Строительная Продукция Рус»
107061 Россия г. Москва
Преображенская пл. д. 8 19 этаж БЦ «ПРЕО 8»
Тел: +7(495) 775 15 10
www.web-site-vetonic.ru

Протокол о намерениях



УТВЕРЖДАЮ

Директор по научной
и инновационной деятельности

Т.М. Давыденко

03 2024г.

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

В существующих условиях необходимости импортозамещения, ориентации на ресурсосберегающие и инновационные технологии, интерес к производству и внедрению представляют самоочищающиеся строительные материалы. Примером таких материалов являются самоочищающиеся штукатурки с использованием фотокатализаторов, спрос на которые постоянно увеличивается. Однако при производстве и внедрении таких материалов возникает ряд проблем, касающихся усложнения и удорожания технологического процесса, отсутствия доступа к импортным добавкам и др.

В этой связи, использование фотокаталитических композиционных материалов отечественного производства, синтезированных на основе компонентов сухих строительных смесей, обеспечивающих сохранение эксплуатационных характеристик готового продукта, является актуальным для производителей.

В связи с вышесказанным, мы нижеподписавшиеся, руководитель отдела по сухим строительным смесям центра исследований и разработки продукции ООО «Сен-Гобен Строительная продукция Рус» Д.С. Пантелеев, канд. техн. наук, инженер центра исследований и разработки продукции ООО «Сен-Гобен Строительная продукция Рус» И.И. Подгорный, д-р техн. наук, профессор, директор ИНО и ОПЦ НКМ БГТУ им. В.Г. Шухова В.В. Строкова, канд. техн. наук, доц., с.н.с. Ю.Н. Огурцова, канд. техн. наук, с.н.с. Е.Н. Губарева, м.н.с. С.В. Неровная составили настоящий протокол о том, что в рамках проводимых исследований по разработке самоочищающихся покрытий планируется принятие к внедрению и производство фотокаталитических композиционных материалов и штукатурных смесей с их использованием при поступлении заказов на соответствующую продукцию, согласно проектно-сметной документации заказчика.

От ООО «Сен-Гобен строительная продукция Рус»

Руководитель отдела по сухим строительным смесям центра исследований и разработки продукции

Инженер центра исследований и разработки продукции, к.т.н.

Д.С. Пантелеев

И.И. Подгорный

Представители от БГТУ им. В.Г. Шухова

Директор ИНО и ОПЦ НКМ, д.т.н., проф.

С.н.с. ИНО и ОПЦ НКМ, к.т.н., доц.

С.н.с. ИНО и ОПЦ НКМ, к.т.н.

М.н.с. ИНО и ОПЦ НКМ

В.В. Строкова

Ю.Н. Огурцова

Е.Н. Губарева

С.В. Неровная

Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по цифровой
трансформации и образовательной
деятельности БГТУ им. В.Г. Шухова,
канд. техн. наук, доцент

В.М. Поляков

2024 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы С.В. Неровной «Фотокаталитические композиционные материалы и штукатурные смеси с их использованием», используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 Строительство, профили «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», «Экспертиза и технологии перспективных материалов» и 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, профиль «Материаловедение и технологии конструкционных и специальных материалов»; магистров направлений 08.04.01 Строительство, профиль «Наносистемы в строительном материаловедении», 28.04.03 Наноматериалы, профиль «Наноструктурированные композиты строительного и специального назначения», что отражено в рабочих программах дисциплин «Современные технологии композиционных материалов», «Перспективные материалы со специальными свойствами», «Композиционные материалы конструкционного и специального назначения», «Технологические процессы производства строительных материалов «Материаловедение и технология наноструктурированных конструкционных и специальных материалов».

Зав. кафедрой строительного материаловедения,
изделий и конструкций,
д-р техн. наук, профессор

В.С. Лесовик

Зам. зав. кафедрой материаловедения
и технологии материалов,
д-р техн. наук, профессор

Л.Н. Боцман