

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГОГОЛЬ МАРКО МИРОНОВИЧ

УДК 691.5:666.971

ДИСЕРТАЦІЯ
ФОТОКАТАЛІТИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ В'ЯЖУЧІ ТА
НАНОМОДИФІКОВАНІ ОЗДОБЛЮВАЛЬНІ РОЗЧИНИ НА ЇХ ОСНОВІ

192 Будівництво та цивільна інженерія

19 Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ / М. М. Гоголь /
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Саницький Мирослав Андрійович,
доктор технічних наук, професор
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів 2021

АНОТАЦІЯ

Гоголь М.М. Фотокаталітичні композиційні в'язучі та наномодифіковані оздоблювальні розчини на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192. Будівництво та цивільна інженерія (19 – Архітектура та будівництво). – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню завдання одержання наномодифікованих оздоблювальних розчинів на основі розроблених фотокаталітичних композиційних в'язучих, які отримуються шляхом змішування композиційного портландцементу СЕМ II/B-M (S-P-L) 32,5R з мінеральними добавками різних типів та наномодифікаторами.

У розділі I «Стан питання та теоретичні передумови досліджень» розглянуто та проаналізовано сучасні тенденції в екологічному будівництві згідно Європейського Зеленого Курсу (Green Deal), серед пріоритетних напрямків якого важливе місце відводиться забезпеченню екологічної безпеки відповідно до новітньої стратегії Національної безпеки України. Показано, що в умовах сучасних викликів для всього людства у вигляді пандемій вірусу, перенаселення та погіршення екології, розробка самоочисних покриттів для будівель та споруд є пріоритетною темою дослідження багатьох провідних дослідників у будівельній галузі. Актуальність розроблення фотокаталітичних матеріалів, які зможуть не лише очищати поверхню, але й знищувати забрудники в повітрі, впливаючи на екологічний стан середовища, витікає з необхідності вирішення соціальних, економічних та екологічних завдань та вирішується за рахунок створення цементуючих матеріалів нового покоління, що зможуть одночасно набувати властивостей різного характеру.

Зроблено аналітичний огляд літературних джерел і показано, що розроблення поліфункціональних структурних матеріалів із покращеною фотокаталітичною діяльністю викликає значні технологічні та конструктивні проблеми, пов'язані з створенням гібридних фотокаталізаторів, які активуються

видимим світлом, а також підвищенням ефективності фотокаталізаторів для поглинання забруднюючих речовин повітря, збереження довгострокової фотокаталітичної активності та мінімізацією утворення шкідливих побічних продуктів під час фотохімічної дії реакції. Відзначено, що нанотехнологічний підхід в поєднанні з багатофункціональними цементуючими матеріалами дозволяє отримати нові вдосконалені інженерні конструкційні та опоряджувальні матеріали підвищеної якості та довговічності з оновленням цивільної інфраструктури.

Аналіз даних у області будівельного матеріалознавства, а також відомих закономірностей формування структури штучного каменю із заданими властивостями дозволяє висунути робочу гіпотезу про доцільність розроблення принципово нової концепції створення фотокаталітичних багатокомпонентних цементів та модифікованих будівельних розчинів на їх основі, що забезпечує проведення опоряджувальних, ремонтних, реставраційних та інженерно-технічних робіт згідно сучасних тенденцій у будівництві. Дана концепція базується на розкритті закономірностей структуроутворення модифікованих будівельних розчинів на основі фотокаталітичних багатокомпонентних цементів за рахунок поглибленого вивчення взаємодії нанорозмірних модифікаторів різного призначення з урахуванням взаємозв'язку мікро- та мезоструктури модифікованих будівельних розчинів, їх технологічних і фізико-механічних властивостей.

У розділі 2 «Характеристика вихідних матеріалів та методи досліджень» описано методіку проведення експериментальних досліджень та наведено характеристику використаних матеріалів. Наведено загальну послідовність проведення досліджень у вигляді блок-схеми. Представлено фізико-механічні властивості, мінералогічний та гранулометричний склади портландцементів СЕМ I 42,5R та СЕМ II/B-M (S-P-L) 32,5R, а також криві розсіювання кварцового піску Велико-Глібовицького родовища. Наведено характеристику та хімічний склад мінеральних добавок – вапняку Дубівецького родовища та тонкодисперсного каоліну. Надано характеристику модифікаторів: мікро- TiO_2 (Бельгія), нано- TiO_2 P25 (Німеччина) та нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$, допованого

сіркою та вуглецем (Україна). Представлено технічні властивості, типи структур та розміри частинок наномодифікаторів. Також наведено характеристику добавок: фунгициду тіосульфатного типу ETS (Україна), суперпластифікатора полікарбонатного типу Master Glenium Ace 430, повітровтягувальної добавки Master Air 81 та прискорювача тверднення типу X-SEED 100 (BASF, Німеччина). Фізико-механічні випробування в'яжучих та будівельних розчинів проводили у відповідності з чинними ДСТУ, ISO та EN. Описана характеристика основних приладів, за допомогою яких було проведено фізико-хімічні дослідження, а саме: ультразвукова ванна, діодні лазери різної інтенсивності, світловий спектрометр, раманівський спектрометр, тензіометр, лазерний аналізатор та мікроскопи атомно-силового, скануючого та оптичного типів.

У розділі 3 «Дослідження фотокаталітичних композиційних в'яжучих та оздоблювальних розчинів» досліджено вплив дисперсності компонентів на властивості композиційних в'яжучих. Отримано результати гранулометричного складу композиційного портландцементу та нанодобавок TiO_2 ; проведена комплексна оцінка розподілу за розмірами їх частинок як за об'ємом, так і за питомою поверхнею. Встановлено, що нано- TiO_2 P25 та нанокompозит $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ мають коефіцієнти поверхневої активності відповідно 14400 та 20000 $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об. \%}$, тобто характеризуються екстремально високою поверхневою активністю, яка визначає фотокаталітичні властивості цементних розчинів. Визначено коефіцієнти відбиття світла основних компонентів композиційних цементів, згідно яких нано- TiO_2 P25 володіє найвищим показником коефіцієнта відбиття на рівні 98%. Методом математичного планування експерименту проведено оптимізацію складу мультикомпонентного декоративного цементу. Згідно графічної інтерпретації отриманих залежностей встановлено, що введення добавок 3,0 мас.% каоліну та 0,4 мас.% мікро- TiO_2 забезпечує підвищені показники ранньої та марочної міцностей мультикомпонентних цементів при підвищеній рухливості ($\text{PK}=140\text{-}150$ мм).

Результати досліджень фізико-механічних властивостей фотокаталітичних композиційних портландцементів свідчать, що через 2; 7 та 28 діб міцність на

стик в'язучого з добавками 2,0 мас. % нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та 0,5 мас. % суперпластифікатора типу Master Glenium Ace 430 становить відповідно 43,2; 62,3 та 79,0 МПа і порівняно з бездобавочним складом збільшується на 72,8; 55,7 та 31,6%.

Досліджено вплив наномодифікаторів на фізико-механічні та структурні властивості гіпсових в'язучих. Міцність на стиск при модифікації гіпсового в'язучого з добавкою 2,0 мас. % нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ збільшується через 28 діб на 54% порівняно з бездобавочним зразком. При дослідженні макроструктури модифікованого гіпсового каменю встановлено, що в порах знаходяться агломерати допованого нанокompозиту, які ущільнюють мікроструктуру, заповнюючи пори, що сприяє підвищенню міцності матеріалу. При аналізі раманівських спектрів гіпсового каменю з добавкою 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$, встановлено, що модифікований зразок характеризується наявністю анатазного діоксиду титану, для якого характерні смуги при 148 см^{-1} та 638 см^{-1} .

У розділі 4 «Розроблення наномодифікованих оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичних композиційних в'язучих» досліджено вплив наномодифікаторів TiO_2 на фізико-механічні властивості фотокаталітичного оздоблювального розчину. Так, міцність розчину на стиск з вмістом 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ через 7; 28 та 90 діб тверднення становить 16,1; 23,9 МПа і 25,6 відповідно, що на 67,7%, 75,0 % та 76,5% вище міцностей розчину контрольного складу. Це свідчить про те, що частинки нано- TiO_2 , дисперговані за допомогою ультразвуку, сприяють ущільненню та покращують механічні характеристики оздоблювальних розчинів.

Наведено характеристику самоочисних властивостей розчинів на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого. Отримані результати тензіометрії свідчать, що найбільший кут контакту води з поверхнею ($120,8^\circ$) досягається на поверхні зразка, модифікованого 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$, що свідчить про надання поверхні гідрофобних властивостей. Виявлено, що модифікатори TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ значно знижують вільну енергію поверхні. Так, для цементного розчину, модифікованого 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$, показник вільної енергії поверхні складає $40,1\text{ мДж/м}^2$, тоді як для контрольного зразка - $64,1\text{ мДж/м}^2$. Це свідчить,

що при використанні нанокompозиту на основі модифікованого діоксиду титану поверхня цементного розчину набуває гідрофобних властивостей, що сприяє процесам самоочищення.

Дослідженнями фотокаталітичності поверхонь оздоблювальних розчинів встановлено, що у видимому спектрі світла зразок з 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ проявляє найвищий рівень фотокаталітичної активності (87 %), тоді як для зразків з наномодифікатором TiO_2 P25 цей показник складає всього 44 %. Це свідчить про властивість нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ працювати саме у видимому спектрі світла. Встановлено, що зразки з нанокompозитом $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ здатні ініціювати реакції фотокаталізу саме у видимому спектрі світла, генеруючи вільні радикали і, тим самим, знешкоджувати забруднювачі на поверхні без додаткового ультрафіолетового опромінення.

Проведеними дослідженнями фунгіцидних властивостей розроблених оздоблювальних розчинів визначено, що застосування комплексної добавки 2,0 мас.% нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та 0,05 мас.% антимікотичного біоциду ETS здатне забезпечувати резистивність поверхні до ураження колоніями гриба *Aspergillus niger* у приміщеннях з підвищеною вологістю та відсутністю денного світла. При цьому комплексна добавка забезпечує утворення на поверхні зразка макропор, які збільшують питому площу поверхні штукатурки, за рахунок чого більша кількість молекул діоксиду титану може вступати в реакцію фотокаталізу. Така зміна мікроструктури поверхні оздоблювальних розчинів сприяє підвищенню бактерицидної дії комплексної добавки діоксиду титану та тіосульфону.

З метою оптимізації складу оздоблювального розчину проведено математичне моделювання в заданому інтервалі змін кількісних співвідношень компонентів. Відповідно до отриманих залежностей встановлено, що для званої марки будівельного розчину M50 оптимальний вміст композиційного портландцементу становить 240 кг на 1 м³ піску, а тонкодисперсного каоліну – 50 кг на 1 м³ піску; при цьому створюється можливість економії портландцементу до 20 % і отримання легковкладальної розчинової суміші з необхідною міцністю. Досліджено показники якості наномодифікованого

оздоблювального розчину з фотокаталітичними, самоочисними та біоцидними властивостями.

У розділі 5 «Промислове впровадження наномодифікованих оздоблювальних розчинів» представлено результати дослідно-промислової апробації фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів на їх основі. Розроблена технологічна схема виготовлення композиційного в'язучого з фотокаталітичними властивостями та визначено показники якості сумішей для оздоблення відповідно до ДСТУ Б В.2.7-126:2011. Розроблено поліфункціональні нанорідини з фотокаталітичними властивостями для застосування на існуючих поверхнях та фотокаталітичні фарби для декоративного оздоблення фасадів, а також технічні умови ТУ У 23.5-02071010-179:2020 для виготовлення наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних матеріалів. Наведені будівельно-технічні властивості наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів, виготовлених на ТзОВ «Капрол Україна». Показано, що фотокаталітичні матеріали можна застосовувати не лише для фасадних покриттів, а й для інтер'єрного оздоблення. Впровадження гібридного нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ з фотокаталітичними властивостями у видимому діапазоні світла у будівельну сферу відкриває широкі можливості для виготовлення самодезинфікуючих поверхонь, переважно для громадських місць, які потребують високого рівня гігієни, наприклад, у лікарнях, школах та ін. Представлена техніко-економічна та екологічна ефективність фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих штукатурних розчинів для опоряджувальних робіт. Проведено оздоблення фасаду площею 762 м^2 та встановлено, що річний економічний ефект складає 30,78 тис. грн в цінах 2021 р.

Результати експериментальних досліджень і промислового впровадження використано в навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка» при викладанні дисциплін «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів» та «Новітні технології в будівництві» для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія».

Ключові слова: екологічне будівництво, фотокаталітичні композиційні в'язучі, наномодифікатори, допований нанодіоксид титану, оздоблювальні розчини, вільна енергія, біоцидні та гідрофобні властивості, самоочисні та самодезинфікуючі поверхні.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Kotiv R., Gogol M. Decorative plasters for finishing works // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Теорія і практика будівництва». 2014. № 18. С.101-104.

2. Кропивницька Т., Гоголь М., Прогонюк О., Мазурак О. Модифіковані оздоблювальні розчини з добавкою каоліну // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Теорія і практика будівництва». 2015. № 823. С.185-190.

3. Гоголь М. Показники енергоефективності мультикомфортних будинків // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Теорія і практика будівництва». – 2019. № 912. С.35-40.

4. Ілів В., Брайченко С., Гоголь М., Терлюжак Я. Шляхи підвищення ефективності будівельних матеріалів гідрофобізацією // Вісник ОДАБА. 2020. №.79. С. 85-91. (DOI: 10.31650/2415-377X-2020-79-85-91).

Статті у наукових періодичних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз:

5. Hohol M., Lubenets V., Komarovska-Porokhnyavets O., Sanytsky M. Effect of nano-TiO₂ and ETS antifungal agent addition on the mechanical and biocidal properties of cement mortars // EcoComfort 2020. Lecture Notes in Civil Engineering. Vol 100. P.134-141 (DOI: 10.1007/978-3-030-57340-9_17).

6. Hohol, M., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Barylyak, A., Bobitski, Y. (2020). The effect of sulfur- and carbon-codoped TiO₂ nanocomposite on the photocatalytic and mechanical properties of cement mortars // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. Vol. 4, №6 (106) P. 6 -14.

Стаття у науковому періодичному виданні іншої держави:

7. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M., Kotiv R. Nanomodified cementing composites for self-cleaning building materials // *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym*. 2020. Vol. 9. № 1/2020. P. 7-14.

Патент:

8. Патент на корисну модель 102599 Україна, МПК (2015.01) C04B 28/00. Будівельний розчин. Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, Р.М. Котів, М.В. Котів, І.М. Гев'юк, М.М. Гоголь – u201504020; опубл. 10.11.2015, Бюл. №21. 2 с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. Гоголь М., Кропивницька Т. Ефективні оздоблювальні будівельні розчинів з добавкою незбагаченого каоліну // *Тези доповідей 6-ї міжнародної науково-технічної конференції*. Полтава, 2014. С. 70–74.

10. Гоголь М.М. Синергетичний підхід при аналізі властивостей багатокомпонентних тіоцементів // *Тези доповідей міжнародної конференції «Структуроутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій»*. Одеса, 2018. С. 17–19.

11. Hohol M., Sikora P. Research of nanomodified multicomponent cements for self-cleaning plasters // *Тези доповідей 2-ї міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні»*. Харків, 2018. С. 117–118.

12. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M., John E., Stephan D., Sikora P. Effects of nanocrystalline calcium silicate hydrates and nanosilica on the hardening of Portland composite cements // *Тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції «Nanotechnology and nanomaterials 2019»*, Львів, 2019. С. 104.

13. Гоголь М., Котів М., Кіракевич І. Структуроутворення цементних композитів з фотокаталітичними властивостями // *Тези доповідей міжнародного семінару «Моделювання та оптимізація будівельних композитів»*. Одеса, 2019. С. 23–25.

14. Гоголь М., Коваль І. Самоочисні покриття для мультикомфортних будинків // *Тези доповідей 2-ї міжнародної конференції «Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві»*. Одеса, 2019. С. 39–40.

15. Гоголь М., Хабарова В. Вплив нанодисперсного діоксиду титану на міцність самоочисних декоративних штукатурок // Тези доповідей 2-ї науково-практичної конференції «Теорія і практика актуальних наукових досліджень». Дніпро, 2020. С. 106–109.

16. Гоголь М., Терлюжак Я. Вплив діоксиду титану на антигрибкові властивості декоративних штукатурок // Тези доповідей 3-ї міжнародної конференції «Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві», Одеса, 2020. С. 14–15.

17. Hohol M., Sanytsky M., Kirakevych I. Photocatalytic self-cleaning decorative plasters // Тези доповідей міжнародного семінару «ISCESCE 2020». Львів, 2020. С. 13.

18. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M. Effect of TiO₂-based nano-liquids on the photocatalytic activity and mechanical properties of plasters // Тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції «Nanotechnology and nanomaterials 2020». Львів, 2020. С. 206.

19. Гоголь М., Хабарова В. Екоцементи з біоцидними та самоочисними властивостями // Тези доповідей міжнародного молодіжного конгресу «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів, 2021. С. 41.

ABSTRACT

Hohol M. M. Photocatalytic composite binders and nanomodified finishing mortars on their basis. On rights of the manuscript.

PhD thesis (Doctor of Philosophy) in Engineering sciences by specialty 192. “Construction and civil engineering” (19 – Architecture and Construction). – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. – Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to solving the problem of obtaining nanomodified finishing mortars on the basis of developed photocatalytic composite binders, which

are obtained by mixing composite Portland cement CEM II / B-M (S-P-L) 32,5R with mineral additives of different types and nanomodifiers.

Section 1 "Status of the issue and theoretical prerequisites for research" considers and analyzes current trends in environmental construction according to the European Green Deal, among the priority areas of which an important place is given to environmental safety in accordance with the latest National Security Strategy of Ukraine. It is shown that in the context of modern challenges for all mankind in the form of pandemics of the virus, overpopulation and environmental degradation, the development of self-cleaning coatings for buildings and structures is a priority research topic of many leading researchers in the construction industry. The urgency of developing photocatalytic materials that can not only clean the surface but also destroy air pollutants, affecting the ecological state of the environment, stems from the need to solve social, economic and environmental problems by creating a new generation of cementing materials that can simultaneously acquire different properties, ie have multifunctional properties.

An analytical review of the literature and showed that the development of functional structural materials with improved photocatalytic activity causes technological and design problems associated with the creation of hybrid photocatalysts that are activated by visible light, as well as improving the efficiency of photocatalysts during long-term pollution and minimization of the formation of harmful by-products during the photochemical action of the reaction. It is noted that the nanotechnological approach in combination with multifunctional cementing materials allows to obtain new improved engineering construction and finishing materials of high quality and durability with the renewal of civil infrastructure.

Analysis of data in the field of building materials science, as well as known patterns of the structure formation of artificial stone with given properties allows to put forward a working hypothesis about the feasibility of development fundamentally new concept of creating photocatalytic multicomponent cements and modified mortars based on them, which will allow finishing, repair and restoration work in accordance with current trends in construction. This concept is based on the disclosure of patterns of structure formation of modified mortars based on photocatalytic multicomponent

cements due to in-depth study of the interaction of nanosized modifiers for various purposes, taking into account the relationship of micro- and mesostructure of modified mortars, their technological and physical-mechanical properties.

Section 2 "Characteristics of raw materials and research methods" describes the methodology of experimental research and describes the materials used. The general sequence of researches in the form of the block diagram is resulted. Physico-mechanical properties, mineralogical and granulometric structures of Portland cements CEM I 42.5R and CEM II / B-M (S-P-L) 32.5R, as well as scattering curves of quartz sand of Velyko-Hlibovytskiy deposit are presented. The characteristics and chemical composition of mineral additives - limestone of Dubivets deposit and fine kaolin are given. The characteristics of modifiers are given: micro-TiO₂ (Belgium), nano-TiO₂ P25 (Germany) and nanocomposite TiO₂/S,C, doped with sulfur and carbon (Ukraine).

The technical properties, types of structures and particle sizes of nanomodifiers are presented. The characteristics of additives are also given: thiosulfonate fungicide type ETS (Ukraine), superplasticizer polycarboxylate type Master Glenium Ace 430, air-repellent additive Master Air 81 and hardening accelerator type X-SEED 100 (BASF, Germany). Physico-mechanical tests of binders and mortars were performed in accordance with current DSTU, ISO and EN. The characteristics of the main devices used for physicochemical research are described, namely: ultrasonic bath, diode lasers of different intensity, light spectrometer, Raman spectrometer, tensiometer, laser analyzer and microscopes of atomic force, scanning and optical types.

Section 3 "Investigation of photocatalytic composite binders and finishing mortars" investigates the effect of component dispersion on the properties of composite binders. The results of particle size distribution of composite Portland cement and TiO₂ nanoadditives were obtained; a comprehensive assessment of the particle size distribution of both volume and specific surface area was performed. It is proved that nano-TiO₂ P25 and nanocomposite TiO₂/S,C, which have surface activity coefficients of 14400 and 20,000 μm⁻¹·vol.%, are characterized by extremely high surface activity, which determines the photocatalytic properties of cement mortars. The light reflection coefficients of the main components of composite cements were determined, according to which nano-TiO₂ P25 has the highest reflection coefficient at 98%. The composition

of multicomponent decorative cement was optimized by the method of mathematical planning of the experiment.

According to the obtained dependences, as well as their graphical interpretation, it was found that the introduction of 3,0 wt. % kaolin and 0,4 wt. % micro-TiO₂ provide increased performance of early and brand strength of multicomponent cements with increased workability (140-150 mm).

The results of studies of the physical and mechanical properties of photocatalytic composite Portland cements show that after 2; 7 and 28 days compressive strength of the binder with additives of 2,0 wt.% nanocomposite TiO₂/S,C and 0,5 wt.% of superplasticizer type Glenium Ace 430 is 43,2, 62,3 and 79,0 MPa, respectively, and compared to the non-additive sample increases by 72,8; 55,7 and 31,6%.

The influence of nanomodifiers on the physico-mechanical and structural properties of gypsum binders has been studied. Compressive strength in the modification of gypsum binder with the addition of 2,0 wt.% nanocomposite TiO₂/S,C increases after 28 days by 54% compared with the non-additive sample. The study of the macrostructure of the modified gypsum stone found that the pores contain agglomerates of doped nanocomposite, which seal the microstructure, filling the pores, which increases the strength of the material. In the analysis of the Raman spectra of the gypsum mortar of the non-additive sample and sample modified with 2,0 wt.% of TiO₂/S,C, it was found that the modified sample is characterized by the presence of anatase titanium dioxide, which is characterized by bands at 148 cm⁻¹ and 638 cm⁻¹.

Section 4 "Development of nanomodified finishing mortars based on photocatalytic composite binders" investigates the effect of TiO₂ nanomodifiers on the physical and mechanical properties of photocatalytic finishing mortar. Thus, the compressive strength of the mortar containing 2,0 wt.% TiO₂/ S,C through 7; 28 and 90 days of hardening is 16,1; 23,9 and 25,6 MPa, respectively, which is 67,7%, 75,0% and 76,5% higher than the strength of the mortar of the control composition. This indicates that nano-TiO₂ particles, pre-dispersed by ultrasound, promote compaction and improve the mechanical properties of finishing mortars.

The self-cleaning properties of mortars based on photocatalytic composite binder are described. The obtained tensiometry results showed that the largest contact angle

of water with the surface is achieved on the surface of the sample modified with 2,0 wt.% of $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (120.8°), which indicates the surface hydrophobic properties. When determining the free surface energy, it was found that the modifiers TiO_2 P25 and $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ reduce the free surface energy. The lowest value of free surface energy was recorded for cement mortar modified with 2,0 wt.% of $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ ($40,1 \text{ mJ/m}^2$), while the control sample is characterized by the highest value of free surface energy ($64,1 \text{ mJ/m}^2$). This indicates that when using a nanocomposite based on modified titanium dioxide, the surface of the cement mortar acquires hydrophobic properties, which promotes self-cleaning processes.

Studies of the photocatalytic activity of the surfaces of finishing mortars have shown that in the visible light spectrum a sample of 2,0 wt.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ shows the highest level of photocatalytic activity (87%), while for samples with nanomodifier TiO_2 P25 this figure is only 44%. This indicates the property of the nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ to work in the visible light spectrum. It was found that samples with $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ nanocomposite are able to initiate photocatalysis reactions in the visible light spectrum, generating free radicals and, thus, neutralize contaminants on the surface without additional ultraviolet radiation.

Studies of the fungicidal properties of the developed finishing mortars determined that the use of a complex additive of 2,0 wt.% nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ and 0,05 wt.% antifungal biocide ETS can provide surface resistance to damage by colonies of the fungus *Aspergillus niger* in rooms with high humidity and lack of daylight. The complex additive provides the formation on the surface of the sample macropores, which increase the specific surface area of the plaster, due to which more molecules of titanium dioxide can enter into a photocatalysis reaction. This change in the microstructure of the surface of the finishing mortars helps to increase the bactericidal action of the complex additive of titanium dioxide and thiosulfonate.

In order to optimize the composition of the finishing mortar, mathematical modeling was performed in a given interval of changes in the quantitative ratios of the components in the mortar. According to the obtained dependences it is established that for the delivered class of mortar M50. The optimal content of composite Portland cement is $160 \text{ kg per } 1 \text{ m}^3$ of sand, and fine kaolin - $50 \text{ kg per } 1 \text{ m}^3$ of sand; this creates

the possibility of saving Portland cement up to 20 % and obtaining a lightweight mortar mixture with the required strength. The quality indicators of nanomodified finishing mortar with photocatalytic, self-cleaning and biocidal properties have been studied.

Section 5 "Industrial implementation of nanomodified finishing mortars" provides experimental and industrial testing of photocatalytic composite binders and nanomodified finishing mortars based on them. The technological scheme of manufacturing a composite binder with photocatalytic properties is presented and the quality indicators of mixtures for finishing in accordance with DSTU B B.2.7-126: 2011 are given. The technological scheme of manufacturing a multifunctional nanoliquid with photocatalytic properties for use on existing surfaces and photocatalytic paints for decorative facades has been developed.

Technical conditions of TU U 23.5-02071010-179: 2020 for production of nanomodified photocatalytic finishing materials are developed. The construction and technical properties of nanomodified photocatalytic finishing mortars manufactured at "Kaprol Ukraine" LLC are given. It is shown that the developed photocatalytic materials can be used not only for facades, but also for interior decoration. The introduction of a hybrid nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ with photocatalytic properties in the visible light range in the construction industry opens wide opportunities for the manufacture of self-disinfecting surfaces, mainly for public places that require a high level of hygiene, such as hospitals, schools and others. The technical, economic and ecological efficiency of photocatalytic composite binders and nanomodified plasters for finishing works are calculated. The facade was decorated with an area of 762 m² and it was found that the annual economic effect is 30780 UAH (in prices of 2021).

The results of experimental research and industrial implementation were used in the educational process of the National University "Lviv Polytechnic" in disciplines "Innovative technologies for the manufacture of modern building materials and products" and "Newest technologies in construction" for students of speciality 192 "Construction and Civil Engineering".

Keywords: ecological construction, photocatalytic composite binders, nanomodifiers, doped titanium nanodioxide, finishing mortars, free surface energy, biocidal and hydrophobic properties, self-cleaning and self-disinfecting surfaces.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	25
1.1. Сучасні тенденції в екологічному будівництві.....	25
1.2. Фотокаталітичні цементуючі матеріали та їх застосування в будівництві	29
1.3. Наномодифіковані оздоблювальні самоочисні будівельні розчини ...	38
1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза.....	44
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	46
2.1. Характеристика матеріалів.....	47
2.2. Фізико-механічні випробування.....	57
2.3. Фізико-хімічні методи досліджень.....	59
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ ДЛЯ ОЗДОБЛЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ.....	63
3.1. Вплив дисперсності компонентів на властивості композиційних в'язучих.....	63
3.2. Оптимізація складу мультикомпонентного декоративного цементу методом математичного планування експерименту.....	67
3.3. Фізико-механічні властивості фотокаталітичних композиційних портландцементів.....	74
3.4. Структуроутворення та міцність каменю на основі фотокаталітичних композиційних портландцементів.....	78
3.5. Вплив фотокаталітичних модифікаторів на властивості гіпсової суміші для штукатурення.....	83
Висновки до розділу.....	90
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ОЗДОБЛЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ	91

4.1. Вплив наномодифікаторів TiO_2 на фізико-механічні властивості фотокаталітичного оздоблювального розчину.....	91
4.2. Самоочисні властивості розчинів на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого.....	95
4.3. Визначення фотокаталітичної активності наномодифікованих розчинів.....	102
4.4. Дослідження фунгіцидних властивостей оздоблювальних розчинів..	112
4.5. Проектування складів наномодифікованих оздоблювальних розчинів.....	119
4.6. Номенклатура показників якості наномодифікованих оздоблювальних розчинів.....	124
Висновки до розділу.....	128
РОЗДІЛ 5. ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ОЗДОБЛЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ.....	130
5.1. Дослідно-промислова апробація фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів	130
5.2. Техніко-економічна та екологічна ефективність фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих штукатурних розчинів для опоряджувальних робіт.....	139
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147
ДОДАТКИ.....	163

ВСТУП

Актуальність теми. Розроблення сучасних фотокаталітичних будівельних матеріалів є одним із пріоритетних завдань новітнього екологічного підходу в будівельній галузі. На даний час, високий рівень забруднення повітря в міському середовищі та поширення вірусів вимагає розроблення оздоблювальних розчинів, які будуть ефективно знешкоджувати органічні та неорганічні типи забрудників як на поверхні, так і в навколишньому середовищі. На сьогоднішній день відомі склади таких оздоблювальних розчинів на основі нанорозмірного діоксиду титану, які за рахунок його фотокаталітичної активності характеризуються самоочисними властивостями. При цьому протікання реакцій фотокаталізу можливе лише при ультрафіолетовому опроміненні поверхні, що ускладнює застосування фотокаталітичних оздоблювальних розчинів при виконанні внутрішніх робіт та обмежує їх використання наявністю постійного джерела ультрафіолетового випромінювання.

Одним із методів розширення можливостей використання самоочисних матеріалів є застосування нанокompозиту допованого діоксиду титану, що забезпечить проходження фотокаталітичних реакцій за наявності світла видимого спектру. В той же час, введення допованого нанокompозиту діоксиду титану в об'єм розчину може відбутись нерівномірно. Вирішення такого завдання досягається за рахунок розроблення основ технології створення фотокаталітичного композиційного в'язучого, яка базується на комплексному використанні допованого діоксиду титану, фунгіциду тіосульфатного типу, добавки повітровтягувальної дії та полікарбоксилатного суперпластифікатора в поєднанні з технологією ультразвукової диспергації для рівномірного розподілу модифікаторів та добавок. Таким чином, розроблення ефективних самоочисних наномодифікованих оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичних композиційних в'язучих визначає актуальність дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Технології створення низькоемісійних багатокomпонентних цементів та модифікованих

бетонів і будівельних розчинів на їх основі» (номер держреєстрації 0117U007178), «Лужно-сульфатноактивовані композиційні цементи з високою ранньою міцністю та низькоенергоємні бетони на їх основі» (номер держреєстрації 0119U002253) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України. У зазначених роботах автор був виконавцем.

Мета роботи і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є розроблення фотокаталітичних наномодифікованих композиційних в'язучих та оздоблювальних розчинів на їх основі за рахунок комплексного поєднання в'язучих матеріалів з мікро- та нанорозмірним діоксидом титану, полікарбоксилатного суперпластифікатора та фунгіциду тіосульфатного типу для створення самоочисних та біоцидних поверхонь з підвищеною фотокаталітичністю у видимому спектрі світла.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз досліджень технічних і санітарно-епідеміологічних показників фотокаталітичних композиційних в'язучих та оздоблювальних розчинів на їх основі;
- дослідити вплив наномодифікаторів TiO_2 на поверхневу енергію фотокаталітичних цементних систем та процеси їх структуроутворення;
- встановити взаємозв'язок мезоструктури модифікованих оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичних наномодифікованих цементів та їх технологічних і фізико-механічних властивостей;
- провести аналіз фунгіцидних властивостей наномодифікованих оздоблювальних розчинів та взаємодії нанокомпозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ з тіосульфатними фунгіцидами в зараженому грибковими колоніями середовищі;
- дослідити гідрофобні властивості цементних розчинів при застосуванні наномодифікаторів TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та розрахувати показники вільної енергії поверхонь модифікованих складів;

- дослідити фотокаталітичну активність модифікатора нано-TiO₂ P25 та нанокompозиту TiO₂/S,C методом спектрометричного вимірювання деградації органічних забруднювачів, визначити світлові діапазони можливості їх застосування на фотокаталітичних поверхнях оздоблювальних розчинів;

- визначити вплив наномодифікаторів на фізико-механічні властивості фотокаталітичних розчинів і провести оптимізацію складу штукатурного будівельного розчину з застосуванням модифікаторів пластифікуючої та повітровтягувальної дії, а також прискорювачів тверднення;

- здійснити промисловий випуск та впровадження фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів на їх, надати техніко-економічне обґрунтування їх ефективності.

Об'єктом досліджень є фотокаталітичні композиційні в'язучі, модифіковані гібридними нанокompозитами на основі діоксиду титану, що забезпечують створення біоцидних та самоочисних оздоблювальних поверхонь, одержаних за рахунок поєднання наномодифікаторів різних типів.

Предметом досліджень є процеси модифікування гібридними нанокompозитами TiO₂/S,C та добавками інших типів фотокаталітичних композиційних в'язучих з самоочисними та біоцидними властивостями для розроблення оздоблювальних будівельних розчинів нового покоління для різних умов експлуатації.

Методи досліджень. Для виконання експериментальних результатів застосовано комплекс сучасних методів фізико-хімічного аналізу: лазерна гранулометрія, рентгенівська дифрактометрія, раманівська спектроскопія, растрова електронна мікроскопія, мікроскопія атомно-силового та оптичного типу, тензіометрія та ін. Визначення фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів на їх основі проведено згідно діючими нормативними документами та загальноприйнятими методиками. Для дослідження фотокаталітичної активності наномодифікованих оздоблювальних розчинів

застосовано технологію опромінення поверхні низькоінтенсивними діодними лазерами та визначення показників довжин хвиль за допомогою спектрометрії.

Наукова новизна одержаних результатів:

- теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість одержання поліфункціональних наномодифікованих оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичних композиційних в'язучих за рахунок комплексного модифікування цементуючої системи добавками нанодіоксиду титану, тіосульфонату, повітровтягувальної добавки та суперпластифікатора полікарбосилатного типу;

- вперше запропонований новий підхід щодо застосування нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ для забезпечення фотокаталітичних реакцій на поверхні оздоблювальних розчинів у видимому спектрі світла за рахунок допування діоксиду титану сіркою та вуглецем, що визначає ефекти самоочищення та біоцидної активності оздоблювальних поверхонь всередині приміщень без застосування додаткових ультрафіолетових джерел опромінення;

- виявлені закономірності впливу комплексної добавки на основі нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$, фунгіциду тіосульфонатного типу ETS, повітровтягувальної добавки Air 81 і суперпластифікатора полікарбосилтаного типу Master Glenium 430 на процеси структуроутворення та фізико-механічні властивості оздоблювальних розчинів і встановлено, що комплексна добавка $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ – ETS – Master Air 81 – Master Glenium 430 створює ущільнену поверхню з розподілом пор в діапазоні 0,1 – 1,0 мкм, який забезпечує ефективне протікання реакцій фотокаталізу за рахунок збільшення питомої площі поверхні в цементуючій матриці;

- отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та фізико-технічних показників оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичних композиційних в'язучих, що кількісно характеризують дію нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$, прискорювача X-SEED, фунгіциду тіосульфонатного типу ETS, повітровтягувальної добавки Master Air 81 та суперпластифікатора полікарбосилатного типу Master Glenium 430; показано,

що такі наномодифіковані цементуючі системи володіють підвищеними гідрофобними, біоцидними та самоочисними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено та оптимізовано наномодифіковані оздоблювальні розчини з фотокаталітичними властивостями для внутрішніх та зовнішніх опоряджувальних робіт;

- згідно з розробленим проектом технічних умов ТУ У 23.5-02071010-179:2020 «Наномодифіковані фотокаталітичні будівельно-оздоблювальні матеріали» на ТзОВ «Капрол Україна» проведено випуск дослідної партії фотокаталітичних оздоблювальних розчинів в кількості 1815 кг;

- проведено дослідно-промислову апробацію фотокаталітичних оздоблювальних розчинів з маркою за міцністю на стиск М50 на ТзОВ «Артбуд-Захід» при оздобленні фасаду площею 762 м² приватного будинку за адресою м. Львів, вул. Балтійська, 6;

- отримані результати експериментальних та теоретичних досліджень впроваджені в навчальний процес на кафедрі будівельного виробництва, зокрема в курсах «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів» (розділ «Загальні принципи побудови сучасних композиційних матеріалів»), «Новітні технології в будівництві» (розділ «Сучасні оздоблювальні матеріали») та «Інноваційні технології в будівництві» (розділ «Фотокаталітичні оздоблювальні матеріали»), що викладається для студентів спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія.

Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні робочої гіпотези, мети і постановці завдань досліджень, проведенні експериментальних досліджень структури і властивостей модифікованих бетонів, обробці та узагальненні отриманих результатів, впровадженні результатів досліджень у виробництво і навчальний процес.

Усі наукові результати дослідження дисертаційної роботи отримані автором особисто. В роботах, які опубліковані у співавторстві, автору належить: [1] - дослідження показників дисперсності основних компонентів декоративних

розчинів; [2] - визначення фізико-механічних властивостей оздоблювальних розчинів; [4] - визначення контактного кута поверхні оздоблювального розчину; [5] - дослідження впливу фунгіциду тіосульфатного типу на фізико-механічні властивості цементного розчину; [6] - дослідження впливу нанокompозиту допованого діоксиду титану на фотокаталітичні властивості цементно-піщаного розчину; [7] - оптимізація складу цементного композиту методом математичного планування експерименту; [8] - визначення впливу добавки пластифікуюче-повітровтягувальної дії на рухомість розчинової суміші; [9] - дослідження впливу тонкодисперсного каоліну на мікроструктуру оздоблювального розчину методом растрової електронної мікроскопії; [11] - визначення гідрофобних властивостей мультикомпонентних цементів; [12] - дослідження механізму структуроутворення композиційних портландцементів; [13] - визначення показників фотокаталітичної активності цементних композитів; [14] - визначення впливу діоксиду титану на водовідділення композиційних цементів; [15] - визначення фізико-механічних властивостей модифікованих оздоблювальних розчинів; [16] - визначення та аналіз фунгіцидних властивостей оздоблювальних розчинів; [17] - визначення фотокаталітичних властивостей оздоблювальних розчинів; [18] - аналіз ефективності застосування нанорідин та їх вплив на механічні властивості розчинів; [19] - визначення біоцидних властивостей модифікованих екоцементів.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи та її результати доповідались і обговорювались на конференціях: міжнародній конференції «Структуроутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій» (м. Одеса, ОДАБА, 2018 р.); II міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні» (м. Харків, ХНУБА, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Nanotechnology and nanomaterials 2019» (м. Львів, 2019 р.); Міжнародному семінарі «Моделювання та оптимізація будівельних композитів» (м. Одеса, ОДАБА, 2019 р.); II міжнародній конференції «Структуроутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій» (м. Одеса, ОДАБА, 2019 р.); II науково-практичній

конференції «Теорія і практика актуальних наукових досліджень» (м. Дніпро, 2020 р.); III міжнародній конференції «Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві» (м. Одеса, ОДАБА, 2020 р.); Міжнародному семінарі «ISCESCE 2020» (м. Львів, НУ «ЛП», 2020 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Nanotechnology and nanomaterials 2020» (м. Львів, 2020 р.); Міжнародному молодіжному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, НУ «ЛП», 2021 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 19 наукових праць, з них 4 статті у наукових фахових виданнях України, 1 – у науковому періодичному виданні іншої держави, 2 – у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 11 публікацій у матеріалах міжнародних конференцій та 1 патент.

Структура та обсяг дисертації. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 130 сторінках друкованого тексту та складається із вступу, п'яти розділів, висновків. Повний обсяг дисертації становить 193 сторінок та включає 26 таблиць, 77 рисунків, список використаних джерел із 155 найменувань на 16 сторінках і додатки.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Сучасні тенденції в екологічному будівництві

Згідно Європейського Зеленого Курсу (Green Deal) серед пріоритетів стратегічного документа важливе місце відводиться забезпеченню екологічної безпеки. Тому в умовах сучасних викликів для людства у вигляді пандемій та погіршення екології підвищення біоцидних та самоочисних властивостей будівель та споруд є пріоритетною темою багатьох досліджень.

Дані міжнародної енергетичної організації (International Energy Agency) свідчать про постійне зростання викидів CO₂ у будівельній галузі. Це зумовлено збільшенням об'ємів будівництва в країнах, що розвиваються, і зростанням попиту на енергозатратні послуги, зокрема такі, як кондиціонування та вентиляція повітря. Потенціал економії енергії та зменшення емісії вуглекислого газу залишається більшою мірою невикористаним, що пов'язано із застосуванням застарілих технологій під час будівництва, відсутністю ефективної міжнародної політики в сфері екології та недостатнім інвестуванням проектів підвищення енергоефективності будівель. Кінцеве енергоспоживання спорудами збільшилось з 2 845 млн т н.е. у 2010 році до близько 3 050 млн т н.е. у 2019 році. При цьому викиди парникових газів в перерахунку на CO₂ в будівельній галузі залишаються відносно незмінними і становлять приблизно 3 Гт на рік. Для впровадження Паризької Угоди необхідно розробити систему моніторингу, звітності та верифікації парникових викидів. Такий механізм є ключовим інструментом для реалізації концепції низьковуглецевого розвитку в Україні. У будівельній галузі випуск високотехнологічної продукції з урахуванням зниження ступеня забруднення навколишнього середовища в значній мірі реалізується впровадженням ефективних низькоемісійних цементів, а також бетонів і будівельних розчинів на їх основі [100, 146].

Тому для управління кліматичними діями, які набули чинності 24 грудня 2018 року, країни ЄС зобов'язані: розробити інтегровані національні плани з питань енергетики та клімату (NECP), які охоплюють п'ять аспектів енергетичного розвитку на період 2021–2030 років. Ця кліматично-енергетична угода ставить перед державами-членами ЄС наступні завдання: скорочення викидів парникових газів на 40 % (з рівня 1990 р.), збільшення частки відновлюваної енергії до 32 %, покращення енергоефективності на 32,5 %. Головні положення Міжнародної кліматичної угоди (Паризький договір, XXI конференція сторін рамкової конвенції ООН зі зміни клімату, 2015 р.), що спрямовані на зниження та усунення викидів парникових газів, стали пріоритетними завданнями при новому будівництві, а також реконструкції та модернізації існуючого житлового фонду [80, 91].

Згідно статистичних даних, у 2019 році населення в розвинених країнах витрачає більше 80 % свого часу всередині приміщень, а у період карантинного 2020 року цей показник підвищився. Якість повітря в приміщенні та потенційні наслідки впливу забрудненого повітря, викликають особливе занепокоєння з міркувань здоров'я та безпеки населення. Фактори, що впливають на якість повітря в приміщенні в основному, включають відносну вологість, температуру, швидкість обміну повітря, рух повітря, вентиляцію, летючі органічні сполуки та біологічні забруднювачі (біоаерозолі). Підвищений рівень біоаерозолу в приміщенні може бути отриманий з різних джерел, включаючи безпосередньо будівельні оздоблювальні та конструкційні матеріали, при достатній кількості вологи та поживних речовин та недостатнім кондиціонуванням або вентиляцією в конкретних умовах [97, 106, 132].

Загальний інтерес до впливу біоаерозолів склався протягом останніх двох десятиліть через їх присутність у житловому середовищі та їх серйозні наслідки для здоров'я людини. Дослідженнями [104] показано взаємозв'язок між наявністю біоаерозолів у приміщенні та проблемами зі здоров'ям, включаючи інфекційні захворювання, респіраторні патології, алергічні реакції. При цьому бачення принципу новітнього будівництва зосереджується в першу чергу на користувачах, а не лише на проблемах енергоефективності та вартості. Це і стає

основою концепції Active House (Активний Дім), яка ґрунтується на знаннях та досвіді, отриманих з проекту «пасивного» будинку, роблячи наступний крок у розвитку сучасного будівництва. Попри використання пасивних технологій, таких як природна вентиляція, використання альтернативних джерел енергії та екологічність матеріалів, принцип Активного Дому враховує також аспекти розумного застосування денного світла, теплового комфорту мешканців та якості повітря в приміщенні. Екологічний принцип даної концепції полягає у використанні енергії з відновлюваних джерел, застосуванні екологічно чистих матеріалів та дотриманні концепції сталого розвитку (sustainable development). У будинках такого типу рівень вуглекислого газу не повинен перевищувати 600 пропроміль, що позитивно впливатиме на самопочуття мешканців. Також важливим аспектом є акустика, оскільки він є необхідним для повного сенсорного підходу бачення, відчуття, дихання та слуху в помешканні [79, 82].

В 2011 році був створений Active House Alliance, в якому на даний час понад 40 різних організацій. Станом на 2020 рік побудовано 75 будинків концепції Активного будинку в 20 країнах світу, один з яких знаходиться в Україні. Концепція Active House активно вивчається в науковому середовищі. Свої роботи про даний концепт випустили такі вчені, як Christoffersen J., Foldbjerg P., Eriksen K. E., Rode C., Pauquay S., Geuens J., Hale L.A., Holzer P. та ін. [85, 154]. Активний дім - наступний крок у будівельній промисловості. Встановлення цілей, викладених в директиві ООН до 2030 року щодо сталого розвитку, ставить «Активний дім» як передовий будівельний проект, що врівноважує енергопотребу, навколишнє середовище та комфорт, водночас орієнтуючи дизайн в першу чергу на мешканців чи користувачів будівель. Концепція Активного дому також враховує циркадні ритми, або ж ритми біологічного годинника людського організму. Такі нововведення дизайну та розробки допомагають досягнути своїх майбутніх цілей щодо інклюзивності, інтерактивності та довговічності житла майбутнього [97].

Активний будинок - це концепція будівель, які створюють здорові та комфортні умови для своїх мешканців, не впливаючи негативно на клімат – виводячи людство на шлях до чистішого, здоровішого та безпечнішого світу [78].

Бачення Active House визначає дуже амбітні довгострокові цілі на майбутнє будівельної індустрії. Принципи Активного дому пропонують цільову основу для проектування та реконструювання будівель, які позитивно сприяють здоров'ю та добробуту людини зосередившись на внутрішньому та зовнішньому середовищі та використанні відновлюваної енергії. Активний дім базується на основі взаємодії між споживанням енергії, кліматичних умов в приміщенні та впливу на навколишнє середовище.

Враховуючи появу в сучасному світі такого явища як пандемія вірусу COVID-19, починаючи з весни 2020 року питання екологічної безпеки в будівництві набуло особливо важливого значення. Попри стандартні показники якості та властивості будівельних матеріалів, такі характеристики як стерильність, дезінфекція та антибактеріальність стали критично важливими та актуальними. Наукова спільнота будівельної галузі інтенсифікувала роботу в питанні вивчення та розроблення матеріалів, які будуть здатні виконувати функції дезінфектора, володіти біоцидними властивостями та здатністю знешкоджувати органічні та неорганічні забрудники [99, 127].

Мікроклімат закритих приміщень, таких як офіси, дитячі садки, школи та квартири, є важливим фактором здоров'я людини. Однією з головних причин поганої якості повітря в приміщенні є нитчасті гриби (так звані цвілеві гриби), які розвиваються на поверхні будівельних матеріалів або входять до складу пилу. Наявність ниткоподібних грибів у приміщенні повітря може сприяти розвитку алергії, бронхіальної астми та інших респіраторних захворювань. Крім того, деякі гриби виділяють шкідливі вторинні метаболіти (мікотоксини), які можуть впливати на здоров'я організмів [120].

В останні роки все більше уваги приділяється розробці ефективних і дешевих технологій, що дозволяють ефективно виводити біоаерозолі із закритих приміщень. Недоліком використовуваних більшості фільтрів і очищувачів повітря є неповне видалення біологічних часток з повітря, висока енергопотреба систем кондиціонування та необхідність заміни фільтруючих систем.

Отже, концепція нового типу будівництва «Активний Дім» вимагає використання новітніх будівельних матеріалів з застосуванням нанотехнологій.

Велика кількість природного освітлення та використання екологічних оздоблювальних матеріалів відкриває можливість застосування явища фотокаталізу в будівельній сфері, при оздобленні фасадів та декоративному оздобленні внутрішніх поверхонь будинків.

1.2. Фотокаталітичні цементуючі матеріали та їх застосування в будівництві

Застосування фотокаталітичних процесів в цементуючих матеріалах дозволяє розробляти методи підвищення естетичної довговічності будівель та зменшення глобального забруднення навколишнього середовища. Серед усіх напівпровідників, діоксид титану (TiO_2) найбільш широко використовується в в'язучих матеріалах з фотокаталітичною активністю через хімічно стійку природу та відсутність токсичності. Використання TiO_2 у поєднанні з в'язучими матеріалами може призвести до зниження концентрації органічних та неорганічних забруднювачів. Сьогодні вже розроблені пілотні проекти цементних композитів, що містять TiO_2 , які застосовано в самоочисних будівлях, протимікробних та самоочисних поверхнях. Композиційні в'язучі матеріали використовуються в будівельних конструкціях протягом багатьох століть і залишаються домінуючими матеріалами в будівельній галузі [122 - 124]. Однак у сучасних сферах будівництва вони застосовуються не лише як конструкційні матеріали, але також як поліфункціональні матеріали для проектування та виготовлення розумних конструкцій.

Розумні матеріали - це інженерні матеріали, здатні представляти унікальну корисну реакцію на зовнішні подразники [33, 68, 73]. Наприклад, розчин, що самоочищається здатний підтримувати естетичні характеристики будівель [66, 139]. При цьому велике значення для спорудження поліфункціональних будівель мають нанотехнології. Введення нанорозмірних добавок до традиційних конструкційних матеріалів дозволяє удосконалювати основні характеристики

в'язучих та надавати їм певну функціональність, включаючи властивості самоочищення, фотокаталітичності та біоцидності [20, 22, 34, 40, 46]. У період підвищених епідеміологічних ризиків та стрімкого розвитку вірусів виникає необхідність переробляти існуючі конструкції з метою використання сонячного світла в поєднанні з функціональними інженерними конструкційними матеріалами для зниження мікроорганізмів та забруднювачів навколишнього середовища. Застосування нанотехнологій дозволяє створити та вдосконалити в'язучі матеріали підвищеної довговічності та міцності, тим самим підвищуючи якість конструкцій, а також знижуючи витрати на оновлення цивільної інфраструктури [86, 134].

Після виявлення фотокаталітичного розщеплення води в фотохімічній комірці аноду оксиду титану (TiO_2) Fujishima та Honda [85], а також Wrighton et al. [150] у 1970-х рр. провели перші експериментальні дослідження щодо застосування фотокаталізу в науці та промисловості [76]. Потягом останніх двох десятиліть відбувається вивчення процесів фотокаталізу в різних матеріалах, зокрема цементних в'язучих, для досягнення самоочищення. Зростаючі об'єми забруднювачів повітря у міських районах змусили дослідників використовувати фотокаталітичні властивості з метою усунення речовин, що забруднюють атмосферу.

Діоксид титану, особливо нанорозмірний TiO_2 , найчастіше використовується у фотокаталітичних композиційних в'язучих через сумісність із будівельними матеріалами без погіршення їх експлуатаційних характеристик. Це напівпровідниковий матеріал, який переважно використовувався як білий пігмент. Різні дослідники показали, що TiO_2 ефективно здатний знижувати такі забруднювальні речовини, як оксиди азоту (NO_x), ароматичні речовини, аміак та альдегіди [70]. Що стосується будівельних матеріалів, TiO_2 зазвичай вводять в склад бетону; однак його можна використати під час нанесення на поверхню будівельних матеріалів і як нанопокриття [62]. Реалізація добавок для фотокаталізу в поєднанні зі структурними матеріалами розпочалася наприкінці 1990-х, а фотокаталітичні тротуарні плити та покриття на основі гідравлічних в'язучих вже були запатентовані компаніями Mitsubishi Materials Corporation та

Italcementi SpA [83]. Поліфункціональність TiO_2 призвела до його широкого застосування як у внутрішніх, так і зовнішніх опоряджувальних та конструкційних матеріалах, таких як оздоблювальні розчини, тротуарна плитка та стяжки з метою побудови розумних будівель, які мають самоочисні та біоцидні властивості, а також допомагають очистити повітря та навколишнє середовище [119, 149].

Серед усіх оксидів перехідних металів TiO_2 є найбільш вивченим фотокаталізатором для самоочищення цементних матеріалів через його відносно низьку вартість, хімічну стійкість, нетоксичність та ефективну фотокаталітичну активність [77]. Діоксид титану має три основні кристалічні структури, а саме анатаз та рутил (тетрагональна кристалічна структура), а також брукіт (орторомбічна кристалічна структура), з яких лише рутил та анатаз придатні для практичного застосування, оскільки вони мають широкий проміжок діапазону фотоактивації [118]. В цілому, анатаз є найбільш ефективною структурною формою титану при руйнуванні як органічних, так і неорганічних забруднюючих речовин. Рутильна та брукітова фази більше застосовуються для селективного окислення органічних синтезів. Однак поєднання фаз анатазу та рутилу значно підвищує фотокаталітичну активність порівняно з кожною кристалічною формою окремо [88]. Діапазон такої активності чистого анатазу знаходиться в інтервалі 3,2 еВ, що відповідає довжині хвилі 388 нм. Це означає, що для його активації потрібне джерело опромінення з довжиною хвилі нижче 388 нм, яке знаходиться в районі УФ. Тому видиме світло не має достатньої енергії, щоб індукувати фотокаталітичну активність в анатазному титані, що являється одним з основних викликів у розробленні ефективних фотокаталітичних поверхонь. Висока фотокаталітична активність анатазного діоксиду титану призвела до його широкого застосування для фотокаталітичних покриттів на різних субстратах під низькою інтенсивністю, наближеною до УФ-світла. Цілий ряд фізико-хімічних змінних впливають на фотокаталітичні властивості TiO_2 , а саме на розмір частинок, поверхню, об'єм пор, поверхневий вміст гідроксилу та ступінь кристалічності. Кристалічність є важливим фактором, що сприяє високій

фотоактивності, оскільки наявність аморфної фази полегшує рекомбінацію фотоактивованих електронів та дірок [59, 147].

Однією з основних функцій фотокаталітичних композиційних в'язучих є властивість самоочищення поверхні [141]. На сьогодні, багато провідних вчених у сфері фотокаталітичних будівельних матеріалів запропонували різні стратегії синтезу та застосування самоочисних поверхонь [71, 118], які здатні знизити витрати, пов'язані з підтриманням чистого вигляду цілого ряду поверхонь у будівельній інфраструктурі. Щодо механізму самоочищення, то ці матеріали поділяються на чотири основні категорії: 1 - супергідрофільні поверхні на основі диоксиду титану, 2 - супергідрофобні (ефект «лотоса») поверхні на основі диоксиду титану, 3 - сухе самоочищення поверхні (ефект "гекона"), 4 - самоочищення поверхні за рахунок ефекту "підводних організмів") [94].

Важливою функцією фотокаталітичних цементуючих матеріалів є також біоцидні властивості поверхонь. Зростаюча стурбованість здоров'ям та якістю життя людини призвела до впровадження наночастинок фотокаталізаторів у будівельну сферу для виготовлення самодезинфікуючих поверхонь, переважно для громадських місць, які потребують високого рівня гігієни, наприклад, у лікарнях, школах, місцях масового скупчення людей та загального користування [113]. Крім того фото-індукована антимикробна активність TiO_2 також може бути застосована для контролю біологічного росту на поверхні декоративного розчину. Наростання біоплівки на будівельних поверхнях призводить до втрати естетичного вигляду будівель і погіршення довговічності конструкцій [104]. Ефективність антибактеріальних фотокаталітичних наночастинок обмежена навколишнім середовищем, що означає необхідність забезпечення достатнього опромінення з заданою довжиною хвилі (388 нм ультрафіолетового світла для TiO_2). В якості альтернативи, допування TiO_2 для зменшення його розриву в смузі може призвести до активації фотокаталітичного процесу видимим світлом, що сприятиме фотокаталітичній активності в приміщенні. Показано, що легування TiO_2 благородними металами (наприклад, Ag, Ni, Pt, Au, Cu, Rh, Pd), оксидами (тобто ZnO , WO_3 , SiO_3 , CrO_3) або неметалами (тобто, C, N, S, P) збільшувало ефективність такого нано диоксиду титану. Однак допування нано-

TiO₂ благородними металами є надто дорогим для будівельної галузі, тому легування TiO₂ неметалами є найвигіднішим рішенням для підвищення антимікробної активності фотокаталітичних цементуючих матеріалів [109, 144, 145]. В роботах Бобицького Я. В. та ін. [61] описані характеристики нанокompозиту TiO₂/S,C, допованого сіркою та вуглецем, і показано, що такий нано-TiO₂ здатний проявляти фотокаталітичну ефективність у видимому спектрі світла.

Здатність очищати навколишнє повітря також є важливою функцією фотокаталітичних цементуючих матеріалів. Забруднення повітря через оксиди азоту (NO_x) - це важливе питання, що сприяє погіршенню якості життя, особливо у великих міських районах [145]. NO_x разом з оксидами сірки (SO_x) є основними хімічними сполуками, що відповідають за кислотний дощ та фотохімічний смог. Забруднення повітря в приміщенні речовинами, включаючи NO_x, які в атмосферній хімії складають суму оксиду азоту (NO) і діоксиду азоту (NO₂), оксидів вуглецю (CO і CO₂) та летючих органічних сполук (ЛОС), не тільки загрожує здоров'ю людини, але також серйозно впливає на регулярний метаболізм рослин [72]. Серед усіх вищезгаданих речовин NO_x є найбільш проблемними забруднювачами. NO вважається основним забруднювачем, який в основному потрапляє в атмосферу безпосередньо при високотемпературному згорянні в транспортній та промисловій діяльності, тоді як NO₂ вважається вторинним забруднювачем, оскільки він переважно утворюється в атмосфері завдяки взаємодії NO з O₂ або O₃ та/або сонячного світла [90]. Фотокаталізатори здатні розкладати оксиди та забруднювачі органічних сполук, що спричиняють проблеми зі здоров'ям та довкіллям. Керівний механізм розкладання передбачає утворення радикалів за рахунок опромінення фотокаталітичної речовини і згодом перетворення забруднюючих речовин у нешкідливі сполуки [101]. Останніми роками видалення органічних та неорганічних забруднень з повітря за допомогою фотокаталітичного процесу було широко досліджено завдяки потенціалу фотокаталізаторів для очищення повітря в офісах, будівлях, будинках, школах тощо [60]. Фотокаталітична деградація NO_x стала широко застосовуватись протягом останніх десятиліть, що підтверджено багатьма

науковими роботами [67, 87, 148]. Фотокаталізатори на основі TiO_2 , можуть бути застосовані в оздоблювальних розчинах та фарбах, створюючи тим самим самоочисні поверхні в широкому діапазоні структур та інфраструктури, включаючи тротуарну бруківку, фільтри та мембрани для очищення повітря в приміщенні та на відкритому повітрі [105]. Бетонна бруківка та фасадні поверхні ідеально підходять для включення фотокаталітичних матеріалів, оскільки їх плоскі конфігурації полегшують потрапляння сонячного світла на фотокаталізатор [63, 151]. У фотокаталітичних цементах утворений NO_3^- реагує з кальцієм у в'язучому з утворенням водорозчинної солі, кальцієвої селітри, яку легко видалити дощовою водою. Ефективне усунення забруднювачів повітря з концентрацією в межах 0,1–10 проміле можливо за допомогою таких фотокаталітичних в'язучих матеріалів [121]. Було проведено багато лабораторних досліджень, щоб продемонструвати значний ефект застосування фотокаталітичних матеріалів на основі цементу для усунення ЛОС, NO_x , CO , толуолу, свинцю та SO_2 [116]. В роботі Feng та ін. [81] досліджено вплив накопичення пилу на ефективність бетонних поверхонь із фотокаталітичною активністю при видаленні NO_x . На основі цього зроблено висновок, що накопичення пилу призведе до часткової втрати ефективності при видаленні NO_x для бетону, покритого TiO_2 , тоді як для зразків, у складі яких TiO_2 входив до бетону, спостерігалися серйозні втрати ефективності. Питання захисту фотокаталітичних частинок від пригнічувачів реакції та жирних забруднювачів також є одним з важливих викликів у дослідженні фотокаталітичних композиційних в'язучих.

У дослідженні [128] продемонстровано, що в залежності від рівня рН, наявності електролітів та високої іонної активності, що є типовим середовищем цементної пасти – як нано-, так і мікрочастинки діоксиду титану проявляють тенденцію до агломерації через іонні кореляційні явища. Такі агломерати стають подібними до кластерів C-S-H, проте відрізняються від них за структурою. Авторами [84] було досліджено мікро- та нанорозмірні частинки TiO_2 та виявлено, що для мікро- TiO_2 спостерігались невеликі, дефлокульовані та високодисперсні агломерати, тоді як для нано- TiO_2 спостерігаються великі

флокульовані агломерати зі слабкою дисперсією в об'ємі. З цієї точки зору, фотокаталітична активність цементуючих матеріалів є функцією доступної питомої площі поверхні фотокаталізатора в затверділій цементній структурі [98]. Відповідно до цих даних, важливим фактором для застосування фотокаталітичних модифікаторів є можливість рівномірного розподілу частинок в об'ємі матеріалу.

Авторами [114, 117] досліджено вплив лужного середовища в'язучих на фотокаталітичну активність діоксиду титану. Продукти гідратації в пористих матеріалах можуть бути адсорбованими на поверхні TiO_2 та зменшувати доступну площу поверхні фотокаталізатора. Більше того, посилення рекомбінації електронно-діркових пар може відбутися і на адсорбованих зразках. Важливим фактором є утворення карбонату кальцію в цементуючій системі [60]. Карбонат кальцію перехоплюватиме активні ділянки фотокаталізатора та знижуватиме фотокаталітичну ефективність TiO_2 , зокрема для екрануючих ефектів. Ситуація може ускладнитись через скупчення забруднюючих речовин на поверхнях, що піддаються впливу навколишнього середовища. Отже, збереження довготривалої ефективності фотокаталітичної активності в лужному середовищі в'язучих матеріалів залишається складним завданням. В роботі [102] було встановлено, що TiO_2 має пуцоланову активність, що підтримується прискоренням гідратації цементу. Також, діоксид титану впливатиме на структуру пор цементної пасти. Авторами [103] виявлено, що при введенні 1,0; 3,0 та 5,0 мас.% нано- TiO_2 через 28 діб розмір пор зменшився до 84, 53 та 47 нм, тоді як для цементної пасти без нано- TiO_2 діаметр становив 103 нм. Більше того, за рахунок збільшення вмісту нано- TiO_2 зменшився об'єм накопичувальних пор. Дослідження [117, 126] продемонстрували, що введення нано- TiO_2 дозволяє підвищити щільність цементних композитів та зменшити їх пористість з 9,045% до 6,96%. Показано, що нано- TiO_2 здатний заповнювати пори в цементній матриці, зменшуючи розміри кристалогідратів кальцію та ущільнюючи мікроструктуру цементних композитів.

В роботі [101] встановлено, що введення 10 мас. % нано- TiO_2 з розмірами частинок 15-25 нм в цементну матрицю призводило до прискорення процесів

гідратації цементу. Це свідчить про те, що нано-TiO_2 може виконувати функцію ядра в цементній матриці для прискорення утворення гелю C-S-H.

Включення нано-TiO_2 помітно впливає на терміни тужавіння цементної пасти. В дослідженні [135] встановлено, що при додаванні нано-TiO_2 початковий час тужавіння буде скорочено, оскільки включення нано-TiO_2 з високою питомою поверхнею в цементну матрицю підвищить в'язкість пасти, що може негативно впливати на працездатність цементних композитів, які містять нано-TiO_2 . Відповідно до [130], працездатність цементних композитів, що містять нано-TiO_2 , зменшиться за рахунок збільшення дозування нано-TiO_2 в основному за рахунок ефекту надмалих розмірів та високої питомої поверхні.

Згідно досліджень [74, 93] додавання нано-TiO_2 підвищує міцність на стиск цементуючої матриці, головним чином завдяки ефекту наповнення, та зменшує пористість цементних композитів. Авторами [141] встановлено, що введення 2,0 мас.% нано-TiO_2 до цементних композитів дозволяє збільшити міцність на стиск на 37% порівняно з цементом без TiO_2 . Також виявлено, що швидкість гідратації цементного композиту на основі TiO_2 була вищою, тоді як пористість нижчою порівняно з контрольним цементним зразком без нано-TiO_2 , тобто досягалася підвищена міцність цементу з нано-TiO_2 за рахунок більш компактної структури композиту. В дослідженнях [131, 143] показано, що використання комплексного наномодифікатора $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ буде сприяти як ранній, так і проектній міцності цементного композиту, оскільки нано-SiO_2 краще диспергує наночастинки TiO_2 . Більше того, нано-SiO_2 може контролювати розмір кристалів СН, а також реагуватиме з ними для утворення продуктів гідратації. Крім того, нано-SiO_2 пригнічує розповсюдження тріщин, завдяки ефекту нанокорекції. Отже, включення комплексного наномодифікатора $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ значно покращить механічні властивості цементних композитів.

В роботі [75] описано збільшення міцності на згин при застосуванні нанорозмірного діоксиду титану. Автори описують наступні ефекти, якими діоксид титану наділяє цементуючий матеріал:

- 1) Ефект нуклеації - завдяки високій поверхневій активності частинок нано-TiO_2 продукти гідратації цементної пасти осаджуються на поверхні цих частинок

і продовжують рости, утворюючи конгломерації, що містять наночастинки. Це означає, що частинки нано-TiO₂, дисперговані в цементній матриці, сприяють щільності та покращують мікроструктуру цементних композитів;

2) Нанокорекційний ефект - завдяки здатності частинок нано-TiO₂ перешкоджати розповсюдженню мікротріщини, що називається ефектом нанокорекції, ці частинки мають посилюючий вплив на цементну матрицю.

У цементних композитах важливе значення має усадка цементної матриці, що є результатом розподілу розмірів частинок та характеристик продуктів гідратації. Згідно [92, 142], включення нано-TiO₂ призводить до зниження мікронапруження цементної матриці, що дозволяє зменшити деформації усадки.

Дослідженнями [152] встановлено, що капілярні пори, заповнені продуктами гідратації, ускладнюють забруднення та потрапляння фотонів світла для дифузії поверхні фотокаталізатора. Гель гідросилікатів кальцію (C-S-H), який є основним продуктом гідратації цементу, може утворювати щільне покриття на поверхні TiO₂ і займати активні ділянки на поверхні TiO₂, погіршуючи фотокаталітичну ефективність. Також досліджено ефективність нанорозмірного TiO₂ на кварцовому піску при деградації забруднювачів навколишнього середовища. Встановлено, що при цьому утворюються хімічні зв'язки Ti-O-Si, а частинки TiO₂ утворюють рівномірні шари на поверхні кварцового піску. Ці модифіковані частинки TiO₂ представляють підвищену силу зв'язування між агрегатами та гідратами цементу, що призводило до фотокаталітичної ефективності щодо деградації NO_x втричі вище порівняно з звичайною дисперсією TiO₂ у розчинах [153, 155].

Одним з найважливіших аспектів фотокаталітичних функціональних будівельних матеріалів є збереження їх фотокаталітичної ефективності в часі як для знешкодження забруднювачів повітря, так і для самоочищення [116]. В роботах [129, 130] повідомляється, що фотокаталітична активність цементних матеріалів значно знижується вже після 4 місяців експлуатації. Це стосується як об'ємного, так і поверхневого модифікування діоксидом титану. Згідно [149], після очищення зразків та застосування більш інтенсивного джерела УФ (300 Вт) фотокаталітична ефективність практично повністю відновлюється.

Авторами [153] відзначено, що занадто висока відносна вологість призводить до зниження ефективності фотокаталізу, оскільки вода поглинається на поверхні фотокаталізатора та запобігає фотодеградації забруднюючих речовин. При цьому джерело та інтенсивність ультрафіолетового випромінювання безпосередньо впливають на здатність цементних матеріалів фотокаталітично руйнувати забруднювачі повітря. Це може поставити ще одне завдання для збереження фотокаталітичної ефективності TiO_2 -цементних композитів у часі, особливо у країнах із низьким індексом УФ. Для сприяння довгостроковій фотокаталітичній продуктивності TiO_2 -цементних композитів розглядається необхідність збільшення активних ділянок на поверхні фотокаталізатора для покращення поглинання забруднювачів повітря поверхнею фотокаталізатора та часткової дезактивації діючих ділянок фотокаталізатора продуктами гідратації цементу.

Отже, аналіз літературних даних свідчить, що застосування нано- TiO_2 та допованого нано- TiO_2 в фотокаталітичних в'язучих матеріалах потребує додаткового вивчення та пошуку нових технологічних рішень для вирішення ряду технічних проблем.

1.3. Наномодифіковані оздоблювальні самоочисні будівельні розчини

Оздоблювальний розчин слід розглядати як систему, що складається з в'язучих, наповнювачів, піску та води, які являються окремими фазами та не залежать від їх розподілу в об'ємі такого розчину. При виконанні опоряджувальних робіт важливим важливими є фактори поєднання всіх типів матеріалів з метою забезпечення оптимальних характеристик оздоблювального розчину в залежності від його типу та призначення [7, 16, 20, 40, 54].

В працях Кривенка П.В. [2] та Гоца В.І. [5] зазначається, що оздоблювальні розчини поділяються на декоративні та штукатурні, які використовуються для оздоблення інтер'єрів та екстер'єрів будівель, вирівнювання шарів, а також

сприяють захисту стін від впливу різних видів агресивного середовища. Такі розчини повинні володіти рядом фізико-механічних, хімічних, технологічних та естетичних характеристик. Проте, в сучасних умовах та нових викликах для людства в виді пандемій вірусів гостро постає необхідність врахування і санітарно-біоцидних характеристик таких покриттів [13, 14, 15, 18, 35].

Залежно від умов експлуатації оздоблювальні розчини поділяють на зовнішні, внутрішні та розчини для підвальних приміщень. У відповідності до умов експлуатації та матеріалу основи обирається вид розчину за видом матеріалу. Так, для цегляних та бетонних поверхонь використовують композиційні цементно-вапняні та цементні розчини, а для застосування у внутрішніх приміщеннях – гіпсові та цементно-гіпсові розчини. Станом на сьогодні, найбільш поширеним типом накладання таких розчинів є двошарове покриття, при якому перший шар це, переважно, цементно-піщаний або вапняно-цементний розчин, а другий – декоративний шар [19, 22, 23, 28, 137].

Згідно (ДСТУ Б В.2.7-43:2010) при виготовленні штукатурних розчинів цементно-піщаного типу, як в'язуче застосовуються портландцементи марок за міцністю М300 та М400. Даний розчин, як правило слугує першим шаром при двошаровому покритті, проте відповідно до сучасних тенденцій в архітектурі та дизайні такі розчини все частіше застосовуються і як декоративний шар оздоблення [55 - 57].

При застосуванні цементно-піщаного розчину як декоративного шару застосовуються різного роду модифікатори, пігменти та добавки, які здатні додавати поверхні блиску, водостійкості, додаткової міцності та візуально-естетичних характеристик [33, 48, 49, 52]. Для забезпечення білизни таких поверхонь застосовують білі портландцементи з підвищеним коефіцієнтом відбиття поверхні (білизнаю). В таких випадках, з метою створення гладкої поверхні, в якості наповнювача використовуються миті або термічно оброблені піски з модулем крупності в діапазоні 1,0-2,1 [36, 44, 49, 52].

Основними показниками якості оздоблювальних розчинів є їхні фізико-механічні властивості. Відповідно до ДСТУ Б В. 2.7-23-95 основними показниками розчину є міцність на стиск у проектному віці, рухомість розчину

та його водоутримувальна здатність [27]. Також додатковими показниками є водопоглинання, пористість, наявність висолів, теплопровідність, розшаровуваність та показники деформативності. Рухомість розчину проектується залежно від необхідної фактури, призначення та способу нанесення. Крім цього розчини для зовнішнього застосування мають володіти необхідною морозостійкістю [31, 32, 37, 47].

Класична багат шарова штукатурка складається з трьох шарів: набризк, ґрунт і накривка [1, 39, 140]. Завдання набризку є заповнення всіх пустот поверхні та забезпечення зчеплення штукатурки з поверхнею основи. Товщина такого шару складає 3-8 мм. Даний шар наноситься на зволожену поверхню основи та не розрівнюється, щоб забезпечити краще зчеплення з наступним шаром, яким є ґрунт, що наноситься кількома шарами з метою вирівнювання поверхні (товщина шару становить близько 5 мм). Опісля на затверділий ґрунт наноситься накривка, яка виконує декоративну функцію [3, 7, 29, 107].

Важливим показником є міцність шарів такої штукатурки, оскільки вона має зменшуватись в напрямку від основи до декоративного шару штукатурного покриття, тобто нижній шар повинен завжди бути міцнішими порівняно з верхнім. Для оздоблення фасадів будівель розчин повинен відповідати марці за міцністю M25, M50, M75 та M100 (для оздоблення цоколів будівель), володіти невисоким модулем пружності для забезпечення відповідної пластичності та компенсації деформації без тріщиноутворення [2, 6, 8, 11, 58].

Використання оздоблювальних розчинів дозволяє отримати велику кількість декоративних ефектів на поверхні, які виконуються різноманітними техніками - дряпання, затирка, полірування, використання рельєфних губок та валиків, фарбування. Адгезія декоративних розчинів повинна складати не менше 0,5 МПа [26, 42, 50, 61].

Останнім часом все більше застосовуються тонкошарові оздоблювальні покриття на основі сухих будівельних сумішей. Такі суміші постачаються на будівельний майданчик вже попередньо змішаними на виробництві і складаються з заповнювачів, в'язучих, тонкодисперсних наповнювачів та органічних і мінеральних добавок. Сухі будівельні суміші на місці змішуються

з водою, та, при потребі, іншими добавками для отримання розчину відповідної консистенції [1, 17, 55, 56].

Оздоблювальні розчини також мають володіти необхідною рухливістю та незначно змінюватись в об'ємі при затвердінні з метою уникнення появи тріщин на поверхні [110-112]. До причин, які сприятимуть відшаруванню шарів та тріщиноутворенню на поверхні відносяться низька міцність зчеплення з основою чи між шарами та недостатня водоутримувальна здатність. З метою забезпечення довговічності декоративних покриттів та забезпечення необхідних властивостей оздоблювальних розчинів важливим є застосування добавок-модифікаторів [8, 19, 45, 46, 52]. Відповідно до ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001) модифікатори класифікують на стабілізуючі, поризуючі, пластифікуючі та добавки, які регулюють терміни тужавіння [11].

В роботах Дворкіна Л. І. [6, 7], Кровякова С.О. [18, 19] зазначено, що додавання хімічних модифікаторів та добавок в незначних кількостях може суттєво змінити технологічні властивості оздоблювального розчину за рахунок синергетичного поєднання компонентів та дозволить проводити спрямовану регуляцію параметрів такої системи на стадії взаємодії в'язучого з водою, що є важливою умовою створення новітніх будівельних матеріалів із покращеними будівельно-технічними характеристиками.

Для створення поліфункціональних оздоблювальних розчинів в останні роки все частіше застосовують використання наномодифікованих композиційних в'язучих [9, 10, 16, 24]. Використання фотокаталітичних в'язучих на основі допованого діоксиду титану дасть змогу створити покриття з самоочисними, біоцидними та гідрофобними властивостями [14, 100]. В дослідженнях зазначались високі показники видалення газоподібних забруднювачів разом із забезпеченням здатності до самоочищення цими діючими речовинами [25, 125].

З метою розширення обмеженого ультрафіолетовим випромінюванням спектром активації діоксиду титану, було протестовано різні допуючі агенти кристалічної решітки TiO_2 . Згідно з роботами [51, 135], підтверджено можливість використання катіонів металів, а також елементів р-блоку (окремо

або комплексно) як допуючих елементів. Такий підхід зменшує смугу проміжку решітки диоксиду титану, дозволяючи їй поглинати фотони видимого світла. Тому фотокаталітичні сполуки з підвищеною чутливістю можуть бути активними при видимому опроміненні. Слід зазначити, що сонячне світло показує 60% видимих фотонів порівняно з лише 4,5% ультрафіолетових фотонів. Авторами [70, 136] зазначається, що оздоблювальні розчини можуть бути модифіковані або шляхом додавання фотокаталітичних нанокompatитів під час їх виготовлення (об'ємне включення), або шляхом нанесення покриття нанорідини безпосередньо на поверхню розчину.

Нанесення фотокаталітичної нанорідини на поверхню оздоблювального розчину набуває все більшого інтересу завдяки ряду переваг [71]. По-перше, це дозволяє застосовувати фотокаталітичні нанокompatити вже на існуючих будівельних конструкціях. По-друге, активні ділянки розташовані на поверхні матеріалів: цей факт дозволяє уникнути включення фотокаталізаторів у внутрішню, недоступну частину матриць, тим самим забезпечуючи кращу ефективність видалення забруднюючих речовин. Дослідженням [64] показано, що покриття з TiO_2 досягають фотокаталітичної ефективності до 60%, тоді як для об'ємно введеного TiO_2 ефективність становила лише 45% [65]. По-третє, для нанесення покриття потрібно менше фотокаталітичної добавки, порівняно з об'ємним включенням: у порівнянні між розчинами, покритими нанорідиною з TiO_2 , та розчинами з TiO_2 , доданим об'ємно, виявлено подібні фотокаталітичні характеристики, хоча покриття використано у 20 разів менше [148].

При застосуванні нанорідини виникають фактори, пов'язані з характеристиками покриття, які сильно впливають на продуктивність цих модифікованих матеріалів, це: шорсткість, розподіл розмірів пор, хімічний та мінералогічний склад, які можуть впливати на адгезію покриття [114, 115, 133]. Останній пункт пов'язаний із втратою ефективності цих активних покриттів після явищ вивітрювання чи стирання [69]. Субстрати з високою пористістю і шорсткістю показали кращу затримку частинок фотокаталізаторів, тим самим підвищуючи стійкість матеріалів до різних механізмів деградації. У відповідності до описаних характеристик розчину, було розроблено дві різні

стратегії дисперсії діоксиду титану [119]: дисперсія наночастинок діоксиду титану в органічних носіях з допоміжними водовідштовхувальними сполуками на основі полі-алкіл-силоксанів [136] та водні дисперсії наночастинок TiO_2 [138]. Другий підхід із застосуванням водних дисперсій є більш екологічним та дешевшим. Однак наночастинок, як правило, поєднуючись утворюють агрегати та агломерати, зменшуючи цим активні ділянки фотокаталізаторів. Звичайні способи перемішування не можуть гарантувати належної дисперсності наночастинок [30, 153]. Особливо важливо досягти рівномірного розподілу наночастинок фотокаталізаторів з метою збільшення кількості активних ділянок та запобігання рекомбінації електронно-діркових пар, що пригнічує фотокаталітичну активність [89].

Вирішенням даних проблем може слугувати поєднання фотокаталізаторів із суперпластифікаторами, які діють як диспергуючі агенти, що може призвести до отримання більш ефективних фотокаталітичних покриттів. Суперпластифікатори використовуються в цементних матрицях з метою поліпшення оброблюваності пластичних сумішей, зменшуючи водопотребу [38, 53, 75, 146]. Коли вони додаються до систем на основі цементу, ці молекули виявляють дію диспергування між частинками через їх електростатичне відштовхування та стеричні перешкоди [131], запобігаючи їх агломерації. Останнє покоління суперпластифікаторів належить до сімейства ефірів полікарбоксилатів, які базуються на основній магістралі з карбоновими групами з ланцюгами бічних етиленоксидних оксидів, та може відноситись до типу наномодифікаторів [41, 43]. При лужному рН цементного чи гіпсового середовища карбонові групи виявляються депротонованими та негативно зарядженими. За допомогою цих негативних зарядів полімерні молекули адсорбуються на позитивно заряджених поверхнях частинок цементу. Процес диспергації в такій нанорідині базується на стеричному ефекті. В роботі [142] вивчався вплив молекулярної архітектури суперпластифікаторів на властивості цементних та гіпсових розчинів. Згідно даних досліджень було встановлено, що параметрами, які впливають на ефективність суперпластифікаторів, є розмір бічних ланцюгів, кількість карбонових груп основної магістралі (визначається їх

аніонною щільністю заряду), а також наявність різних замінних груп, що мають або гідрофобні, або гідрофільні характеристики.

Таким чином, на основі вивчення літературних джерел встановлені основні принципи розроблення наномодифікованих оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичних композиційних в'язучих. Разом з тим, в роботах недостатньо уваги приділено дослідженню допованих наноконкомпозитів на основі діоксиду титану на фізико-механічні властивості оздоблювальних розчинів, а також можливості застосування фотокаталітичних покриттів всередині приміщень та їх фотоактивації у видимому спектрі світла. Дослідження можливостей застосування допованого наноконкомпозиту на основі TiO_2 для оздоблювальних розчинів має важливе теоретичне та практичне значення і служить основою для розроблення нових наномодифікованих оздоблювальних розчинів.

1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза

Аналіз літературних джерел в області сучасного будівництва дозволяє зробити висновок про необхідність розроблення та дослідження фотокаталітичних композиційних в'язучих для оздоблювальних розчинів з використанням наномодифікаторів.

На підставі детального аналізу літературних і патентних матеріалів, присвячених дослідженню оздоблювальних розчинів (Дворкін Л.Й., Дерев'янка В.М., Кривенко П.В., Кров'яков С.О., Кропивницька Т.В., Пащенко О.О., Плугін А.А., Пушкарьова К.К., Рунова Р.Ф., Гоц В.І., Саницький М.А., Соболев Х.С., Ушеров-Маршак О.В. та ін.), та дослідженню фотокаталітичних модифікаторів (Фуджішіма А., Сікора П., Штефан Д., Врайтон М., Назарі А., Янг Л., Хонда К., Трук Д., Рао Т., Бобицький Я. В., Вахула Я.І., Луцюк І.В. та ін.) виникає необхідність розроблення принципів композиційної побудови систем «в'язуче – фотокаталізатор та наномодифікатори – наповнювач» з метою одержання

наномодифікованих оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичних в'язучих.

Аналіз даних в області технології в'язучих матеріалів і будівельних розчинів, а також властивостей напівпровідникових фотокаталізаторів дозволяє висунути наукову гіпотезу про доцільність розроблення наномодифікованих оздоблювальних розчинів, що отримуються шляхом раціонального проектування складів фотокаталітичних композиційних в'язучих з застосуванням комплексу добавок повітровтягувальної та пластифікуючої дії, модифікаторів полікарбоксилатного та фунгіцидного типу, які створюють можливість одержання поверхонь з покращеною антибактеріальною стійкістю, здатністю до самоочищення, високою фотокаталітичною активністю та покращеними фізико-механічними та естетичними характеристиками.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Структура досліджень, пов'язаних з розроблення фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів на їх основі охоплює міждисциплінарну область, яка включає будівельну галузь, фотоніку, біохімію, екологію та економіку. Особливості етапів проведення досліджень полягають у визначенні спеціальних властивостей композиційних в'язучих та оздоблювальних розчинів завдяки наномодифікуванню в'язучої системи, що приведе до зміни процесів структуроутворення та механізмів хімічних взаємодій в будівельному матеріалі. Структура експериментальних досліджень наведена на блок-схемі (рис. 2.1).

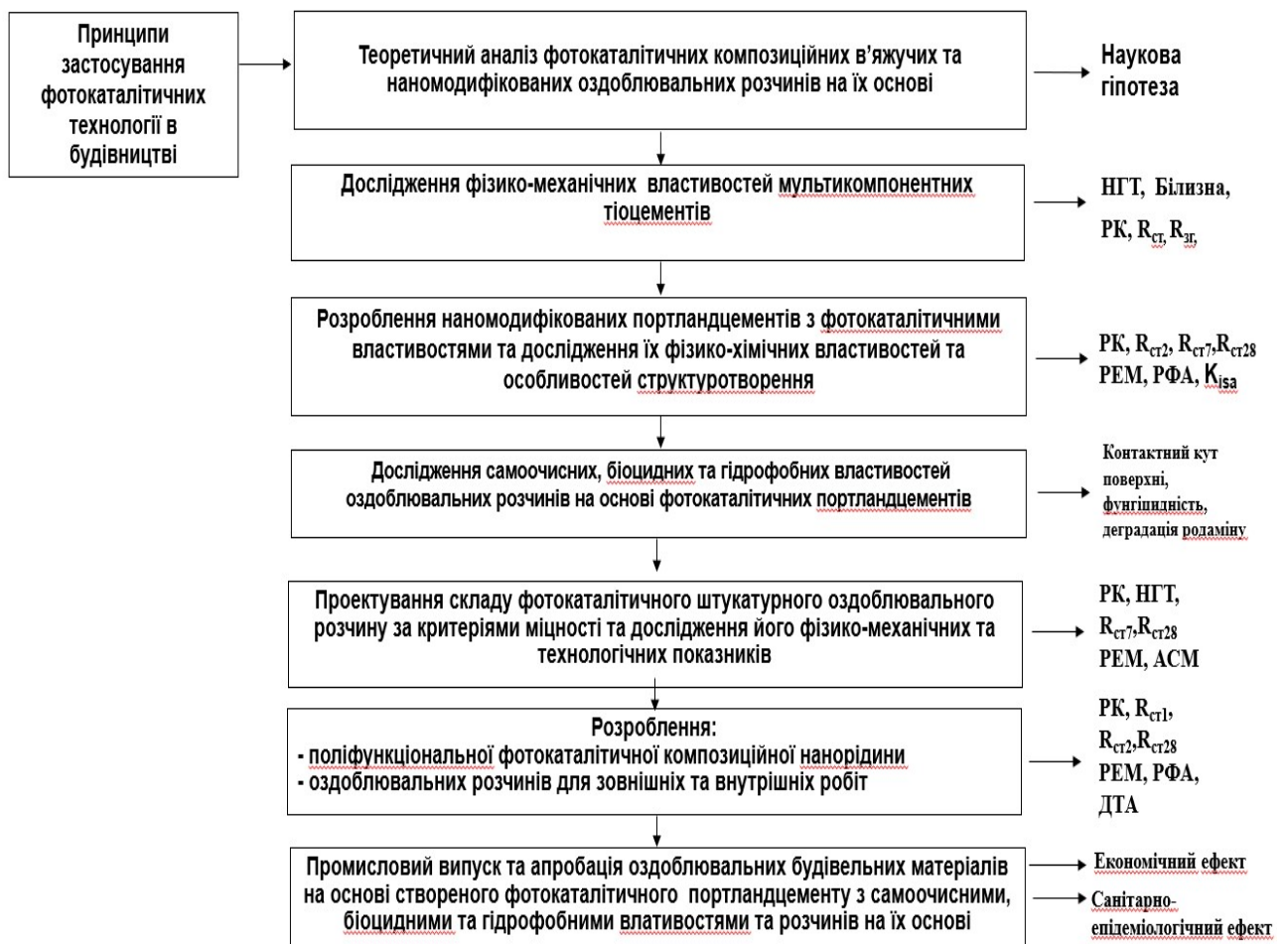


Рисунок 2.1 – Загальна блок-схема досліджень

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Для розроблення складів фотокаталітичних композиційних в'язучих використано композиційний портландцемент СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5 R (виробник ПрАТ «Івано-Франківськцемент») на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу. Композиційний портландцемент СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5 R містить 35 мас.% основних складників (гранульований доменний шлак (S), природний цеоліт (P), вапняк (L)). Для композиційного портландцементу СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5R істинна густина $\rho=3,0 \text{ г/см}^3$, питома поверхня (за Блейном) $S_{\text{пит}} = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$. Також в дослідженнях використано портландцемент ПрАТ «Івано-Франківськцемент» типу СЕМ I 42,5 R. Характеристики використаних цементів наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Фізико-механічні властивості портландцементів

Тип цементу	$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	A_{008} , %	Водо- відді- лення, K, об%	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
				поч.	кін.	2	28
СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5R	490	2,4	18,5	180	260	23,2	42,1
СЕМ I 42,5R	350	1,2	16,5	140	210	31,3	52,3

Портландцементний клінкер характеризується доволі високою активністю (50-54 МПа), яка визначається сировинною базою для його виробництва (мергель-натурал), а також спіканням суміші з утворення алітової фази у вигляді кристалів розміром 15-20 мкм з клінкерних фаз C_3A та C_4AF , що створює можливість одержання композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю (рис. 2.2). Гранулометричний розподіл портландцементів наведений на рис. 2.3. Для розроблення композиційних в'язучих та дослідження

модифікованих оздоблювальних розчинів на їх основі використовували додатково мінеральні добавки різного речовинного складу.

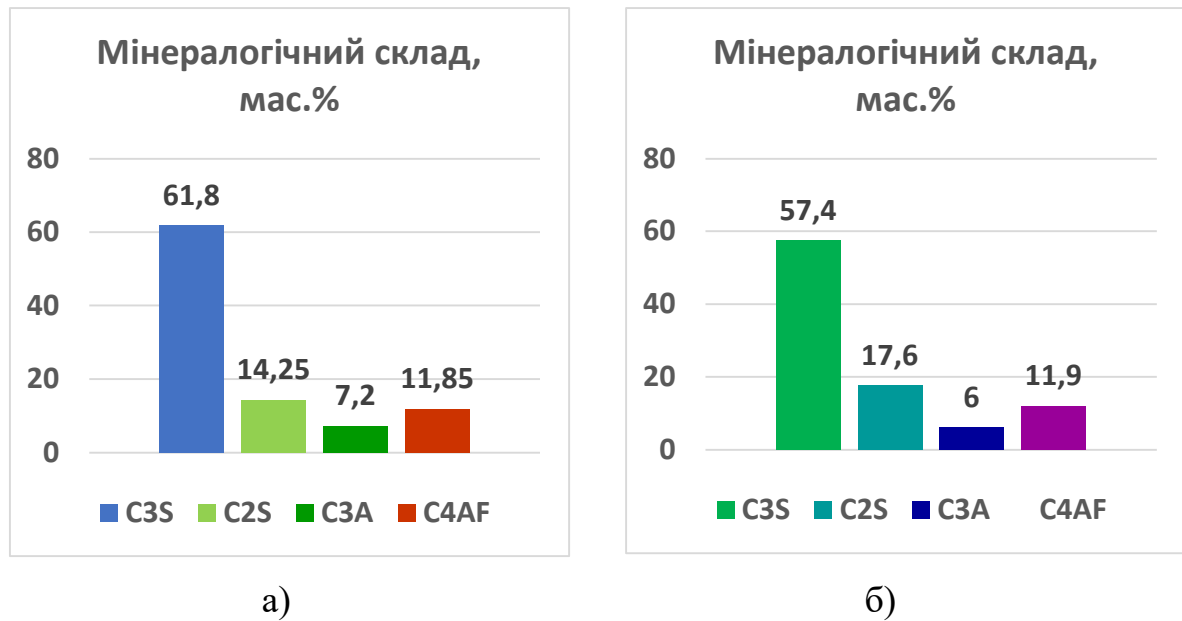


Рисунок 2.2 – Мінералогічний склад: а) портландцементного клінкеру, б) портландцементу CEM I 42,5R ($C_3S=3CaO \cdot SiO_2$; $C_2S=2CaO \cdot SiO_2$; $C_3A=3CaO \cdot Al_2O_3$; $C_4AF=4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

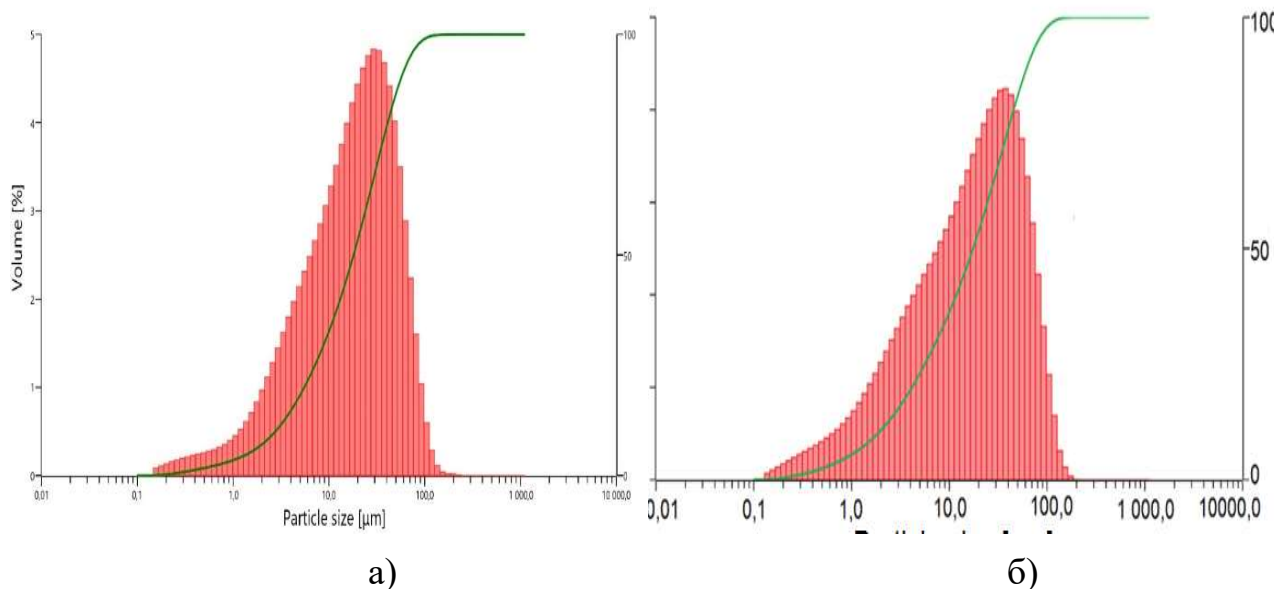


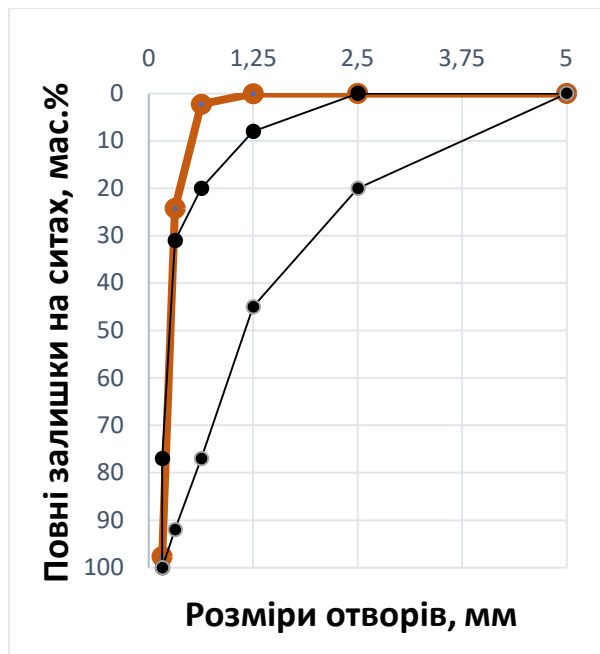
Рисунок 2.3 – Гранулометричний розподіл частинок портландцементу: а) CEM I 42,5R; б) CEM II/B-M (S-P-L) 32,5R

Як дрібний заповнювач використовували природний кварцовий пісок Велико-Глібовицького родовища (Україна). Як видно з табл. 2.2 даний пісок

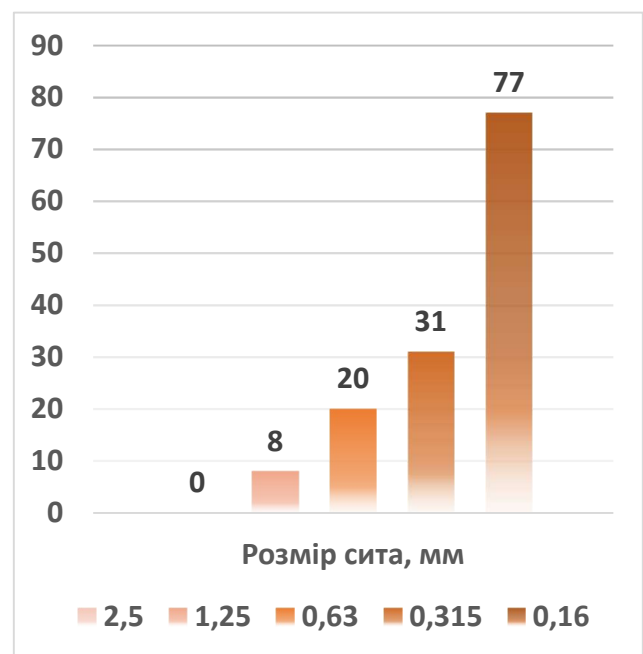
належить до групи дуже дрібних і відповідає ДСТУ Б В.2.7-32-95 щодо пісків для виготовлення будівельних розчинів. На основі даних ситового аналізу одержано криві розсіювання та часткові залишки пісків (рис. 2.4). Для визначення міцності цементів згідно з ДСТУ EN 196-1 використовували стандартний поліфракційний пісок СЕН.

Таблиця 2.2– Фізико-механічні властивості кварцового піску Велико-Глібовицького родовища

Модуль крупності, $M_{кр}$	Насипа густина, ρ_n , кг/м ³	Істинна густина, $\rho_{іст}$, г/см ³	Порожнистість, $V_{МП}$, %	Вологість, %	Вміст пило-видних і глинистих частинок, %
1,24	1370	2,59	46,4	2	2,6



а)



б)

Рисунок 2.4 – Крива розсіювання дрібного заповнювача Велико-Глібовицького родовища (а) та часткові залишки дрібного заповнювача (б)

Як карбонатну мінеральну добавку використано вапняк Дубівецького родовища з вмістом CaCO_3 – 94 мас.%. Даний вапняк відповідає критерією LL відповідно до EN 13639 за вмістом загального органічного вуглецю, що складає не більше 0,20 мас.% згідно ДСТУ EN 197-1.

Каолін використовується для покращення декоративних властивостей оздоблювальних розчинів. Для каоліну сума оксидів $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ складає 93,67%. Каолін ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) характеризується дрібними кристалічними агрегатами, які складаються з кристалів розміром 1-5 мкм. Це створює листову структуру каоліну, утворену шарами силікату та гіббситу, які складаються один за одним. Каолін має високий коефіцієнт відбиття (білизни), що створює умови для отримання покриттів з необхідними декоративними якостями. Тонкодисперсний каолін має питому площу поверхні $S_{\text{пит}}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$. Каолін володіє здатністю до зв'язування гідроксиду кальцію з утворення гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію. Характеристики тонкодисперсного каоліну наведені на рисунку 2.5.

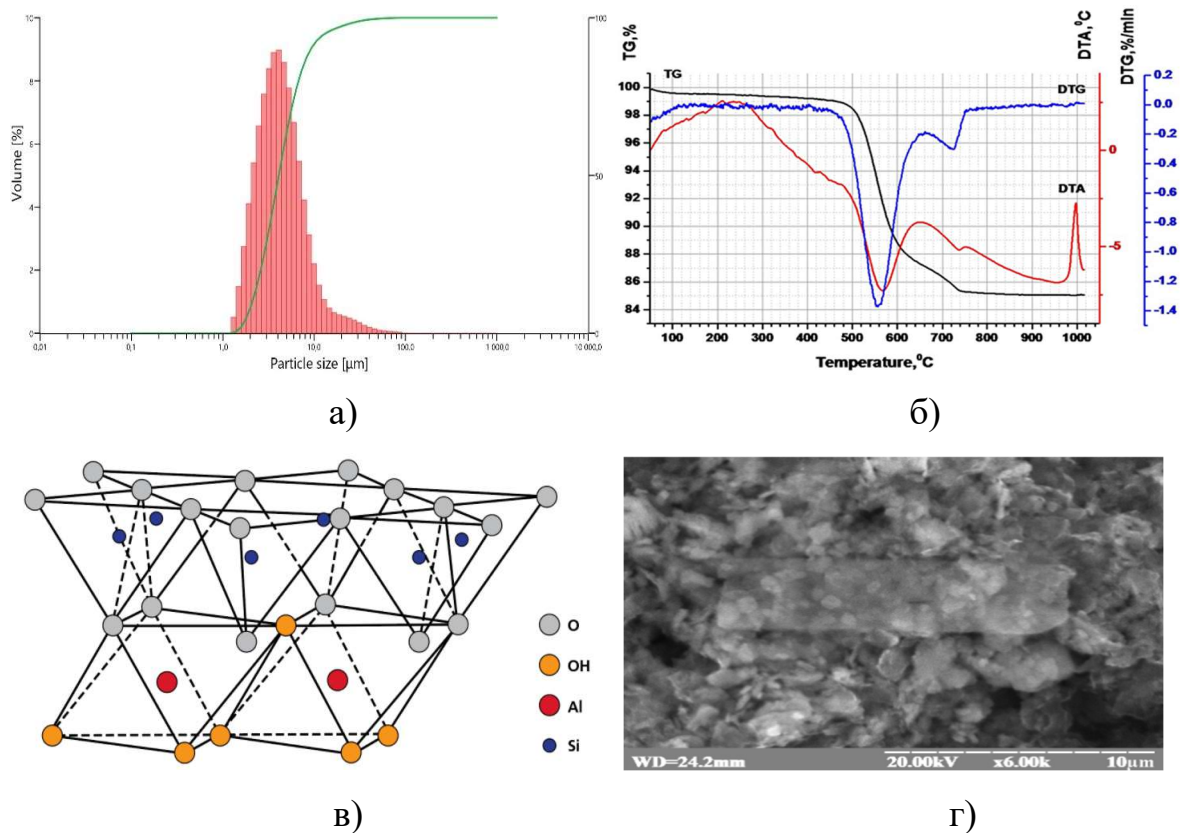


Рисунок 2.5 – Характеристики тонкодисперсного каоліну: а) гранулометричний склад; б) дериватограма; в) структурні елементи; г) мікроструктура

Хімічний склад основних складників композиційного в'язучого наведені на рис. 2.6.

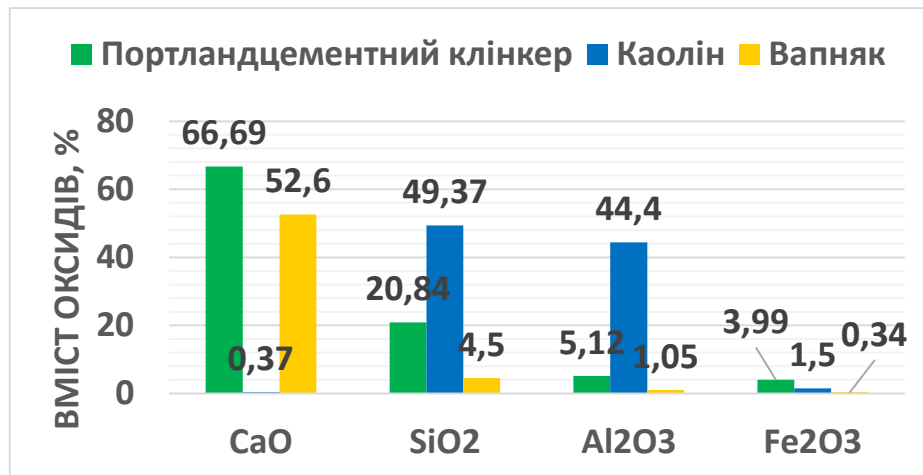


Рисунок. 2.6 – Хімічний склад портландцементного клінкеру, каоліну та вапняку

При розробленні гіпсових оздоблювальних розчинів використано гіпсову фінішну штукатурку ТМ Кнауф Rotband (Німеччина). Досліди проводились у відповідності з стандартом EN 13279-2.

Для досліджень використано мікророзмірний діоксид титану (Dupont, Бельгія). Даний мікро-TiO₂ складається з рутильної кристалічної структури, середній розмір частинок становить 0,36 мкм, показник рН – 8,2. Мікроструктуру та гранулометричний склад мікро-TiO₂ зображено на рис. 2.7, а, б, фізичні властивості наведено у таблиці 2.4.

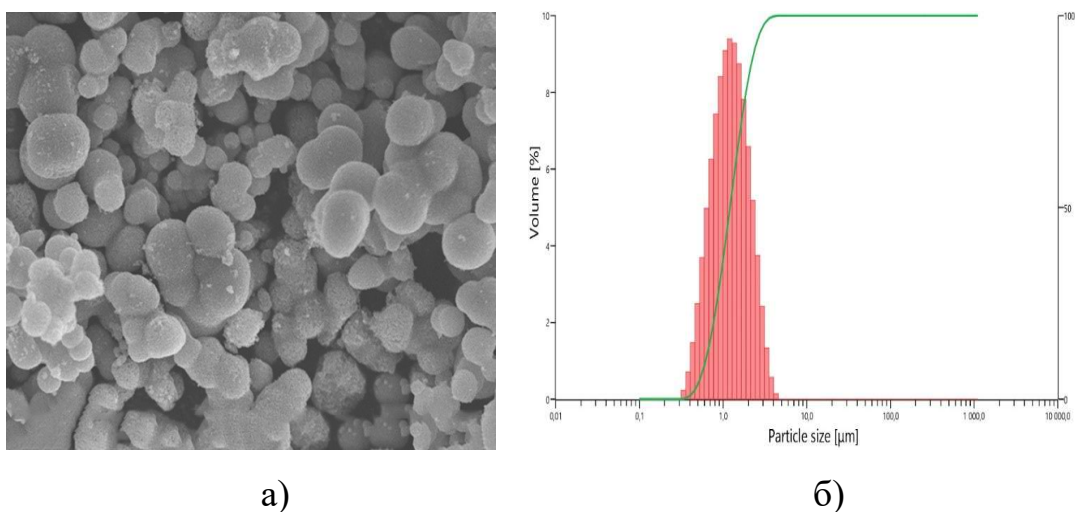


Рисунок 2.7 – Мікро-TiO₂: а – мікроструктура (x5000); б – гранулометричний склад

Таблиця 2.4 – Фізичні властивості мікро- TiO_2

Мікро- TiO_2	Природа	Колір	Густина	pH	Питома площа	Розмір частинок
	Порошок	Білий	4200 кг/м ³	8,2	10-15 м ² /г	0,3 – 0,4 мкм

В якості наномодифікатора використано нанопорошок діоксиду титану TiO_2 P25 (Evonik Industries, Німеччина). Даний діоксид титану складається на 85 % з анатазної модифікації та на 15 % з рутильної, питома площа поверхні якого складає 50 ± 10 м²/г. Розподіл частинок за розмірами для фракцій 20, 25 і 30 нм складає відповідно 15, 60 та 25 об. %. Мікроструктура нано- TiO_2 P25 зображена на рисунку 2.8.

Рисунок 2.8 – Мікроструктура наномодифікатора TiO_2 P25 (x25000)

В якості наномодифікатора також використано діоксид титану, допований сіркою та вуглецем $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (Україна), що складається на 97 % з анатазу. При цьому розмір частинок складав 10–30 нм (вміст сульфуру (S) 0,45 % і карбону (C) 2,38 %). Питома поверхня нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ становить 110 ± 10 м²/г. Агломерат нанокристалів композиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ зображено на рисунку 2.9, характеристики наведено в таблиці 2.5.

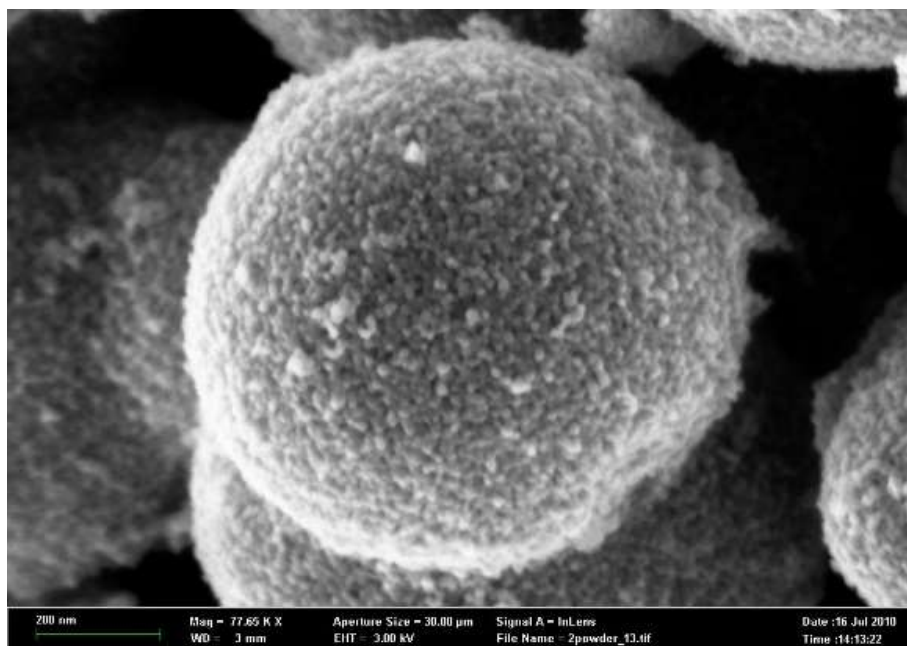


Рисунок 2.9 – Зображення агломерації кристалів нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

Таблиця 2.5 – Фізичні властивості нано- TiO_2

Тип TiO_2	Кристалічна структура	Колір	Густина	pH	Питома площа	Розмір частинок
TiO_2 P25	80% анатаз 20% рутил	Білий	4000 кг/м^3	6,2	50-65 $\text{м}^2/\text{г}$	25-50 нм
$\text{TiO}_2/\text{S,C}$	97% анатаз	Жовто-білий	4100 кг/м^3	6,4	100-110 $\text{м}^2/\text{г}$	10-30 нм

Основні кристалічні модифікації діоксиду титану наведено на рисунку 2.9. Відповідно на рисунку кристалічних форм сірі ділянки – це іони Ti^{4+} , а червоні – іони O^{2-} .

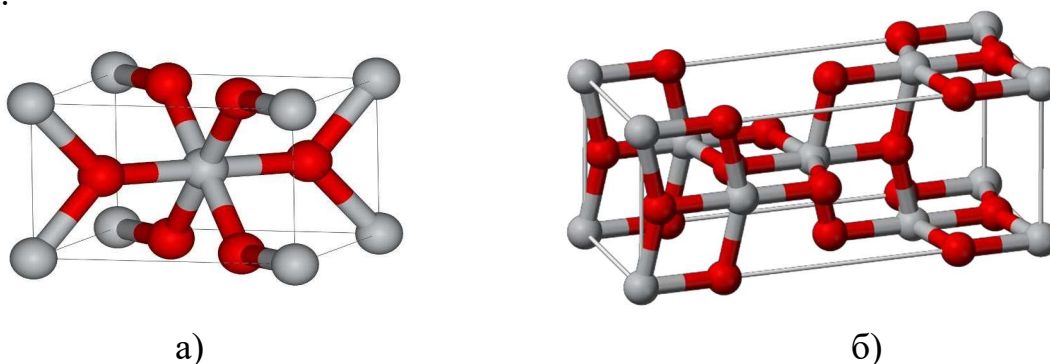


Рисунок 2.9 – Кристалічна структура діоксиду титану: а) рутильна модифікація;
б) анатазна модифікація

Для визначення рівня фотокаталітичної активності застосовувався барвник Родамін Б (Rhodamine 610) – $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (Україна) (рис. 2.10, а). Для визначення ВЕП використовували альфа-броманафталін ($C_{10}H_7Br$) (рис. 2.10, б).

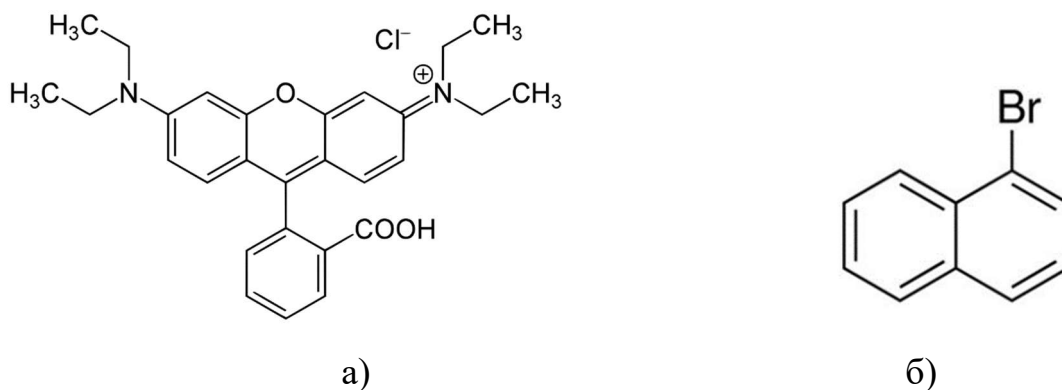


Рисунок 2.10 – Структурна формула: а) родаміну Б; б) альфа-броманафталіну

При дослідженні біоцидних властивостей фотокаталітичних оздоблювальних розчинів було використано фунгіцидну добавку ETS (Україна) - S-етил-4-аміно-бензентіосульфонат. Дана добавка є кристалічним порошком біло-коричневого кольору, або ж безбарвною. Структурну формулу біоциду зображено на рисунку 2.11, характеристики наведені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Характеристика фунгіциду ETS

Показник	ETS (S-етил-4-аміно-бензентіосульфонат)
Природа	Порошок
Колір	Жовтий
Густина, $кг/м^3$	2500-2700
pH	6-8
Рекомендоване дозування, %	0,05-0,9

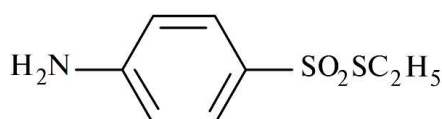


Рисунок 2.11 – Структурна формула ETS

Для визначення фунгіцидних властивостей поверхні оздоблювальних розчинів використовували стерильне середовище Чапека-Докса наступного складу: K_2HPO_4 – 0,3 г; $KH_2PO_4 \cdot 3H_2O$ – 0,7 г; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - 0,5 г; $NaNO_3$ – 2,0 г; KCl - 0,5 г; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - 0,01 г; сахароза - 30,0 г; агар-агар - 20,0 г; вода дистильована - до 1000 мл (рН = $6 \pm 0,5$). У мікробіологічних випробуваннях використовували культуру гриба *Aspergillus niger* ВКМФ – 1119.

Як добавку пластифікуючої дії застосовували високоредукуючий суперпластифікатор нової генерації на основі ефіру полікарбоксилату (PCE) з наноспроекованими ланцюгами типу Master Glenium Ace 430 (BASF, Німеччина). Характеристика добавки наведена в таблиці 2.7, принцип дії зображено на рисунку 2.12.

Таблиця 2.7 – Характеристика суперпластифікатора PCE

Показник	Master Glenium 430 ACE (PCE)
Природа	Рідина
Колір	Оранжевий
Густина, кг/м ³	1040-1080
рН	3,5-7,5
Рекомендоване дозування, %	0,2-2,0

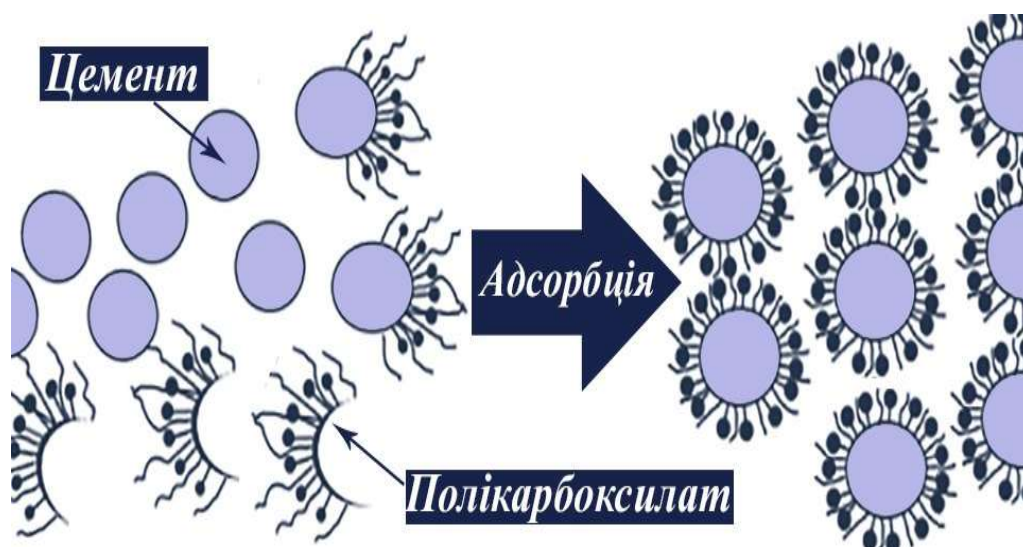


Рисунок 2.12 – Принцип дії полікарбоксилатного суперпластифікатора Master Glenium 430

З метою покращення технологічних показників оздоблювальних розчинів використано комплексну добавку повітровтягувальної дії Master Air 81, виробництва BASF (Німеччина) – добавка на основі поверхнево-активних речовин, що значно збільшує повітровтягнення розчину. Добавка Master Air 81 ефективно працює з будь-якими видами в'язучих і пластифікуючих добавок, підвищує адгезію і легковкладальність розчинової суміші, не впливає на процес тужавіння, знижує шанс розшарування розчинової суміші, покращує реологічні властивості, збільшує морозостійкість і водонепроникність розчину. Рекомендована витрата становить 0,1–1,0 мас.%. Технічні характеристики наведені в таблиці 2.8, принци роботи зображено на рисунку 2.13.

Таблиця 2.7 – Характеристика Master Air 81

Показник	Master Air 81 (ПВ)
Природа	Рідина
Колір	Прозорий
Густина, кг/м ³	1010-1050
pH	6-8
Рекомендоване дозування, %	0,1-1,0

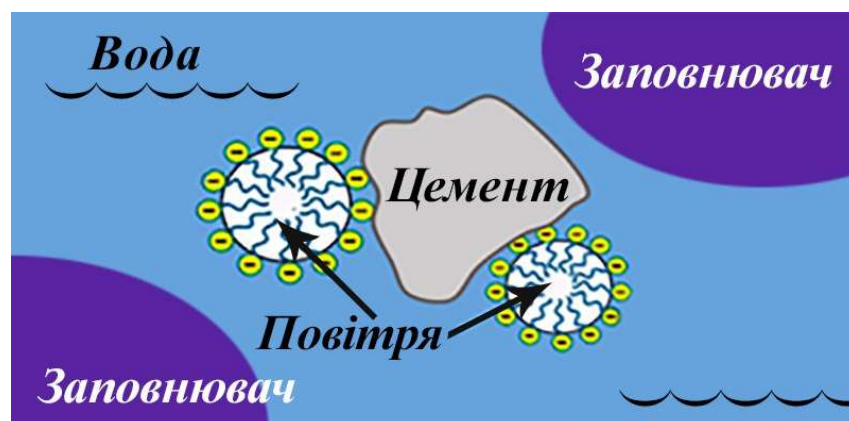


Рисунок.2.13 – Принцип дії повітровтягувальної добавки Master Air 81

В дослідженні було використано прискорювач набору міцності типу X-SEED 100, який також виконував функцію додаткового дисперсійного середовища для розподілу наномодифікаторів. Даний прискорювач являється

суспензією активних наночастинок гідросилікату кальцію, які утворюють додаткові центри кристалізації та пришвидшують структуроутворення цементної матриці. Характеристика X-SEED 100 відображені в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Характеристика прискорювача міцності X-SEED 100

Показник	X-SEED 100
Густина, кг/м ³	1130-1150
pH	10-11
Рекомендоване дозування, %	1,0-4,0

2.2. Фізико-механічні випробування

Фізико-механічні випробування оздоблювальних цементів проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-185:2009; ДСТУ Б В.2.7-187:2009 та EN 196-1-2007, що включали визначення нормальної густоти цементного тіста, термінів тужавіння, границі міцності на згин та стиск [9, 10, 26]. Зразки-призми розміром 40x40x160 зберігалися у формах витримувались протягом 24 год при $t=20 \pm 1$ °C та відносної вологості повітря ≥ 90 %. Після розформовування зразки маркувались і витримувались у воді ($t_{\text{води}} = 20,0 \pm 1,0$ °C) до випробування через 2, 7 і 28 діб. Міцність при згині визначали за допомогою випробувальної машини МИИ-100. Міцність при стиску визначали на отриманих зразках половинках призм. Щоб забезпечити площу навантаження 25 см² згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 використовували металеві пластини, а для отримання фіксованої площі навантаження 16 см² згідно ДСТУ EN 196-1:2007 використовували пристосування для пресу для визначення міцності при стиску.

Вплив добавок-модифікаторів на характер порової структури штучного каменю визначали за показником динаміки водопоглинання через 28 діб тверднення на зразках 70,7x70,7x70,7 мм. Згідно ДСТУ Б В. 2.7–170:2008,

використано прискорений метод дискретного зважування, при якому водопоглинання зразків визначається для певних моментів часу (0; 0,25; 1; 24 год).

Показники якості оздоблювального розчинів на основі декоративних цементів досліджували згідно з діючими стандартами та загальноприйнятими методиками. Випробування будівельних штукатурних розчинів проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-239:2010. Паралельно до стандартних визначень рухомості розчинової суміші її пластичність оцінювали за показником розпливу конуса на струшуючому столику.

Водопоглинання оздоблювальних розчинів визначали згідно ДСТУ Б.В.2.7-42-97 та ДСТУ Б.В.2.7-239:2010 відповідно. Для визначення показника водопоглинання оздоблювального використовували неруйнівний аналіз за методом Карстена (RILEM Test Method П.4) згідно з ASTM E 514 через 2 год «витримки – падіння» визначали якість гідрофобізації.

Середню густину розчинової суміші визначали відношенням маси ущільненої розчинової суміші до її об'єму. Для випробування використовували сталеву циліндричну посудину місткістю 1000 см³. Дослідження розшаровуваності розчинової суміші, яка характеризує її зв'язність при динамічній дії, проводили порівнянням вмісту маси заповнювача у нижній і верхній частинах свіжовідформованого зразка розмірами 150x150x150 мм. Водоутримувальну здатність розчинової оздоблювальної суміші визначали шляхом випробування шару суміші товщиною 12 мм, викладеної на фільтрувальний папір в спеціальному приладі, що представляє собою металеве кільце з скляною пластинкою. Введення комплексних хімічних добавок до цементуючих систем та розчинових сумішей на їх основі і визначення ефективності їх дії здійснювали згідно ДБН В.2.7-64-97, ДСТУ Б В.2.7-69-98 та ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001).

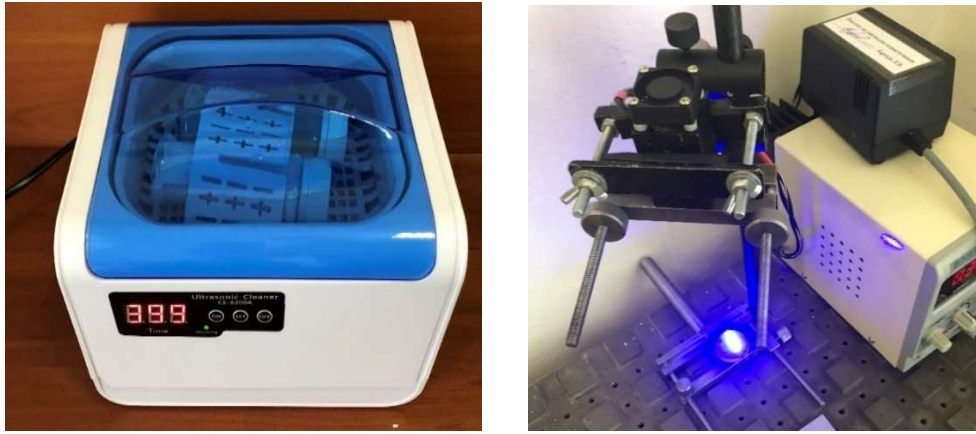
Марку за міцністю на стиск оздоблювального розчину визначали на зразках-призмах розмірами 40x40x160 мм. Границю міцності на стиск для розчину обчислювали як середнє значення результатів випробувань трьох зразків. Деформації усадки будівельного оздоблювального розчину

досліджували методом вимірювання зміни довжини зразків-призм 40x40x160 мм. Під час формування розчинів на малих бокових стінках форм закріплювалися анкери, які одним з своїх кінців фіксувались у розчиновій суміші. Зміна довжини зразків у часі відстежувалась за допомогою показів індикатора.

Середню густину оздоблювального розчину визначали випробуванням зразків у станах природної вологості, повітряно-сухому та водонасиченому і обчислювали як середнє арифметичне значення результатів випробування всіх зразків серії. Дослідження морозостійкості будівельних штукатурних розчинів проводили в кліматичній камері HS280/75 шляхом багаторазового поперемінного заморожування зразків у насиченому водою стані при температурі (-15...-20 °С) і відтавання їх у воді при температурі (+15...+20 °С). Оцінку морозостійкості за необхідною кількістю циклів заморожування-відтавання визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-239:2010.

2.3. Фізико-хімічні випробування

З метою рівномірного розподілу наномодифікатора в об'ємі будівельних матеріалів, під час досліджень застосовано ультразвукову ванну SE-6200A (Jeken, Китай) потужністю 70 Вт та частотою ультразвуку у 42000 Гц (рис 2.14, а). Для визначення фотокаталітичної активності поверхонь готували зразки цементно-піщаного розчину таблетованої форми розміром 32 x 5 мм. Фотокаталітична активність поверхонь зразків досліджувалась при опроміненні діодним лазером (рис. 2.14, б). Результати отримані та опрацьовані в програмі Thermo Spectrometer. Фотокаталітичну ефективність зразків визначали методом спектрометрії за допомогою спектрометра VLS-1 (visual light spectrometer) (Японія).



а)

б)

Рисунок 2.14 – Ультразвукова ванна Jeken SE-6200A (а) та Низькоінтенсивний діодний лазер (б)

Для визначення міцності розчину готували зразки-призми цементно-піщаного розчину $20 \times 20 \times 80$ мм та зразки-кубики розміром $20 \times 20 \times 20$ мм при співвідношенні Ц:П = 1:3 (В/Ц = 0,50). Зразки у формах витримувались протягом 24 год при забезпеченні температурного (20 ± 2 °C) і вологісного (90 – 100 % RH) режимів. Після розформування і маркування зразки були поміщені в ексикатор для зберігання до випробовування через 7; 28 та 90 діб.

Для визначення фотокаталітичної активності поверхонь готували зразки цементно-піщаного розчину таблетованої форми розміром 32×5 мм. Фотокаталітична активність поверхонь зразків досліджувалась при опроміненні діодним лазером (максимальна потужність 700 мВт) з довжиною хвилі 532 нм (зелене світло) протягом 2 год, як альтернативним до ультрафіолету джерелом. Густина потужності випромінювання в площині зразка становила 18 мВт/см^2 .

Для характеристики поверхні підготовленої структури використовували атомно-силову мікроскопію (AFM). Був використаний мікроскоп Innova AFM (Bruker, Німеччина). Вимірювання проводили в повітрі, використовуючи режим різання та надгострі консолі TESP-SS. Резонансна частота становила 280 кГц, роздільна здатність 512×512 пікселів. Сканували ділянки різних розмірів: від 5 мкм x 5 мкм до 50 мкм x 50 мкм. Швидкість сканування вибиралася залежно від розміру області, що сканується: від 0,1 Гц до 0,25 Гц (рис. 2.15, а).

Для отримання раманівської спектроскопії гіпсових штукатурних розчинів було застосовано спектрометр inVia micro-Raman spectrometer (Renishaw, Велика Британія). Вимірювання проводили з використанням джерела лазера 633 нм як довжини хвилі збудження (рис. 2.15, б). Потужність лазера встановлювалася на рівні 1,5 мВт. Спектральний діапазон встановлено на рівні 200-1300 cm^{-1} .

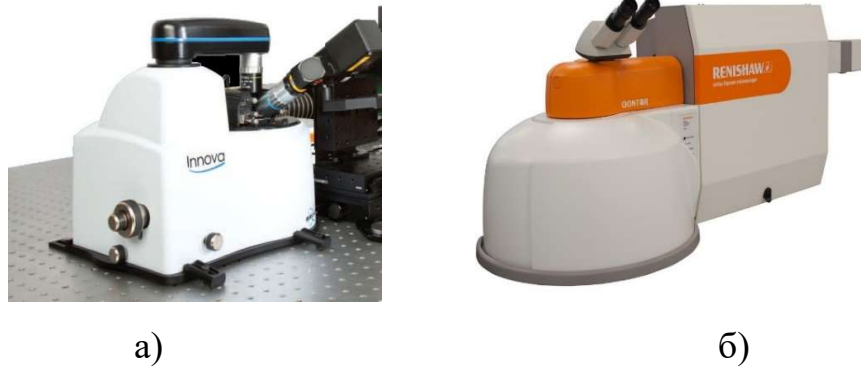


Рисунок 2.15 – Атомно-силовий мікроскоп Innova (а) та Раманівський спектрометр inVia (б)

При визначенні контактного кута поверхонь будівельних та декоративних розчинів було застосовано тензіометр Theta Flex (Biolin Scientific, Швеція). Гідрофобність поверхні визначали методом оптичного вимірювання кута змочування поверхні. Краплю води об'ємом 2 мікролітри наносили на поверхню зразка та фіксували зображення через 10 с. За допомогою камери тензіометра визначали середній кут контакту з поверхнею. Результати були опрацьовані в програмі One Attention (рис. 2.16, а). Гранулометричний склад цементних систем визначався з використанням лазерного аналізатора Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Великобританія) (рис. 2.16, б).

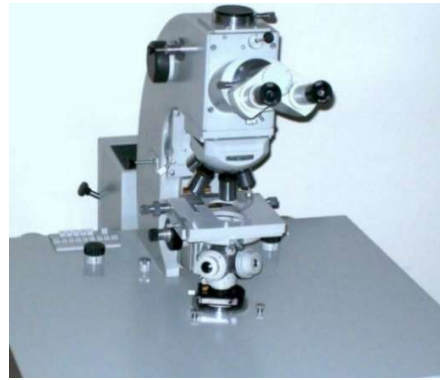


Рисунок 2.16 – Оптичний тензіометр Theta flex (а) та Лазерний аналізатор Mastersizer 3000 (б)

Вивчення та аналіз мікроструктури модифікованих розчинів відбувались за допомогою скануючого електронного мікроскопу VEGA 3 (SEM) (Tescan, Чехія) з джерелом електронів з вольфрамової нитки (рис.2.17, а). Даний мікроскоп здатний в режимі вакууму отримувати зображення роздільною здатністю 2 нм та досягати 1 000 000 кратного збільшення. Мікрофотографії отримані на оптичному мікроскопі Carl Zeiss Nu-2 (Німеччина) в режимі темного поля (рис.2.17, б). Для збільшення робочого відрізка (глибини різкості) використовувались стеки із 40-50 зображень (знімався набір світлин і далі з усіх збиралось одне зображення, що містить різкі деталі).



а)



б)

Рисунок 2.17 – Скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega3 (а) та Оптичний мікроскоп Nu-2 (б)

Для визначення хімічного складу основних складників цементу використано хвильовий рентгенофлуоресцентний аналіз на спектрометрі ARL 9800 XP. Визначення показників рН проводили з допомогою рН-метра рН-150МИ, який працює в діапазоні температур $-10...100^{\circ}\text{C}$ і визначає рівень рН від -1 до 14. Похибка приладу становить $\pm 0,05$.

Таким чином, визначення характеристик розглянутих природних і технічних матеріалів, добавок та наномодифікаторів, а також наведені методи фізико-механічних випробувань і фізико-хімічних методів аналізу дозволяють приступити до подальших теоретичних і експериментальних досліджень систем для розроблення фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів на їх основі.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ ДЛЯ ОЗДОБЛЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

3.1. Вплив дисперсності компонентів на властивості композиційних в'язучих

Узагальнення попередніх результатів досліджень у напрямку розроблення композиційних в'язучих свідчить, що хімічний склад та дисперсність основних компонентів мають важливий вплив на процеси гідратації та фізико-механічні властивості матеріалів. Тому проведеними дослідженнями визначено вплив гранулометричного складу на основні фізико-механічні властивості основних складників композиційних в'язучих [138]. Результати досліджень компонентів в'язучих дозволяють оцінити вплив окремих фракцій на розвиток питомої поверхні. Згідно табл. 3.1, вміст фракцій менше 10 мкм для тонкодисперсного каоліну та вапняку є вищим порівняно з портландцементами СЕМ I 42,5R та СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5R і складає відповідно 66,45 і 51,52 %.

Таблиця 3.1 – Гранулометричний склад основних складників композиційних в'язучих

Матеріал	$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	Ø<1 мкм,%	Ø<5 мкм,%	Ø<10 мкм,%	Ø<20 мкм,%	Ø<30 мкм,%	Ø<60 мкм,%
СЕМ I 42,5R	340	3,90	18,91	35,57	55,45	69,68	87,62
СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5R	490	6,15	23,68	38,78	57,34	72,53	89,42
Тонкодисперсний каолін	600	0	34,72	66,45	82,40	79,03	94,39
Тонкодисперсний вапняк	900	2,62	41,84	51,52	60,46	65,73	77,77

За результатами лазерної гранулометрії на основі методології, розробленої під керівництвом Саницького М.А., проведено розрахунок диференційного коефіцієнту розподілу розмірів частинок компонентів в'язучих за питомою поверхнею K_{isa} . Даний коефіцієнт визначається як добуток відношення A/V (площа поверхні до об'єму частинок, мкм^{-1}) на вміст фракцій компонента за об'ємом на основі даних лазерної гранулометрії згідно формули (3.1):

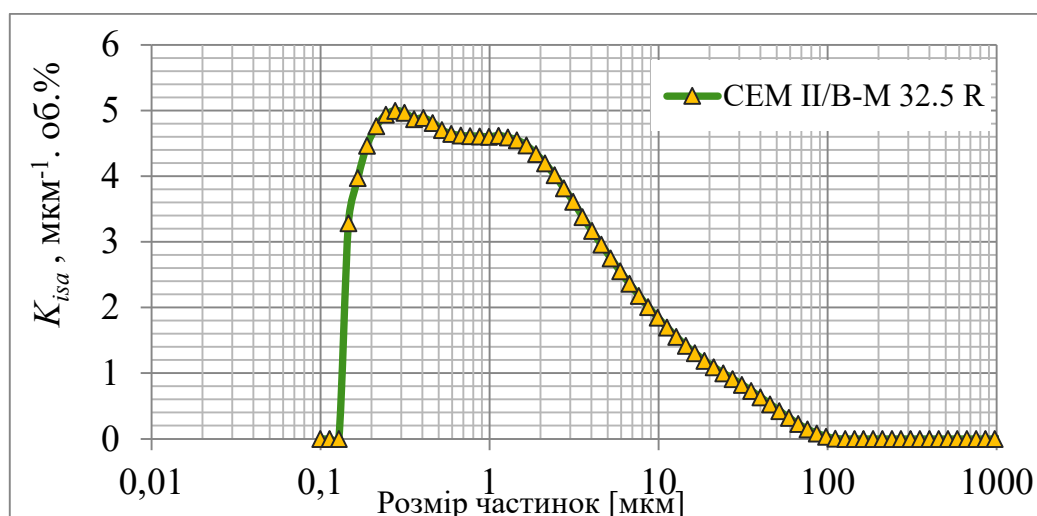
$$K_{isa} = A/V \cdot \omega_i [\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}], \quad (3.1)$$

де ω_i вміст i -тої фракції, об. %.

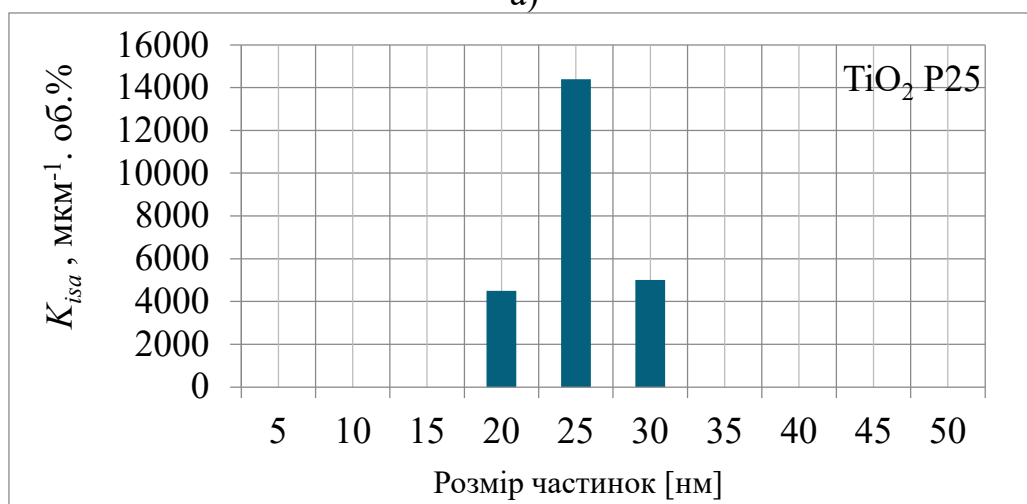
Фундаментальною характеристикою в'язучих цементних систем, що визначає їх властивості, є їх гранулометричний склад, що визначається розподілом частинок за розмірами. Так, середній діаметр за об'ємом $D[4,3]$ для композиційного портландцементу СЕМ II/B-M становить 26,3 мкм, при цьому середній діаметр за питомою поверхнею $D[3,2]$ рівний 4,02 мкм. Для портландцементу СЕМ II/B-M залишок на ситі 45 мкм складає 12,5 мас. %, при цьому його питома поверхня складає 497,0 $\text{м}^2/\text{кг}$. Отже, розподіли частинок за об'ємом і питомою поверхнею значно відрізняються; при цьому розподіл розмірів частинок за об'ємом не дає істинної картини відносно хімічної активності цементних частинок. У цьому плані характеристику поверхневої активності краще характеризує розподіл частинок за питомою поверхнею. Для портландцементу СЕМ II/B-M максимальне значення K_{isa} (4,96 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$) досягається при фракції 0,275 мкм, для фракції 1,0 мкм даний коефіцієнт рівний 4,59 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$, а для фракції 10 мкм він зменшується в 3,5 рази (рис. 3. 1, а).

Із зниженням розмірів частинок до нанорозмірного діапазону ступінь дисперсності $A/V=6/d$ стрімко зростає. При зменшенні розмірів частинок від 1000 до 100 та 10 нм співвідношення A/V зростає відповідно в 10 та 100 раз. Встановлено, що для частинок з розмірами 20; 25 і 30 нм коефіцієнт K_{isa} становить відповідно 4500; 14400 та 5000 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$ (рис. 3. 1, б). При цьому співвідношення максимальних показників коефіцієнтів K_{isa} для нано- TiO_2 та СЕМ II/B-M (відповідно при 25 та 243 нм) складає 2903 разів. Це свідчить про надвисоке значення поверхневої енергії ультрадисперсних частинок нано- TiO_2

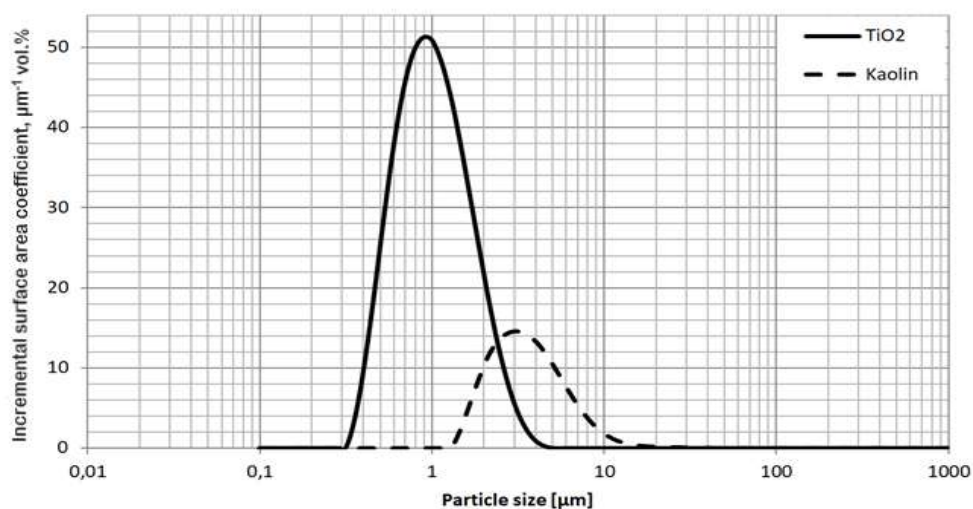
порівняно з високодисперсною фракцією композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М [96].



а)



б)



в)

Рисунок 3.1 – Диференційний коефіцієнт розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею K_{isa} : а) СЕМ ІІ/В-М; б) нано-ТіО₂ P25; в) мікро-ТіО₂ та каоліну

Для нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ з розміром частинок в діапазоні 10–30 нм ступінь дисперсності при $d_{\text{ср}}=20$ нм зростає в 1,25 рази порівняно в TiO_2 P25, а питома поверхня збільшується ще додатково вдвічі. При цьому коефіцієнт K_{isa} досягає значення близько $20000 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$, що свідчить про екстремально високу поверхневу активність нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$. На рис. 3.1. наведені диференційні коефіцієнти розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею основних компонентів композиційних в'язучих. Показники дисперсності основних компонентів композиційних в'язучих наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Показники дисперсності основних компонентів композиційних в'язучих

Матеріал	Питома поверхня, м ² /кг	Значення K_{isa} , мкм ⁻¹ . об. %
СЕМ I 42,5R	350	4,52
СЕМ II/B-M	490	4,96
Каолін	600	8,55
Вапняк	900	11,53
Мікро TiO_2	12000	50,08
Нано TiO_2 P25	55000	14400
Нано $\text{TiO}_2/\text{S,C}$	110000	20000

Згідно ДСТУ Б В.2.7-257-2011 однією з основних характеристик декоративних в'язучих є ступінь їх білизни. Як видно з рис. 3.2, для білого портландцементу СЕМ I 52,5 N коефіцієнт відбиття становить 86%, що дозволяє його віднести до компонентів 1-го сорту ($K_B > 80\%$) відповідно до ДСТУ Б В.2.7-257-2011. Композиційні портландцементи характеризуються низькими показниками білизни – для СЕМ II/B-M складає 38%, а для СЕМ I 42,5R - 42%. Відповідно до отриманих показників виникає необхідність додавання модифікаторів та добавок, які будуть підвищувати білизну оздоблювальних розчинів на основі композиційних в'язучих. Для вапняку даний коефіцієнт складає 60%, а для тонкодисперсного каоліну – 92%. Найвищими показникам білизни характеризуються мікро- TiO_2 та нано- TiO_2

P25, їх коефіцієнти відбиття становлять 94% та 98% відповідно, в зв'язку з чим додавання цих модифікаторів до композиційних в'язучих навіть у невеликих кількостях значно підвищує білизну покриттів [21].

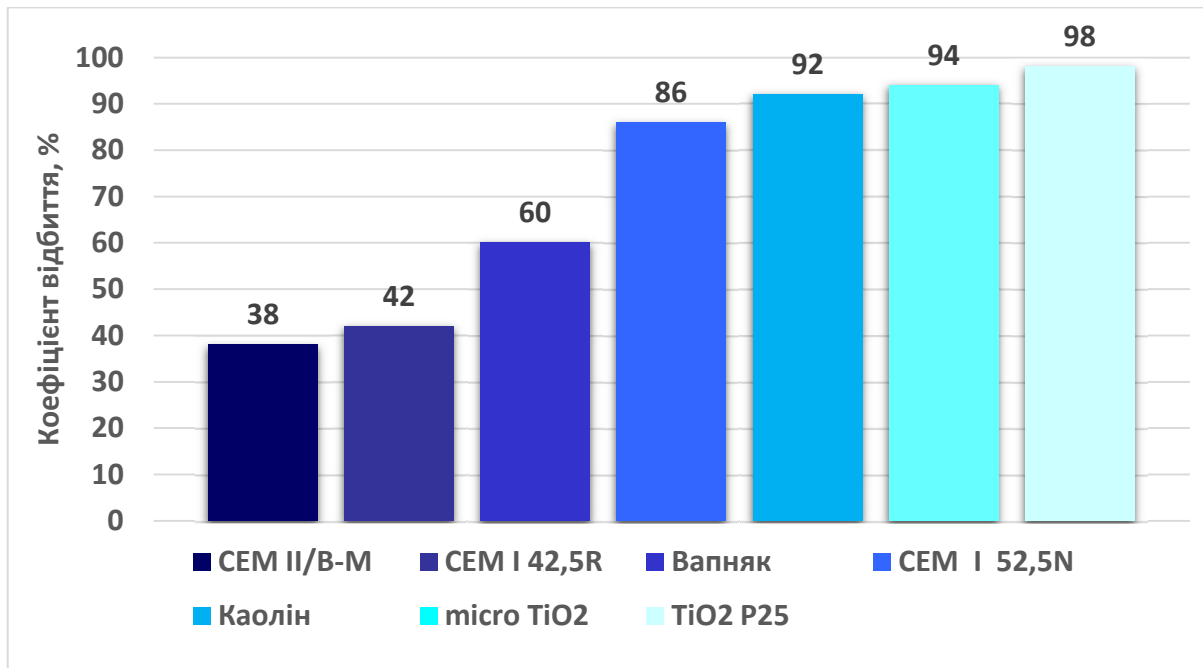


Рисунок 3.2 – Коефіцієнт відбиття основних компонентів фотокаталітичних композиційних в'язучих

3.2. Оптимізація складу мультикомпонентного декоративного цементу методом математичного планування експерименту

Розроблення поліфункціональних композиційних цементів для оздоблювальних розчинів є одним із пріоритетних завдань в сфері будівельного виробництва. Основними характеристиками, якими повинен володіти поліфункціональний цемент є не лише фізико-механічні властивості, але й декоративні показники такого в'язучого. Мультикомпонентний цемент для оздоблювальних цілей являє собою систему з пониженим вмістом клінкеру та підвищеною кількістю мінеральних добавок та модифікаторів [108, 138]. Враховуючи дані показники, проведено дослідження впливу тонкодисперсного каоліну та його поєднання з мікророзмірним діоксидом титану.

З метою забезпечення найбільш щільної структури розчину проведено

оптимізацію складу органо-мінеральних добавок в заданому інтервалі зміни кількісного співвідношення добавки каоліну x_1 (0 – 6,0 мас. %) та TiO_2 x_2 (0 – 0,8 мас. %) методом ортогонального центрально-композиційного планування (ОЦКП). Такі методи дозволяють скоротити проведення експерименту, впорядкувати пошук оптимальних умов, отримати математичну модель об'єкту дослідження [2, 19].

Суть планування експериментів з використанням цього методу полягає у встановленні математичної залежності між заданими властивостями і складом чи витратою матеріалів.

Завданням методу математичного планування експерименту в даній роботі є:

- оцінка ступеню впливу керуючих факторів і встановлення їх взаємодії;
- пошук оптимальних умов протікання процесів;
- уточнення відомих уявлень про досліджений об'єкт.

Основні характеристики плану експерименту наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Характеристика плану експерименту

Характеристика	Параметри планування	
	Каолін, мас.% (X_1)	TiO_2 , мас. % (X_2)
Головний рівень “0”	0	0
Нижній рівень “-1”	3,0	0,4
Верхній рівень “+1”	6,0	0,8
Інтервал варіювання	3,0	0,4

Метод ОЦКП дає можливість отримати математичний опис процесу у вигляді рівняння регресії:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (3.2)$$

де x_1, x_2 – значення факторів, що змінюються.

Коефіцієнти регресії в методі ОЦКП розраховуються за наступними формулами:

$$B_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n y(i); \quad (3.3)$$

$$B_{12} = \frac{\sum_{i=1}^n y(i)x1(i)x2(i)}{\sum_{i=1}^n (x1(i)x2(i))^2}; \quad (3.4)$$

$$B_1 = \frac{\sum_{i=1}^n y(i)x1(i)}{\sum_{i=1}^n x1(i)^2}; \quad (3.5)$$

$$B_{11} = \frac{\sum_{i=1}^n y(i)x1^*(i)}{\sum_{i=1}^n x1^*(i)^2}; \quad (3.6)$$

$$B_2 = \frac{\sum_{i=1}^n y(i)x2(i)}{\sum_{i=1}^n x2(i)^2}; \quad (3.7)$$

$$B_{22} = \frac{\sum_{i=1}^n y(i)x2^*(i)}{\sum_{i=1}^n x2^*(i)^2}; \quad (3.8)$$

$$x1^*(i) = x1(i)^2 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x1(i)^2; \quad (3.9)$$

$$x2^*(i) = x2(i)^2 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x2(i)^2 \quad (3.10)$$

Для проведення експерименту готували зразки-призми розміром 20x20x80 мм з додавання 0,5 мас.% суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Master Glenium 430 (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 – Зразки мультикомпонентного тіоцементу

Матриця двофакторного математичного планування експерименту із значеннями x_i^* наведена в табл. 3.4. При плануванні експерименту вибрані наступні контрольні параметри (функції відгуку):

Y_1, Y_2, Y_3 – розплив конуса, границя міцності при стиску відповідно через 7 та 28 діб тверднення в нормальних умовах.

Таблиця 3.4 – Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту

№	Матриця планування в кодах		Матриця планування в натуральних значеннях		В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			W, %	ρ , кг/м ³
	X ₁	X ₂	K	TiO ₂			2	7	28		
1	-1	-1	3,0	0,4	0,5	150	23,5	33,3	39,2	6,81	2137
2	-1	0	3,0	0	0,5	137	17,7	28,6	36	6,85	2165
3	-1	+1	3,0	0,8	0,5	150	26,7	24	42,5	6,27	2334
4	0	-1	0	0,4	0,5	150	20,8	32,5	41,3	6,81	2178
5	0	0	0	0	0,5	140	18,4	20,8	23,5	6,16	2331
6	0	+1	0	0,8	0,5	155	22,4	25,8	30,0	6,75	2203
7	+1	-1	6,0	0,4	0,5	148	19,0	25,6	33,4	6,63	2287
8	+1	0	6,0	0	0,5	137	17,0	23,1	25	6,33	2171
9	+1	+1	6,0	0,8	0,5	148	18,6	24,7	27	6,62	2293

Розрахунок коефіцієнтів регресії для отриманих результатів проведених за формулами 3.2-3.10, а побудова ліній міцності при $y_j = \text{const}$ за спеціально складеними програмами. У програмі використано матричний підхід до регресивного аналізу і знаходження коефіцієнтів регресії. Отримані результати розрахунку коефіцієнтів регресії наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Коефіцієнти рівняння регресії

Функції відгуку	Коефіцієнти регресії					
	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂	b ₁₁	b ₂₂
Y_{PK}	148,55	-1,50	7,33	0,25	1,16	0,25
Y_2	23,30	-1,16	2,45	-0,60	-3,30	-0,95
Y_7	32,50	1,30	-0,61	0,97	-0,20	-3,95
Y_{28}	44,10	-1,56	2,50	-1,12	-9,20	-7,30

На основі отриманих коефіцієнтів складені рівняння регресії досліджуваних функцій властивостей дрібнозернистих бетонів ($Y_1...Y_4$) за формулами (3.11-3.14).

$$Y_{PK} = 148,55 - 1,5x_1 + 7,33x_2 + 0,25x_1x_2 + 1,16x_1^2 + 0,25x_2^2 \quad (3.11)$$

$$Y_{R2} = 23,3 - 1,16x_1 + 7,33x_2 - 0,6x_1x_2 - 3,3x_1^2 - 0,95x_2^2 \quad (3.12)$$

$$Y_{R7} = 32,5 + 1,3x_1 - 0,61x_2 + 0,97x_1x_2 - 0,2x_1^2 - 7,3x_2^2 \quad (3.13)$$

$$Y_{R28} = 44,1 + 1,56x_1 + 2,5x_2 - 1,12x_1x_2 - 9,2x_1^2 - 7,3x_2^2 \quad (3.14)$$

На основі одержаних рівнянь регресії побудовані ізопараметричні діаграми розпливу конуса, рівної міцності через 7 та 28 діб тверднення ($Y_2, Y_3 = \text{const}$) (рис. 3.4. а, б, в).

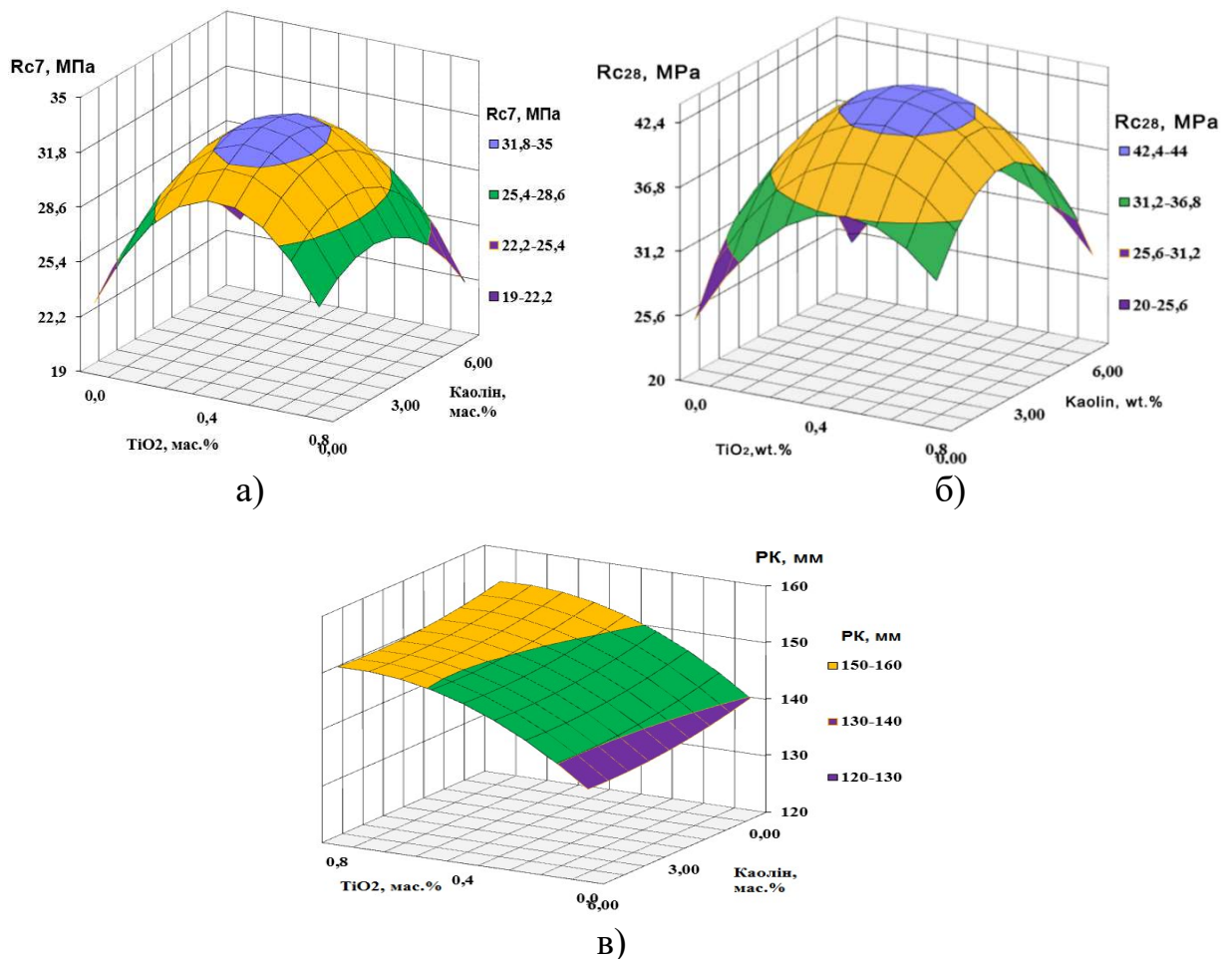


Рисунок 3.4 – Ізопараметричні діаграми границі міцності на стиск через 7 (а) та 28 (б) діб тверднення та ізопараметрична діаграми розпливу конуса (в)

Згідно аналізу отриманих математичних залежностей, а також їх графічної інтерпретації, встановлено, що введення 3,0 мас.% каоліну та 0,4 мас.% мікро- TiO_2 забезпечує підвищені показники ранньої та марочної міцностей мультикомпонентних цементів при підвищеній рухливості суміші (РК=140-150 мм).

Згідно табл. 3.6 отриманий склад мультикомпонентного цементу володіє покращеними фізико-механічними властивостями. Питома площа поверхні за Блейном тіоцементу становить $5250 \text{ см}^2/\text{г}$, водопотреба - 31%, водовідділення - 8,7%. Мультикомпонентний тіоцемент при В/Ц=0,50 характеризується розпливом стандартного конуса РК=160 мм. Міцність на стиск мультикомпонентного тіоцементу через 2, 28 та 180 діб складає відповідно 21,6, 43,5 та 55,7 МПа [108].

Таблиця 3.6 – Фізико-механічні властивості мультикомпонентних тіоцементів

Показник	Результат
$S_{\text{пит}}, \text{ см}^2/\text{г}$	5250
Водопотреба, %	31.0
Початок тужавіння, хв	185
Розплив конуса, мм	160
Водовідділення, %	8.7
Міцність на стиск, МПа, через:	
2 доби	21.6
28 діб	43.5
180 діб	55.7
Міцність на згин, МПа, через:	
2 доби	3.9
28 діб	9.2
180 діб	12.6

Як видно з рис. 3.5, найбільшим водовідділенням характеризується зразок бездобавочного портландцементу СЕМ І 42,5R, що становить 10,8%. Інтенсивне водовідділення суспензії портландцементу спостерігається протягом першої години. Додавання каоліну та діоксиду титану зменшує водовідділення мультикомпонентного тіоцементу до 8,7%.

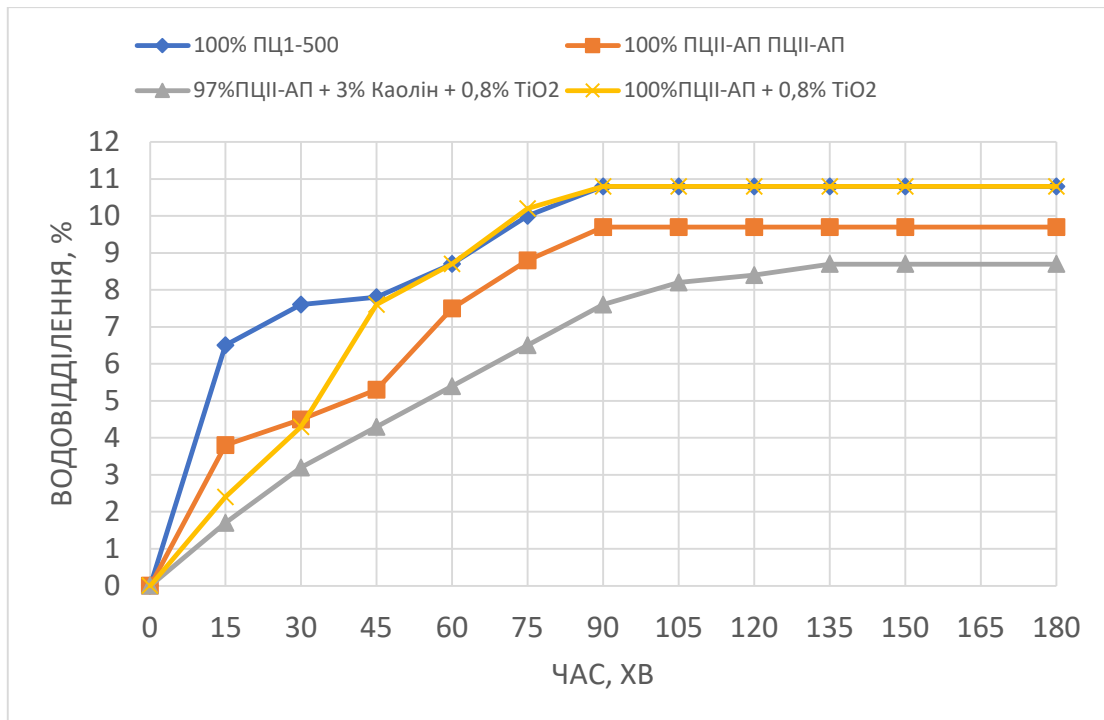


Рисунок 3.5 – Водовідділення мультикомпонентних портландцементів

Перевірка водонепроникності поверхні виконувалась за допомогою трубки Карстена. Висота стовпчика рідини, рівна 100 мм, відповідає силі тиску крапель дощу при вітру зі швидкістю понад 120 км/год. Це відповідає умовам урагану, тому дана методика забезпечує отримання достатніх показників водонепроникності при звичайних умовах експлуатації споруди. Методом дефектоскопії із використанням трубки Карстена (рис. 3.6) встановлено, що мультикомпонентний тіоцемент характеризується показником водопоглинання $0,1 \text{ мл/см}^2$ через 2 год витримки, що характеризує таку поверхню як частково гідрофобну, в той час як бездобавочний зразок портландцементу СЕМ І 42,5R показав результат $0,75 \text{ мл/см}^2$ і характеризується низькою водонепроникністю.



а)



б)

Рисунок 3.6 – Водопоглинання поверхні цементного зразка через 2 год:
а) поверхня тіоцементу; б) поверхня бездобавочного зразка

Відповідно до отриманих результатів, можна зробити висновок, що поєднання тонкодисперсного каоліну та мікророзмірного діоксиду титану збільшує водонепроникність цементу, що дозволить блокувати підтягування водорозчинних солей, а також підвищить морозостійкість і довговічність оздоблювальних поверхонь.

3.3. Фізико-механічні властивості фотокаталітичних композиційних портландцементів

При випробуванні складів цементних в'язучих згідно ДСТУ Б EN 196-1 заформовано цементно-піщані розчини на основі композиційного портландцементу СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5R (Ц:П=1:3) при водоцементному відношенні 0,5 з використанням поліфракційного піску СЕН. Як модифікатори використано мікро- TiO_2 , наноккомпозит $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та суперпластифікатор полікарбоксилатного типу Master Glenium 430. Зразки-призми розміром 40x40x160 мм у формах витримувались протягом 24 год при забезпеченні

температурного (20 ± 2 °C) і вологісного (90–100 % RH) режимів. Після розформування призми були поміщені в ексикатор для зберігання до випробовування через 2, 7 та 28 діб. Візуальну білизну складів відображено на рис. 3.7. Фізико-механічні властивості складів наведені в табл. 3.8.



Рисунок 3.7 – Склади цементно-піщаного розчину на основі композиційного портландцементу: а) 2,0 мас.% нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$; б) 5,0 мас.% мікро- TiO_2 ; в) 2,0 мас.% мікро- TiO_2 ; г) бездобавочний

Таблиця 3.8 – Фізико-механічні властивості розчинів на основі модифікованого композиційного портландцементу

Склад	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на згин/стиск, (МПа), у віці, діб		
			2	7	28
ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-400	0,5	143	5,84 / 25,0	7,68 / 40,0	8,44 / 60,0
ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-400 + 2,0 % мікро- TiO_2	0,5	146	6,43 / 25,3	8,02 / 39,7	11,2 / 60,6
ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-400 + 0,5 % Glenium 430 + 2,0 % мікро- TiO_2	0,5	275	5,57 / 23,7	6,49 / 35,6	10,4 / 52,8
ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-400 + 0,5 % Glenium 430 + 2,0 % мікро- TiO_2	0,40	154	7,79 / 41,8	9,23 / 57,6	14,1 / 72,2
ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-400 + 5,0 % мікро- TiO_2	0,5	143	6,98 / 26,3	8,44 / 42,6	12,4 / 64,8
ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-400 + 0,5 % Glenium 430 + 2,0 % нано- TiO_2	0,45	117	8,45 / 43,2	11,3 / 62,3	15,2 / 79,0

Згідно діаграми (рис. 3.8), міцність на стиск зразка з 2,0 мас.% нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та 0,5 мас.% пластифікатора Master Glenium 430 через 2; 7 та 28 зростає і становить відповідно 43,2; 62,3 та 79,0 МПа. Порівняно з бездобавочним складом міцність збільшується на 72,8; 55,7 та 31,6% відповідно. Інтенсивне збільшення міцності, особливо в ранні терміни (2 доби) пояснюється ультразвуковою диспергацією пластифікатора та нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ у водному розчині, оскільки частинки суперпластифікатора виконують функцію носія наночастинок і ефективно розподіляють їх в об'ємі водного розчину.

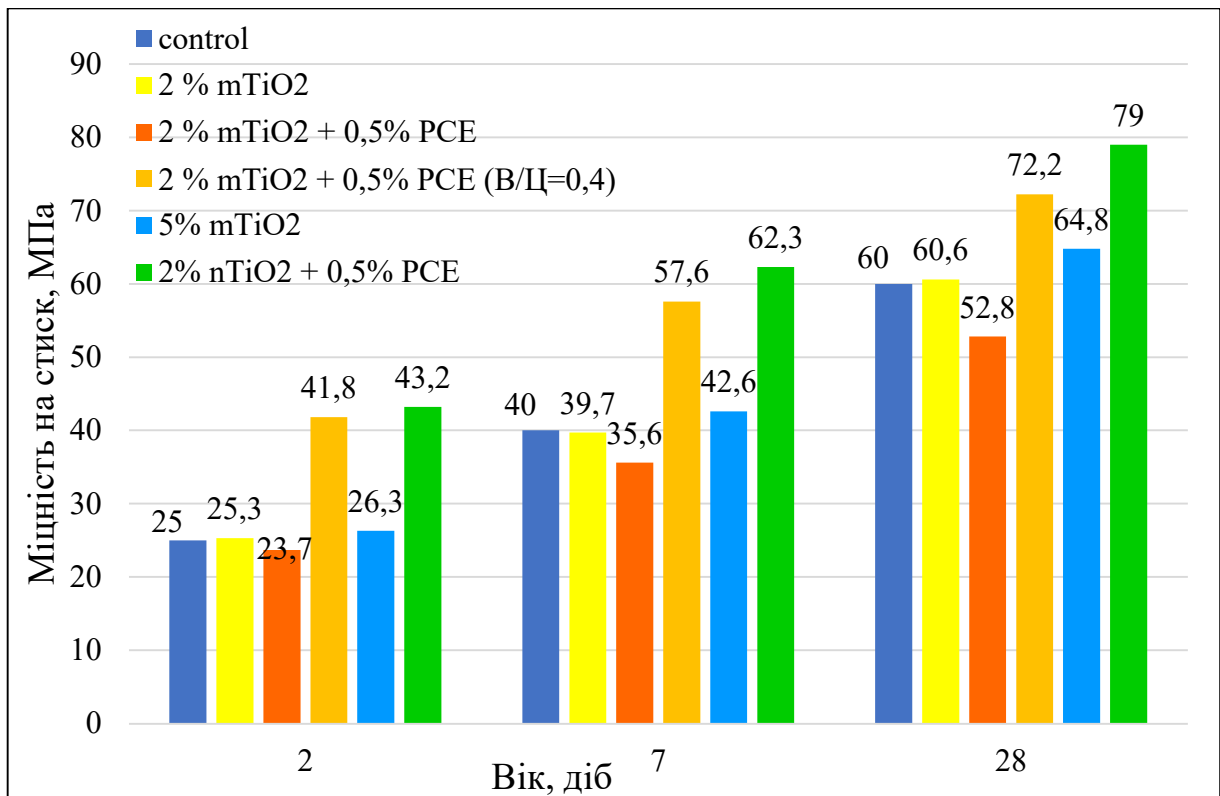


Рисунок 3.8 – Міцність на стиск модифікованих композиційних портландцементів

Діаграма міцності на згин (рис. 3.9) підтверджує результати, отримані при перевірці міцності на стиск. Склад з 2,0 мас. % нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та 0,5 мас. % пластифікатора Master Glenium 430 через 2; 7 та 28 зростає і становить відповідно 8,45; 11,3 та 15,2 МПа. Порівняно з бездобавочним складом міцність збільшується на 44,7; 47,3 та 80% відповідно.

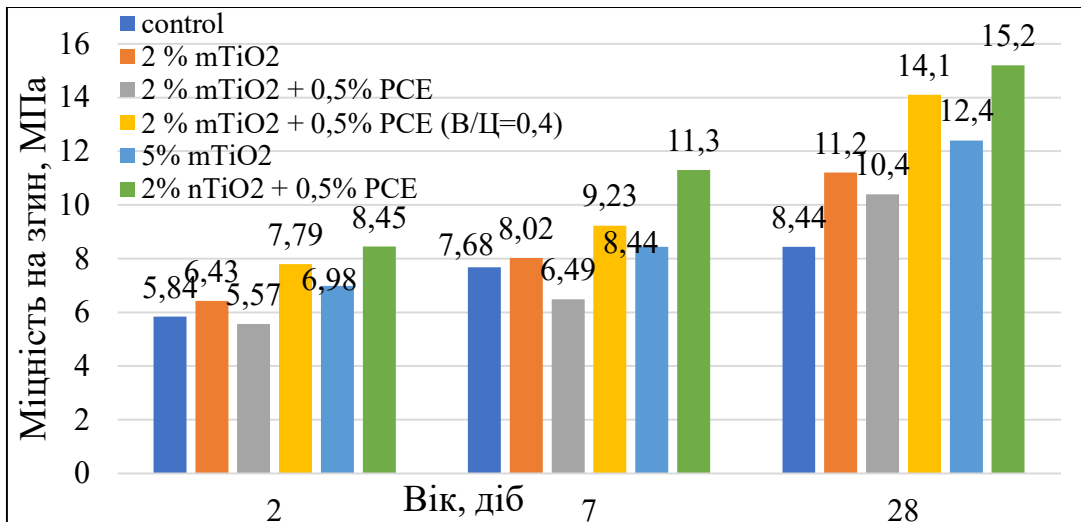


Рисунок 3.9 – Міцність на згин модифікованих композиційних портландцементів

На зображенні макроструктури сколу цементно-піщаних розчинів (рис. 3.10) на основі модифікованого композиційного портландцементу зображено підвищення білизни у складу з 2,0 мас. % нанокompозиту $TiO_2/S,C$ та 0,5 мас. % пластифікатора Master Glenium 430. Також проявляється ущільнення структури та зменшення пор в об'ємі розчину.

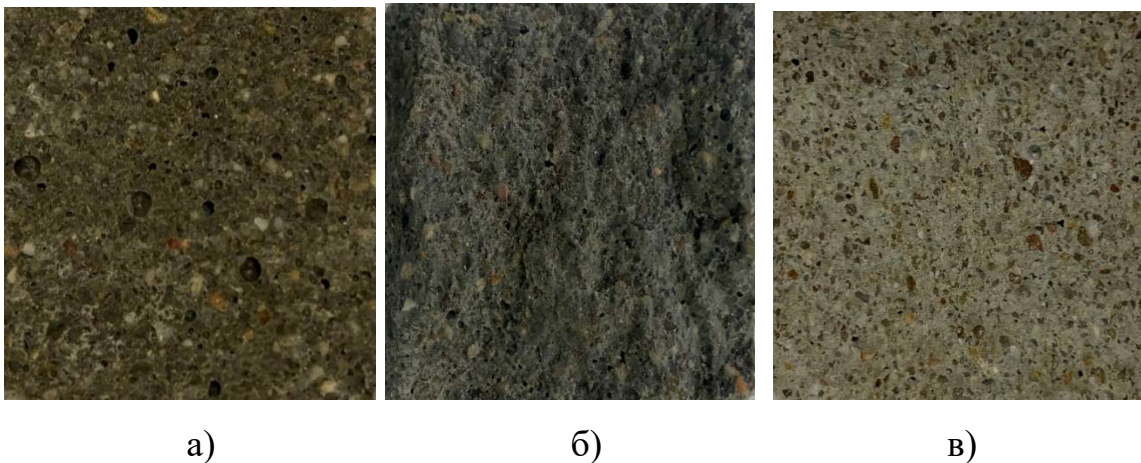


Рисунок 3.10 – Макроструктура цементно-піщаних розчинів на основі модифікованого композиційного портландцементу: а) бездобавочний; б) 5,0 мас. % мікро- TiO_2 ; в) 2,0 мас. % $TiO_2/S,C$

Таким чином, модифікування композиційних портландцементів нанокompозитом $TiO_2/S,C$ та пластифікатором полікарбоксилатного типу Master Glenium 430 дає змогу отримати поліфункціональне цементне в'язуче з підвищеними фізико-механічними характеристиками.

3.4. Структурування та міцність каменю на основі фотокаталітичних композиційних портландцементів

Для встановлення фізичних та хімічних закономірностей формування структури та синтезу міцності фотокаталітичних в'язучих проведено дослідження впливу модифікаторів на міцність цементного каменю. Як видно з рис. 3.11, для бездобавчного складу портландцементу СЕМ І 42,Р (тісто 1:0) нормальна густина досягається при В/Ц=0,30, терміни початку і кінця тужавіння становлять відповідно 210 та 340 хв, границя міцності на стиск через 1,2;7 та 28 діб складає 32,5; 37,8, 65,6 та 68,2 МПа. Введення 2,0 мас. % нано- TiO_2 P25 дозволяє зменшити водопотребу тіста нормальної густоти до 24,5%, при цьому початок тужавіння скорочується до 190 хв. Рання міцність модифікованого складу через 1 добу спадає на 13,9 % і становить 28 МПа. Границя міцності на стиск каменю через 2; 7 та 28 діб тверднення збільшується порівняно в бездобавочним зразком відповідно на 11,3; 6,4 та 33,8%, що становить 42,1; 67,2 та 91,3 МПа відповідно (табл. 3.9).

При визначенні нормальної густини цементного тіста встановлено, що склади, модифіковані мікро- TiO_2 , суперпластифікатором та добавкою повітровтягувальної дії характеризуються нижчою водопотребою і здатні знижувати НГТ на 5,5% порівняно з бездобавочним складом, а поєднання 10 мас.% каоліну та мікро- TiO_2 навпаки, підвищує НГТ на 8,2% (рис. 3.12).

При визначенні термінів тужавіння композиційних модифікованих портландцементів встановлено, що додавання 2,0 мас. % нано- TiO_2 P25 скорочує початок тужавіння до 190 хв, а кінець до 310 хв відповідно. Додавання до складу портландцементу 2,0 мас. % мікро- TiO_2 , суперпластифікатора та добавки повітровтягувальної дії призводить до збільшення початку тужавіння до 230 хв, проте скорочує кінець тужавіння до 260 хв, що робить такий склад менш технологічним (рис. 3.13).

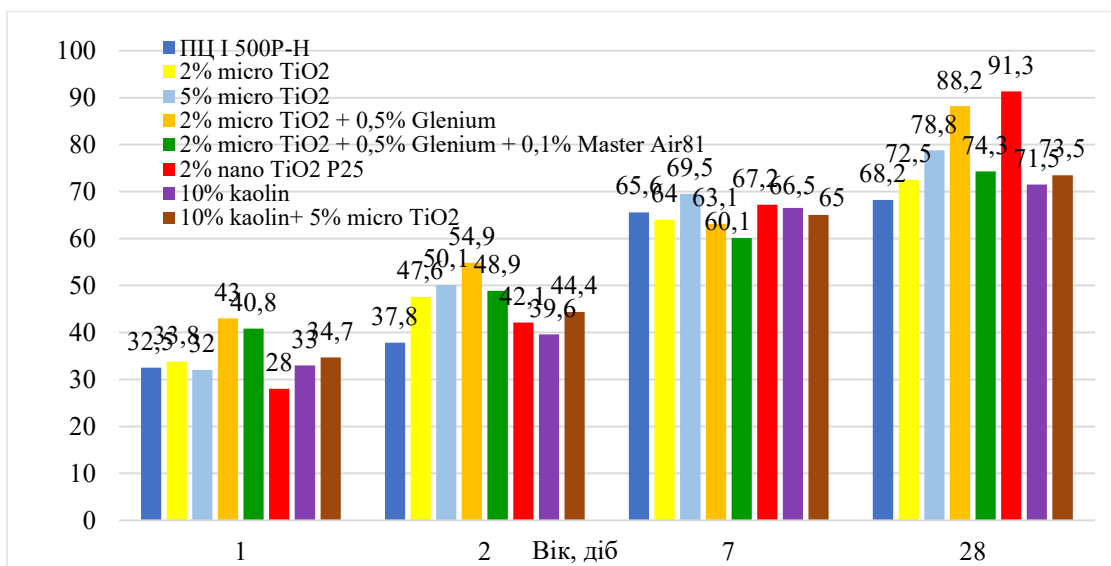


Рисунок 3.11 – Міцність на стиск цементного каменю, модифікованого мікрота нано-TiO₂

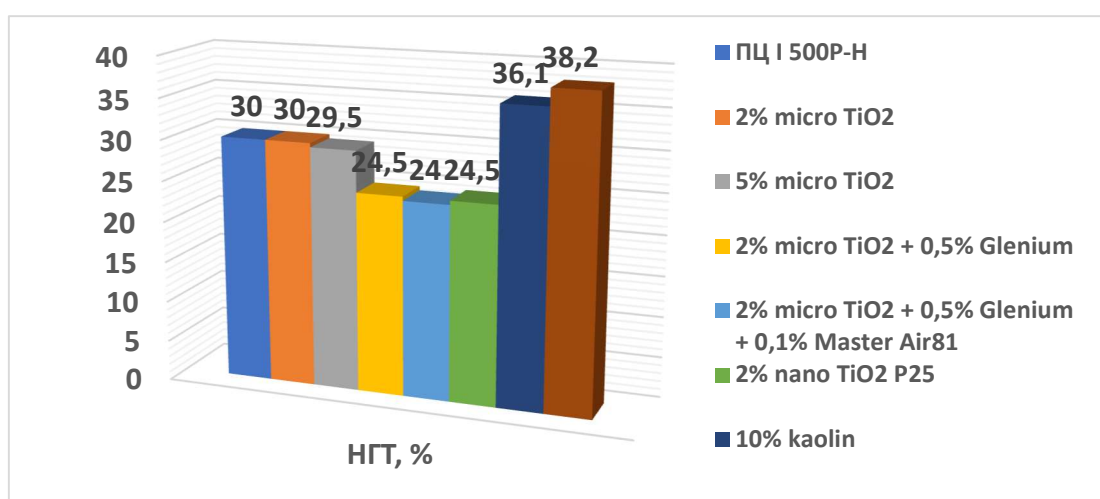


Рисунок 3.12 – Нормальна густина тіста модифікованих портландцементів

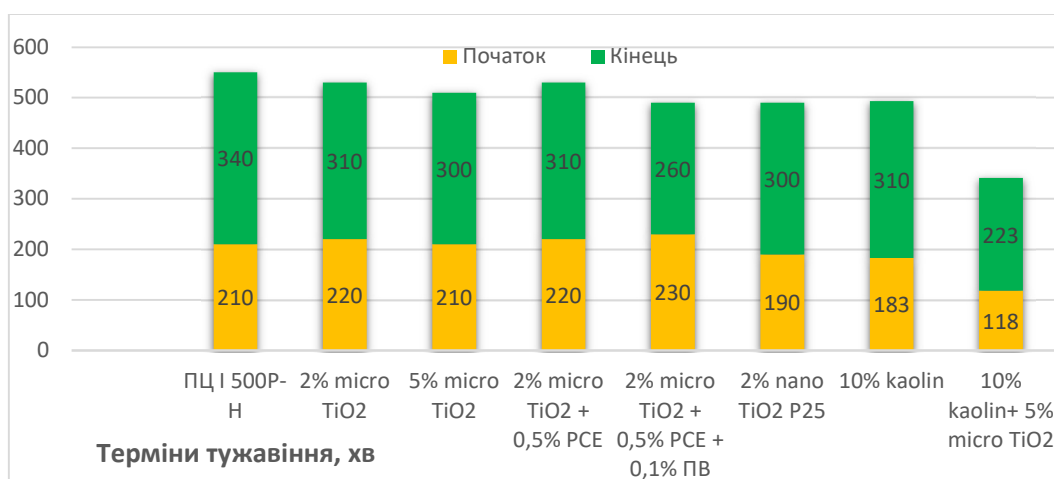


Рисунок 3.13 – Терміни тужавіння портландцементів, модифікованих мікрота нано-TiO₂

Таблиця 3.9 – Терміни тужавіння та міцність модифікованого цементного каменю

Склад	НГТ	Терміни тужавіння, хв		Міцність на стиск (МПа), Вік, діб			
		Початок	Кінець	1	2	7	28
ПЦ І 500Р-Н	30,0	210	340	32,5	37,8	65,6	68,2
ПЦ І 500Р-Н + 2% мікро-TiO ₂	30,0	220	310	33,8	47,2	64,0	72,5
ПЦ І 500Р-Н + 5% мікро-TiO ₂	29,5	210	300	32,0	50,1	69,5	78,8
ПЦ І 500Р-Н + 2% мікро-TiO ₂ + 0,5% Glenium	24,5	220	310	43,0	54,9	63,1	88,2
ПЦ І 500Р-Н + 2% мікро-TiO ₂ + 0,5% Glenium + 0,1% Master Air81	24,0	230	360	40,8	48,9	60,1	74,3
ПЦ І 500Р-Н + 2% нано TiO ₂ P25	24,5	190	300	28,0	42,1	67,2	91,3
90% ПЦ І 500Р-Н + 10% каолін	36,1	180	310	33,0	39,6	66,5	71,5
90% ПЦ І 500Р-Н + 10% каолін + 5% мікро-TiO ₂	38,2	140	25	34,7	44,4	65,0	73,5

Методом електронної мікроскопії показано, що для портландцементного каменю, модифікованого 2,0 мас. % мікро-TiO₂ та гідратованого 90 діб характерна структура з незначною кількістю мікропор (рис. 3.14, а-в). На поверхні спостерігається утворення дрібних агломерацій діоксиду титану розміром 50-100 мкм. Згідно з даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу відносний елементний склад поверхні модифікованого портландцементу відповідає основним компонентам портландцементного клінкеру, мас. %: Са – 44,5; Al – 3,44; Si – 16,36; Fe – 2,16; О – 41,25. Масова частка діоксиду титану складає 1,37 мас. % (рис.3.14, г).

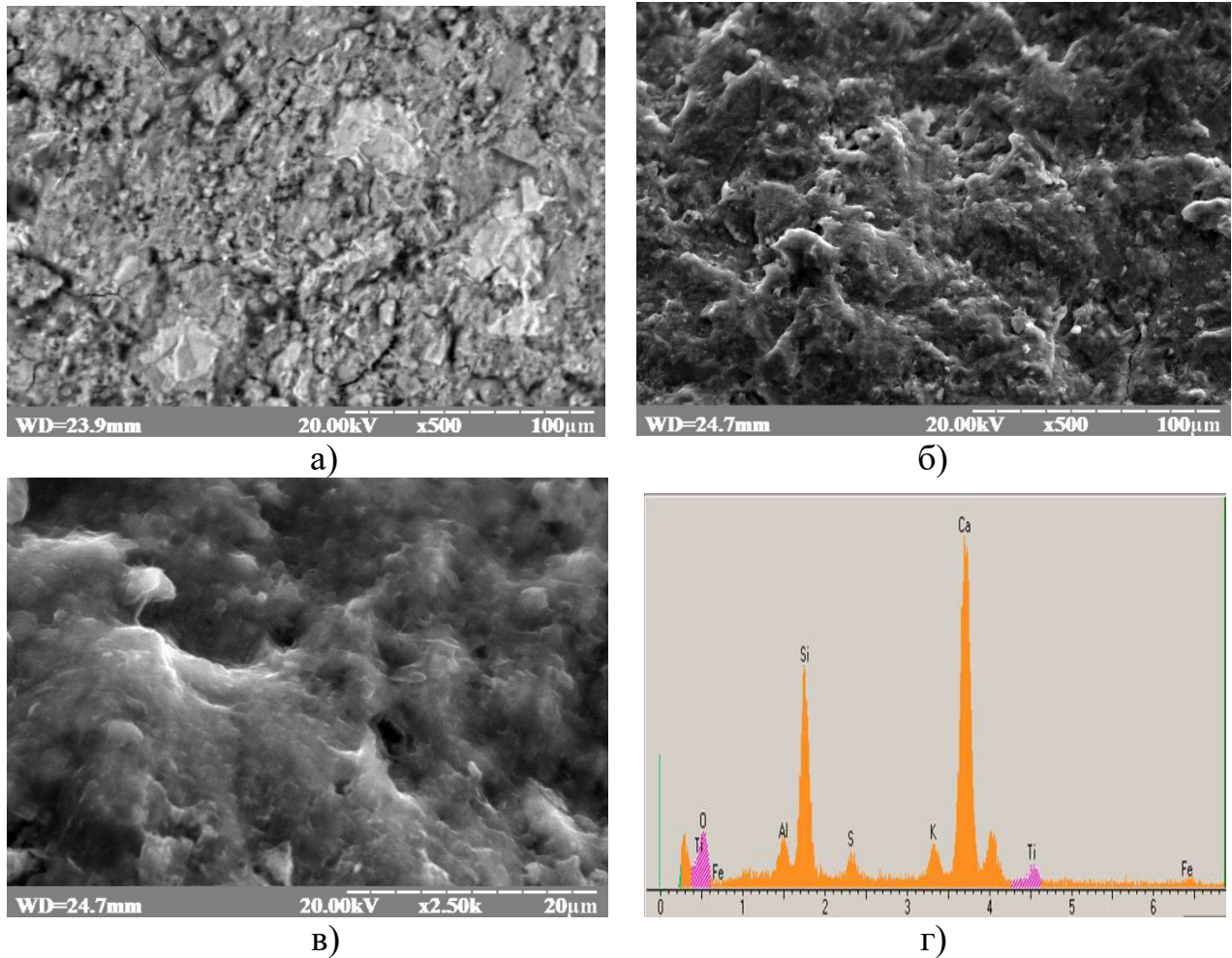


Рисунок 3.14 – Мікроструктура каменю на основі композиційного портландцементу, модифікованого 2,0 мас. % мікро- TiO_2 (а- в) та спектри рентгенівського випромінювання з поверхні пори каменю (г)

При дослідженні мікроструктури портландцементного каменю модифікованого 2,0 мас. % нано- TiO_2 P25 встановлено, що поверхня зразка ущільнилась, утворивши велику кількість мікропор, а агломерати діоксиду титану набули менших розмірів та більш рівномірно розподілились по внутрішній поверхні мікропор (рис. 3.15, а-в). При цьому розмір агломератів нано- TiO_2 становить 10-30 мкм. З рис. 3.15, в, видно, що замкнута пора ($l=40$ мкм) цементного каменю кольматується тонкодисперсними мікрокристалами еtringіту розміром 2-5 мкм, що свідчить про ущільнення мікроструктури каменю. Згідно з даними рентгеноспектрального аналізу відносний елементний склад поверхні модифікованого портландцементу відповідає основним компонентам портландцементного клінкеру, мас. %: Ca – 46,41; Al –

4,32; Si – 17,05; Fe – 2,77; O – 44,37. Масова частка діоксиду титану на поверхні складає 2,10 мас.% (рис. 3.15, г).

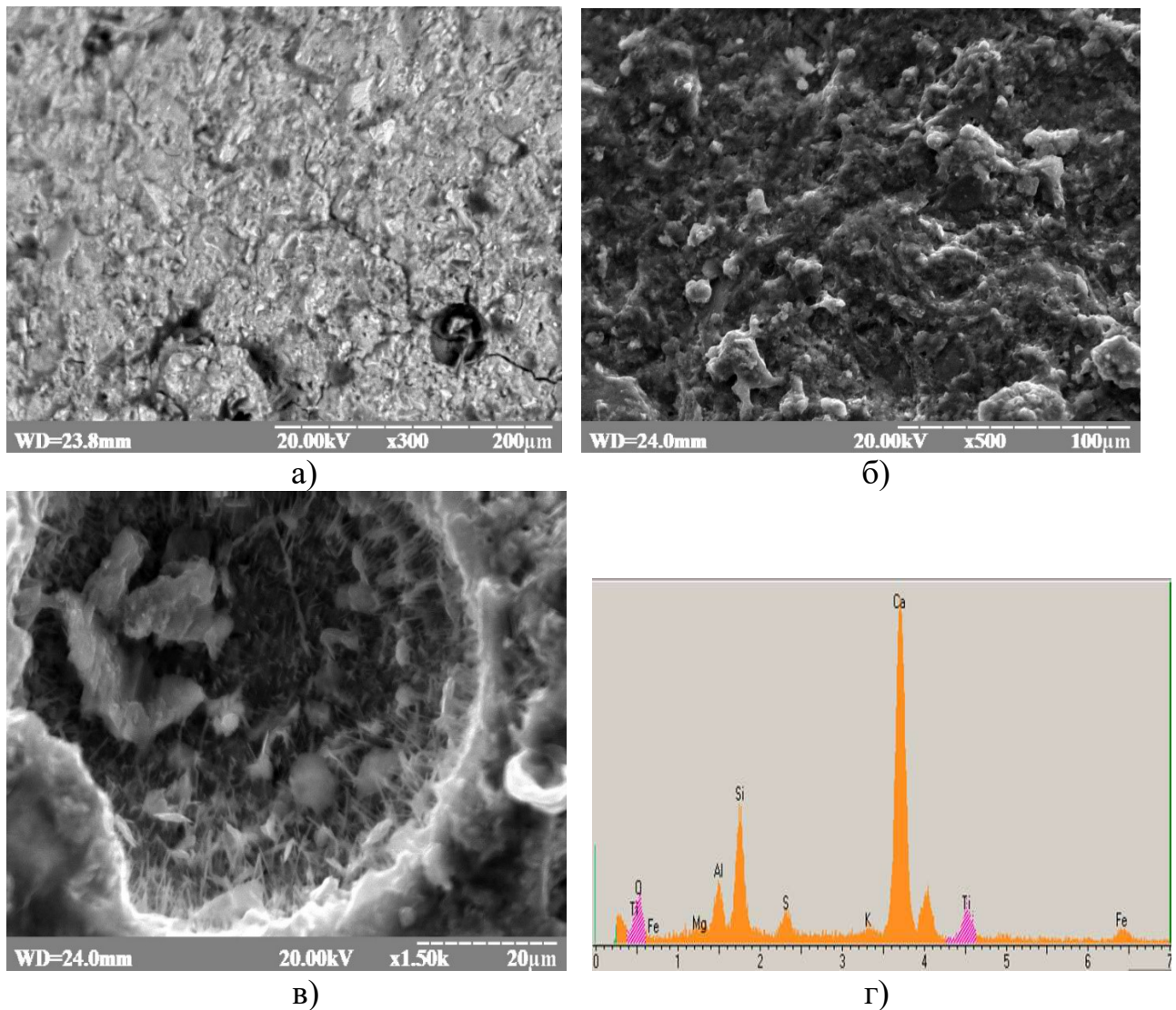


Рисунок 3.15 – Мікроструктура каменю на основі композиційного портландцементу, модифікованого 2,0 мас. % TiO_2 (а-в) та спектри рентгенівського випромінювання з поверхні пори каменю (г)

Отже, особливі властивості нанорозмірного діоксиду титану та його висока дисперсність визначають суттєве вплив даного модифікатора на ущільнення структури, підвищення показників міцності та зниження водопотреби композиційних портландцементів. Застосування композиційних портландцементів, модифікованих фотокаталітичними добавками дозволяє розробляти оздоблювальні штукатурні розчини з покращеними фізико-механічними властивостями.

3.5. Вплив фотокаталітичних модифікаторів на властивості гіпсової суміші для штукатурення

Гіпс використовується в оздоблювальних розчинах для проведення робіт у внутрішніх приміщеннях з низьким рівнем вологості. Гідратація гіпсового в'язучого відбувається через механізм кристалізації - при контакті з водою півводний сульфат кальцію розчиняється, що зумовлює утворення насиченого розчину іонів (SO_4) і в подальшому відбувається осадження голкоподібних кристалів двоводного сульфату кальцію та процес твердіння. В дослідженнях застосовано суміш гіпсову для штукатурення Knauf Rotband. Дана суміш для штукатурення на основі гіпсу володіє підвищеною білизною, легкокладальністю та використовується як фінішний шар при оздобленні внутрішніх поверхонь в приміщеннях. Гіпсова штукатурка наноситься на будь-який тип поверхні, окрім дерев'яних, та застосовується у приміщеннях з стандартною вологістю. Невелика питома вага гіпсової штукатурної суміші дозволяє використовувати її для оздоблення стель. З метою збільшення щільності структури гіпсового розчину, а також покращення його механічних властивостей застосовано модифікатори нано- TiO_2 P25 та нанокompatит $\text{TiO}_2/\text{S,C}$. Відповідно до діаграм на рис. 3. 16 , контрольний склад гіпсової суміші характеризується низькими значення міцності на стиск. Введення 2,0 мас. % нанокompatиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ через 28 діб збільшує міцність на стиск на 54% до 5,67 МПа порівняно з контрольним зразком (3,67 МПа).

Дослідження міцності на згин також показало підвищення показників при додаванні наномодифікаторів TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ і склала відповідно 1,00 та 1,02 МПа, що на 23,4 % та 25,9 % вище за міцність контрольного складу. Діаграма міцностей зображена на рис. 3.17.

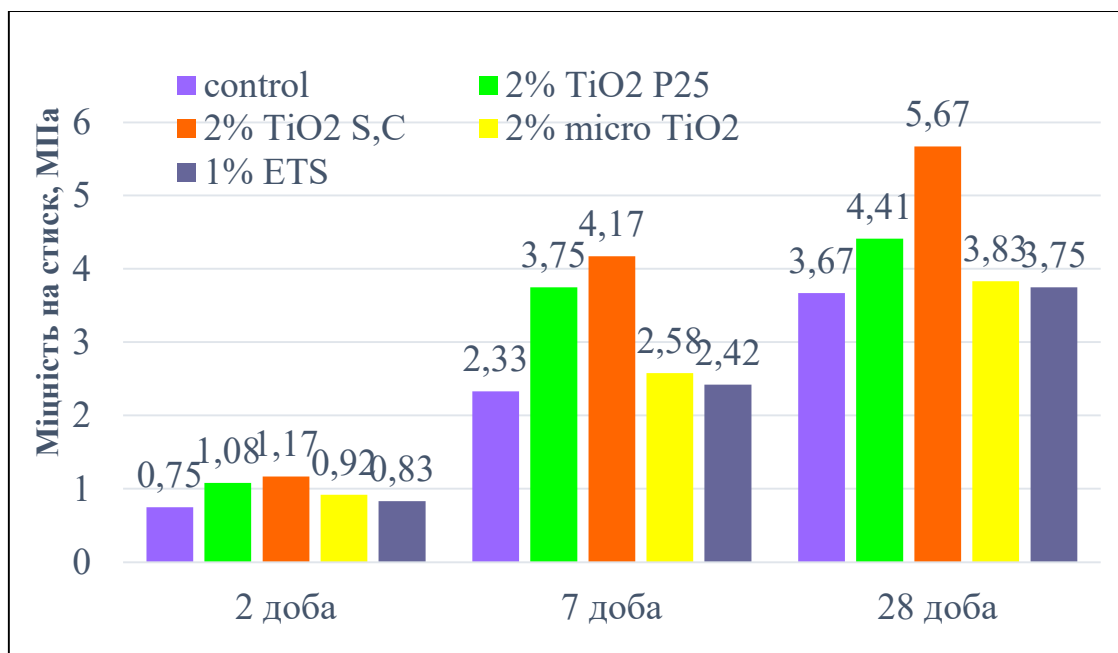


Рисунок 3.16 – Міцність на стиск гіпсової суміші для штукатурення

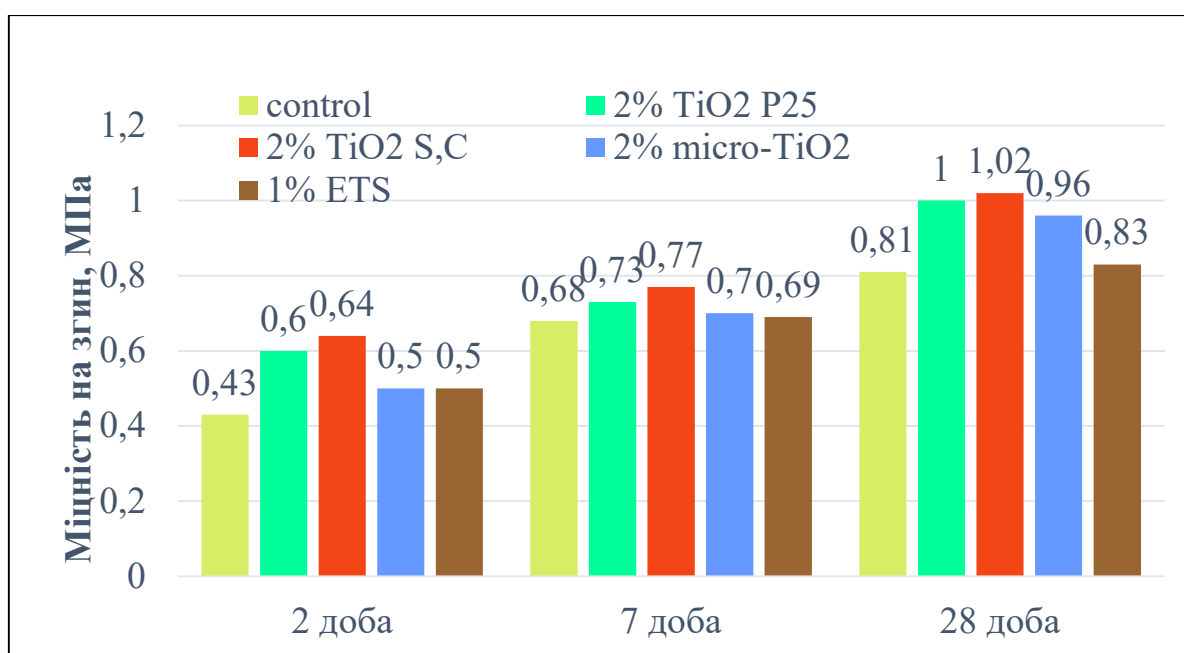


Рисунок 3.17 – Міцність на згин гіпсової суміші для штукатурення

При дослідженні макроструктури сколів гіпсової штукатурки (рис. 3.18, а-г) встановлено, що в порах складу з 2,0 мас.% TiO₂/S,C (рис.3.18, г) знаходяться агломерати допованого нанокompозиту, які ущільнюють мікроструктуру заповнюючи пори, чим підвищують механічні властивості матеріалу.

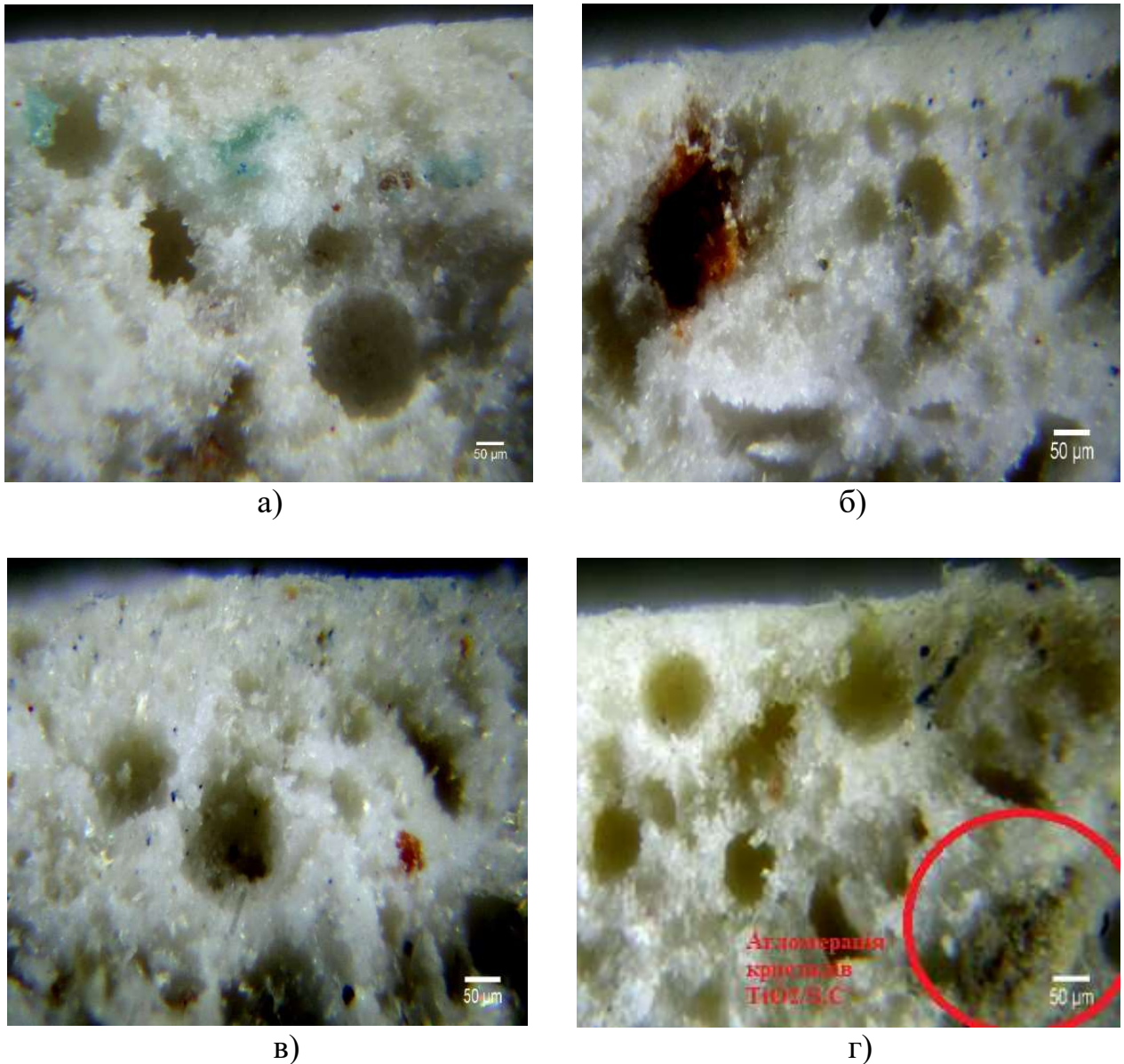
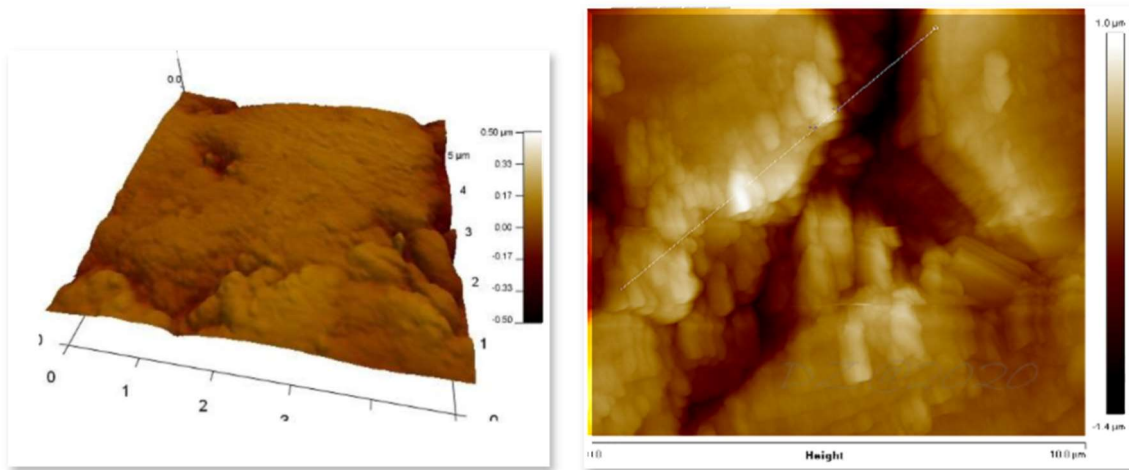


Рисунок 3.18 – Макроструктура сколу гіпсової штукатурки: а) бездобавочний контрольний склад; б) 1,0 мас.% фунгіциду ETS; в) 2,0 мас.% TiO_2 P25; г) 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

Згідно з тривимірною топографією поверхні штукатурки встановлено наявність ущільненої структури поверхні, що характеризує підвищення міцності (рис. 3.19, а). При визначенні структурних властивостей гіпсових розчинів проведено атомно-силову мікроскопію поверхні зразка з 2,0 мас.% нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (рис. 3.19, б), на якій відображено агломерат кристалів нанокompозиту в мікропорах поверхні, що збільшує питому площі поверхні та підвищує фотокаталітичну активність. Агломерат нанокompозиту являє собою ботриїдну структуру наночастинок в порі гіпсу.



а)

б)

Рисунок 3.19 – 3D-топографія (а) поверхні гіпсової штукатурки з 2,0 мас.% нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та атомно-силової мікроскопія (б) мікротріщини на поверхні гіпсової штукатурки з 2,0 мас.% нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

При визначенні впливу модифікаторів на водневий показник рН гіпсової суміші для штукатурення встановлено незначні зміни рН, що не відображаються на загальній лужності середовища гіпсового в'язучого (рН = 10-12).

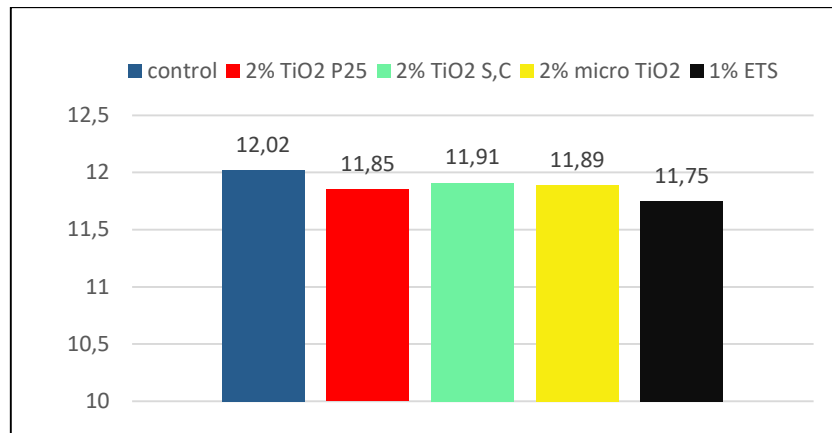


Рисунок 3.20 – Показники рН гіпсових в'язучих

Методом раманівської спектроскопії встановлено наявність відповідних смуг діоксиду титану на поверхні модифікованого 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ складу та порівняно з бездобавочним складом (рис. 3.23). Визначено кристалічні структури наномодифікаторів TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (рис. 3.22). Спектроскопія Рамана (комбіноване розсіювання світла) - це неруйнівна техніка, яка спостерігає частотні режими в збудженій системі. Раманівська спектроскопія дозволяє

аналізувати хімічний склад і молекулярну структуру, дивлячись на енергетичну різницю коливальних режимів та коливаючий дипольний момент. Ці коливання, спровоковані поглинанням світла, піддаються процесам релаксації випромінюванням світла. Під час раманівського аналізу зразок опромінюють лазером, як правило, у видимому або ультрафіолетовому світлі, а випромінювання, яке випромінює зразок, збирається лінзою і направляється в монохроматичний фільтр та фотодетектор. Оскільки раманівське розсіювання зазвичай дуже слабе, головна проблема полягає у відділенні його від релейського розсіювання. У багатьох випадках проблема вирішується вирізанням спектрального діапазону, де присутнє це явище ($80 - 120 \text{ см}^{-1}$). Стани, задіяні у генерації раманівського спектру, відображено на рис. 3.21.

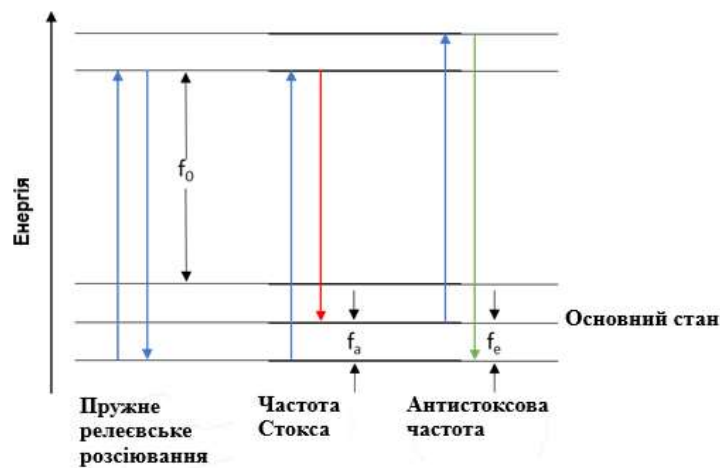


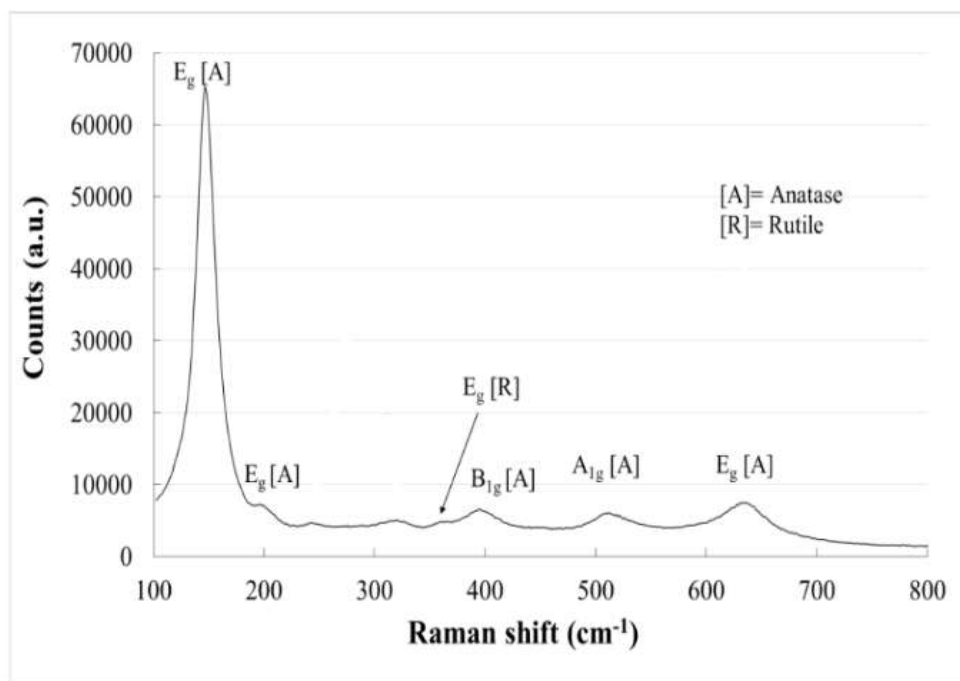
Рисунок 3.21 – Схема діаграми рівня енергії, що відображає стани, задіяні у генерації раманівського сигналу

Пружне релєєвське розсіювання - звичайний процес, який бере участь у неактивно-сполучених сполуках, де молекула поглинає фотон з частотою f_a , а потім випромінює випромінювання з однаковою частотою f_0 .

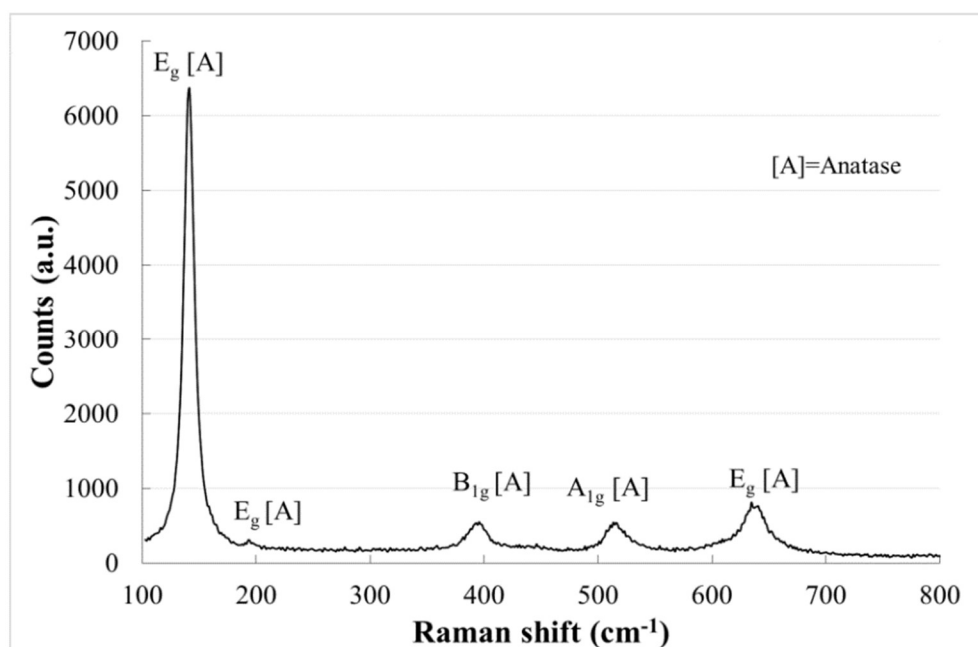
Частота Стокса - коли фотону з частотою f_0 поглинається активною раманівською молекулою, яка є основним коливальним станом, частина енергії фотона передається. Тому розсіяне світло має частоту $f_0 - f_a$.

Антистоксова частота - коли фотону з частотою f_0 поглинається активною раманівською молекулою, яка є збудженим коливальним станом, передається частина енергії фотона. Тому розсіяне світло має частоту $f_0 + f_e$.

Спектри отримані для визначення кристалічної фази TiO_2 P25 (рис. 3.22, а) та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (рис. 3.22, б). На зразку TiO_2 P25 ідентифіковано кристали анатазу (145, 197, 399, 516 та 640 cm^{-1}) та рутилу (322 cm^{-1}), тоді як на зразку TiO_2 S,C ідентифіковано лише анатазну кристалічну структуру діоксиду титану в смугах 145, 197, 399, 516 та 640 cm^{-1} .



а)



б)

Рисунок 3.22 – Раман-спектроскопія модифікаторів TiO_2 P25 (а) та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (б)

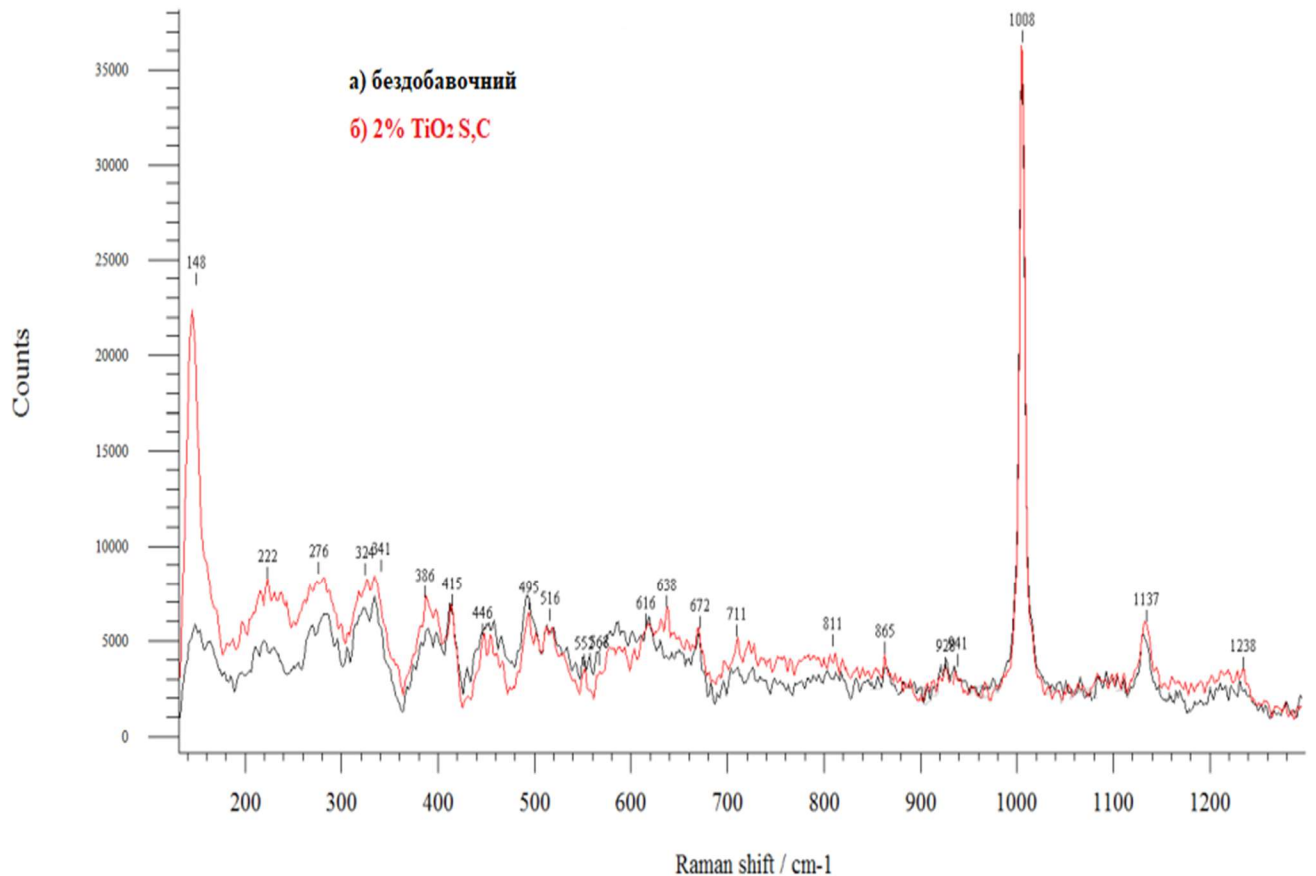


Рисунок 3.23 – Раман-спектроскопія поверхні гіпсової штукатурки:
а) бездобавочного; б) модифікованого 2,0 мас.% $\text{TiO}_2 \text{ S,C}$

При аналізі раманівських спектрів гіпсової штукатурки бездобавочного складу та складу, модифікованого 2 мас.% $\text{TiO}_2 \text{ S,C}$, встановлено, що модифікований зразок характеризується наявністю анатазного діоксиду титану, про що свідчать характерні смуги при 148 cm^{-1} та 638 cm^{-1} (рис. 3.23). Також встановлені характерні смуги інших матеріалів, що характерні для обох зразків, а саме: S – 222 cm^{-1} , Na^+ – 276 cm^{-1} , та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1008 cm^{-1} . Таким чином, завдяки раманівській спектроскопії підтверджено наявність молекул $\text{TiO}_2 \text{ S,C}$ на поверхні модифікованої гіпсової штукатурки.

Висновки до розділу

1. Проведено розрахунок диференційних коефіцієнтів розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею основних компонентів композиційних в'язучих. Відповідно до отриманих результатів, наномодифікатори діоксиду титану TiO_2 P25 та наноккомпозит $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ мають коефіцієнти диференційного розподілу 14400 та 20000 $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об. \%}$ відповідно, що свідчить про екстремально високу поверхневу активність модифікаторів. Визначено коефіцієнти відбиття світла основних компонентів композиційних цементів, згідно якого нано- TiO_2 P25 володіє найвищим показником коефіцієнта відбиття, що складає 98%.

2. Виконано оптимізацію складу мультикомпонентного декоративного цементу методом математичного планування експерименту. Згідно аналізу отриманих математичних залежностей, а також їх графічної інтерпретації, встановлено, що введення 3,0 мас% каоліну та 0,4% мікро- TiO_2 забезпечують підвищені показники ранньої та стандартної міцностей мультикомпонентних цементів при підвищеній рухливості суміші ($\text{PK}=140\text{-}150$ мм).

3. При дослідженні фізико-механічних властивостей фотокаталітичних композиційних портландцементів, встановлено, що міцність на стиск зразка з 2,0 мас.% наноккомпозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та 0,5 мас.% суперпластифікатора Master Glenium 430 через 2, 7 та 28 зростає і становить відповідно 43,2; 62,3 та 79,0 МПа. Порівняно з бездобавочним складом міцність збільшується на 72,8; 55,7 та 31,6% відповідно.

4. Дослідження структуроутворення портландцементного каменю показало, що склад, модифікований 2 мас.% нано- TiO_2 P25 характеризується ущільненою структурою з утворенням великої кількості мікропор, а агломерати діоксиду титану набувають менших розмірів та більш рівномірно розподіляються по внутрішній поверхні мікропор, порівнюючи з мікро- TiO_2 . При цьому розмір агломератів нано- TiO_2 становить 10-30 мкм .

Результати досліджень, що викладені у даному розділі, опубліковані в роботах [21, 108, 138].

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ОЗДОБЛЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ

4.1. Вплив наномодифікаторів TiO_2 на фізико-механічні властивості фотокаталітичного оздоблювального розчину

Для розроблення самоочисних оздоблювальних штукатурок на основі композиційних в'язучих проведено дослідження впливу нано- TiO_2 P25, нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та полікарбоксилатного суперпластифікатора на механічні характеристики, хімічний склад та структуроутворення поверхонь оздоблювальних розчинів. За результатами визначення міцності на стиск у проектному віці розчин контрольного складу відповідає класу за міцністю M100 ($R_{ct28}=13,6$ МПа). Модифікування цементного розчину нано- TiO_2 та ефірами полікарбоксилатів забезпечує зростання його міцності у ранньому та проектному віці. Так, міцність розчину на стиск з вмістом 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ через 7; 28 та 90 діб тверднення становить 16,1, 23,9 і 25,6 МПа відповідно, що на 67,7%, 75,0 % та 76,5% вище міцностей розчину контрольного складу (рис. 4.1). Міцність на згин розчину, модифікованого 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ через 7, 28 та 90 діб становить 1,91, 2,62 та 2,84 МПа відповідно, що на 41,4%, 54,9% та 46,4% вище показників складу без добавок (рис. 4.2.). Підвищення міцності можна пояснити високою поверхневою активністю частинок нано- TiO_2 , через що продукти гідратації цементної пасти осаджуються на поверхні цих частинок і продовжують рости, утворюючи конгломерати, що містять наночастинки як ядро (nano-core effect). Це означає, що частинки нано- TiO_2 , дисперговані в цементній матриці, сприяють щільності та покращують механічні характеристики цементних композитів.

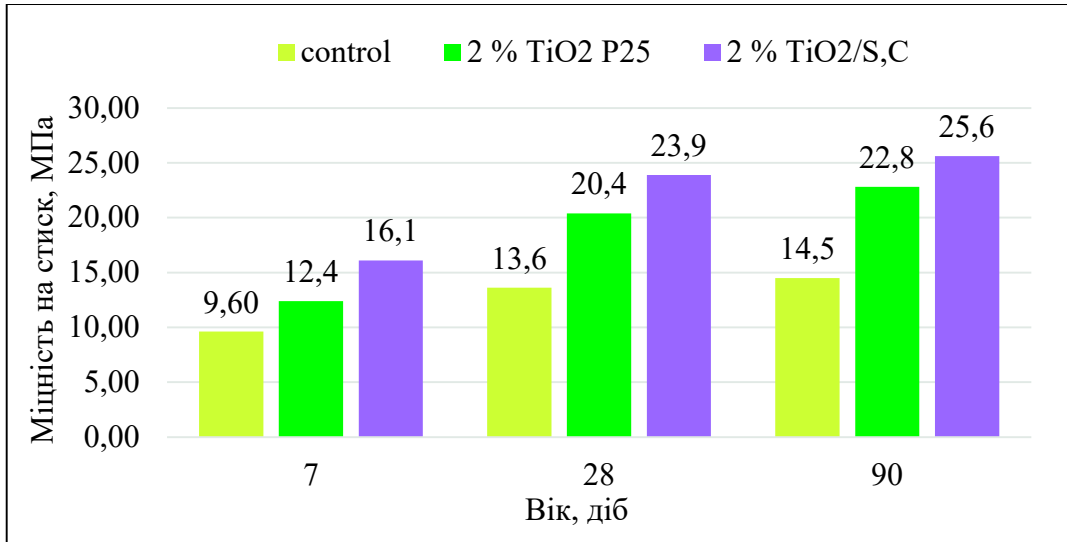


Рисунок 4.1 – Міцність на стиск наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів

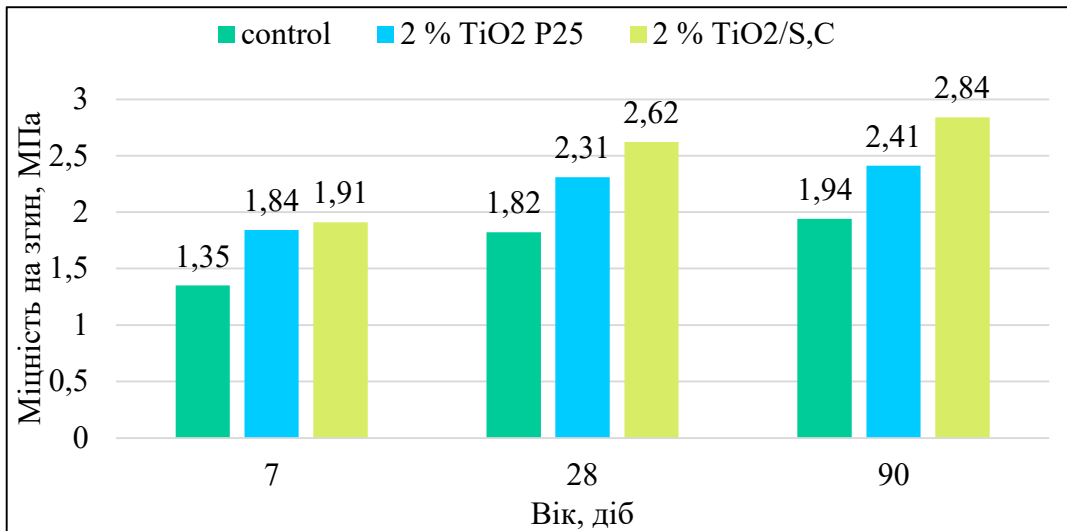


Рисунок 4.2 – Міцність на згин наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів

Необхідно зазначити, що модифікатори nano-TiO₂ заповнюють пори в структурі розчину, що відображено на мікрофотографії. Зразки з TiO₂ P25 і TiO₂/S,C створюють ущільнену поверхню з порами в діапазоні 0,1–1,0 мкм. Такий розподіл пор забезпечує ефективне протікання реакцій фотокаталізу, оскільки збільшує питому площу поверхні, порівняно з бездобавочним складом. Це свідчить, що nano-TiO₂ здатний заповнювати пори в цементній матриці, зменшуючи розміри кристалів C-S-H та ущільнюючи мікроструктуру цементних композитів (рис. 4.3).

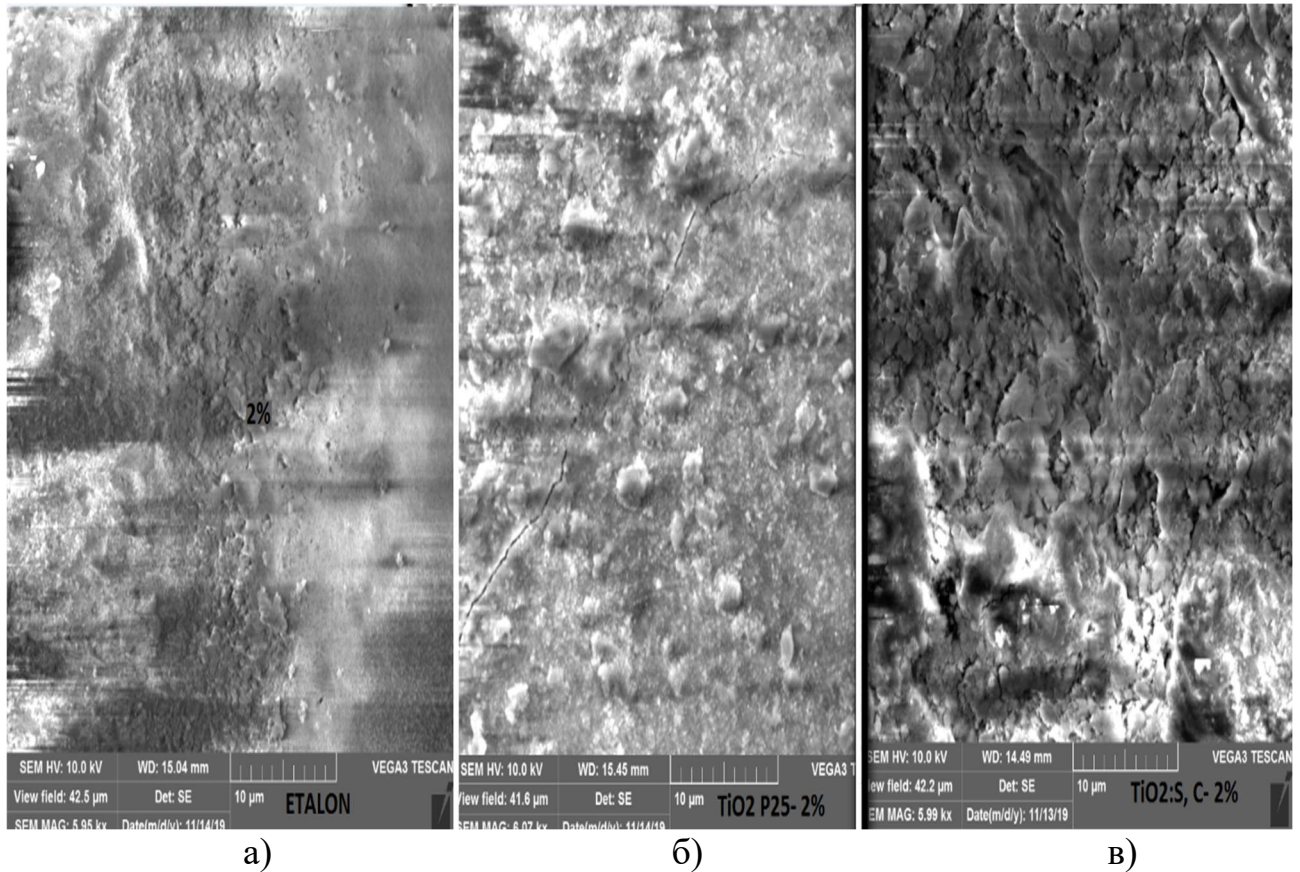


Рисунок 4.3 – SEM-зображення зразків оздоблювальних цементно-піщаних розчинів: а) склад без добавок; б) 2,0 мас. % TiO_2 P25; в) 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

Особливості процесів гідратації фотокаталітичного цементу досліджувались методами фізико-хімічного аналізу. При гідратації фотокаталітичних мультикомпонентних цементів проходять два послідовні процеси – реакція клінкерних мінералів з водою та взаємодія активних оксидів мінеральних добавок з кальцієм гідроксидом в неклінкерній частині цементуючої матриці. В ранній період тверднення формування мікроструктури каменю на основі фотокаталітичного мультикомпонентного цементу визначає процес гідратації алітової фази портландцементу. Як видно з рис. 4.4, через 28 діб тверднення в цементуючій матриці розчину присутні лінії достатньо високої інтенсивності $\beta\text{-SiO}_2$ ($d/n=0,425$; $0,334$ нм), а також лінії кальциту ($d/n=0,302$; $0,228$ нм) та гідроксиду кальцію ($d/n=0,492$; $0,263$ нм). Крім цього в камені з добавкою $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ проявляються незначні лінії еtringіту ($d/n=0,973$; $0,561$ нм).

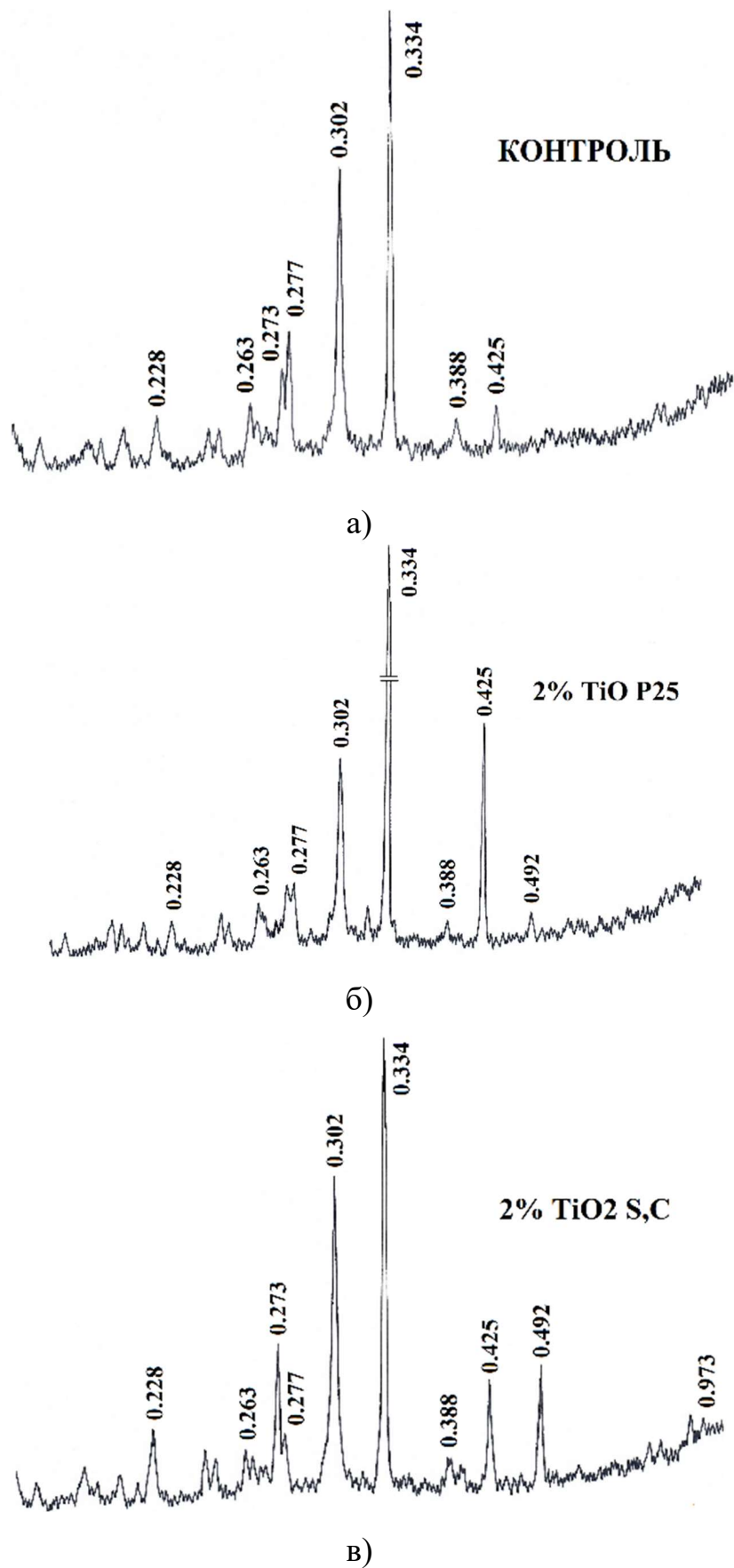


Рисунок 4.4 – Рентгенофазовий аналіз мультикомпонентних цементів:
 а) склад без добавок; б) 2,0 мас. % TiO₂ P25; в) 2,0 мас. % TiO₂/S,C

4.2. Самоочисні властивості розчинів на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого

Пошкодження вологою є основним фактором погіршення стану фасадів будинків. Одним із методів, що застосовуються для захисту будівельних поверхонь, є гідрофобізація. Це спричиняє зменшення капілярного поглинання води, при цьому забезпечується вільна паропроникність. Найчастіше для гідрофобізації бетону використовують препарати на основі кремнійорганічних сполук, силоксанів або метилсиліконових смол та інші. Ці сполуки забезпечують гідрофобність бетонних поверхонь проти дії води та, зокрема, водорозчинних солей. Фотокаталітичні самоочисні цементуючі матеріали можуть набувати гідрофобних характеристик завдяки модифікації нанорозмірним діоксидом титану. Тому було проаналізовано вплив двох модифікаторів – TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ на гідрофобні властивості цементних розчинів при об'ємній модифікації.

Кут контакту матеріалів є показником їх гідрофобних властивостей [12]. Висока змочуваність відбувається при низькому куті контакту $< 90^\circ$, а гідрофобність при високому куті контакту $> 90^\circ$ (рис. 4.5). Контактний кут може бути використаний для визначення поверхневого натягу та вільної поверхневої енергії (SFE). Конкретну адгезію можна оцінити, вивчаючи міжфазну та поверхневу сили, які діють на границі розділу, що визначає умови для змочуваності. На кут контакту впливають різні фактори, наприклад, шорсткість та забруднення поверхні, однорідність поверхні, модуль пружності аналізованого матеріалу, тип вимірювальної рідини, розмір крапель вимірювальної рідини, волога або температура навколишнього середовища. Існує багато методів визначення кута контакту. Найпоширеніші з них включають метод повітряних бульбашок, геометричний метод, метод капілярного підйому рідини у зразку та метод безпосереднього вимірювання. Популярним методом

визначення контактної кута є пряме вимірювання за допомогою аналізатора контактної кута або тензіометра.

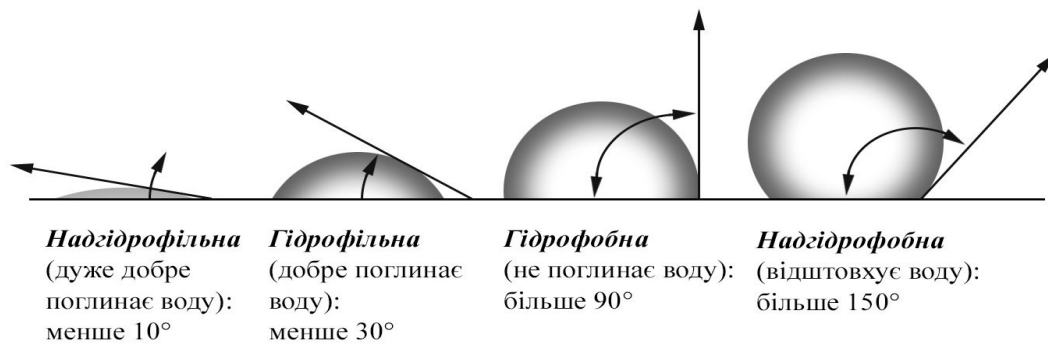


Рисунок 4.5 – Характер змочуваності поверхні в залежності від контактної кута [12]

При дослідженні контрольної зразка (рис. 4.6) було встановлено, що поверхня немодифікованого розчину є гідрофільною. Утворену за допомогою диспенсера мікрокраплю об'ємом 2 мм^3 було нанесено на досліджувану поверхню та зроблено фото. Утворений контактний кут склав $38,4^\circ$ і вже через 20 секунд мікрокрапля була повністю поглинута поверхнею. Це характеризує поверхню як гідрофільну та водонепроникну.

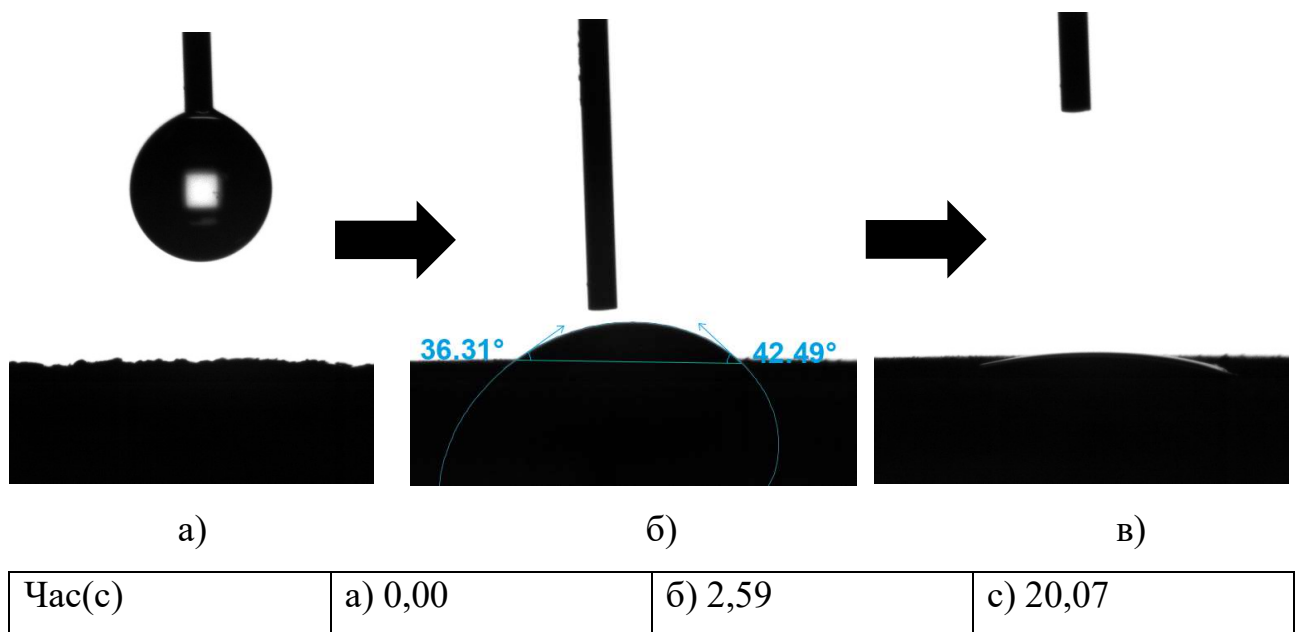


Рисунок 4.6 – Кут контакту контрольної зразка цементного розчину з водою а) краплю об'ємом 2 мікролітри; б) кут контакту з поверхнею розчину; в) повне змочення поверхні

При модифікуванні розчину двома типами нанорозмірного діоксиду титану спостерігалось значне збільшення контактного кута води з поверхнею, що свідчить про набуття гідрофобних властивостей (табл. 4.1). Через 120 с після потрапляння мікрокраплі на поверхню було зроблене контрольне фото, щоб пересвідчитись, що процес змочування не просто сповільнився, а практично був зупинений (рис. 4.7).

Таблиця. 4.1 – Показники контактного кута води з поверхнею розчину

№ зразка	Домішка та її відсоток	Середній кут контакту (°)	Середнє відхилення кута (°)	Середній об'єм каплі (µl)	Середнє відхилення об'єму (µl)
2	TiO ₂ P25 - 1%	97.54	2.12	2.14	0.05
3	TiO ₂ P25 - 2%	107.93	4.40	2.37	0.09
4	TiO ₂ /S,C - 1%	103.27	1.19	2.05	0.04
5	TiO ₂ /S,C - 2%	120.8	1.24	2.02	0.02

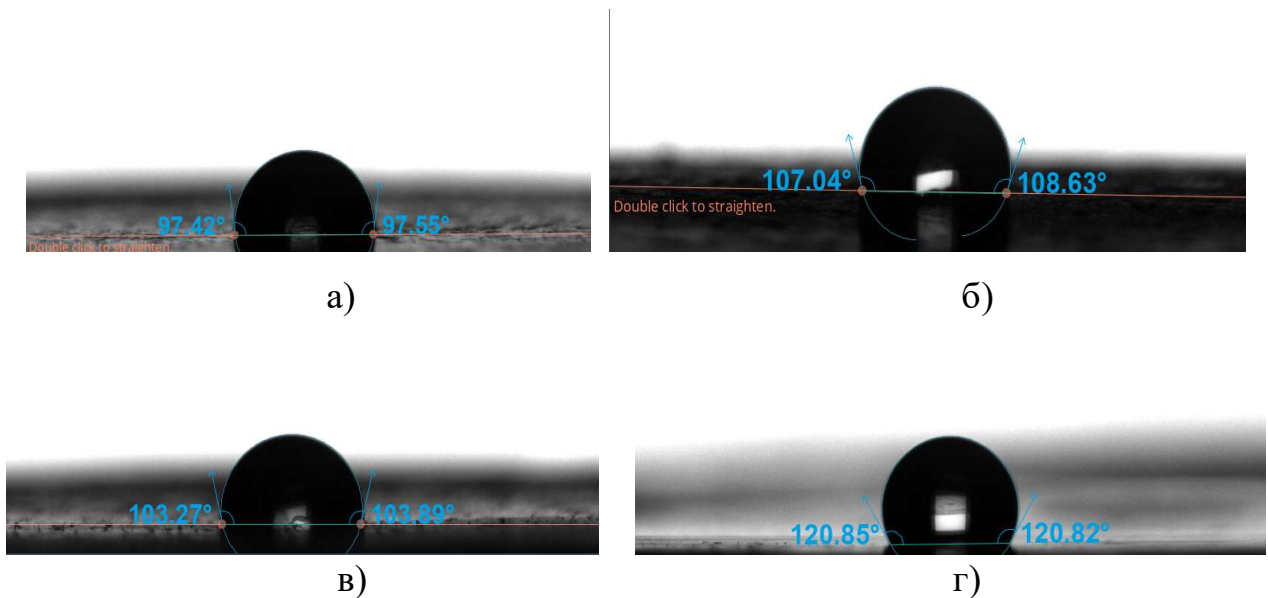


Рисунок 4.7 – Визначення контактного кута змочування водою:

- а) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 1,0 мас. % TiO₂ P25;
- б) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 2,0 мас. % TiO₂ P25;
- в) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 1,0 мас. % TiO₂/S,C;
- г) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 2,0 мас. % TiO₂/S,C

Отже, при дослідженні гідрофобності поверхонь цементних розчинів оптичним методом було встановлено, що наномодифікатори $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та $\text{TiO}_2/\text{P25}$ надають поверхні цементного розчину гідрофобні властивості (рис. 4.8).

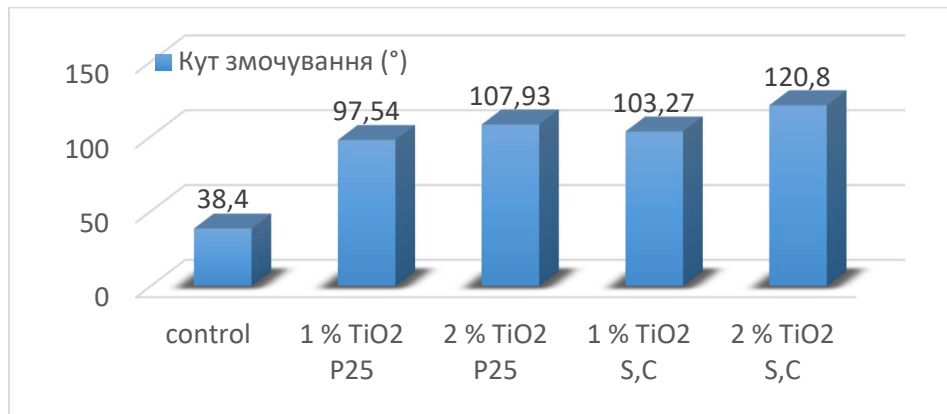


Рисунок 4.8 – Гістограма кута змочування з поверхнею зразків цементного розчину

З метою визначення показників вільної енергії поверхні проведено визначення контактної кута рідини α -Бромнафталіну з поверхнями контрольного та модифікованих складів.

При дослідженні контрольного зразка (рис. 4.9) було підтверджено, що поверхня немодифікованого розчину є гідрофільною [12]. Утворену за допомогою диспенсера мікрокраплю об'ємом 2 мм^3 було нанесено на досліджувану поверхню та зроблено фото. Утворений контактний кут склав $41,5^\circ$ і вже через 25 с мікрокрапля була повністю поглинута поверхнею.

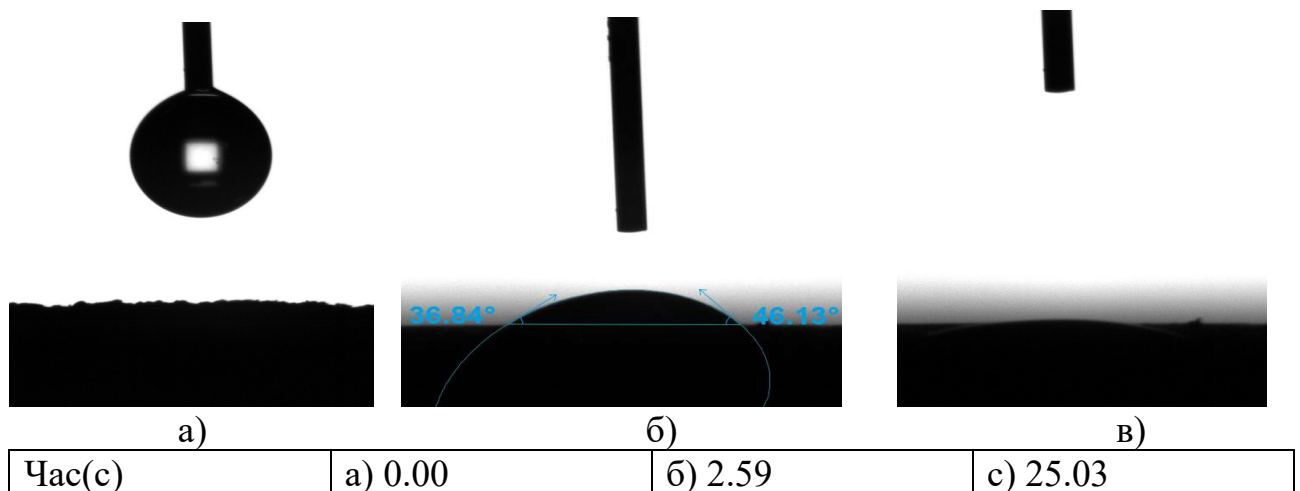


Рисунок 4.9 – Контактний кут α -Бромнафталіну з поверхнею контрольного зразка: а) каплю об'ємом 2 мікролітри; б) кут контакту з поверхнею розчину; в)повне змочення поверхні

Отримані результати показали, що найбільший кут контакту досягається на поверхні зразка, модифікованого 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ ($112,6^\circ$), тоді як кут контакту контрольного зразка склав $41,5^\circ$ (табл. 4.2). Зображення контактного кута α -Бромнафталіну з поверхнями модифікованих зразків наведені на рис. 4.10.

Таблиця.4.2 – Показники контактного кута α -Бромнафталіну з поверхнею розчину

№ зразка	Домішка та її відсоток	Середній кут контакту ($^\circ$)	Середнє відхилення кута ($^\circ$)	Середній об'єм краплі (μl)	Середнє відхилення об'єму (μl)
2	TiO_2 P25 -1%	98,114	0.63	2.18	0.02
3	TiO_2 P25 -2%	110.17	1.8	2.10	0.04
4	$\text{TiO}_2/\text{S,C}$ -1%	101.95	3.58	1.99	0.27
5	$\text{TiO}_2/\text{S,C}$ -2%	112.66	1.06	2.04	0.04

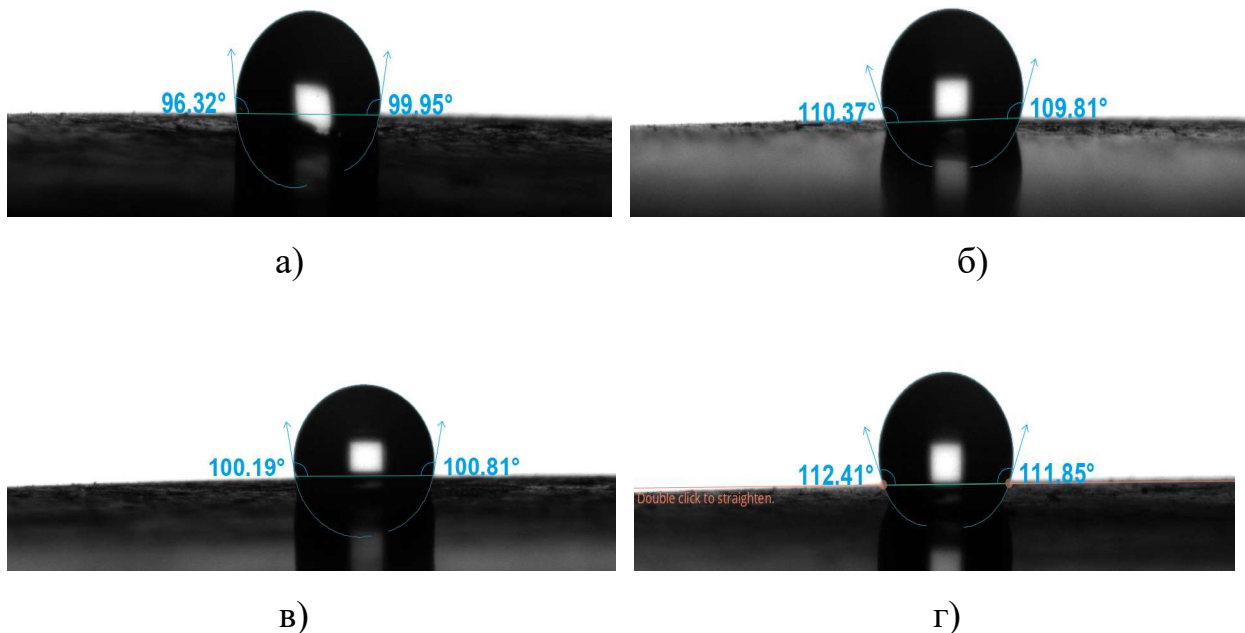


Рисунок 4.10 – Визначення контактного кута змочування α -Бромнафталіном:

- а) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 1,0 мас. % TiO_2 P25;
- б) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 2,0 мас. % TiO_2 P25;
- в) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 1,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$;
- г) кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

Отримані результати підтверджують експериментальні дослідження визначення контактного кута з водою, та доводять, що допований сіркою та вуглецем діоксид титану володіє найкращими гідрофобними властивостями для цементних розчинів (рис. 4.11).

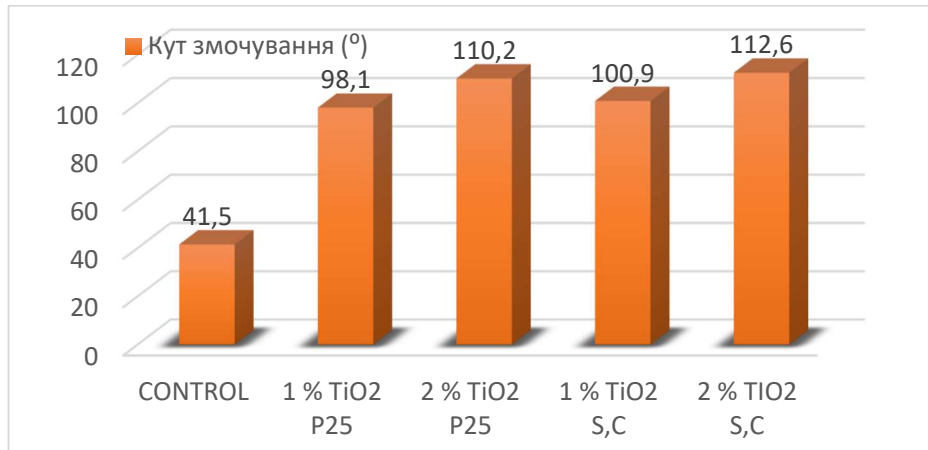


Рисунок 4.11 – Гістограма кута змочування α -Бромнафталіну

Вільна енергія поверхні (SFE), яка пов'язана з поверхневим натягом, є ключовим параметром при оцінці фізико-хімічних характеристик твердих поверхонь. Поверхня може мати дисперсійний характер (дисперсійний компонент) або полярний (полярна складова) [130]. Знаючи властивості просочувальних агентів, можна зменшити або збільшити вільну енергію поверхні, а відповідно і поверхневий натяг матеріалів, викликаючи їх незмочуваність, що впливає на хімічну корозію та морозостійкість матеріалу. Найбільше зниження SFE може бути пов'язане з покриттями, які найбільшою мірою гідрофобізують поверхню. Вільна енергія поверхні (SFE) - одна з термодинамічних величин, що описують стан рівноваги атомів у поверхневих шарах матеріалів. SFE представляє стан дисбалансу міжмолекулярних взаємодій, присутніх на фазовій межі двох різних середовищ.

Для визначення поверхневої вільної енергії цементних розчинів було застосовано метод Оуенса-Вендта (OWRK), що полягає у визначенні дисперсних та полярних компонентів SFE. Полярна складова, яка є мірою полярності поверхні, пов'язана, серед іншого, з міцністю зв'язку між матеріалами [96]. Розрахунок значень вільної енергії поверхонь оздоблювальних розчинів проводився за формулами 4.1 – 4.3.

$$\gamma_3^D = \frac{\gamma_B(\cos \theta_B + 1) - \gamma_B(\cos \theta_B + 1) \sqrt{\gamma_B^D / \gamma_B^D}}{2(\sqrt{\gamma_B^D} - \sqrt{\gamma_B^D \gamma_B^D / \gamma_B^D})}; \quad (4.1)$$

$$\sqrt{\gamma_3^D} = \frac{\gamma_B(\cos \theta_B + 1) - 2\sqrt{\gamma_3^D \gamma_B^D}}{2\sqrt{\gamma_B^D}}; \quad (4.2)$$

$$\gamma_3 = \gamma_3^D + \gamma_3^D. \quad (4.3)$$

В табл. 4.3. наведені дисперсні, полярні та загальні показники вільної енергії поверхні для дистильованої води та α -Бромнафталіну.

Таблиця 4.3 – Показники вільної енергії вимірювальних рідин

Вимірювальна рідина	Вільна енергія поверхні (мДж/м ²)		
	$\gamma_{\text{загальне}}$	$\gamma_{\text{дисперсне}}$	$\gamma_{\text{полярне}}$
Дистильована вода	71,4	20,4	51,0
α -Бромнафталін	61,3	21,1	40,2

На основі значення вільної енергії поверхні рідини та значення контактних кутів рідин та поверхонь цементних розчинів було розраховано значення вільної енергії поверхонь контрольного та модифікованих зразків фотокаталітичних цементних розчинів (рис 4.12).

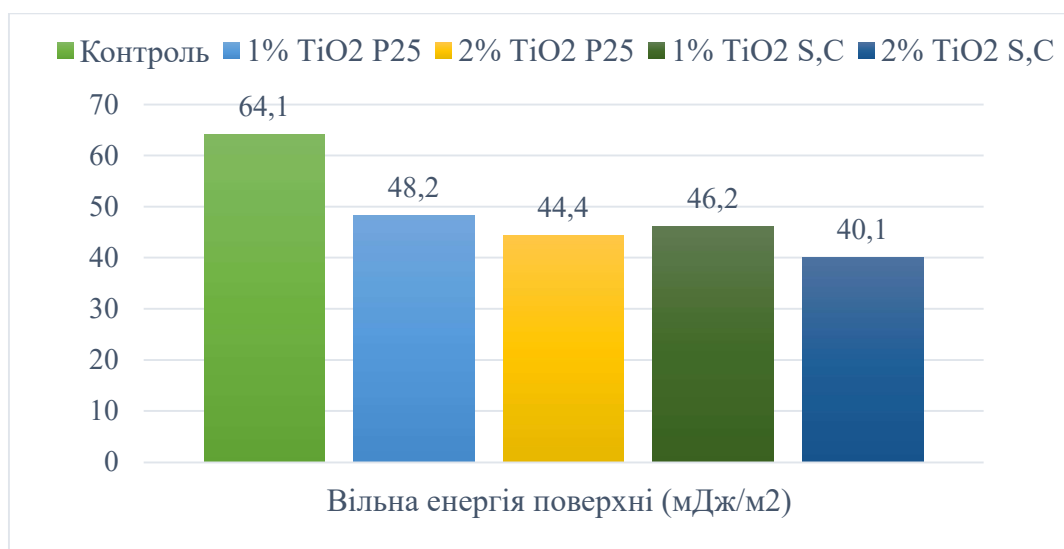


Рисунок 4.12 – Значення вільної енергії поверхні (мДж/м²) зразків цементного розчину за методом OWRK

При визначенні вільної енергії поверхні за методом OWRK, було виявлено, що модифікатори TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ знижують показники вільної енергії поверхні. Найнижчий показник вільної енергії поверхні зафіксовано для цементного розчину, модифікованого 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ ($40,1 \text{ мДж/м}^2$). Найвищим значенням вільної енергії поверхні ($64,1 \text{ мДж/м}^2$) характеризується контрольний зразок. Дані результати свідчать про те, що модифікування цементних розчинів нано- TiO_2 надає їм гідрофобних властивостей.

4.3. Визначення фотокаталітичної активності наномодифікованих розчинів

Для визначення фотокаталітичної активності поверхонь готували зразки цементно-піщаного розчину таблетованої форми діаметром 32 мм та товщиною 5 мм. Фотокаталітична активність поверхонь зразків досліджувалась при опроміненні діодним лазером (максимальна потужність 700 мВт) з довжиною хвилі 532 нм (зелене світло) протягом 2 год, як альтернативним до ультрафіолету джерелом. Густина потужності випромінювання в площині зразка становила 18 мВт/см^2 (рис. 4.13)

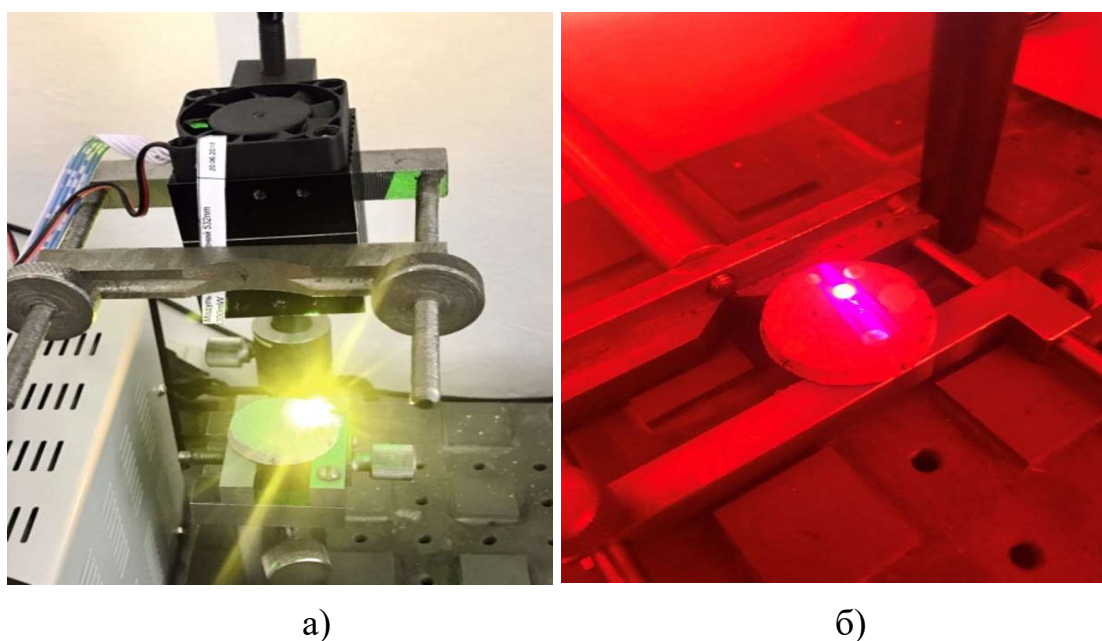


Рисунок 4.13 – Фотоактивація поверхні діодним лазером 532 нм (а) та флюоресцентність Родаміну Б (б)

Визначення і контроль оптичних характеристик барвника на пропускання в процесі деградації проводили з використанням низькоінтенсивного (максимальна потужність 400 мВт) діодного лазера з довжиною хвилі випромінювання 445 нм (синє світло) через 1 год та через 2 год опромінювання. Густина потужності в площині зразка на відстані 20 см від джерела опромінення складала 15 мВт/см². Результати були отримані в програмі Thermo Spectrometer (рис 4.14).

Деградацію барвника Родаміну Б кількісно вимірювали за допомогою поглинання світла як функції довжини хвилі, відбиваючи світло від поверхні цементу, на якій осаджувався барвник. Таким чином, були отримані спектри дифузного відбиття. Площа піку основного поглинання зосереджена в діапазоні 567 - 575 нм, що є показником концентрації інтактної молекули барвника, і можна помітити, що при освітленні площа зменшується залежно від часу, тобто молекула барвника деградує. Можна зазначити, що спостерігається також погіршення кольору зразків, які не містять фотокаталізатора, і це підкреслює важливе джерело помилкового представлення ефективності каталізатора там, де не використовуються засоби контролю. Втрата кольору внаслідок фотокаталітичного розкладання барвника насправді досить поширена; цей ефект спостерігається, коли барвники вибілюються на сонячному світлі. Однак навіть беручи до уваги цей ефект, можна показати, що спостерігається посилена деградація кольору в присутності фотокаталізатора.

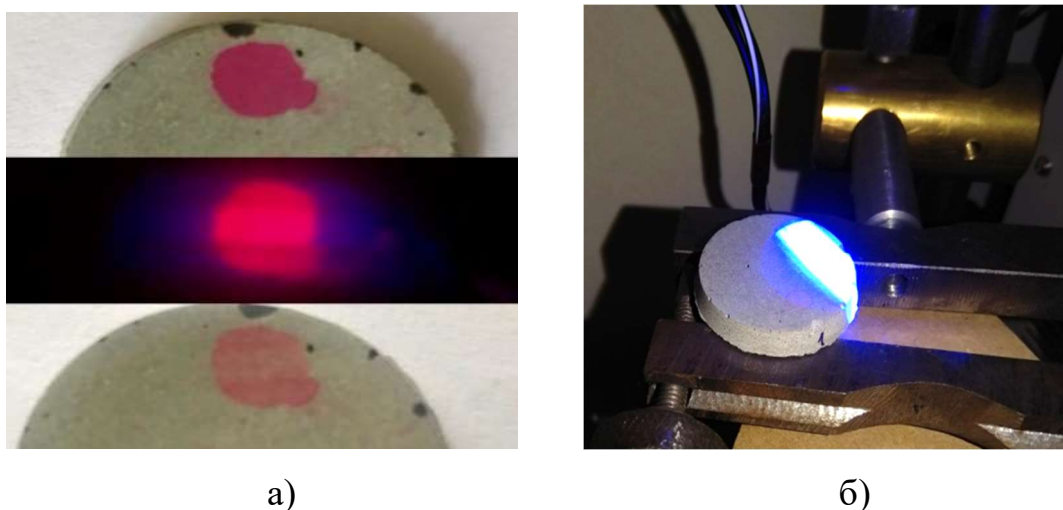


Рисунок 4.14 – Процес деградації барвника Родаміну Б (а) та опромінення поверхні діодним лазером 445 нм (б)

Важливою особливістю цих даних є перехід на нижчі довжини хвиль максимумів поглинання, виявлених зразками, які зазнавали впливу денного світла на етапі осадження барвника. Ця функція не відтворюється, коли барвник осідає в темряві. Подібний ефект називається гіпсохромний зсув. Нижчі енергії, доступні від видимого світла, недостатні для індукції фотоактивації звичайного TiO_2 , але вони можуть призвести до сенсibilізації барвника та погіршення кольору за допомогою цього механізму. В результаті селективного поетапне деетилювання аміногруп (Родаміну Б) RhB, відповідальне за гіпсохромний зсув, призводить до послідовності структурно подібних продуктів деградації, які поглинають випромінювання на поступово менших довжинах хвиль (рис. 4.15, б). Там, де зразки готували в темряві, єдиним впливом світла було ультрафіолетове випромінювання, яке сприяє справжнім фотокаталітичним процесам і зменшує гіпсохромний ефект (рис. 4.15, а). Очевидно, що механізми деградації важливі для розуміння оптимізації ефективності фотокаталізатора. Однак із вищевикладеного видно, що фотокаталіз може охоплювати більше одного процесу. Також, згідно даних спектрометрії було встановлено, що TiO_2 S,C фотоактивується вже при видимому спектрі світла (до 650 нм) чим також понижає гіпсохромний ефект.

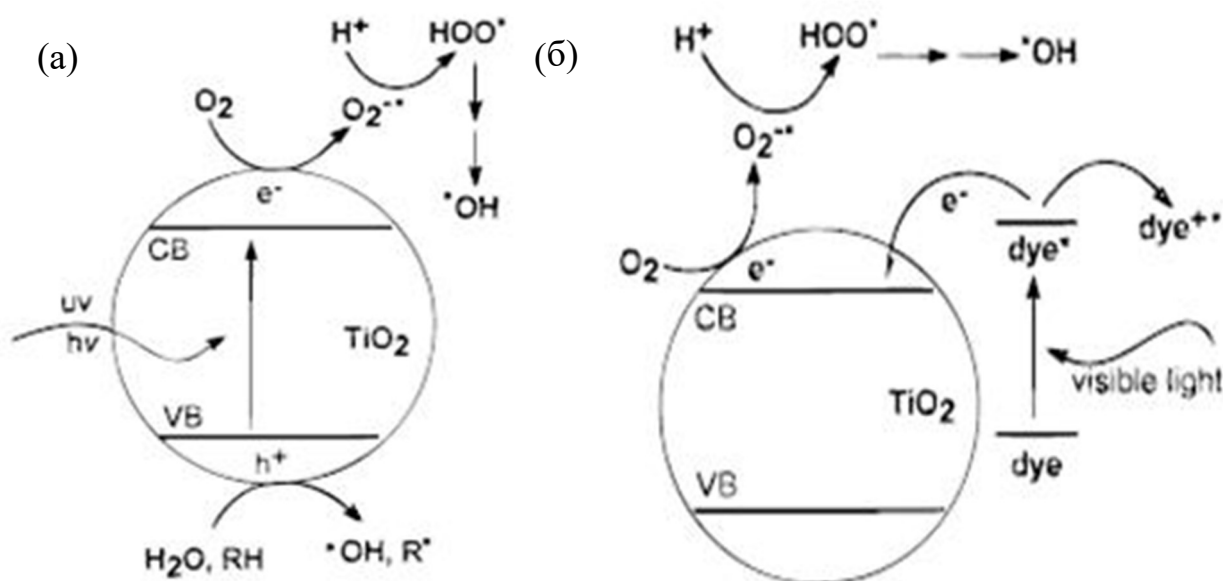


Рисунок 4.15 – Система TiO_2 – Родамін Б при: а) ультрафіолетовому опроміненні; б) видимому спектрі світла [93]

У той час як УФ-вплив сприяє традиційним окислювально-відновним процесам, спричиненим фотокаталізом, на поверхні TiO_2 , діагностика реакційних шляхів ускладнюється механізмом сенсibilізації барвника та впливом отриманих продуктів. Подальшим фізичним наслідком є розмір частинок фотокаталізатора. Шлях сенсibilізації барвника менш залежний від нанорозмірності каталізатора, оскільки ефекти рекомбінації заряду повинні бути менш значними, тобто деградація не залежить від утворення електронно-дірчатих пар. Тому важко узгодити більш високі швидкості деградації Родаміну на мікророзмірному TiO_2 із звичайними фотокаталітичними механізмами, і тому домінуючий ефект за умов, коли використовується мікророзмірний діоксид титану, повинен бути пов'язаний з іншими фізико - хімічними властивостями частинок фотокаталізатора в цементному середовищі.

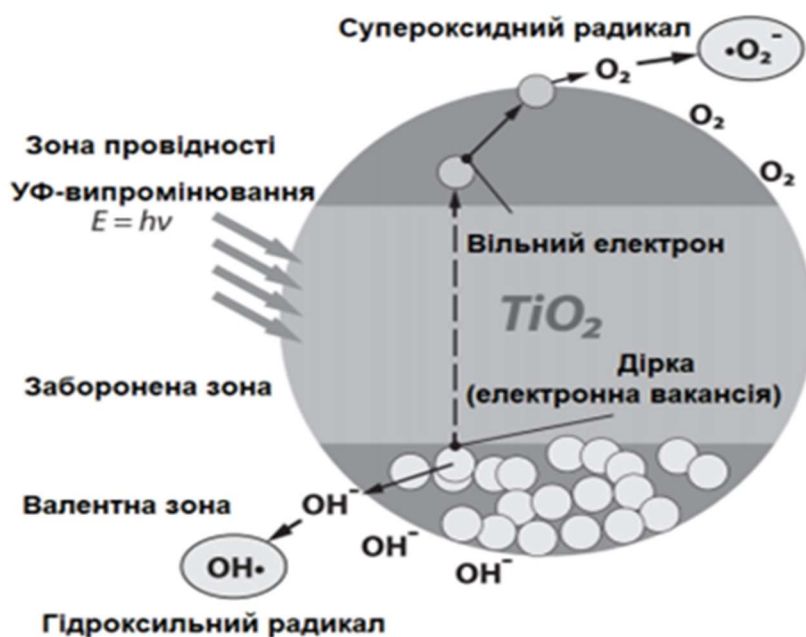


Рисунок 4.16 – Процес гетерогенного фотокаталізу [141]

У напівпровідникових матеріалах валентна зона (VB) і зона провідності (CB) розділені енергетичним зазором або забороненою зоною (E_{bg}). Початковою стадією фотокаталітичного процесу є поглинання фотона з достатньою енергією ($E \geq E_{bg}$). Це призводить до утворення позитивної дірки (h^+) у валентній зоні та електрона (e^-) у зоні провідності. Позитивна дірка окислює забруднювач, утворюючи $\bullet\text{OH}$ -радикали (гідроксильні радикали), тоді як електрон у зоні

провідності зменшує кисень, адсорбований на каталізаторі. Тільки фотони з енергією, що перевищує енергію зазору, можуть призвести до збудження електронів у валентній зоні, що сприяє розвитку можливих реакцій. Поглинання фотонів енергією, меншою ніж E_{bg} , або з більшою довжиною хвилі зазвичай спричиняє розсіювання енергії у вигляді тепла. Механізм реакції залежить від здатності сполуки поглинати поверхню каталізатора. На рисунку 4.16 представлена схема процесу.

У випадку TiO_2 етап активації може бути представлений рівняннями 4.4 та 4.5. Метою процесу є реакція між вивільненими електронами з окисником з отриманням відновленого продукту, а також реакція між утвореними дірками з відновником для отримання окисленого продукту. Фотогенеровані електрони можуть зменшити кількість забруднювача або реагувати з акцепторами електронів, такими як O_2 , адсорбованого на поверхні $Ti(III)$ або розчиненого у воді, і відновлення його до супероксиду радикального аніона $O_2^{\bullet-}$. Фотогенеровані дірки можуть окислювати органічну молекулу, утворюючи R^+ , або реагувати з OH^- або H_2O , окислюючи їх у $\bullet OH$ - радикали. Окислювальна та відновна реакції представлені рівняннями 4.6-4.8. Коли процеси відновлення кисню та окислення забруднюючих речовин не просуваються одночасно, відбувається накопичення електронів у зоні провідності, що спричиняє збільшення швидкості рекомбінації e^- та h^+ . Щоб покращити фотокаталітичну реакцію, слід уникати рекомбінації електронно-діркової пари [63].



Модифікування TiO_2 в забороненій зоні може бути досягнута за рахунок: вакансій кисню та легування або спільного легування металами та неметалами. Штучно створені вакансії кисню в кристалічній структурі титану можуть бути отримані за допомогою плазмової обробки за допомогою радіочастотного розряду. Вакансії можуть генерувати дискретні стани близько 0,75 eV і 1,18 eV

нижче зони провідності і розглядаються як активні електронні пастки. TiO_2 також можна легувати певними перехідними металами, неметалами та іонними компонентами, щоб посилити фотокаталіз, а також перенести реакцію у видимий спектр сонячного світла. Леговані іони також можуть виступати в якості місць захоплення заряду і, таким чином, зменшувати електронно-діркову рекомбінацію. Для модифікування ширини забороненої зони зазвичай використовують легування неметалами, такими як азот, галогени, сірка, бор та вуглець. Сірку можна легувати як аніон, замінюючи О-частинки, а також як катіон, замінюючи іони Ti^{4+} . Таке легування сіркою може зменшити ширину смуги титану. Вуглець був включений у структуру титану і як аніон, так і як катіон, що зменшує значення ширини забороненої зони. Також було випробувано спільне використання домішок неметалів, що досягає вищу гідрофобність.

Інтенсивність світла визначає ступінь поглинання світла напівпровідниковим каталізатором при заданій довжині хвилі. Швидкість ініціювання фотокаталітичного утворення електрон-діркової пари у фотохімічній реакції сильно залежить від інтенсивності світла. Для органічних забруднювачів, існує лінійна залежність між інтенсивністю світла та швидкістю ініціювання електронно-діркового утворення. У разі деградації родаміну існує достатньо хороша лінійна кореляція між очевидною константою швидкості першого порядку та інтенсивністю УФ-світла (20–400 Вт). При більшій інтенсивності світла каталізатор поглинає більше фотонів, утворюючи на своїй поверхні більше пар електрон-дірка, збільшуючи концентрацію гідроксильних радикалів і, відповідно, швидкість деградації.

Для УФ-опромінення відповідний електромагнітний спектр може бути класифікований як УФ-А, УФ-Б та УФ-В, відповідно до довжини хвилі, що випромінює. Діапазон УФ-А має довжину світлової хвилі від 315 до 400 нм (3,10–3,94 еВ), тоді як УФ-Б в діапазоні довжин хвиль 280–315 нм (3,94–4,43 еВ) та бактерицидний УФ-В коливається від 100 до 280 нм (4,43–12,4 еВ). Ультрафіолетове світло забезпечує легкі фотони, достатні для фотонної активації каталізатора. Використовуючи комерційний Degussa TiO_2 P25, який має

кристалічне співвідношення анатаз/рутил 80: 20, довжина світлової хвилі при $\lambda < 380$ нм вважається достатньою для фотонної активації (рис. 4.17). В той же час, легований TiO_2 S,C активується при довжині хвилі $\lambda < 650$ нм, що відповідає видимому спектрі світла та значно розширює сферу його застосування [117].

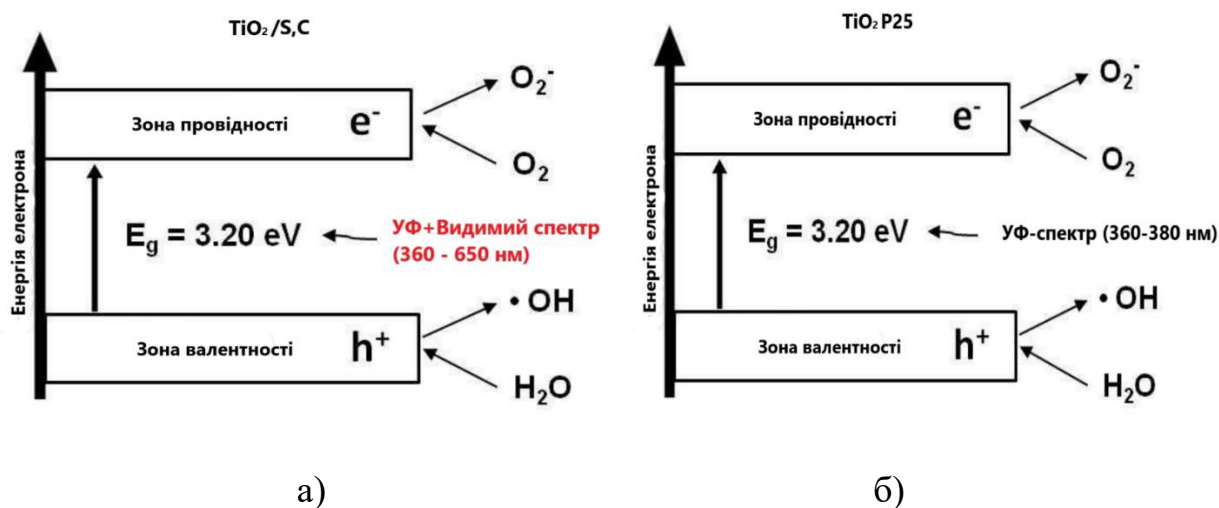


Рисунок 4.17 – Принцип фотокаталітичної активації: а) нано- TiO_2 P25;
б) нанокомпозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

Згідно [112], сонячне випромінювання складається на 52-55% з інфрачервоного спектру, на 42-43% з видимого спектру та лише на 2-5% з ультрафіолетового спектру (рис. 4.18).

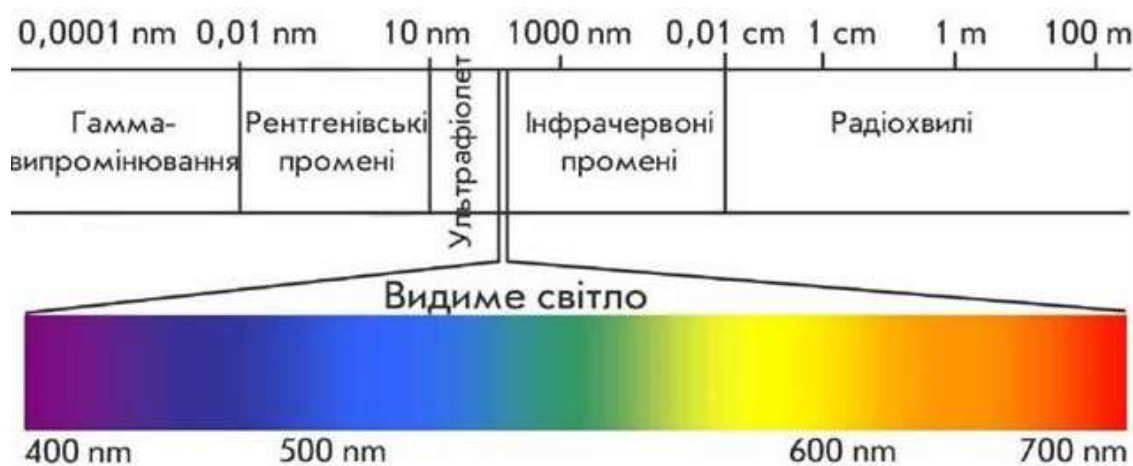


Рисунок 4.18 – Спектр випромінювань [99]

З метою визначення фотокаталітичної активності поверхні було знято спектри випромінювання родаміну на поверхні оздоблювальних розчинів. Згідно спектрометрії довжина хвилі лазера становила 532 нм (рис. 4.19).

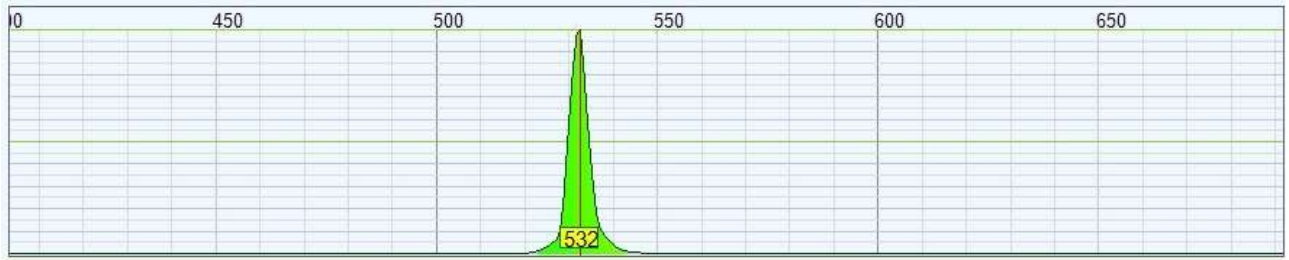


Рисунок 4.19 – Спектрограма діодного лазера довжиною хвилі 532 нм

При нанесенні барвника на поверхню зразків були зняті спектри до опромінення та після 2 год опромінення діодним низькоінтенсивним лазером. Згідно отриманих спектрограм, на контрольному бездобавочному зразку проявилось незначне зменшення кількості барвника, що можна вважати пришвидшеним природним відбіленням барвника на поверхні (рис. 4.20).

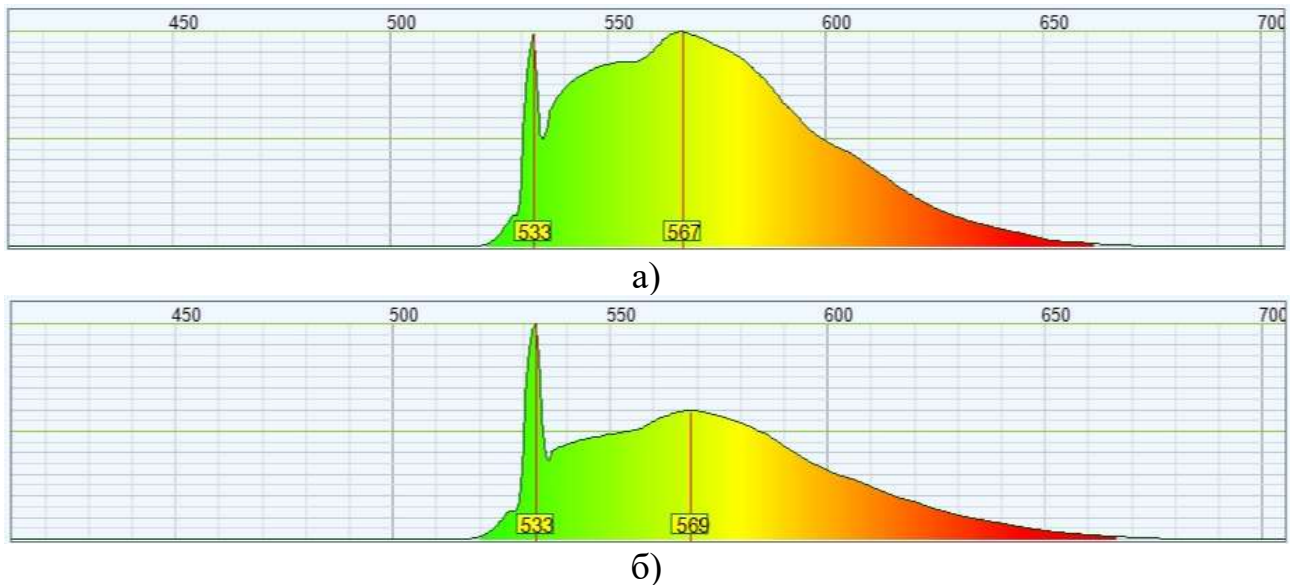


Рисунок 4.20 – Спектрограма барвника родаміну на поверхні бездобавочного зразка: а) до опромінення; б) після 2 год опромінення

Зразки оздоблюваних розчинів, модифіковані 2,0 мас. % TiO_2 P25 (рис. 4.21) та 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (рис. 4.22), показали помітне зменшення кількості барвника на поверхні після 2 год опромінення. Барвник на поверхні зразка з нанокomпозитом $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ починав руйнуватись навіть перед опроміненням лазером, що свідчить про запуск процесів самоочищення поверхні за наявного в приміщенні денного світла. Після аналізу спектрограм було побудовано діаграму деградації родаміну на поверхні оздоблювальних розчинів.

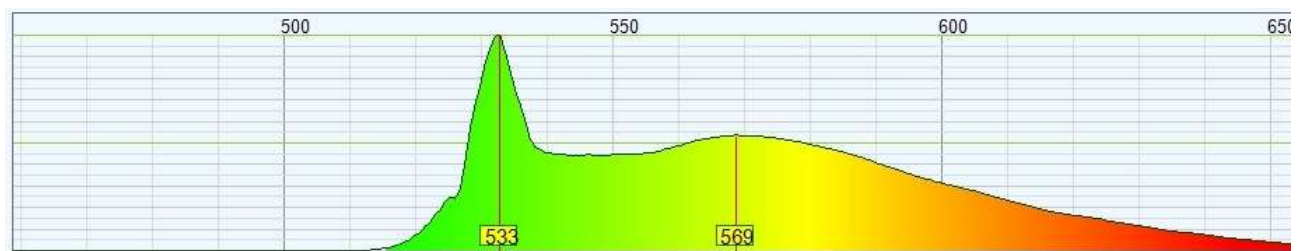


а)



б)

Рисунок 4.21 – Спектрограма барвника родаміну на поверхні зразка модифікованого 2 мас.% TiO_2 P25: а) до опромінення; б) після 2 год опромінення



а)

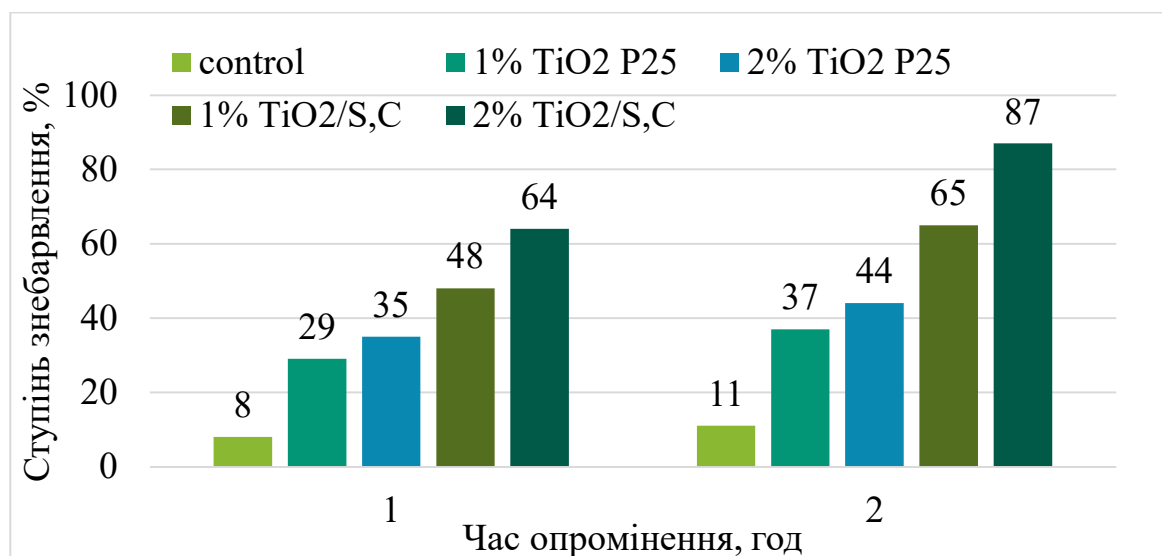


б)

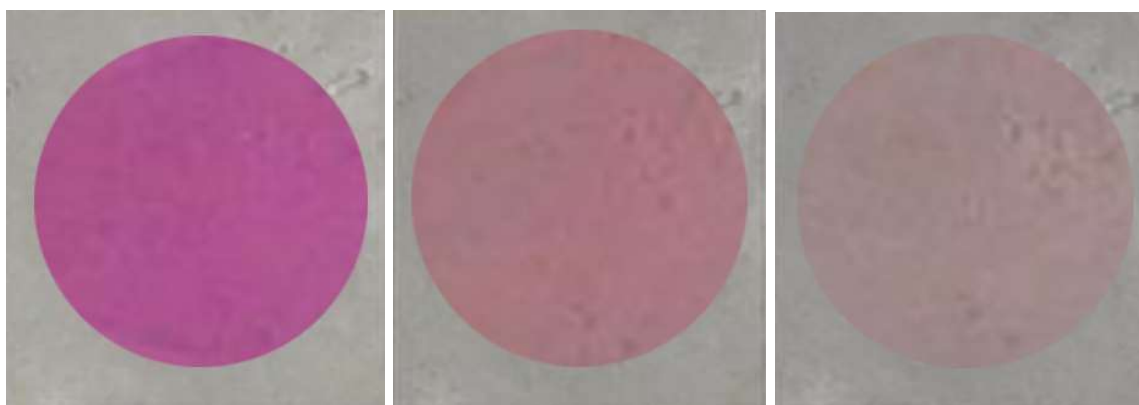
Рисунок 4.22 – Спектрограма барвника родаміну на поверхні зразка модифікованого 2 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$: а) до опромінення; б) після 2 год опромінення

Як видно з діаграми на рис. 4.23, а, зразок з 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ проявляє найвищий рівень фотокаталітичної активності (87 %) у видимому спектрі світла. Варто відмітити, що фотокаталітичні активності поверхні зразків з нанопорошками TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ значно відрізняються внаслідок

властивості нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ працювати саме у видимому спектрі світла. На рис. 4.23, б–г зображені фотографії знебарвлення родаміну до опромінення, після 1 год опромінення та після 2 год опромінення на поверхні, модифікованій 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ [96].



а)



б)

в)

г)

Рисунок 4.23 – Фотокаталітична деградація барвника Rhodamine B: а) діаграма ступеня знебарвлення; б) крапля барвника до опромінення; в) крапля барвника після 1 год опромінення лазером; г) крапля барвника після 2 год опромінення лазером

Отже, можна зробити висновок, що зразок з 2,0 мас % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ показав найвищі показники (87 %) деградації барвника з поверхні, що в 2 рази більше порівняно з 2,0 мас. % TiO_2 P25. Також слід звернути уваги на те, що зразки з

нанокомпозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ здатні ініціювати реакції фотокаталізу в видимому спектрі світла, генеруючи вільні радикали \cdot , тим самим, знешкоджувати забруднювачі на поверхні без додаткового ультрафіолетового опромінення. Звідси витікає, що використання наночастинок $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ з фотокаталітичними властивостями у видимому діапазоні світла відкриває широкі можливості для виготовлення самодезинфікуючих поверхонь.

4.4. Дослідження фунгіцидних властивостей оздоблювальних розчинів

Мікроклімат закритих приміщень, таких як офіси, дитячі садки, школи та квартири, є важливим фактором людського здоров'я. Однією з головних причин поганої якості повітря в приміщенні є цвілеві гриби, які розвиваються на поверхнях будівельних матеріалів або входять до складу пилу. Наявність мікроскопічних грибів у приміщенні повітря може сприяти розвитку алергії, бронхіальної астми та інших респіраторних захворювань. Крім того, деякі гриби виділяють шкідливі вторинні метаболіти (мікотоксини), які можуть негативно впливати на людський організм.

Дана проблема є особливо актуальною в приміщеннях з підвищеною вологістю та обмеженою інсоляцією. Також проблема появи цвілевих колоній стосується археологічних розкопок та історичних будівель і споруд. Тому розробка декоративних штукатурок з антигрибковою властивістю є актуальною тематикою. Як відомо, проблема грибкового зараження стін у приміщеннях вимагає комплексних методів вирішення. Попри регулювання вентиляції, температурного та вологісного режимів, необхідно використовувати матеріали, які будуть знешкоджувати колонії грибів на своїй поверхні. Сучасне будівництво вимагає застосування новітніх технологій та матеріалів. Розвиток нанотехнологій дає можливість використовувати нанодисперсні добавки при виготовленні

будівельних матеріалів. До найбільш універсальних наноматеріалів відносять діоксид титану анатазної кристалічної структури. Наночастинки TiO_2 , запускають процес фотокаталізу на поверхні матеріалу тобто утворюючи реактивні форми кисню (гідроксильні радикали, супероксидні аніонні радикали та перекис водню), які і виконують антимікробну функцію. Реактивні форми кисню пошкоджують клітинну мембрану та створюють одноланцюгові та дволанцюгові розриви ДНК клітин мікроорганізмів, роблячи її нездатною до реплікації.

Нанорозмірний TiO_2 здатний затримувати початок колонізації або ж кількісно зменшувати покриття поверхні колоніями грибів. Органічні забруднювачі (наприклад, алкани, аліфатичні спирти, альдегіди, кетони, аміді, ароматичні вуглеводні, поверхнево-активні речовини) та деякі неорганічні речовини, наприклад, оксиди азоту (N_xO_y), зазнають фотокаталітичного окислення. Фотокаталітичний діоксид титану має антимікробні властивості, що підтверджено для грам-негативних та грам-позитивних бактерій (у тому числі кишкової палички, золотистого стафілокока), дріжджів, ціанобактерій, деяких найпростіших та вірусів. З метою покращення антигрибкових властивостей будівельних розчинів було застосовано анатазний нано- TiO_2 , допований сульфуром та карбоном, розмір частинок якого становить в середньому 15-40 нм. Даний модифікований діоксид титану володіє рядом властивостей, які значно покращують фізико-механічні, хімічні, фотокаталітичні та біоцидні властивості декоративних штукатурок. Біоцидні властивості сульфуру та його органічних і неорганічних сполук відомі давно. Їх застосовують як біологічно активні сполуки в харчовій, фармацевтичній та агрохімічній галузях і як цінні сульфонілюючі і сульфенілюючі реагенти в хімічній промисловості. За останні десятиліття спостерігається підвищена увага до сульфуровмісних сполук тіосульфатної структури RSO_2SR^1 , що зумовлено комплексом їх практично корисних властивостей, а саме широким спектром біологічної дії.

В комплексі з діоксидом титану, доцільно використовувати антимікотичний модифікатор біоцид ETS (S-етил-4-аміно-бензентіосульфонат), що є малотоксичною сполукою. здатний знешкоджувати штами грибів та бактерій

незалежно від наявності джерела світла. Відомо, що у більшості декоративних розчинів міститься вапно (гідроксид кальцію), що володіє антигрибковою дією. Проте, з часом, в структурі розчину відбувається процес карбонізації, що призводить до перетворення гідроксиду кальцію на кальцит (зміна рН розчину з 12,7 до 8,5), внаслідок чого поверхня може піддаватись дії грибкових колоній. Тому виникає потреба в компоненті, який буде забезпечувати захист поверхні від розвитку грибкових культур впродовж всього терміну експлуатації. З цією метою було досліджено фунгіцидний спектр дії комплексної добавки допованого діоксиду титану ($\text{TiO}_2/\text{S,C}$) та біоциду ETS на найпоширеніший вид гриба в приміщеннях – *Aspergillus niger*. Штам гриба *A. niger* вважається одним з найкращих представників мікроорганізмів для дослідження фунгіцидної ефективності, оскільки він є стійким до багатьох екологічних стресових умов.

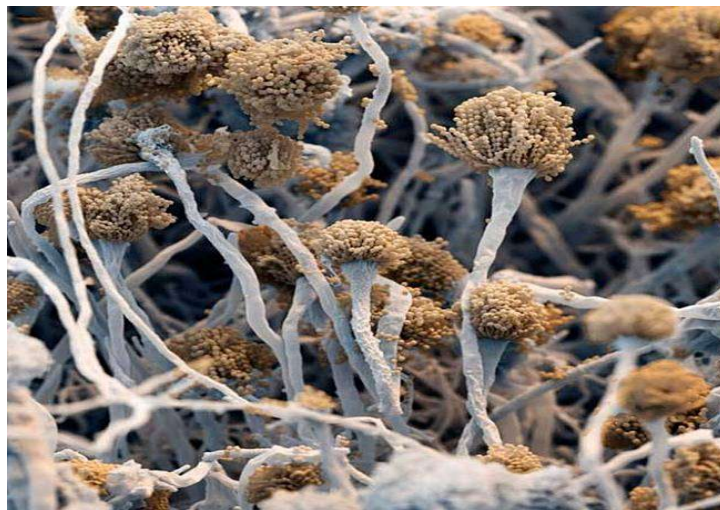
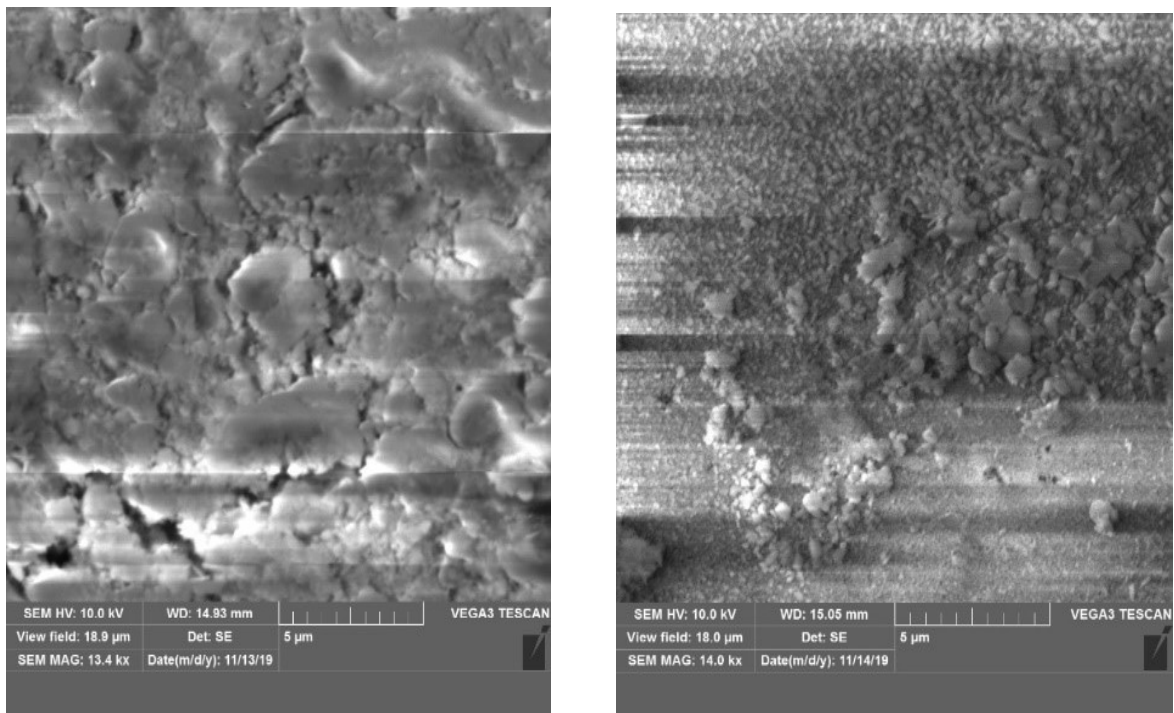


Рисунок 4.24 – SEM-зображення колонії *Aspergillus niger* (300x) [104]

Для визначення фунгіцидних властивостей поверхні штукатурки використовували стерильне середовище Чапека-Докса наступного складу: K_2HPO_4 – 0,3 г; $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 0,7 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5 г; NaNO_3 – 2,0 г; KCl - 0,5 г; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,01 г; сахароза - 30,0 г; агар-агар - 20,0 г; вода дистильована - до 1000 мл (рН = $6 \pm 0,5$). З метою ефективного поширення комплексної добавки в об'ємі штукатурки, модифікатори (TiO_2 та ETS) було додано до води та продисперговано в ультразвуковій ванні. Для досліду було створено два склади цементно-піщаного розчину: контрольний (бездобавочний) та

модифікований з 2,0 мас.% вмістом $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та 0,05 мас.% ETS.

На рис. 4.22 відображено SEM-зображення модифікованого та контрольного зразків декоративної штукатурки. Згідно зображення, на поверхні модифікованого складу (рис. 4.25, а) міститься значна макропор (понад 50 нм), тоді як контрольний зразок (рис. 4.25, б) не містить пор в даному діапазоні. Наявність макропор збільшує питому площу поверхні штукатурки, за рахунок чого більша кількість молекул діоксиду титану може вступати в реакцію фотокаталізу. Дана зміна в мікроструктурі поверхні декоративних розчинів сприяє підвищенню бактерицидної дії комплексної добавки діоксиду титану та тіосульфонату.



а)

б)

Рисунок 4.25 – SEM-зображення мікроструктури зразків штукатурних розчинів: а) 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ + 0,05% біоциду ETS; б) контрольний зразок.

При визначенні антигрибкових властивостей проводилися фотографування зразків штукатурних розчинів, які були поміщені в поживне середовище та заселені колоніями гриба *Aspergillus niger*. На рис. 4.26 зображено різницю колонізації поверхні декоративної штукатурки грибовою культурою. Згідно

візуальної оцінки видно, що зразок з комплексною добавкою (2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та 0,05 мас.% біоциду ETS) забезпечує фунгіцидну властивість поверхні (рис 4.26, а). На контрольному зразку (рис. 4.26, б) через 28 діб після засівання середовища штамом *Aspergillus niger* поверхня практично повністю покрилась спороносним міцелієм гриба, що свідчить про відсутність антигрибкової властивості поверхні даного зразка [95].



а)



б)

Рисунок 4.26 – Зображення зразків в процесі дослідження фунгіцидних властивостей: а) зразок з 2 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ + 0,05% біоциду ETS, б) контрольний бездобавочний зразок

При довготривалому спостереженні використано метод, який встановлює наявність в покриттях фунгіцидних властивостей і оцінку грибостійкості покриття в присутності додаткового джерела живлення за ступенем руйнування поверхні згідно ГОСТ 9.050-75. Тривалість даного дослідження становить 84 доби. Встановлено ступінь ураження контрольного зразка (рис. 4.27, а, б) та зразка з 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ (рис. 4.27, в, г) колоніями гриба *Aspergillus niger* на 10-у та 84-у добу експерименту.

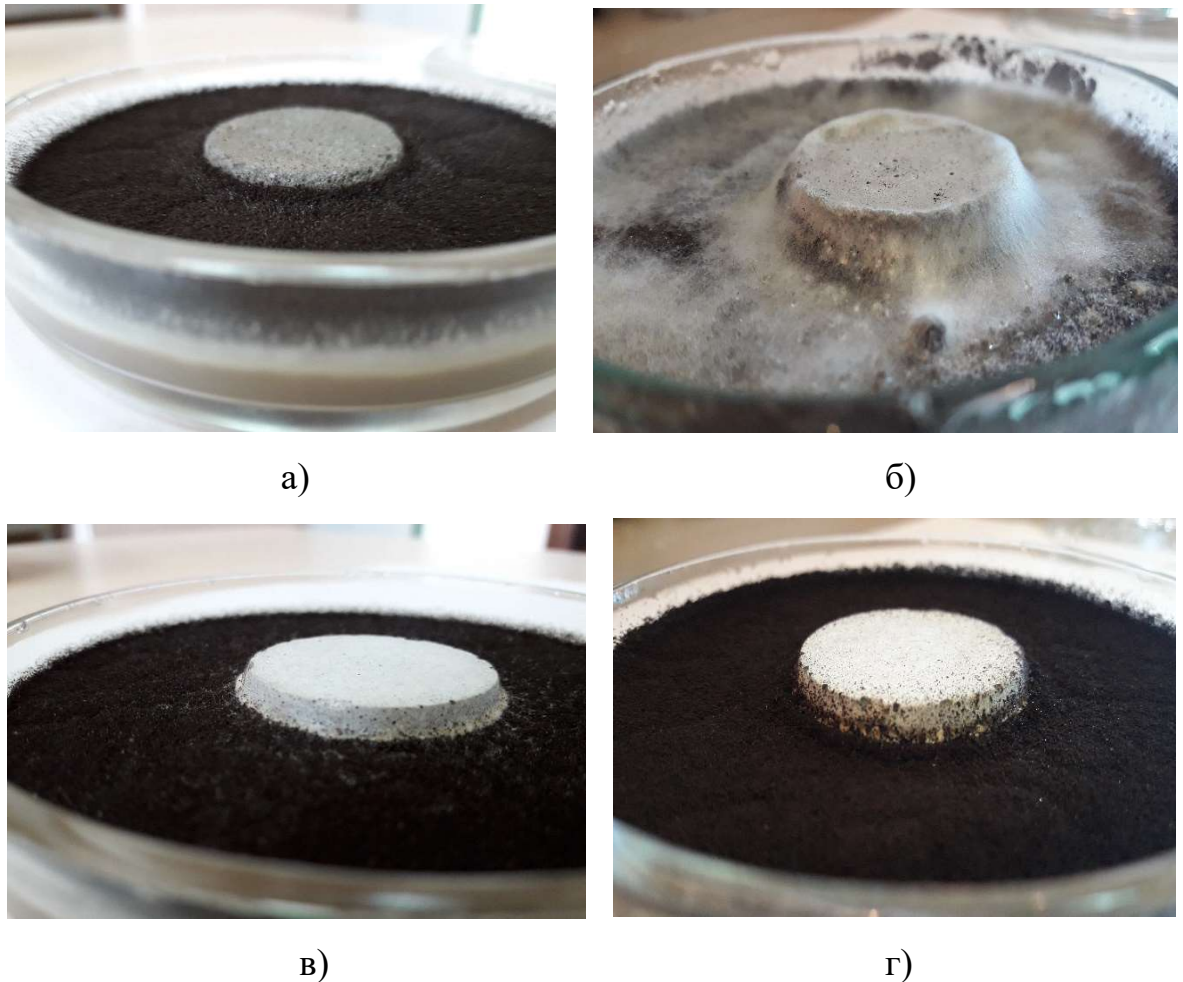


Рисунок 4.27 – Ураження зразків штукатурного розчину грибом *Aspergillus niger*: а) контрольний зразок через 10 діб; б) контрольний зразок через 84 доби; в) зразок з 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ через 10 діб; г) зразок з 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ через 84 доби

Наномодифікування розчину комплексною добавкою діоксиду титану та біоциду ETS забезпечує зростання його міцності у ранньому та проектному віці. Експериментальними дослідженнями встановлено, що для цементних розчинів при В/Ц = 0,5 (РК=180 мм) границя міцності на стиск через 28 та 90 діб становить 20,4 та 23,5 МПа відповідно. Під час введення комплексної антигрибкової добавки (TiO_2 S,C + біоциду ETS) міцність на 28 та 90 добу становить 21,0 та 27,8 МПа відповідно (рис. 4.28). Встановлено збільшення міцності зразка з комплексною добавкою діоксиду титану та біоциду ETS в проектному віці на 19% порівняно з контрольним зразком. Збільшення міцності пояснюється ефектом нано-ядра (nano-core effect) тобто здатністю наночастинок діоксиду титану

стримувати поширення мікротріщин, посилюючи цим вплив на цементну матрицю.

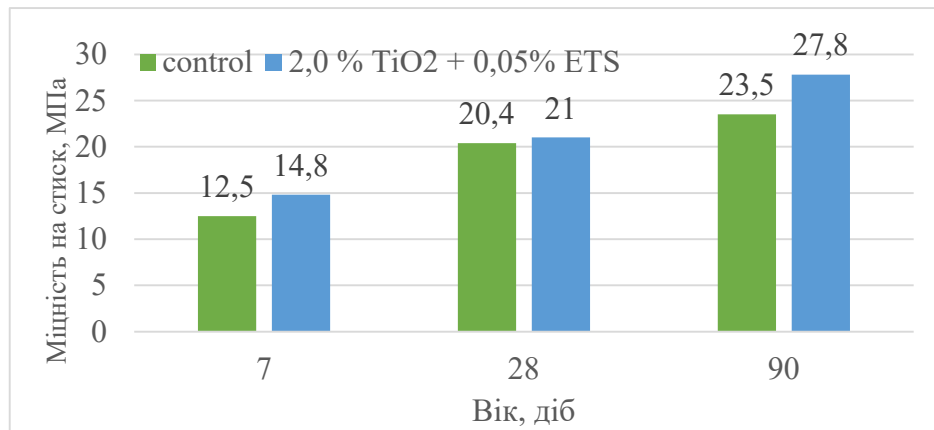


Рисунок 4.28 – Міцність на стиск цементних розчинів

Аналізуючи показники міцності можна зробити висновок, що зростання міцності модифікованого зразка на 19% порівняно з бездобавочним є помітно меншим, порівняно з дослідженнями, описаними в розділах 3.3 та 3.4, де збільшення міцності досягало 80%. Це пояснюється тим, що дані модифікатори диспергувались механічно, а не за допомогою ультразвуку, що не забезпечило достатню диспергацію нанокompозиту в об'ємі такого розчину.

Отже, модифікування оздоблювальних розчинів за допомогою комплексної добавки, що містить нанорозмірний допований $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та біоцид тіосульфонатного типу ETS, дозволяє отримувати модифіковані розчини з біоцидними властивостями та покращеними фізико-механічними характеристиками. Досліджено вплив добавки на зміну мікроструктури поверхні цементних розчинів. Встановлено, що комплексний модифікатор збільшує питому площу поверхні та сприяє утворенню макро- та мезопор. Показано, що наночастинки допованого діоксиду титану прискорюють біоцидні процеси поверхні під впливом УФ чи видимого світла, а модифікатор біоциду ETS працює над нейтралізацією біологічних забруднювачів незалежно від наявності джерела світла. Як результат, досягається синергетичний ефект поєднання властивостей обох модифікаторів для комплексної боротьби з колоніями грибів за будь-яких умов всередині приміщень.

4.5. Проектування складів наномодифікованих оздоблювальних розчинів

Для визначення впливу параметрів композиційних в'язучих на властивості наномодифікованих оздоблювальних розчинів проведено експериментальні дослідження у відповідності з планом двофакторного математичного планування експерименту (табл. 4.4). Змінними факторами було обрано витрату портландцементу ($X_1 = 160, 200$ та 240 кг на м^3 піску) та витрату тонкодисперсного каоліну ($X_2 = 0, 50$ та 100 кг на м^3 піску) з використанням дрібнозернистого піску з модулем крупності $M_k = 1,24$. До всіх складів також додано 144 кг вапняку на 1 м^3 піску, 1 мас.% пластифікатора Glenium 430 та $0,2$ мас. % повітровтягувальної добавки Master Air 81.

Таблиця 4.4 – Характеристика плану експерименту

Характеристика	Параметри планування	
	Витрата цементу, кг на 1 м^3 піску (X_1)	Витрата каоліну, кг на 1 м^3 піску (X_2)
Головний рівень "0"	160	0
Нижній рівень "-1"	200	50
Верхній рівень "+1"	240	100
Інтервал варіювання	40	50

При плануванні експерименту було обрано наступні параметри:

$Y_{\text{густ.}}$ – середня густина розчинової суміші, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$Y_{\text{РК.}}$ – розплив конуса розчинової суміші, мм;

$Y_{\text{Рзг7}}$ – міцність оздоблювального розчину на згин через 7 діб, МПа;

$Y_{\text{Рзг28}}$ – міцність оздоблювального розчину на згин через 28 діб, МПа;

$Y_{\text{Рст7}}$ – міцність оздоблювального розчину на стиск через 7 діб, МПа;

$Y_{\text{Рст28}}$ – міцність оздоблювального розчину на стиск через 28 діб, МПа.

Аналіз математичних залежностей, отриманих під час експерименту, та їх графічна інтерпретація дозволили визначити оптимальний склад оздоблювального розчину. Критеріями оптимізації було вибрано рухливість розчинової суміші та консистенції.

Матриця планування та результати двофакторного експерименту наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Матриця планування та результати повного двофакторного експерименту

№	Матриця планування в кодах		Матриця планування в натуральних значеннях		В/В	РК, мм	Границя міцності на стиск/згин, МПа, у віці, діб		Рухливість, см	ρ , кг/м ³
	X ₁	X ₂	Ц	К			7	28		
1	-1	-1	160	0	0,8	128	5,6/2,08	7,0/2,97	5,0	1720
2	-1	0	160	50	0,67	125	5,1/1,82	6,6/3,66	5,4	1762
3	-1	+1	160	100	0,63	124	4,5/1,69	6,0/3,42	4,6	1805
4	0	-1	200	0	0,74	128	7,7/2,68	8,8/4,15	5,2	1760
5	0	0	200	50	0,69	139	6,4/2,58	8,5/3,93	6,6	1748
6	0	+1	200	100	0,64	137	5,5/2,06	8,0/3,59	6,0	1770
7	+1	-1	240	0	0,74	146	7,9/3,0	12,0/3,78	7,0	1705
8	+1	0	240	50	0,68	145	6,8/2,78	11,0/3,88	7,0	1690
9	+1	+1	240	100	0,63	133	5,9/2,35	9,7/3,45	5,9	1800

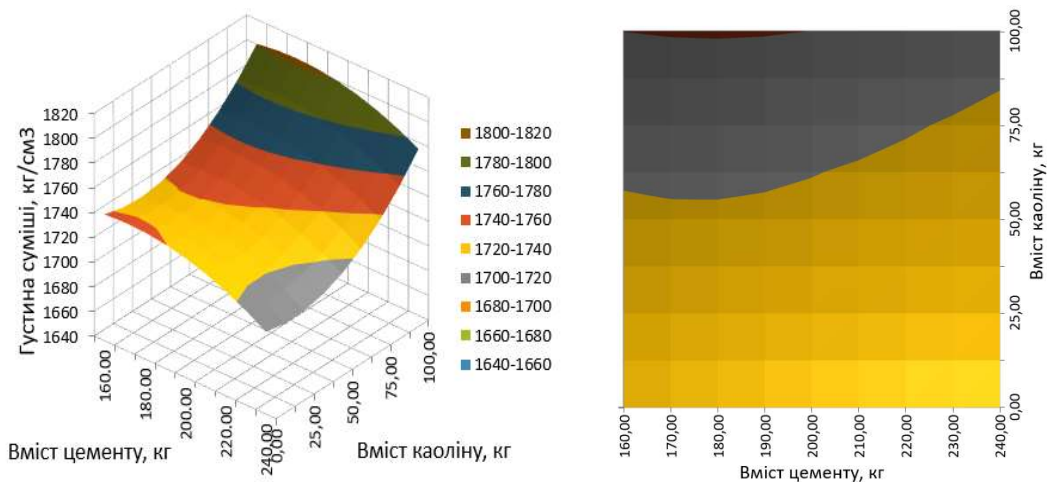
Відповідно до двофакторних моделей залежності між властивостями розчинової суміші та оздоблювальних розчинів було отримано коефіцієнти регресії (табл. 4.6). За результатами експерименту складено рівняння регресії функцій ($Y_{\text{густ.}}$, $Y_{\text{РК}}$, $Y_{\text{Рзг7}}$, $Y_{\text{Рзг28}}$, $Y_{\text{Рст7}}$, $Y_{\text{Рст28}}$), які є адекватними при 95% довірчої

ймовірності. Аналіз рівнянь регресії свідчить про те, що збільшення вмісту цементу позитивно впливає на міцність оздоблювального розчину у всі терміни його тверднення, при цьому зменшується водоцементне відношення та підвищується рухомість розчинової суміші. Введення 50 кг каоліну в склад розчину дозволяє підвищити рухомість суміші та легковкладальність розчину, проте відбувається незначне зниження міцності. Поєднання збільшених кількостей цементу та каоліну призводить до підвищення зниження міцності, підвищення густини суміші а також зменшення рухомості.

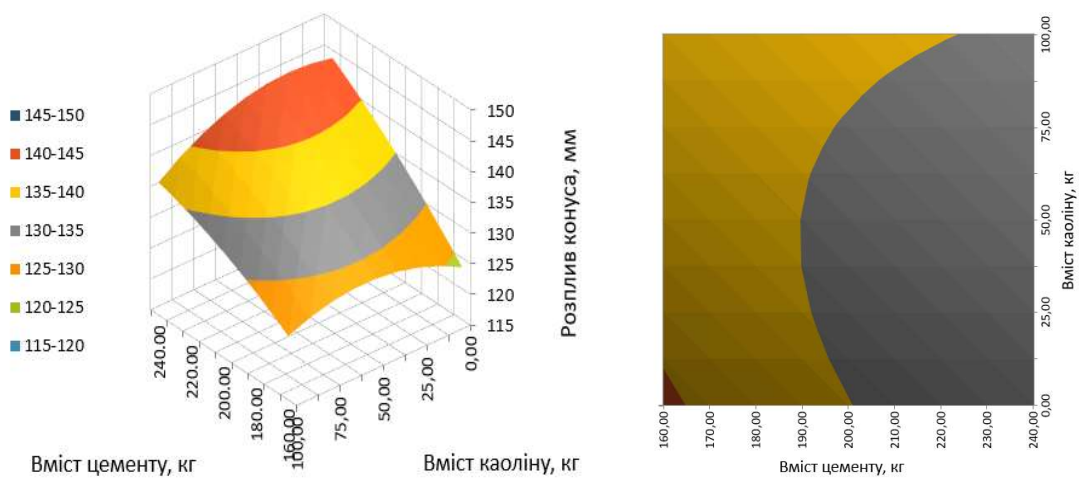
Таблиця 4.6 – Коефіцієнти регресії середньої густини, розпливу конуса, міцності на стиск та згин оздоблювальних розчинів

Функції відгуку	Коефіцієнти регресії					
	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
$Y_{\text{густ.}}$	1744,6	-15,333	33,667	-12,33	22,67	2,5
Y_{PK}	137,111	7,83	-1,33	-1,167	-3,667	-2,25
$Y_{\text{R}_{3г7}}$	2,574	0,28	-0,152	-0,502	0,118	0,008
$Y_{\text{R}_{3г28}}$	3,954	0,343	0,093	-0,197	-0,097	0,055
$Y_{\text{R}_{ст7}}$	6,489	0,833	-0,9	-0,583	0,067	-0,25
$Y_{\text{R}_{ст28}}$	8,511	2,183	-0,683	0,283	-0,117	-0,325

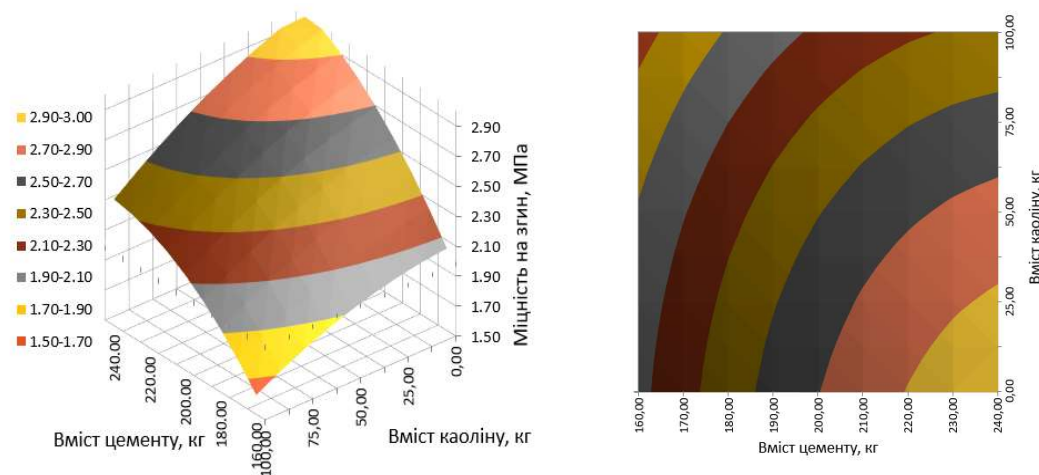
На основі аналізу створених діаграм (рис. 4.29, 4.30) можна зробити висновок, що показники міцності оздоблювальних розчинів на основі композиційних в'язучих у ранньому та проектному віці можуть регулюватися за рахунок витрати композиційного портландцементу та тонкодисперсного каоліну у складі розчину.



а)

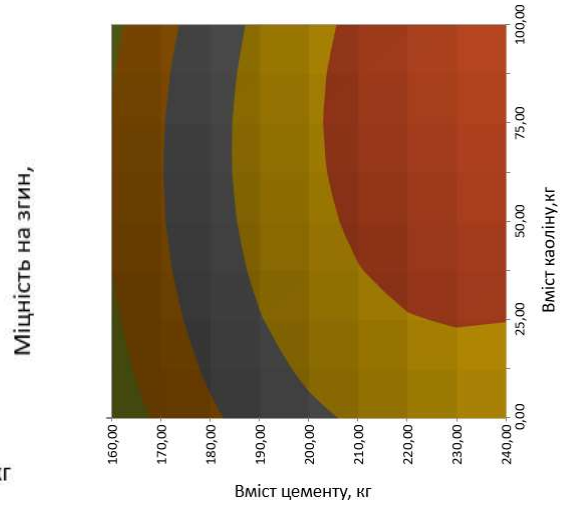
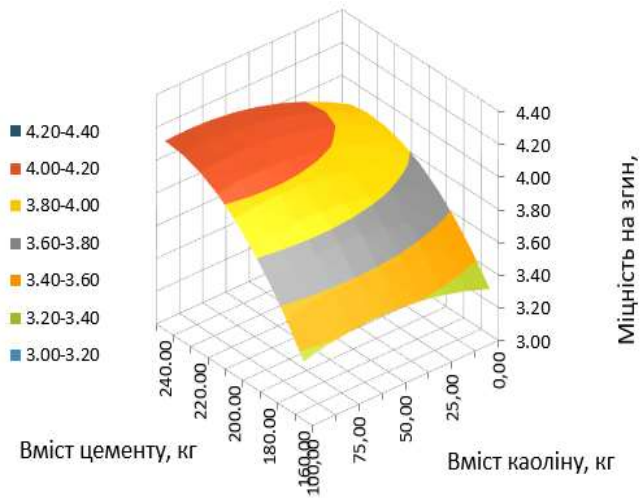


б)

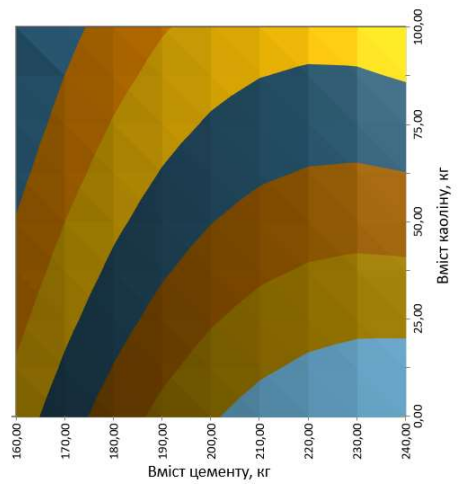
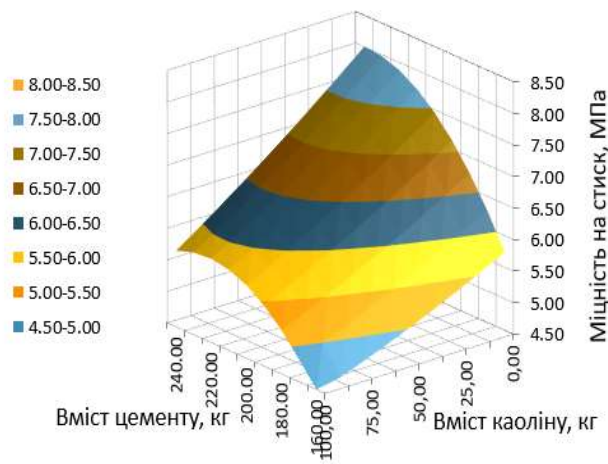


в)

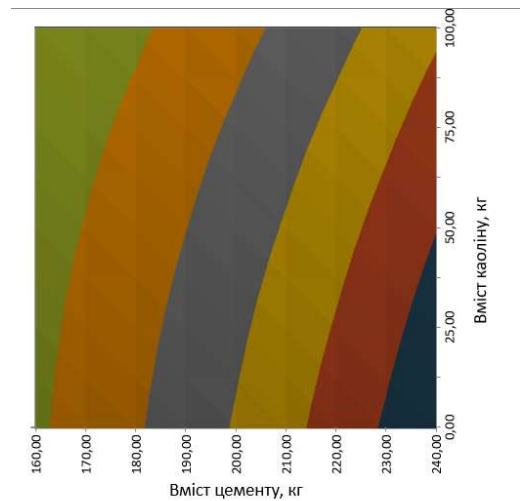
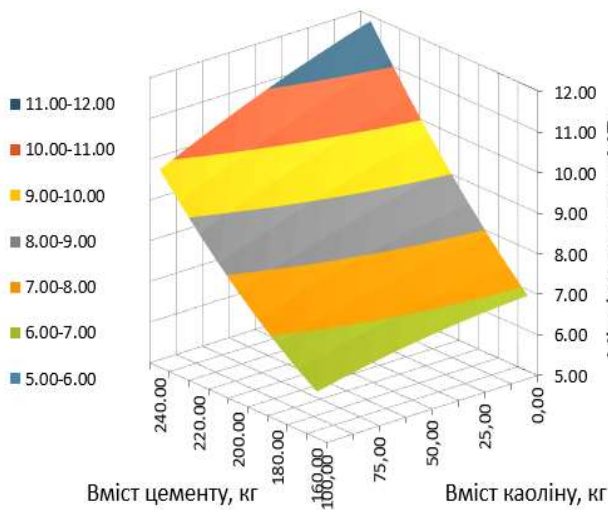
Рисунок 4.29 – Ізопараметричні діаграми та ізолінії оздоблювального розчину: а) густини розчинової суміші; б) розпливу конуса; в) міцності на згин через 7 діб



а)



б)



в)

Рисунок 4.30 – Ізопараметричні діаграми та ізолінії оздоблювального розчину: а) міцності на згин через 28 діб; б) міцності на стиск через 7 діб; в) міцності на стиск через 28 діб

Графічна інтерпретація даних математичного моделювання в заданому інтервалі змін кількісних співвідношень компонентів в оздоблювальному розчині свідчить, що оптимальний вміст композиційного портландцементу становить 240 кг на 1 м³ піску, а тонкодисперсного каоліну – 50 кг на м³ піску. При таких кількостях компонентів забезпечується необхідна марка за міцністю М50 та висока рухомість такої системи. При оптимальному співвідношенні компонентів оздоблювального розчину створюється можливість економії портландцементу і отримання при цьому легковкладальної розчинової суміші з необхідною міцністю розчину.

4.6. Номенклатура показників якості наномодифікованих оздоблювальних розчинів

Можливість широкого використання фотокаталітичних оздоблювальних розчинів в технології будівельного виробництва в значній мірі визначається їх фізико-технічними властивостями. Проектування складу оздоблювального розчину являє собою систему технологічних розрахунків для визначення такого співвідношення між компонентами суміші, яке гарантує необхідну міцність і довговічність розчину та задану легковкладальність суміші з урахуванням технологій його виготовлення, а також враховує необхідну економічність.

Для створення наномодифікованих оздоблювальних розчинів було використано на 1 м³ піску: композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) - 240 кг, вапняку - 144 кг, тонкодисперсного каоліну – 50 кг, а також 1,0 мас.% суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Master Glenium 430, 0,1 мас.% повітровтягувальної добавки Master Air81, 2,0 мас.% прискорювача X-SEED та 2,0 мас.% нанокompозиту TiO₂/S,C (склад 2). Показники якості наномодифікованого розчину порівнювались з складом модифікованого розчину, який містив на 1 м³ піску: композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) - 240 кг, вапняку- 144 кг, а також 1,0 мас.% суперпластифікатора

полікарбосилатного типу Master Glenium 430 та 0,1 мас.% повітровтягувальної добавки Master Air81 (склад №1).

Одним з важливих показників оздоблювальних розчинів є легкоукладальність – здатність легко, з мінімальною витратою енергії розтікатись на основу поверхні тонким, рівномірно розподіленим шаром, міцно зчіплюючись з поверхнею основи. Консистенцію визначали під час укладання чи нанесення розчину. Дана здатність залежить від наявності внутрішніх сил, які обумовлюють структурну міцність і перешкоджають механічним зовнішнім впливам, що змінюють форму оздоблювальних розчинів. Розроблені наномодифіковані оздоблювальні розчини на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого відповідають запроєктованій марці за рухомістю П8 (табл. 4.7).

Згідно з методикою, представленою у ДСТУ Б EN 413-2:2015 визначено консистенцію будівельного розчину з використанням плунжерного апарата. Встановлено, що наномодифікований склад зберігає марку за легкоукладальністю протягом 3 год.

Важливою характеристикою розчинових сумішей під час мурування є її однорідність та стійкість до розшаровування. Згідно ДСТУ Б В.2.7-23-95 визначено показник розшаровуваності для сумішей маркою за рухомістю П8, який не повинен перевищувати 10 %. Розчин на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого марки за міцністю М50 має розшаровуваність 0,7 %, що відповідає вимогам діючих стандартів щодо показників розшаровуваності.

Водоутримувальна здатність характеризується властивістю розчину не розшаровуватися при транспортуванні та зберігати достатню вологість у тонкому шарі на пористій основі. Розчинова суміш, що має низьку водоутримувальну здатність, при транспортуванні розшаровується, а при укладанні на пористу основу швидко віддає йому воду. Ступінь зневоднення розчину може виявитися настільки значним, що води буде недостатньо для гідратації цементу і не буде досягнуто необхідної міцності. Згідно ДСТУ Б EN 413-1:2015 визначено показник водоутримувальної здатності для

оздоблювальних розчинів на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого (табл. 4.7).

Висока пористість в оздоблювальному розчині, зазвичай, викликана наступними факторами: випаровуванням або поглинанням основою надлишку води замішування, повітряними пустотами, нещільним укладанням розчинової суміші, внаслідок утворення коагуляційної структури. Це спричиняє утворення відкритих капілярних пор. Зменшення відкритої капілярної пористості наномодифікованих оздоблювальних розчинів досягається за рахунок прискорення процесів гідратації та омонолічування структури каменю гідратними новоутвореннями, а також застосування наномодифікаторів з надвисокою питомою площею поверхні. При збільшенні кількості повітровтягувальної добавки показник середнього розміру пор зменшується, що зумовлено зниженням водовмісту системи та утворенням закритих повітряних пор. Важливим фактором є також процес диспергації модифікаторів в об'ємі розчину.

Для наномодифікованого оздоблювального розчину на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого загальна пористість складає 33,6 %. Разом з тим, водопоглинання такого розчину становить 6,45 мас.%. Зменшення відкритої пористості модифікованих будівельних розчинів досягається застосуванням нанорозмірних модифікаторів на основі діоксиду титану, оптимізацією гранулометричного складу піску, використанням декоративного багатокomпонентного цементу та добавок пластифікуюче-повітровтягувальної дії.

Отже, наномодифікований оздоблювальний розчин володіє наступними властивостями: марка за рухомістю – П8 (глибина занурення конуса складає 6,2 см), термін придатності розчинової суміші становить 3 год та відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-23-95. Згідно ДСТУ Б 8.2.7-239:2010 було визначено водоутримувальну здатність, що склала 98,1% та розшаровуваність – 0,7%. При випробуванні оздоблювальних розчинів на міцність було встановлено, що наномодифікований склад, попри зменшену кількість цементу, збільшує

міцність в проектному віці на стиск на 15,6%, а на згин на 10,5% порівняно з модифікованим складом, і становить відповідно 9,5 та 4,2 МПа (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Показники якості оздоблювальних розчинів на онові фотокаталітичного композиційного в'язучого

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Модифікований розчин (Склад 1)	Наномодифікований розчин (Склад 2)
В/В	-	0,69	0,70
Рухомість розчинової суміші	см	5,6	6,2
Термін придатності розчинової суміші, Ж	год	2,5	3,0
Міцність на стиск,	МПа	8,2	9,5
Міцність на згин,	МПа	3,8	4,2
Вміст повітря у розчинової суміші в ущільненому стані	%	13	12
Консистенція	мм	16	19
Розплив конуса	мм	129	132
Розшаровуваність,	%	0,8	0,7
Водоутримувальна здатність, V	%	98,0	98,1
Середня густина, ρс	кг/м ³	1710	1760
Пористість розчину, П	%	35,4	33,6
Висолоутворення	-	немає	немає
Водопоглинання за масою, Wm	%	6,82	6,45

Таким чином, використання фотокаталітичних композиційних в'язучих та добавок поліфункціональної дії забезпечує отримання легкокладальних наномодифікованих оздоблювальних розчинів, які характеризуються збільшеним терміном придатності при запроектованій марці за міцністю для виконання оздоблювальних та декоративних робіт з метою створення поверхонь з самоочисними, біоцидними та фотокаталітичними властивостями.

Висновки до розділу

1. Досліджено вплив наномодифікаторів TiO_2 на фізико-механічні властивості фотокаталітичного оздоблювального розчину. Так, міцність розчину на стиск з вмістом 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ через 7,28 та 90 діб тверднення становить 16,1, 23,9 МПа і 25,6 відповідно що на 67,7%, 75 % та 76,5% вище міцностей розчину контрольного складу. Це означає, що частинки нано- TiO_2 , дисперговані в цементній матриці, сприяють щільності та покращують механічні характеристики цементних композитів.

2. Наведено характеристику самоочисних властивостей розчинів на основі фотокаталітичного композиційного в'язучого. Отримані результати тензіометрії показали, що найбільший кут контакту води з поверхнею досягається на поверхні зразка, модифікованого 2,0 мас. % $\text{TiO}_2 \text{ S,C}$ ($120,8^\circ$), тоді як кут контакту контрольного зразка склав $38,4^\circ$. При визначенні вільної енергії поверхні, було виявлено, що наномодифікатори $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ знижують показники вільної енергії поверхні. Найнижчий показник вільної енергії поверхні зафіксовано для цементного розчину, модифікованого 2,0 мас. % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ ($40,1 \text{ мДж/м}^2$). Найвищим значенням вільної енергії поверхні ($64,1 \text{ мДж/м}^2$) характеризується контрольний зразок. Дані результати свідчать про те, що модифікація цементних розчинів нано- TiO_2 надає їм гідрофобних властивостей.

3. Визначення фотокаталітичної активності наномодифікованих розчинів показало, що зразок з 2,0 мас % $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ показав найвищі показники (87 %) деградації барвника з поверхні, що в 2 рази більше порівняно з 2,0 мас. % TiO_2 P25. Звідси витікає, що впровадження наночастинок $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ з фотокаталітичними властивостями у видимому діапазоні світла у будівельну сферу відкриває широкі можливості для виготовлення самодезинфікуючих поверхонь.

4. Визначено антигрибкові властивості зразків штукатурних розчинів, які поміщено в поживне середовище та заселені колоніями гриба *Aspergillus niger*. Показано, що на контрольному зразку через 28 діб після засівання середовища штамом *Aspergillus niger* поверхня практично повністю покрилась спороносним міцелієм гриба, що свідчить про відсутність антигрибкової властивості поверхні даного зразка.

5. У відповідності з планом двофакторного трирівневого експерименту визначено вплив витрати композиційного портландцементу та тонкодисперсного каоліну на властивості оздоблювальних розчинів. На основі графічної інтерпретації отриманих математичних моделей запроєктовано ефективні склади модифікованих оздоблювальних. Запроєктовано наномодифіковані склади фотокаталітичних оздоблювальних складів з вмістом 2,0 мас.% нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$. Встановлено, що за критерієм міцності наномодифікованого оздоблювального розчину з середньою густиною в межах 1750-1770 кг/м^3 проектна марка М50 досягається при витраті 240 кг СЕМ II/B-M (S-P-L) на 1 м^3 піску та 50 кг тонкодисперсного каоліну.

Результати досліджень, що викладені у даному розділі, опубліковані в роботах [12, 95, 96].

РОЗДІЛ 5 ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ОЗДОБЛЮВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

5.1. Дослідно-промислова апробація фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів

Будівельні матеріали на базі цементного в'язучого є найбільш розповсюдженими матеріалами, а розвиток і удосконалення їх виробництва має велике практичне значення. Одним із шляхів підвищення ефективності і економічності таких матеріалів є створення композиційних в'язучих – цементів, які характеризуються покращеним будівельно-технічними властивостями та надають матеріалам (наприклад, штукатурним розчинам) підвищену довговічність та збільшують термін їх експлуатації.

На даний час, на базі таких в'язучих перспективним є, що має практичну цінність, модифікування нанорозмірними частинками двоокису титану. Це надає можливість переходу від звичайних бетонів до наномодифікованих композитів. Модифікування структури цементного композиту нанодобавками дозволяє одержати наномодифіковані оздоблювальні розчини з новими властивостями і функціями, що зберігають високу фотокаталітичну активність на поверхні або в об'ємі будівельного матеріалу.

В результаті одержуються наступні нові властивості як носії фотокаталізаторів: зниження концентрації забруднюючих речовин в атмосфері; досягнення «самоочищення» поверхні стін, фасадів; зберігання початкової чистоти і кольору поверхонь тривалий час в умовах високозабрудненого агресивного міського середовища і інфраструктури та промислових територій.

Наномодифіковані фотокаталітичні оздоблювальні розчини виготовляють на будівельних майданчиках об'єктів в розчинозмішувачах із готової сухої будівельної суміші, виготовленої на базі цементного композиту, з додаванням

нанорідини на основі діоксиду титану. Такі наномодифіковані фотокаталітичні оздоблювальні розчини можна використовувати як при ручному виконанні робіт, так і при машинному нанесенні готового розчину на поверхню стіни.

Технологічна схема та варіанти одержання декоративних наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів та композиційних в'язучих (цементів) наведені на рис. 5.1.

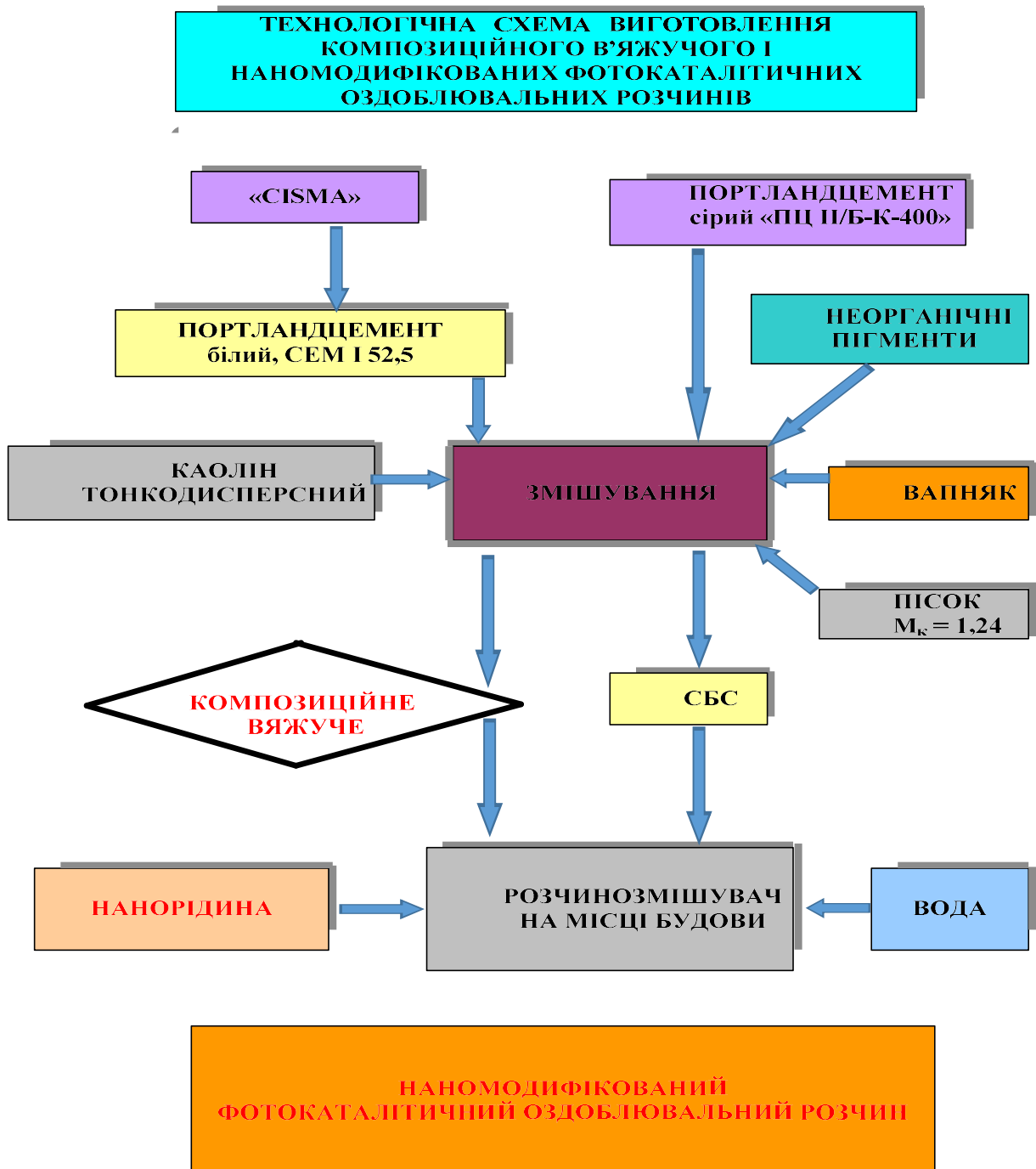


Рисунок 5.1 – Технологічна схема виготовлення композиційного в'язучого і наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів

Компоненти для приготування декоративних наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів представлено на рис. 5.2, а саме: портландцемент СЕМ І 52,5 «СІSМА», портландцемент ПЦ ІІ/Б-К-400, каолін тонкодисперсний, вапняк, пісок $M_k = 1,24$, карбонатний наповнювач та неорганічні пігменти.

		
Портландцемент СЕМ І 52,5 «СІSМА»	Портландцемент сірий «ПЦ ІІ/Б-К-400»	Каолін тонкодисперсний
		
Карбонатний наповнювач	Вапняк	Пісок Рогатинського Родовища, $M_k = 1,24$
		
	Неорганічні пігменти	

Рисунок 5.2 – Компоненти для приготування наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів

Цементний композит одержували шляхом змішування наступних компонентів (портландцемент білий чи сірий, карбонатний наповнювач - вапняк, тонкодисперсний каолін) у змішувачі примусової дії ТзОВ «Капрол-Україна (рис. 5.3). Це надавало композиту, порівняно з портландцементом, зменшення дисперсності і активності компонентів.



Рисунок 5.3 – Змішувач примусової дії ТзОВ «Капрол-Україна

Розроблено проект технічних умов ТУ У 23.5-02071010-179:2020 «Наномодифіковані фотокаталітичні будівельно-оздоблювальні матеріали». Наномодифіковані фотокаталітичні оздоблювальні розчини (НФОР) виготовляються відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-126:2011 і розробленого проекту ТУ У 23.5-02071010-179:2020 (додаток Д).

Випуск наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів та композиційних в'язучих (цементів) здійснено на ТзОВ "Капрол-Україна" (додаток В).

Оцінку показників якості наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів на основі композиційних в'язучих проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-126:2011. Відповідно до ТУ У 23.5-02071010-179:2020 та згідно з ДСТУ Б В.2.7-126:2011 (табл. 1 - Поділ сумішей на групи за призначенням),

наномодифіковані фотокаталітичні оздоблювальні розчини відносяться до групи «Штукатурення декоративне та системи теплоізоляції, ШТ4». Показники якості наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів наведено в табл 5.1.

Таблиця 5.1 – Показники якості сумішей для штукатурення і наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів

Показники		
	Вимоги ДСТУ Б В.2.7-126:2011	НФОР
Термін придатності, хв, не менше	60	120
Міцність зчеплення з основою після: - витримування в повітряно-сухих умовах, МПа, не менше;	0,5	0,62
- навперемінного заморожування та відтавання, 75 циклів, МПа, не менше	0,5	0,55
Коефіцієнт водопоглинання, $\text{кг/м}^2 \cdot \sqrt{\text{год}}$, не більше	0,5	0,33
Паропроникність, мг/м-год-Па , не менше	0,05	0,055

Таким чином, використання композиційних в'язучих (цементів) в складі сухої суміші для виготовлення наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів (НФОР) забезпечує одержання якісних розчинових сумішей з подовженим терміном придатності (табл. 5.1), характеристики яких відповідають ДСТУ Б В.2.7-126:2011.

З метою зниження собівартості наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів і одержання поверхонь з супергідрофобністю проведено випуск комплексних наномодифікаторів на основі наночастинок

діоксиду титану. Технологічна схема виготовлення комплексних наномодифікаторів на основі нанодіоксиду титану представлена на рис. 5.4.

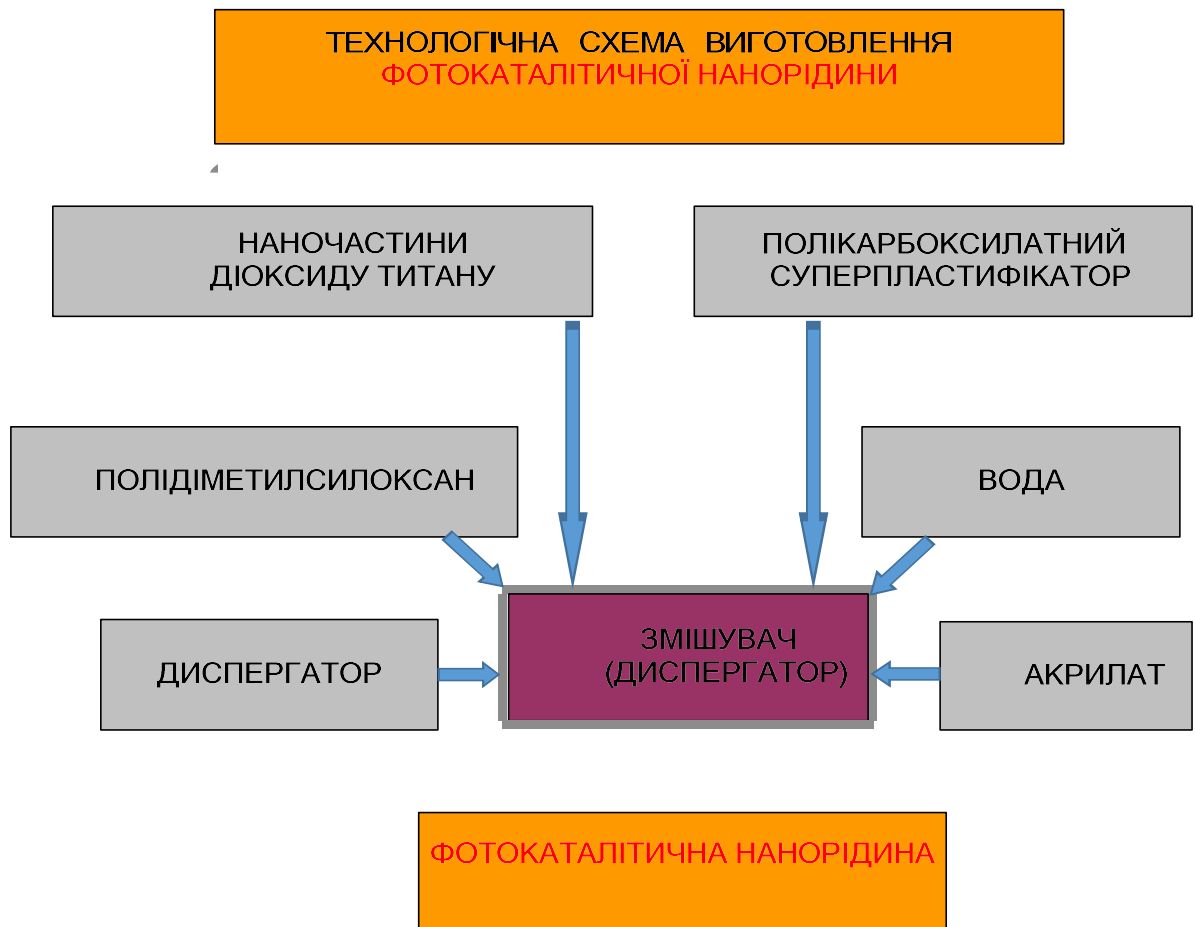


Рисунок 5.4 – Технологічна схема виготовлення фотокаталітичних нанорідин на основі нанорозмірного діоксиду титану

Фотокаталітичні комплексні наномодифікатори підвищують експлуатаційні властивості фасадних поверхонь – надають естетично чистий вид будовам, створюють гідрофобне самоочисне покриття, а на внутрішніх поверхнях нейтралізуються небезпечні мікроорганізми, бактерії та запахи, не дають утворюватися цвілі і моху, очищають повітря, мають антистатичні властивості.

Використання фотокаталітичних добавок в складі лаку чи ґрунту, замість декоративних матеріалів (фарб, шпаклівок і т.п) з фотокаталітичними добавками значно знижує вартість матеріалів і дозволяє добиватись такого ж ефекту.

З метою розширення області використання наноматеріалів в будівництві проведено експериментальний випуск фотокаталітичних фарб. Технологічна схема виготовлення фотокаталітичних фарб наведена на рис. 5.5.



Рисунок 5.5 – Технологічна схема виготовлення фотокаталітичних фарб

Фасади будинків та виробничих цехів в умовах густонаселених міст і промислових територій потребують як захисту від забрудненого повітря агресивного навколишнього середовища, так і його очищення. Також актуальною, на даний момент, є проблема підвищення довговічності оздоблювальних розчинів як на фасадних, так і на внутрішніх поверхнях та збільшення безремонтного терміну їх експлуатації.

У зв'язку з цим, застосування оздоблювальних матеріалів, які володіють фотокаталітичними властивостями, з метою зниження концентрації забруднюючих речовин в атмосфері є доцільним і обґрунтованим. При цьому, досягаються ефекти гідрофобності та «самоочищення» поверхні, що надає підвищену яскравість і естетичний вид поверхням.

Для виготовлення наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних матеріалів (розчинів) по розробленим ТУ У 23.5-02071010-179:2020 (додаток Д) використовували композиційне в'язуче і нанорідину, відповідно до «Технологічна схема виготовлення композиційного в'язучого і наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів» (рис. 5.1) та

«Технологічна схема виготовлення фотокаталітичних нанорідин на основі наночастинок діоксиду титану» (рис. 5.3).

Промислове виготовлення наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів на основі сухого композиційного в'язучого проведено на ТзОВ «Капрол Україна» загальною масою 1815 кг (додаток В). Для одержання сухого композиційного в'язучого на ТзОВ «Капрол Україна» застосовано білий портландцемент СЕМ І 52,5, кварцовий пісок $M_k=1,24$, діоксид титану марки DuPont Ti-Pure R-706 в якості пігменту, вапняк та каолін.

Готовий фотокаталітичний оздоблювальний розчин з терміном придатності більше 120 хв. готували на будівельному майданчику ТзОВ «Артбуд-Захід» в м. Львові по вул. Балтійська 6 шляхом змішування сухого композиційного в'язучого, нанорідини та води. Нанорідина надає розчину фотокаталітичного ефекту, гідрофобності, пластичності і еластичності та забезпечує водоутримуючу здатність.

Результати випробувань фотокаталітичного оздоблювального розчину на основі сухого композиційного в'язучого і нанорідини наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Будівельно-технічні властивості наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів (ТзОВ «Артбуд-Захід»)

Показники	Оздоблювальний розчин
Термін придатності, хв	128
Міцність зчеплення з основою після витримання в повітряно-сухих умовах, МПа	0,6
Коефіцієнт водопоглинання, $\text{кг/м}^2 \cdot \sqrt{\text{год}}$	0,33

Розроблений наномодифікований фотокаталітичний оздоблювальний розчин був використаний при оздобленні фасаду (площею 762 м^2) триквартирного житлового будинку в м. Львові по вул. Балтійська 6 (додаток).

Слід відзначити, що при виконанні фасадних оздоблювальних робіт (рис. 5.6), такий розчин добре накладається на поверхню стіни, зчеплюється з основою та не відшаровується від неї.



Рисунок 5.6 – Триквартирний житловий будинок в м. Львові по вул. Балтійська 6 під час проведення оздоблення фасаду з використанням наномодифікованого фотокаталітичного оздоблювального розчину

Також, необхідно відзначити високу однорідність, підвищену яскравість і естетичний вид поверхні структури (рис. 5.5, г).

З метою підвищення екологічності у внутрішньому приміщенні по вул. Балтійській м. Львова, поверхні стін (площею 45 м²) покривали фотокаталітичною нанорідиною (рис.5.7).



Рисунок 5.7 – Загальний вигляд внутрішніх стін по вул. Балтійській м. Львова, покритих фотокаталітичною нанорідиною

5.2. Техніко-економічна та екологічна ефективність фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих штукатурних розчинів для опоряджувальних робіт

Розвиток в сучасному світі базується на прогресі в інноваційні сфері. Найбільш перспективним на сьогоднішній день є напрямок технологічного розвитку високих технологій. Сюди відносяться і роботи по використанню наночастинок двоокису титану в індустрії будівельних матеріалів.

Тому актуальною задачею є покращення якості та конкурентоздатності продукції українських виробників будівельних матеріалів. Для широкого

впровадження наноматеріалів у технологію виробництва будівельних матеріалів необхідно виготовляти достатню кількість дешевих наносителів.

Доцільність впровадження розробки визначається обґрунтуванням та розрахунком фінансових потоків. Цього достатньо тільки за умови впровадження нової розробки, технічні показники якої не піддаються сумніву. Тому при впровадженні нанотехнологій проводили техніко-економічну оцінку.

Недоліком наночастинок двоокису титану є їх висока вартість. Вартість такого наноматеріалу коливається в досить широкому діапазоні. Ринкова вартість наночастинок двоокису титану розміром до 25 нм марки Р 25 німецької фірми Degussa змінюється залежно від регіону поставки від 2 до 4 у.о за 1 грам.

Вартість модифікованого продукту (наприклад, оздоблювального розчину) збільшується приблизно у 2 рази при вартості наноматеріалів 3 у.о. за грам, навіть з введенням їх у кількості 0,005 % від маси цементу. Автори [78] вважають, що застосування наноматеріалів дозволяє отримати значні поліпшення експлуатаційних властивостей, що модифікація бетонів, розчинів наномодифікаторами доцільна при їх вартості не вище за 2 грн. за 1 г, а це дозволить значно підвищити експлуатаційні властивості будівельних матеріалів і одержати конкурентні матеріали. Для широкого запровадження наноматеріалів і нанотехнологій у будівельній індустрії необхідно запровадити виробництво доступних наноматеріалів та запровадження технології їх синтезу, яка б за ціною та обсягами виробництва могла задовольнити будівельну галузь. Для цього потрібно провести соціальну та техніко-економічну оцінку ефективності їх використання.

Отже, використання наномодифікаторів в будівельній індустрії має наступні ефективності:

перша – економічна ефективність. Забруднення повітря густонаселених і промислових територій міст є однією із зростаючих і найбільш актуальних проблем на час. Також, фасади будинків і пам'ятники архітектури в умовах великого міста потребують захисту від агресивних впливів навколишнього середовища. Одночасно з цим, інтенсивний розвиток автомобільного транспорту призвів до масового викиду в навколишнє середовище CO₂.

З усім цим можна боротись використанням фотокаталізаторів як простих, так і композиційних, що зберігають високу фотокаталітичну активність на поверхні або в об'ємі будівельного матеріалу, але при цьому залишаються паротагазопроникними. Крім того, додавання надмалих кількостей нанодобавок (менше 0,5 % за масою) у рецептуру традиційних композиційних матеріалів значно поліпшує міцнісні і експлуатаційні характеристики. Додатковим позитивним ефектом є досягнення самоочищуючих поверхонь фасадів будинків.

Фотокаталізатор, дозволяє зберігати вихідну чистоту і колір фасадних поверхонь тривалий час в умовах високозабрудненого міського середовища та інфраструктури. При цьому під дією ультрафіолетового випромінювання видаляються шкідливі компоненти навколишнього середовища, надається супергідрофобність поверхневій текстурі покриття, збільшується її зносостійкість та біостійкість до плісняви, грибків тощо, внаслідок чого підвищується довговічність штукатурок та збільшується термін їх експлуатації, а це все разом значно знижує вартість обслуговування будівель.

Розрахунок економічної ефективності використання наномодифікованих оздоблювальних матеріалів проводили за допомогою сучасного програмного комплексу АВК-5(3.0.8), складаючи локальні кошториси на будівельні роботи з виділенням матеріалів.

Для оцінки економічної ефективності виробництва наномодифікованих оздоблювальних матеріалів, розрахована економічна доцільність застосування наночастинок двоокису титану, використовуючи типову методику визначення економічної ефективності використання в будівництві нової техніки, винаходів і раціоналізаторських пропозицій. Оцінку економічної ефективності застосування наномодифікованих оздоблювальних матеріалів виконано по типовій методиці розрахунку економічного ефекту від застосування нового матеріалу для підвищення довговічності і покращення експлуатаційних якостей конструкцій за формулою:

$$E = [(Z_1 + Z_{c1}) \cdot \varphi + E_e - (Z_2 + Z_{c2})] A_2, \quad (5.1)$$

де E – річний економічний ефект від застосування фотокаталітичного оздоблювального розчину; Z_1 і Z_2 – приведені затрати на заводське виготовлення

фотокаталітичного оздоблювального розчину з врахуванням вартості транспортування до будівельної площадки по порівнюваним варіантам базового і нового, в грн. на 1кг; Z_{c1} і Z_{c2} - приведені затрати по накладанню матеріалів на будівельній площадці (без врахування вартості заводського виготовлення) по порівнюваним варіантам базового і нового; φ - коефіцієнт зміни терміну служби фотокаталітичного оздоблювального розчину порівняно з базовим варіантом; A_2 – річний об'єм будівельних робіт з використанням фотокаталітичного оздоблювального розчину в розрахунковому році в натуральних одиницях.

Порівнянню підлягало по 762 м² (зовнішні роботи) влаштування полівінілацетатного фарбування по цементно-вапняній штукатурці – базовий варіант (термін служби в місті 6 років відповідно по СОУ ЖКГ 75.11 – 35077234.0015:2009) і нового оздоблювального фотокаталітичного розчину з терміном служби 50 років.

$$Z_{c1} = Z_{c2} = 156 \text{ грн/м}^2.$$

Відповідно, по додатку 2 методики

$$\varphi = 0,2796/0,15086 = 1,853.$$

E_e – економія в сфері експлуатації фасаду будівлі за рік служби

$$E_e = 12 - 1/0,15086 = 72,9 \text{ грн.}$$

Тоді, річний економічний ефект на 1 м² фасаду складає

$$E = [(4,6 + 50,7 + 156) 1,853 + 72,9 - (268 + 156)] 1 = 40,4 \text{ грн/м}^2.$$

На 762 м² фасаду річний економічний ефект від використання нового оздоблювального фотокаталітичного розчину складає

$$E_{300} = 40,4 \times 762 = 30784,8 \text{ грн.}$$

друга – **соціальна ефективність**. Будинки є третіми за величиною викидів парникових газів [4] і таким чином вносять суттєвий внесок у глобальні зміни клімату. Наноструктуровані покриття з діоксиду титану (TiO₂) можуть потенційно усунути зростання витрат на очищення фасадів, обслуговування та проблеми з роботою, а також питання ремонтпридатності та проблеми проектування щодо ефективних властивостей гідрофільних властивостей фасадних покриттів TiO₂. перелік зелених критеріїв проектування на ремонтпридатність, щоб допомогти мінімізувати майбутні проблеми з

покриттям фасадів TiO_2 , коли це покриття наноситься на комерційні будівлі з бетонних та кам'яних фасадних матеріалів. Покриття TiO_2 допомагають поліпшити фасадні характеристики, одночасно пропонуючи екологічні переваги для суспільства. Це підкреслює важливість розгляду питань ремонтпридатності вже на стадії проектування, де економія витрат на обслуговування є найбільшим пріоритетом. Звичайний процес очищення і ремонту фасадів є трудомістким та складним і дорогим процесом, що передбачає використання таких ресурсів, як енергія, вода та хімікати і призводить до великих витрат. Через ці причини будівельні фахівці зацікавлені у технологіях та техніках, які покращують ремонтпридатність фасадів. Одним з таких підходів є технологія самоочищення фасадів, що допомагає усунути фарбування, вимивання та вицвітання.

Таким чином, напрямок нанотехнологій (зокрема самоочищення фасадних покриттів) в галузі будівельних матеріалів, це шлях для підвищення ефективності будівлі, енергоефективності та стійкості оздоблювальних матеріалів на фасадах будівель. Тому покриття з наночастинками TiO_2 , нанесене на будівлі, є корисним, особливо в регіонах України з великою кількістю опадів протягом усього року, що продовжує термін безремонтної експлуатації фасадів будівель.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-прикладну проблему з розроблення фотокаталітичних композиційних в'язучих та створення наномодифікованих оздоблювальних розчинів на їх основі за рахунок модифікування поліфункціональними добавками. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступне:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання ефективних фотокаталітичних композиційних в'язучих і оздоблювальних розчинів на їх основі для самоочисних опоряджувальних матеріалів підвищеної якості, що досягається за рахунок синергетичного поєднання фотокаталітичних нанокompatитів, біоцидних добавок та використання модифікаторів пластифікуюче-повітровтягувальної дії.

2. Експериментальними дослідженнями підтверджено, що нанокompatит $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ створює систему пор в діапазоні 0,1–1,0 мкм, забезпечує ефективне протікання реакцій фотокаталізу, а також сприяє підвищенню міцності оздоблювального розчину; при цьому нано- TiO_2 здатний заповнювати пори в цементуючій матриці, зменшуючи розміри кристалів C-S-H та ущільнюючи мікроструктуру цементних композитів. Ефективність поєднання наномодифікування цементно-піщаних розчинів добавками TiO_2 P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ в комплексі з ефірами полікарбоксилатів визначає також можливість збільшення міцності цементного розчину, зокрема міцність зразка з 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ зростає на 75 % порівняно з контрольним складом.

3. Визначено коефіцієнти диференційного розподілу частинок основних компонентів фотокаталітичних композиційних в'язучих. Встановлено, що підвищене співвідношення максимальних значень коефіцієнтів K_{isa} для нано- TiO_2 та СЕМ II/B-M, яке складає 2903 разів, свідчить про надзвичайно високе значення поверхневої енергії ультрадисперсних частинок нано- TiO_2 порівняно з високодисперсною фракцією портландцементу СЕМ II/B-M. В той же час, для нанокompatиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ з розміром частинок в діапазоні 10–30 нм ступінь

дисперсності при $d_{\text{сер}}=20$ нм зростає в 1,25 рази, а питома поверхня збільшується ще в 2 рази; при цьому коефіцієнт K_{isa} досягає значення до $20000 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$, тобто поверхнева активність нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ є екстремально високою.

4. Модифікація цементних розчинів за допомогою комплексної добавки, що містить нанорозмірний допований $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та модифікатор біоциду тіосульфатного типу ETS, дозволяє отримувати оздоблювальні розчини з біоцидними та покращеними фізико-механічними властивостями. Показано, що застосування $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та ETS підвищує міцність цементних розчинів на 19 % порівняно з бездобавочним зразком; при цьому наночастинки допованого діоксиду титану прискорюють біоцидні процеси поверхні під впливом УФ чи видимого світла, а модифікатор тіосульфатного біоциду ETS працює над нейтралізацією біологічних забруднювачів незалежно від наявності джерела світла. Як результат, досягається синергетичний ефект поєднання властивостей обох модифікаторів для комплексної боротьби з колоніями грибів за будь-яких умов всередині приміщень.

5. Досліджено гідрофобні властивості поверхонь зразків оптичним методом за допомогою тензіометра для визначення кута контакту між водою та поверхнею розчину; показано, що кут контакту поверхні контрольного зразка складає лише $38,4^\circ$, тоді як немодифікований TiO_2 P25 надає поверхні гідрофобних властивостей, створюючи контактний кут в $108,6^\circ$, а зразок, модифікований 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$, має найбільший кут контакту з краплею ($120,8^\circ$). Виходячи з цих результатів, можна констатувати той факт, що нанопорошки $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ та TiO_2 P25 надають поверхні цементного розчину гідрофобні властивості, що збільшує експлуатаційний термін поверхні та зберігає її естетичні характеристики.

6. Спектрометричним дослідженням фотокаталітичності композиційних в'язучих встановлено, що допований діоксид титану ($\text{TiO}_2/\text{S,C}$) проявляє значно вищу фотокаталітичну активність, ніж зразки з вмістом TiO_2 P25. Зразок з 2,0 мас.% $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ показав найвищі показники (87 %) деградації барвника з поверхні, що в 2 рази більше порівняно з 2,0 мас.% TiO_2 P25. Зразки з нанокompозиту $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ здатні ініціювати реакції фотокаталізу в видимому спектрі світла,

генеруючи вільні радикали і, тим самим, знешкоджувати забруднювачі на поверхні без додаткового ультрафіолетового опромінення. Впровадження наночастинок $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ з фотокаталітичними властивостями у видимому діапазоні світла у будівельну сферу відкриває широкі можливості для виготовлення самодезинфікуючих поверхонь.

7. Розроблено наномодифіковані оздоблювальні розчини (марка за рухливістю П8, осідання конуса – 6 см) на основі фотокаталітичних композиційних в'язучих, які характеризуються покращеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями. Наноккомпозит $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ в комплексі з модифікаторами пластифікуюче-повітровтягувальної дії дає можливість створення новітніх оздоблювальних поверхонь, які можуть здійснювати процеси самоочищення у видимому спектрі світла. Застосування фотокаталітичних оздоблювальних матеріалів є найкращим вибором для зниження витрат, пов'язаних з ремонтом та обслуговуванням фасадів та інтер'єрів будівель та споруд.

8. Фотокаталітичні оздоблювальні розчини згідно технічних умов ТУ У 23.5-02071010-179:2020 впроваджено у виробництво на ТзОВ «Капрол Україна» (сmt. Богородчани, Івано-Франківська область, Україна). Виготовлено дослідно-промислову партію цементної наномодифікованої фотокаталітичної будівельної декоративної штукатурки для зовнішніх робіт в кількості 1815 кг та застосовано для фасадного оздоблення при будівництві триквартирного житлового будинку за адресою м. Львів, вул. Балтійська, 6. Розрахована техніко-економічна та встановлена екологічна ефективність фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів. Фактичний економічний ефект при оздобленні фасаду будинку площею 762 м² складає 30,78 тис. грн.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Будівельне матеріалознавство / [Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Барановський В.Б. та ін.]; під ред. П.В. Кривенко К.: ТОВ УВПК "ЕксОб". 2004. 704 с.
2. Вознесенский В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов. – Киев: Будівельник, 1983. 114 с.
3. В'язучі речовини: підручник / [Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л.]. К.: Основа, 2012. 448 с.
4. Гоголь М.М. Показники енергоефективності мультикомфортних будинків // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Теорія і практика будівництва"*. 2019. № 912 . С.35-40.
5. Гоц В. І., Павлюк В. В., Шилук П. С. Бетони і будівельні розчини : підручник, вид. 2–ге, допов. і перероб. Київ : Основа, 2016. 567 с.
6. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Бетони і будівельні розчини. К.: Основа, 2008. 448 с.
7. Дворкін Л.Й. Опоряджувальні будівельні матеріали / Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін. Рівне: НУВГП, 2011. 291 с.
8. Дерев'янка В.М., Шаповалова О.В. Регулювання властивостей розчинів та бетонів для опорядження будинків // *Структура, свойства и состав бетона*. Рівне. 2003. С. 73-76.
9. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-128:2006. [Чинний від 2006-03-07]. К.: Мінбуд України, 2006. 25 с. (Національний стандарт України).
10. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови. - ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001, NEQ). [Чинний від 2008-26-12]. К.: Мінрегіонбуд України, 2008. 93 с. (Національний стандарт України).
11. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Класифікація: ДСТУ БВ.2.7-65-97. [Чинний від 1998-04-01]. К.: Держкоммістобудуванн. 1996. 16 с. (Національний стандарт України).

12. Ілів В.В., Брайченко С.П., Гоголь М.М., Терлюжак Я.М. Шляхи підвищення ефективності будівельних матеріалів гідрофобізацією // Вісник ОДАБА. 2020. №.79. С. 85-91. DOI: 10.31650/2415-377X-2020-79-85-91
13. Карапузов Є.К., Соха В.Г., Остапченко Т.Є. Матеріали і технології в сучасному будівництві. К.: Вища освіта. 2005. 495 с.
14. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / [Рунова Р.Ф., Гоц В.І., Саницький М.А. та ін.]. К.: УВПК «ЕксОб», 2008. 360 с.
15. Котів Р.М., Кропивницька Т.П., Саницький М.А. Багатокомпонентні цементи для будівельних опоряджувальних розчинів // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”. 2012. № 742. С. 111-116.
16. Котів Р.М. Модифіковані штукатурні розчини на основі декоративних багатокомпонентних цементів // Збірник «Ресурсоекономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». Випуск 25. Рівне. 2013. С. 84-89.
17. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Барановський В. Б. та ін. Будівельне матеріалознавство : підручник. Київ : Вид-во Ліра-К, 2012. 624 с.
18. Кровяков С.О., Петричко С.М., Дудник Л.В., Ткаченко Г.Г. Декоративний конструкційний керамзитобетон на обробленому цементною суспензією гравії // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2017. №66. С.66-71
19. Кровяков С.О., Дудник Л.В., Петричко С.М. Довговічність декоративних керамзитобетонів для тонкостінних конструкцій гідротехнічних споруд // Ресурсоекономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Випуск 38. Рівне: НУВГП. 2020. С.203-213.
20. Кропивницька Т.П. Модифіковані малоенергомісні цементи для будівельних розчинів // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Хімія та хімічна технологія”. 2009. № 644. С. 237-242.
21. Кропивницька Т.П., Гоголь М.М., Прогонюк О.В., Мазурак О.Т. Модифіковані оздоблювальні розчини з добавкою каоліну // Вісник

Національного університету “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”. 2015. № 823. С.185-190.

22. Кропивницька Т.П., Іващишин Г.С., Семенів Р.М. Низькоемісійні багатокомпонентні цементи в технології будівельних розчинів // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2017. №. 68. С. 70–75.

23. Марущак У. Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2019. 39 с.

24. Матеріалознавство: підручник для архітекторів та дизайнерів / Пушкарьова К.К., Кочевих М.О., Гончар О.А., Бондаренко О.П. К.: Ліра-К. 2012. 592 с.

25. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах. Дворкін Л.Й., Лушнікова Н.В., Рунова Р.Ф., Троян В.В. К.: Видавництво КНУБіА, 2007. 216 с.

26. Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності. ДСТУ EN 196-1:2007 (EN 196-1:2005, IDT). [Чинний від 2007-05-02]. К.: Мінбуд України, 2007. 25 с. (Національний стандарт України).

27. Основи виробництва стінових та оздоблювальних матеріалів / Рунова Р.Ф., Шейнич Л.Н., Гелевера О.Г., Гоц В.І. К.: КНУБА, 2001. 354 с.

28. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'язучі матеріали / К.: Вища школа, 1995. – 416 с.

29. Пащенко А. А., Мясникова Е.А., Саницкий М.А. и др. Теория цемента : монография. Київ : Будівельник, 1991. 169 с.

30. Піпа В.В. Оздоблювальні модифіковані будівельні розчини на основі білого портландцементу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.23.05 «Будівельні матеріали та вироби» Дніпропетровськ., 2010. 22 с.

31. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Класифікація. ДСТУ Б В.2.7-29-95. [Чинний від 1996-14-09]. К.: Держкоммістобудування України. 1996. 17 с. (Державний стандарт України).

32. Плугін А.М., Трикоз Л.В., Плугін А.А. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій: навчальний посібник / А.М. Плугін, Л.В. Трикоз, А.А. Плугін. Харків: ХарДАЗТ, 1999. 112 с.
33. Пушкарьова К.К., Зайченко М.М., Плугін А.А. та інші. Енерго-ресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини та композиційні будівельні матеріали на їх основі : монографія. Київ : Задруга, 2014. 272 с.
34. Розчини будівельні. Загальні технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-23-95. [Чинний від 1996-01-01]. К.: Держкоммістобудування України, 1996. 13с. (Державний стандарт України).
35. Розчини будівельні. Методи випробувань. ДСТУ Б В.2.7-239:2010 (EN 1015-11:1999, NEQ). [Чинний від 2010-15-11]. К.: Мінрегіонбуд України, 2010. 34 с. (Національний стандарт України).
36. Рунова Р.Ф., Боднар А.В., Константиновський О.П. Вплив співвідношення в системі заповнювач-наповнювач на основні характеристики спеціальних мурувальних розчинів // *Будівельні матеріали та вироби*. 2009. № 3. С. 4-7.
37. Рунова Р.Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів / Р.Ф. Рунова, Ю.Л. Носовський. К.: КНУБіА. 2007. 256 с.
38. Саницький М.А., Кропивницька Т.П., Котів Р.М. Високофункціональні будівельні розчини з добавками пластифікувально-повітретягувальної дії // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. "Теорія і практика будівництва". 2011. № 697. С. 220-224.
39. Саницький М.А., Т.П. Кропивницька, Р.М. Котів, Мазурак Т.А. Комплексні модифікатори для високофункціональних будівельних розчинів // *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка*. 2012. С.170-174.
40. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Русин Б. Г. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості // *Будівельні матеріали та вироби*. 2017. № 5-6 (96). С. 18–21.
41. Саницький М.А., Кропивницька Т.П., Марків Т.Є. Мікроструктура та міцність будівельних розчинів з комплексними модифікаторами // *Будівельні матеріали та вироби*. 2003. №. 1. С. 6-10.

42. Саницький М.А., Фішер Х.-Б., Солтисік Р.А., Королько С.В. Модифіковані гіпсові в'язучі тонкого помелу // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Теорія і практика будівництва*". 2002. С. 165-171.

43. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементи: навч. посібник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. 132 с.

44. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Швидкотверднучі цементи з добавкою вапняку // *Будівельні матеріали та виробу*. 2019. № 1–2 (100). С. 18–23.

45. Семенів Р. М. Модифікування керамічної цегли та будівельного розчину зовнішніх стін будівель та споруд для підвищення їх експлуатаційної надійності : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2019. 23 с.

46. Соболев Х. С., Марків Т. Є., Петровська Н. І., Гуняк О. М. Активність полідисперсних мінеральних компонентів та їх роль у формуванні структури та міцності цементів // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Теорія і практика будівництва*. 2019. № 912. С. 175–182.

47. Соболев Х.С. Модифіковані композиційні цементи з додатками поліфункціональної дії: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Х.С. Соболев. Львів. 2006. 31 с.

48. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-126:2011. [Чинний від 2011-27-05]. К.: Мінрегіонбуд України, 2011. 63 с. (Національний стандарт України).

49. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали: підручник / [Захарченко П. В., Долгий Е. М., Галаган Ю. О., Гавриш О. М., Гулін Д. В., Старченко О. Ю.]. – К.; КНУБА, 2005. – 512 с.

50. Токарчук В. В., Соколов В. Ю., Свідерський В. А. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного

походження // *Східно-європейський журнал передових технологій*. 2015. № 3/11 (75). С. 9–14.

51. Толмачов С. М. Дослідження сумісності суперпластифікаторів і цементів // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. 2015. Вип. 31. С. 176–182.

52. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів Ніжин: ТОВ «Видавництво «Аспект-Поліграф», 2010. – 228 с.

53. Ушеров-Маршак А.В., Латорець К.В. Бетони та сухі будівельні суміші. Глумачний словник: Навчальний посібник. Х.: Калорит, 2010. 104 с.

54. Ушеров-Маршак А.В. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками / А.В. Ушеров-Маршак, М. Циак, Л.А. Першина // *Цемент*. 2002. № 6. С. 6-8.

55. Цемент для будівельних розчинів. Технічні умови. - ДСТУ Б В.2.7-124:2004. [Чинний від 2004-07-12]. К.:Держбуд України, 2004. 27 с. (Національний стандарт України).

56. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. [Чинний від 2011-01-09]. К. Мінрегіонбуд України, 2011. 14 с. (Національний стандарт України).

57. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск: ДСТУ Б В.2.7-187:2009. [Чинний від 2009-01-12]. К.: Мінрегіонбуд України, 2010. 13 с. (Національний стандарт України).

58. Шпынова Л. Г., Чих В. И., Саницкий М. А., Соболев Х. С., Мельник С. К. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня : монография. Львов : Вища школа, 1981. 160 с.

59. Barylyak, A., Besaga, K., Bobitski, Y., Vakhula, Y. (2009). Nanophotocatalysts on the Basis of TiO₂: Synthesis and Properties // *Physics and chemistry of solid state*. 2009. № 10 (3). P. 515-523.

60. Bellardita M., Di Paola A., Megna B., Palmisano L. Determination of the crystallinity of TiO₂ photocatalysts // *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 2018 №. 367. P. 312–320. doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.08.042.

61. Blikharskyy Z., Solodkyy S., Pozniak O., Markiv T. Effect of Natural Zeolite and Air-Entraining Agent on the Properties of High Strength Concretes // *Barometr Regionalny. Analizy i prognozy*. 2015. № 2/13. P. 137–138.
62. Bogue R. Smart materials: A review of capabilities and applications // *Assem. Autom.* 2014. № 34. P. 16–22. doi: 10.1108/AA-10-2013-094.
63. Boonen E., Beeldens A. Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium // *Coatings*. 2014. № 4. P. 553–573.
64. Cardellicchio L. Self-cleaning and colour-preserving efficiency of photocatalytic concrete: Case study of the Jubilee Church in Rome // *Build. Res. Inf.* 2019. № 1–20. doi: 10.1080/09613218.2019.1622405.
65. Cassar L., Beeldens A., Pimpinelli N., Guerrini G. Photocatalysis of cementitious materials // *Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials; Florence, Italy. 8 October 2007*. P. 131–145
66. Cavazos, J., González, G., Kharissova, O., Ortega, B., Peña, L., Osorio, M., & Garza-Castañón, M. Effect of Nanoparticles on Mechanical Properties of Cement-Sand Mortar Applications // *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2017. № 07(03).P. 270-276. doi: <https://doi.org/10.4236/aces.2017.73020>.
67. Chen D.H., Li K., Yuan R. Lamar University Report. Beaumont, Texas, USA. Photocatalytic coating on road pavements/structures for NOx abatement. 2007. pp. 1 -17.
68. Chen J., Poon C.-S. Photocatalytic cementitious materials: Influence of the microstructure of cement paste on photocatalytic pollution degradation // *Environ. Sci. Technol.* 2009. № 43. P. 8948–8952. doi: 10.1021/es902359s.
69. Chen X., Mao S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem. Rev.* 2007. №. 107. P. 2891–2959. doi: 10.1021/cr0500535
70. Crépy L., Petit J., Wirquin E., Martin P., Joly N. Synthesis and evaluation of starch-based polymers as potential dispersants in cement pastes and self leveling compounds // *Cem. Concr. Compos.* 2014. № 45. P. 29–38.

71. Daoud W.A. *Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach*. John Wiley & Sons; Hoboken, NJ, USA: 2013.
72. Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H., Sanjabi S. Application of concrete surfaces as novel substrate for immobilization of TiO₂ nano powder in photocatalytic treatment of phenolic water // *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2015. № 13. P 58. doi: 10.1186/s40201-015-0214-y.
73. Demchyna B., Lysiuk S., Famuliak Y. Y. Investigation of non-autoclaved foamconcrete beams reinforced with bamboo // *Archives of Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 96, iss. 2. P. 56–62.
74. Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Beeldens A., Van Langenhove H. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂ // *Build. Environ.* 2008. № 43. P. 406–414.
75. Diamanti M.V., Paolini R., Rossini M., Aslan A.B., Zinzi M., Poli T., Pedefferri M. Long term self-cleaning and photocatalytic performance of anatase added mortars exposed to the urban environment // *Constr. Build. Mater.* 2015. № 96. P. 270–278. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.028.
76. Di Paola A., García-López E., Marci G., Palmisano L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation // *J. Hazard. Mater.* 2012. № 211. P. 3–29. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.050.
77. Enea D. Daoud W.A. Recent Development on Self-Cleaning Cementitious Coatings. *Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach*. 2013.
78. Eriksen K. Active House—a tool for development of CO₂ neutral and sustainable buildings. PLEA Los Angeles 07:2016
79. Feifer L., Imperadori M., Salvalai G., Brambilla A., Brunone F. Active House: Smart Nearly Zero Energy Buildings. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. 2018. 10.1007/978-3-319-90814-4.
80. Feist Wolfgang W. Passive Houses in Central Europe / W. Feist Wolfgang // *Thesis, University of Kassel*. 1993. P. 10–21.
81. Feng L.C., Gong C.W., Wu Y.P., Feng D.C., Xie N. The study on mechanical properties and microstructure of cement paste with nano- TiO₂ // *Advanced Materials Research. Trans Tech Publ; Switzerland*. 2013. P. 477–481.

82. Foldbjerg P, Arnold-Andersen P, Roy N, Christoffersen J. Circadian house: a vision for homes designed to be healthy and human-centric. In: AIVC. 2017.
83. Folli A., Macphee D. Photocatalytic Concretes—The interface between photocatalysis and cement chemistry; Proceedings of the 33rd Cement and Concrete Science Conference; Portsmouth, UK. 2–3 September 2013.
84. Franzoni E., Fregni A., Gabrielli R., Graziani G., Sassoni E., Compatibility of photocatalytic TiO₂-based finishing for renders in architectural restoration: a preliminary study // *Build. Environ.* 2014. № 80. P. 125–135.
85. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. 1972. № 238. P. 37. doi: 10.1038/238037a0.
86. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena // *Surf. Sci. Rep.* 2008. № 63. P. 515–582.
87. Fujishima A., Rao T., Tryk D. Titanium dioxide photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000. № 1. P 1–21. doi: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
88. Ganesh V., Raut H., Nair A., Ramakrishna S. A review on self-cleaning coatings // *J. Mater. Chem.* 2011. №. 21. P. 16304–16322. doi: 10.1039/c1jm12523k.
89. Graziani L., Quagliarini E., Bondioli F., D’Orazio M. Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick façades: effects of UV exposure and wet & dry cycles // *Build. Environ.* 2014. № 71. P. 193–203.
90. Geiss O., Cacho C., Barrero-Moreno J., Kotzias D. Photocatalytic degradation of organic paint constituents-formation of carbonyls // *Build. Environ.* 2012. № 48. P. 107–112. doi: 10.1016/j.buildenv.2011.08.021.
91. Hale L. At home with sustainability: from green default rules to sustainable consumption // *Sustainability*. 2018. № 10(1). P. 249
92. Han B., Li Z., Zhang L., Zeng S., Yu X., Han B., Ou J. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO₂-coated TiO₂ // *Constr. Build. Mater.* 2017. № 148. P.104–112. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.065.
93. Hamidi, F., Aslani, F. (2019). TiO₂ -based Photocatalytic Cementitious Composites: Materials, Properties, Influential Parameters, and Assessment Techniques // *Nanomaterials*. 2019. № 9. Vol.1444.

94. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // *Chem. Rev.* 1995. № 95. P.69–96. doi: 10.1021/cr00033a004
95. Hohol M., Lubenets V., Komarowska-Porokhnyavets O., Sanytsky M. Effect of nano-TiO₂ and ETS antifungal agent addition on the mechanical and biocidal properties of cement mortars // *EcoComfort 2020. Lecture Notes in Civil Engineering.* 2020. № 100. P.134-141. https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_17
96. Hohol, M., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Barylyak, A., & Bobitski, Y. The effect of sulfur- and carbon-codoped TiO₂ nanocomposite on the photocatalytic and mechanical properties of cement mortars // *Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies.* 2020. № 4(6) P. 6-14. <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2020.210218>
97. Holzer P, Foldbjerg P. Control of indoor climate systems in Active Houses. In: World sustainable buildings Barcelona 2014.
98. Hunger M., Brouwers H., Ballari M. Photocatalytic degradation ability of cementitious materials: A modeling approach // Proceedings of the 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites; Nanjing, China. 13–15 October 2008.
99. Ivanov, S., Barylyak, A., Besaha, K., Bund, A., Bobitski, Y., Wojnarowska-Nowak, R., Yaremchuk, I., Kus-Liśkiewicz, M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur- and Carbon-Codoped TiO₂ Nanoparticles // *Nanoscale research letters.* 2016. № 11(1). P. 140.
100. Ivashchyshyn H., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Rusyn B. Study of low-emission multi-component cements with a high content of supplementary cementitious materials // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2019. Vol. 4, № 6 (100). P. 39–47.
101. Janus, M., Mądraszewski, S., Zając, K., Kusiak-Nejman, E., Morawski, A.W., Stephan, D. (2019). Photocatalytic Activity and Mechanical Properties of Cements Modified with TiO₂/N. *Materials*, 12 (22), 3756.

102. Jayapalan A., Lee B., Kurtis K. *Nanotechnology in Construction 3*. Springer; Berlin/Heidelberg, Germany: 2009. Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement; pp. 267–273.
103. Kaboorani A., Riedl B., Blanchet P. Ultrasonication technique: A method for dispersing nanoclay in wood adhesives. *J. Nanomater.* 2013:3. doi: 10.1155/2013/341897.
104. Kądziołka D., Rokicka P., Markowska-Szczupak A., Morawski A. (2018). Influence of titanium dioxide activated under visible light on survival of mold fungi // *Medycyna Pracy*. 2018. № 69. P. 59-65. doi: <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00652>.
105. Kawakami M., Furumura T., Tokushige H. NO_x removal effects and physical properties of cement mortar incorporating titanium dioxide powder // *Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*. Florence, Italy. 8–9 October 2007; pp. 8–9.
106. Krishnan P., Zhang M., Yu L., Feng H. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂ containing silicate coating and mortar // *Constr. Build. Mater* 2013. № 44. P. 309–316.
107. Krivenko, P., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T. The effect of nanosilica on the early strength of alkali-activated portland composite cements // *Solid State Phenomena*. 2018. № 296. P. 21-26.
108. Kropyvnytska T.P., Sanytsky M.A., Kotiv R.M., Hohol M.M. Decorative plasters for finishing works // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. “Теорія і практика будівництва”. 2014. № 18. С.101-104
109. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff // *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury*. 2018. № 3. P. 25–34.
110. Kroviakov S., Zavoloka M., Dudnik L., Kryzhanovskyi V. Comparison of strength and durability of concretes made with sulfate-resistant portland cement and portland cement with pozzolana additive // *Electronic Journal of the faculty of civil engineering Osijek - e-GFOS*. 2019, №.19. P. 81-86. doi.10.13167/2019.19.8

111. Kryvenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works // *Advanced Materials Research*. 2014. №. 897. P. 45–48.
112. Kryvenko, P., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Kotiv, R. Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works // *Advanced Materials Research*. 2014. №.897 .P. 45-48.
113. Laufs S., Burgeth G., Duttlinger W., Kurtenbach R., Maban M., Thomas C., Wiesen P., Kleffmann J. Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints // *Atmos. Environ.* 2010. № 44. P. 2341–2349. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.03.038.
114. Lee B.Y., Kurtis K.E. Durability of photocatalytic cement subjected to nitrogen dioxide and wet–dry cycling // *Adv. Cem. Res.* 2018. P. 1–9. doi: 10.1680/jadcr.18.00030.
115. Li Z., Han B., Yu X., Dong S., Zhang L., Dong X., Ou J. Effect of nano-titanium dioxide on mechanical and electrical properties and microstructure of reactive powder concrete // *Mater. Res. Express*. 2017. Vol.4:095008. doi: 10.1088/2053-1591/aa87db.
116. Li Z., Ding S., Yu X., Han B., Ou J. Multifunctional cementitious composites modified with nano-titanium dioxide: A review // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2018. № 111. P. 115–137. doi: 10.1016/j.compositesa.2018.05.019.
117. Liu K., Jiang L. Bio-inspired design of multiscale structures for function integration // *Nano Today*. 2011. № 6. P. 155–175. doi: 10.1016/j.nantod.2011.02.002.
118. Liu K., Jiang L. Bio-inspired self-cleaning surfaces // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012. № 42. P. 231–263. doi: 10.1146/annurev-matsci-070511-155046.
119. Lubenets V., Vasylyuk S., Monka N., Bolibrukh K., Komarovska-Porokhnyavets O., Baranovych D., Musyanovych R., Zaczynska E., Czarny A., Nawrot U., Novikov V. Synthesis and antimicrobial properties of 4-acylaminobenzene-thiosulfoacid S-esters, *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2017. № 25. P. 266-274.
120. Lubenets V., Stadnytska N., Baranovych D., Vasylyuk S., Karpenko O., Havryliak V. and Novikov V. (March 15th 2019). Thiosulfonates: The Prospective

Substances against Fungal Infections. In: *Fungal Infection*. Eds. *Érico Silva de Loreto and Juliana Simoni Moraes Tondolo*, IntechOpen, London. DOI:10.5772/intechopen.84436.

121. Lucas S., Ferreira V., Barroso de Aguiar J. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars – influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity // *Cem. Concr. Res.* 2013. № 43. P. 112–120.

122. Ma B., Li H., Mei J., Li X., Chen F. Effects of Nano- TiO_2 on the toughness and durability of cement-based material // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. P. 1–10.

123. Mange F., Couchot P., Foissy A., Pierre A. Effects of sodium and calcium ions on the aggregation of titanium dioxide, at high pH, in aqueous dispersions // *J. Colloid Interface Sci.* 1993. №159. P. 58–67. doi: 10.1006/jcis.1993.1297.

124. Markiv T., Sobol, Kh., Franus M., Franus W. Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite // *Archives of Civil and Mechanical Engineering.* 2016. №16. P. 554–562.

125. Marushchak, U., Sanytsky, M., Korolko, S., Shabatura, Y., & Sydor, N. Development of nanomodified rapid hardening fiber-reinforced concretes for special-purpose facilities // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018. № 2(92). P. 34–41.

126. Mendoza C., Valle A., Castellote M., Bahamonde A., Faraldos M. TiO_2 and TiO_2 – SiO_2 coated cement: comparison of mechanic and photocatalytic properties // *Appl. Catal. B.* 2015. № 178. P.155–164.

127. Navarro-Blasco I., Pérez-Nicolás M., Fernández J., Duran A., Sirera R., Alvarez J. Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives // *Constr. Build. Mater.* 2014. № 73. P. 1–12.

128. Nazari A., Riahi S. The effects of TiO_2 nanoparticles on flexural damage of self-compacting concrete // *Int. J. Damage Mech.* 2011. № 20. P. 1049–1072. doi: 10.1177/1056789510385262.

129. Nazari A., Riahi S. The effect of TiO_2 nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete // *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. № 528. P. 756–763. doi: 10.1016/j.msea.2010.09.074.

130. Pavlatou E., Chrysagis K., Zoikis–Karathanasis A., Rasmussen J.B., Rasmussen A., Leisner P. Self-cleaning, anti-bacterial coatings, preventing disease transmission on everyday touched surfaces // *Industrial Technologies*. Athens, Greece: 2014.
131. Pérez-Nicolás M., Plank J., Ruiz-Izuriaga D., Navarro-Blasco I., Fernandez J., Alvarez J.I. Photocatalytically active coatings for cement and air lime mortars: Enhancement of the activity by incorporation of superplasticizers // *Constr. Build. Mater.* 2018. № 162. P. 628–648. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.087.
132. Radulovic J., MacMullen J., Zhang Z., Dhakal H., Hannant S., Daniels L., Elford J., Herodotou C., Totomis M., Bennett N. Biofouling resistance and practical constraints of titanium dioxide nanoparticulate silane/siloxane exterior facade treatments // *Build. Environ.* 2013. № 68. P. 150–158.
133. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives // *Constr. Build. Mater.* 2018. № 175. P. 483–495.
134. Rhee I., Lee J.-S., Kim J.B., Kim J.-H. Nitrogen Oxides Mitigation Efficiency of Cementitious Materials Incorporated with TiO₂ // *Materials*. 2018. № 11. P. 877. doi: 10.3390/ma11060877.
135. Salemi N., Behfarnia K., Zaree S. Effect of Nanoparticles on Frost Durability of Concrete // *Asian J. Civ. Eng. (BHRC)* 2014. №15. P. 411–420.
136. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kruts T., Horpynko O., Geviuk I. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements // *Key Engineering Materials*. 2018. № 761. P. 193–196.
137. Sanytsky M., Fischer H., Korolko S. Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum. Internationale Baustofftagung “Ibausil-16”. Weimar - Bauhaus University Bundesrepublik Deutschland. 2006. Band–1. P.875-882.
138. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M., Kotiv R. Nanomodified cementing composites for self-cleaning building materials. Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym. 2020. Vol. 9. № 1/2020. P. 7-14. DOI: 10.17512/bozpe.2020.1.01
139. Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Kotiv, R. Modified plasters for restoration and finishing works // *Advanced Materials Research*. 2014. №923. P. 42-

47.

140. Sanytsky M., Fischer H., Soltysik R., Korolko S. The influence of modifiers on the gypsum binders hydration. *Internationale Baustofftagung 15. Ibausil, Weimar 2003. Tagungsband 1*, P. 0211-0219.

141. Siah, W., Lintang, H., Shamsuddin, M., Yuliati, L. High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO₂ nanoparticles // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*, 2016. Vol.107:012005. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012005>.

142. Sikora, P., Cendrowski, K., Markowska-Szczupak, A., Horszczaruk, E., Mijowska, E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars // *Construction and Building Materials*. 2017. № 150. P. 738-746.

143. Sikora P., Augustyniak A., Cendrowski K., Nawrotek P., Mijowska E. Antimicrobial Activity of Al₂O₃, CuO, Fe₃O₄, and ZnO Nanoparticles in Scope of Their Further Application in Cement-Based Building Materials // *Nanomaterials*. 2018. № 8 P. 212. doi: [10.3390/nano8040212](https://doi.org/10.3390/nano8040212).

144. Sobol K., Markiv T., Hunyak O. Effect of mineral additives on structure and properties of concrete for pavements // *SSP – Journal of Civil Engineering*. 2017. № 12 (2). P. 95–100.

145. Solano, R., Patiño-Ruiz, D., Herrera, A. Preparation of modified paints with nano-structured additives and its potential applications // *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2020. doi: <https://doi.org/10.1177/1847980420909188>.

146. Tamosaitis R. Is Passive or Active House Needed In Face of Global Warming? // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. № 245.

147. Vahula, Y., Besaha, K., Lutsyuk, I. (2011). Structural investigation of titanium (IV) oxide doped with sulfur powder // *Chemistry & Chemical Technology*. 2011. № 5 (3). P. 255–258.

148. Venkat Rao N., Rajasekhar M., Vijayalakshmi K. The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of Nanotechnology on Properties of Materials // *Procedia Materials Science*. 2015. № 10. P. 111-115.

149. Wang, L., Zhang, H., Gao, Y. Effect of TiO₂ Nanoparticles on Physical and Mechanical Properties of Cement at Low Temperatures // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. P. 1-12.

150. Wrighton M., Ellis A., Wolczanski P., Morse D., Abrahamson H., Ginley D. Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. № 98. P. 2774–2779. doi: 10.1021/ja00426a017.

151. Yang L., Wang F., Du D., Liu P., Zhang W., Hu S. Enhanced photocatalytic efficiency and long-term performance of TiO₂ in cementitious materials by activated zeolite fly ash bead carrier // *Constr. Build. Mater.* 2016 № 126. P. 886–893. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.062.

152. Yang L., Hakki A., Zheng L., Jones M.R., Wang F., Macphée D.E. Photocatalytic concrete for NO_x abatement: Supported TiO₂ efficiencies and impacts. // *Cem. Concr. Res.* 2019. № 116. P. 57–64. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.11.002.

153. Yang L., Wang F., Shu C., Liu P., Zhang W., Hu S. TiO₂/porous cementitious composites: Influences of porosities and TiO₂ loading levels on photocatalytic degradation of gaseous benzene. // *Constr. Build. Mater.* 2017. № 150. P. 774–780. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.004.

154. Zeiler W., Boxem G. Active house concept versus passive House. // *International conference on Smart and Sustainable Built Environments (SASBE2009)* 2009. P. 1–8.

155. Zhang R., Cheng X., Hou P., Ye Z. Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage. // *Constr. Build. Mater.* 2015. № 81. P.35–41. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.003.

ДОДАТКИ

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ***Статті у наукових фахових виданнях України:***

1. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Kotiv R., Gogol M. Decorative plasters for finishing works // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Теорія і практика будівництва». 2014. № 18. С.101-104.

2. Кропивницька Т., Гоголь М., Прогонюк О., Мазурак О. Модифіковані оздоблювальні розчини з добавкою каоліну // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Теорія і практика будівництва». 2015. № 823. С.185-190.

3. Гоголь М. Показники енергоефективності мультикомфортних будинків // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Теорія і практика будівництва». – 2019. № 912. С.35-40.

4. Ілів В., Брайченко С., Гоголь М., Терлюжак Я. Шляхи підвищення ефективності будівельних матеріалів гідрофобізацією // Вісник ОДАБА. 2020. №.79. С. 85-91. (DOI: 10.31650/2415-377X-2020-79-85-91).

Статті у наукових періодичних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз:

5. Hohol M., Lubenets V., Komarovska-Porokhnyavets O., Sanytsky M. Effect of nano-TiO₂ and ETS antifungal agent addition on the mechanical and biocidal properties of cement mortars // EcoComfort 2020. Lecture Notes in Civil Engineering. Vol 100. P.134-141 (DOI: 10.1007/978-3-030-57340-9_17).

6. Hohol, M., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Barylyak, A., Bobitski, Y. (2020). The effect of sulfur- and carbon-codoped TiO₂ nanocomposite on the photocatalytic and mechanical properties of cement mortars // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. Vol. 4, №6 (106) P. 6 -14.

Стаття у науковому періодичному виданні іншої держави:

7. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M., Kotiv R. Nanomodified cementing composites for self-cleaning building materials // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym. 2020. Vol. 9. № 1/2020. P. 7-14.

Патент:

8. Патент на корисну модель 102599 Україна, МПК (2015.01) C04B 28/00. Будівельний розчин. Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, Р.М. Котів, М.В. Котів, І.М. Гев'юк, М.М. Гоголь – u201504020; опубл. 10.11.2015, Бюл. №21. 2 с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. Гоголь М., Кропивницька Т. Ефективні оздоблювальні будівельні розчинів з добавкою незбагаченого каоліну // Тези доповідей 6-ї міжнародної науково-технічної конференції. Полтава, 2014. С. 70–74.

10. Гоголь М.М. Синергетичний підхід при аналізі властивостей багатокомпонентних тіоцементів // Тези доповідей міжнародної конференції «Структурутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій». Одеса, 2018. С. 17–19.

11. Hohol M., Sikora P. Research of nanomodified multicomponent cements for self-cleaning plasters // Тези доповідей 2-ї міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні». Харків, 2018. С. 117–118.

12. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M., John E., Stephan D., Sikora P. Effects of nanocrystalline calcium silicate hydrates and nanosilica on the hardening of Portland composite cements // Тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції «Nanotechnology and nanomaterials 2019», Львів, 2019. С. 104.

13. Гоголь М., Котів М., Кіракевич І. Структурутворення цементних композитів з фотокаталітичними властивостями // Тези доповідей міжнародного семінару «Моделювання та оптимізація будівельних композитів». Одеса, 2019. С. 23–25.

14. Гоголь М., Коваль І. Самоочисні покриття для мультикомфортних будинків // Тези доповідей 2-ї міжнародної конференції «Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві». Одеса, 2019. С. 39–40.

15. Гоголь М., Хабарова В. Вплив нанодисперсного діоксиду титану на міцність самоочисних декоративних штукатурок // Тези доповідей 2-ї науково-практичної конференції «Теорія і практика актуальних наукових досліджень». Дніпро, 2020. С. 106–109.

16. Гоголь М., Терлюжак Я. Вплив діоксиду титану на антигрибкові властивості декоративних штукатурок // Тези доповідей 3-ї міжнародної конференції «Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві», Одеса, 2020. С. 14–15.

17. Hohol M., Sanytsky M., Kirakevych I. Photocatalytic self-cleaning decorative plasters // Тези доповідей міжнародного семінару «ISCESCE 2020». Львів, 2020. С. 13.

18. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M. Effect of TiO₂-based nano-liquids on the photocatalytic activity and mechanical properties of plasters // Тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції «Nanotechnology and nanomaterials 2020». Львів, 2020. С. 206.

19. Гоголь М., Хабарова В. Екоцементи з біоцидними та самоочисними властивостями // Тези доповідей міжнародного молодіжного конгресу «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів, 2021. С. 41.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор

з навчально-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

«березня» 2021 р.



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи аспіранта кафедри
автомобільних доріг і мостів Гоголя Марка Мироновича
на тему: «Фотокаталітичні композиційні в'язучі та наномодифіковані
оздоблювальні розчини на їх основі»

Нами, головою науково-методичної комісії спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія», к.т.н., доцентом Холодом П.Ф., завідувачем кафедри будівельного виробництва, д.т.н., професором Саницьким М.А. складено даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Гоголя М.М. впроваджені в навчальний процес на кафедрі будівельного виробництва, зокрема в курсах «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів» (розділ «Загальні принципи побудови сучасних композиційних матеріалів»), «Новітні технології в будівництві» (розділ «Сучасні оздоблювальні матеріали») і «Інноваційні технології в будівництві» (розділ «Фотокаталітичні оздоблювальні матеріали»), що викладається для студентів спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія. Результати дисертаційної роботи щодо дослідження фізико-механічних властивостей фотокаталітичних композиційних в'язучих використані при отриманні наномодифікованих оздоблювальних розчинів з самоочисними, гідрофобними та біоцидними властивостями, що представляє науковий інтерес та має практичне значення в будівництві.

Результати дисертаційної роботи по розробленню фотокаталітичних композиційних в'язучих та наномодифікованих оздоблювальних розчинів використовуються при виконанні магістерських кваліфікаційних робіт за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія.

Голова науково-методичної комісії
спеціальності 192 Будівництво та
цивільна інженерія, к.т.н., доцент


Холод П. Ф.

Завідувач кафедри
Будівельного виробництва
д.т.н., професор


Саницький М.А.

Додаток В


 «ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор ТзОВ
 «Капрол-Україна»
 Канюк М.Я.
 « 7 » грудня 2021 р.

А К Т

про впровадження у виробництво результатів дисертаційної роботи
 Гоголя Марка Мироновича «Фотокаталітичні композиційні в'язучі та
 наномодифіковані оздоблювальні розчини на їх основі»

Ми, що нижче підписалися – представник ТзОВ «Капрол-Україна» директор Канюк М.Я. та представники Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., професор Саницький М.А. та аспірант Гоголь М.М. про впровадження результатів наукової роботи «Фотокаталітичні композиційні в'язучі та наномодифіковані оздоблювальні розчини на їх основі».

ТзОВ «Капрол-Україна» прийняло до впровадження технологію і рецептури наномодифікованих фотокаталітичних будівельно-оздоблювальних матеріалів.

В період з 10 квітня 2020 р. по 15 грудня 2020 р. проведено випуск дослідних партій наномодифікованих будівельно-оздоблювальних матеріалів: наномодифікованих фотокаталітичних оздоблювальних розчинів, фотокаталітичних нанорідин і фотокаталітичних фарб.

Виготовлені оздоблювальні матеріали характеризуються покращеними фізико-механічними властивостями, а поверхні, покриті такими матеріалами, мають підвищену яскравість і характеризуються покращеним самоочисним ефектом.

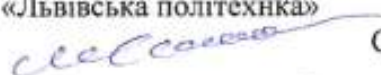
Акт підписали:

від ТзОВ «Капрол-Україна»
директор



Канюк М.Я.

від Національного Університету «Львівська політехніка»
д.т.н., професор



Саницький М.А.

аспірант



Гоголь М.М.

Додаток Г

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор ТзОВ
 «Артбуд-Захід»
 Орел С.М.
 « 1 » Березня 2021 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Гоголя Марка Мироновича
 «Фотокаталітичні композиційні в'язучі та наномодифіковані оздоблювальні
 розчини на їх основі»

ТзОВ «Артбуд-Захід» використало для покриття фасаду приватного будинку в м. Львові, вул. Балтійська, 6 наномодифікований фотокаталітичний оздоблювальний розчин на площі 762 м² виробництва ТзОВ «Капрол-Україна».

Також застосовані фотокаталітичні нанорідини для покриття декоративної поверхні стін кухні площею 45 м².

Ці матеріали мають гідрофобні самоочисні властивості, надають естетичний вид поверхням, а також сприяють очищенню повітря.

Технологія використання таких ефективних матеріалів в будівництві розроблена аспірантом Гоголем М.М. під керівництвом професора Саницького М.А.

Від ТзОВ «Артбуд-Захід»

директор



Орел С.М.

Від Національного Університету «Львівська політехніка»

д.т.н., професор



Саницький М.А.

д.т.н., доцент



Кропивницька Т.П.

аспірант



Гоголь М.М.

Додаток Д

ДКПП 43.39.19-00.00

УКНД 91.100.99



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з наукової роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»

д.т.н. І.В. Демидов

**НАНОМОДИФІКОВАНІ ФОТОКАТАЛІТИЧНІ БУДІВЕЛЬНО-
 ОЗДОБЛЮВАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ**

Технічні умови

ТУ У 23.5-02071010-179:2020

(проект)


Без обмеження терміну дії

РОЗРОБЛЕНО:


Завідувач кафедри будівельного виробництва
 НУ «Львівська політехніка», керівник ВЛБМВ,
 д.т.н., проф.

 Саницький М.А.
 «02» березня 2021 р.

Доцент кафедри будівельного виробництва,
 д.т.н.

 Кривницька Т.П.
 «02» березня 2021 р.

Аспірант кафедри автомобільних доріг та мостів

 Гоголь М.М.
 «02» березня 2021 р.

ЗМІСТ

1 Сфера застосування.....	3
2 Нормативні посилання.	3
3 Класифікація.....	6
4 Загальні технічні вимоги.....	6
5 Вимоги безпеки.....	9
6 Вимоги охорони навколишнього середовища, утилізація.....	9
7 Правила приймання.....	10
8 Методи випробування.....	10
9 Транспортування і зберігання.....	18
10 Вказівки щодо застосування.....	18
11 Гарантії виробника.	19
Додаток А. Назва і позначення НМФБОМ.....	20
Додаток Б. Показники, що відображають споживчі властивості НМФБОМ і методи випробувань.....	22
Аркуш реєстрації змін.....	23

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови розповсюджується на наномодифіковані фотокаталітичні будівельно-оздоблювальні матеріали (далі - НМФБОМ), призначені для зовнішньої та внутрішньої обробки і захисту будівель та споруд, а також отримання покриттів, що володіють спеціальними властивостями.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах використані посилання на наступні нормативні документи:

ДСТУ Б В.2.7-233:2010 Суміші будівельні рідкі модифіковані

ДСТУ ISO 1513:2014 Фарби та лаки. Перевіряння та готування проб для випробування (ISO 1513:2010, IDT)

ДСТУ ISO 15528:2014 Фарби, лаки та сировина для фарб і лаків. Відбирання проб

ДСТУ 3273-95 Безпечність промислових підприємств. Загальні положення та вимоги

ДБН В.2.5-28-2006 Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення

ДСН 3.3.6.042-99 Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень

ДСП 201-97 Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць від забруднення хімічними та біологічними речовинами

ДСТУ ISO 1519-2001 Фарби і лаки. Випробування на згин (навколо циліндричного стрижня)

ГОСТ 9.401-91 ЕСЗКС. Покриття лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов (ЕСЗКС. Покриття лакофарбові. Загальні вимоги і методи прискорених випробувань на стійкість до дії кліматичних факторів)

Межгосударственный стандарт. ГОСТ 9.403-80. ЕСЗКС. Покриття лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию

жидкостей (ЄСЗКС. Покриття лакофарбові. Методи випробувань на стійкість до статичної дії рідин)

ДСТУ Б В.2.6-193:2013 Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування

ДСТУ 2867-94 Шум. Методи оцінювання виробничого шумонавантаження. Загальні вимоги

Межгосударственный стандарт. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (ССБП. Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони)

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 3855-99 Визначення пожежної небезпеки матеріалів та конструкцій. Терміни та визначення

ДСТУ 3273-95. Безпека промислових підприємств. Загальні положення та вимоги

ГОСТ 12.3.020-80 ССБТ. Процессы перемещения грузов на предприятиях. Общие требования безопасности (ССБП. Процеси переміщення вантажів на підприємствах. Загальні вимоги безпеки)

ДСТУ 7238:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби колективного захисту працюючих. Загальні вимоги та класифікація

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 ССБП Системи вентиляційні. Загальні вимоги

ДСТУ ГОСТ 12.4.041-2006 ССБП. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги.

Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами), редакція від 07.08.2014

ДСН 3.3.6.042-99 Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень

ГОСТ 17.2.3.02-78 Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями (Охорона природи. Атмосфера. Правила встановлення допустимих викидів шкідливих речовин промисловими підприємствами)

ДСТУ EN 1062-1:2012 (EN 1062-1:2004, IDT) Фарби та лаки. Лакофарбові матеріали та системи покриттів для зовнішніх мінеральних і бетонних поверхонь.

Частина 1. Класифікація

EN ISO 1524 Фарби, лаки та поліграфічні фарби. Визначення ступеня перетиру (ISO 1524:2000) EN ISO 2813 Фарби та лаки. Визначення блиску плівок покриттів, що не мають металевого ефекту, під кутом 20°, 60° і 85° (ISO 2813:1994, із Технічною поправкою 1:1997)

ДСТУ ISO 3696:2003 Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння

ДСТУ Б В.2.7-126:2011 Суміші будівельні сухі модифіковані Загальні технічні умови

ДБН В.2.5-64:2012 Внутрішній водопровід та каналізація. Частина 1. Проектування частина 2. Будівництво

ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування

ДБН Г.1-4-95 Правила перевезення, складування та зберігання матеріалів, виробів, конструкцій і устаткування в будівництві.

ДСТУ 2296-93 Система сертифікації УкрСЕПРО. Знак відповідності. Форма, розміри, технічні вимоги та правила застосування.

ДСТУ Б В.2.2-29:2011 Будівлі підприємств

ДБН В.2.2-28:2010 Будинки адміністративного та побутового призначення

СП 1042-73 Санитарные правила организации технологических процессов и гигиенические требования к производственному оборудованию (Санітарні правила організації технологічних процесів та гігієнічні вимоги до виробничого обладнання)

ДБН А.3.2-2:2009 Охорона праці і промислова безпека у будівництві. Основні положення.

ISO 22197-1:2016 Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials. Part 1: Removal of nitric oxide.

3. КЛАСИФІКАЦІЯ

3.1 НМФБОМ класифікують по видах: нанорідини, нанофарби, наношпаклівки.

3.2 Класифікація пігментованих НМФБОМ за кольором: ахроматичні (чорного, сірого, білого кольорів) і кольорові.

3.3 Умовне позначення НМФБОМ при замовленні або в технічній документації повинно складатися з:

- найменування матеріалу та типу НМФБОМ відповідно до додатку А;
- кольору виробів;
- позначення цих технічних умов.

4. ЗАГАЛЬНІ ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

4.1 НМФБОМ виготовляють відповідно до вимог даних технічних умов на конкретну марку продукції по рецептурі і технологічному регламенту, затвердженим в установленому порядку.

4.2 Характеристики

4.2.1 НМФБОМ відповідають вимогам і нормам, вказаним в таблиці 1.

Таблиця 1

Найменування показника	Значення для			Метод випробування
	нанорідини	нанофарби	наношпаклівки	
1 Колір	Не нормується	Повинен знаходитися в межах відхилень, що допускаються, встановлених зразками (еталонами) кольору «Картотеки» або затвердженим	Не нормується	По 8.3

Найменування показника	Значення для			Метод випробування
	нанорідини	нанофарби	наношпаклівки	
		и контрольними зразками кольору		
2 Зовнішній вигляд покриття	Після висихання НМФБОМ повинен утворювати однорідну, без кратерів, пор і зморшок поверхню			По 8.3
3 Масова частка нелетких речовин %, не менше	30	50 (33)	70	По 8.4
4 рН	6,5 - 9,5		Не визначають	По 8.5
5 Час висихання до ступеня 3 при температурі (20 ± 2)°С, год, не більше	1		24	По 8.6
6 Умовна в'язкість при температурі (20,0 ± 0,5) °С по віскозиметру ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм, с, не менше	30	14	Не визначають	По 8.7
7 Ступінь перетирання, мкм, не більше	Не визначають	70	Не визначають	По ДСТУ Б В.2.7-233:2010
8 Стійкість до статичної дії води при температурі (20 ± 2) °С, год, не менше	24	12	24	По 8.8
9 Укривистість висушеної плівки, г/м ² , не більше	Не визначають	120	Не визначають	По 8.9

4.2.2 Додаткові показники, що відображають споживчі властивості НМФБОМ і методи випробувань приведені в додатку Б.

4.2.3 Залежно від призначення НМФБОМ по захисних і декоративних властивостях повинні відповідати вимогам і нормам, вказаним в таблиці 2.

Таблиця 2

Група НМФБОМ	Позначення групи	Найменування показника	Значення	Метод випробування
Атмосферостійкі	1	Термін служби, рік, не менше	2	по 8.10
Обмежено атмосферостійкі	2	Термін служби, рік, не менше,	2	По 8.10
Спеціальні	5	Морозостійкість, цикли, не менше	5	По 8.11

4.3 Пакування НМФБОМ – по ДСТУ Б В.2.7-233:2010

4.4 Маркування НМФБОМ - по ДСТУ Б В.2.7-233:2010

4.4.1 Транспортне маркування - по ДСТУ Б В.2.7-233:2010 ГОСТ 14192.

5. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

5.1 Виробник повинен забезпечувати безпеку праці та охорону довкілля згідно з вказівками ДСТУ 3273 та ГОСТ 12.3.002.

5.2 Вироби безпечні для людини, не забруднюють навколишнє середовище при виробництві, транспортуванні, зберіганні, використанні та утилізації за умови дотримання вимог цих технічних умов. Вироби є негорючими та вибухобезпечними.

5.3 При виготовленні матеріалів необхідно дотримуватись вимог ГОСТ 12.1.003, ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.044, ГОСТ 12.3.002, ГОСТ 12.3.020.

5.4 Приміщення, в яких виготовляють вироби, та параметри виробничого середовища мають відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042, ГОСТ 12.4.021.

5.5 Виробничі приміщення повинні бути обладнані системами припливно-втяжної вентиляції, аспірації та опалення згідно зі СНиП 2.09.02, ГОСТ 12.4.021 та СНиП 2.04.05; освітленням – згідно з ДБН В.2.5-28; водопровідною системою та каналізацією – відповідно до СНиП 2.04.01; побутовими приміщеннями – згідно зі СНиП 2.09.04.

5.6 Мікроклімат у виробничих приміщеннях повинен відповідати вимогам ГОСТ 12.1.005.

5.7 Рівень шуму в робочій зоні повинен відповідати вимогам ГОСТ 12.1.003, ДСН 3.3.6.037.

5.8 Технологічне обладнання і виробничі процеси повинні відповідати вимогам СП 1042.

5.9 Виробниче обладнання повинно експлуатуватися з урахуванням вимог ГОСТ 12.1.019 і ПУЕ. Обладнання та комунікації повинні бути заземлені від статичної електрики відповідно до ГОСТ 12.1.018.

5.10 Вантажопідіймальні роботи (переміщення, складування, навантажування, розвантажування, монтаж) для контейнерів масою більше ніж 15 кг повинні бути механізовані.

5.11 При виконанні робіт повинні застосовуватись засоби захисту працюючих згідно з ГОСТ 12.4.011.

5.12 Вміст шкідливих речовин та пилу в повітрі робочої зони не повинен перевищувати норм ГОСТ 12.1.005. Періодичність контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони встановлюють відповідно до ГОСТ 12.1.005.

6. ВИМОГИ ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

6.1 З метою охорони атмосферного повітря від забруднення викидами шкідливих речовин підприємств повинен бути організований контроль за дотриманням нормативів викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря, встановлених відповідно до вимог в області охорони атмосферного повітря.

6.2 Викиди шкідливих речовин в атмосферу не повинні перевищувати норм, установлених ДСП 201 і ГОСТ 17.2.3.02. Контроль за вмістом шкідливих речовин в атмосферному повітрі здійснюють згідно з ГОСТ 17.2.3.01.

6.3 З метою охорони навколишнього середовища від забруднення стічними водами повинен бути організований виробничий екологічний контроль за дотриманням встановлених нормативів гранично допустимого скидання забруднюючих речовин в стічні води.

6.4 Всі рідкі відходи, що утворюються при фільтруванні НМФБОМ, промиванні устаткування і комунікацій, у вигляді забруднених стічних вод повертають у виробництво, знешкоджують або збирають в спеціальний контейнер і відправляють на утилізацію.

6.5 Розміщення, зберігання і знешкодження відходів, що утворюються при очищенні устаткування і тари, здійснюють в порядку, встановленому нормативними правовими актами в області поводження з відходами виробництва і споживання.

7. ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

7.1 Матеріали виробник приймає партіями згідно з цими технічними умовами. Партією вважається НМФБОМ одного типу, кольору виготовлений при безперервному випуску за обумовлений проміжок часу, але не більше семи діб, з сировинних матеріалів одного складу і однієї якості за однією технологією.

7.2 Для перевірки відповідності НМФБОМ вимогам цих технічних умов виробник повинен здійснювати приймально-здавальні та періодичні випробування.

7.3 Приймально-здавальним випробуванням піддаються НМФБОМ кожної партії за показниками:

- колір (для фарб);
- зовнішній вигляд покриття;
- умовна в'язкість;
- укривистість висушеної плівки.

7.4 Періодичні випробування виробник здійснює на НМФБОМ, які пройшли приймально-здавальні випробування.

7.5 Норми для показника 4; 7 і 8 табл.1 виготовлювач визначає періодично один раз на місяць не менше ніж на трьох партіях.

Норми для показників 3; 5 табл.1 та морозостійкість табл. 2 виготовлювач визначає періодично за вимогою споживача.

8. МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

8.1. Відбір проб – по ДСТУ ISO 1513:2014

8.2. Підготовка зразків до випробування

Перед випробуванням матеріали розмішують і визначають масову долю нелетких речовин, рН, умовну в'язкість, морозостійкість, ступінь перетиру.

Для визначення решти показників фарбу розбавляють питтєвою водою з жорсткістю ($1/2 \text{ CaCl}_2$) не більше $0,003 \text{ моль/дм}^3$, конденсатом або дистильованою водою за ГОСТ 6709 до в'язкості 20-30с за віскозиметром типу ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм при температурі $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, фільтрують через сітку №1 і наносять пневматичним розпиленням на підготовлені пластинки.

Пластинки для нанесення фарби;

Колір, зовнішній вигляд фарби визначають на дерев'яних пластинках розміром $(50 \pm 1) \times (100 \pm 1)$ мм і товщиною 5-6 мм, укривистість і час висихання - на скляних пластинках розміром $(90 \pm 1) \times (120 \pm 1)$ мм і товщиною 3 мм.

При визначенні часу висихання фарбу наносять в один шар, при визначенні кольору, зовнішнього вигляду фарбу наносять в два шари.

Тривалість сушіння між шарами - 1 год при температурі $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Товщина одношарової плівки - 30-45 мкм, двошарової плівки - 70-95 мкм.

Товщину вимірюють мікрометром типу МК 25-1 або приладом іншого типу, що забезпечує вимірювання в заданому діапазоні для одношарової плівки з похибкою не більше ± 2 мкм, для двошарової плівки - з похибкою не більше ± 4 мкм.

Для контролю товщини плівки дерев'яну пластинку накладають на скляну розміром не менше 90×120 мм. При цьому довгу сторону дерев'яної пластинки суміщають з короткою стороною скляної пластинки і одночасно на обидві пластинки фарборозпилювачем наносять два шари фарби. Товщину плівки визначають на скляній пластинці.

При визначенні укривистості пластинку сушать 1 год при температурі $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$, потім 3 год при температурі $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ і охолоджують 1 год при температурі $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

Перед випробуваннями за показниками 1, 2 плівку витримують впродовж 2 год при температурі $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

8.3. Визначення кольору і зовнішнього вигляду плівки фарби.

Колір висушеної плівки фарби визначають шляхом візуального порівняння з кольором відповідних зразків (еталонів) кольору "Картотеки" або контрольних зразків кольору при природному або штучному денному розсіяному світлі. Порівнювальні зразки повинні знаходитися в одній площині на відстані 300-500 мм від очей спостерігача під кутом зору, що виключає блиск поверхні.

Зовнішній вигляд висушеної плівки визначають візуально при природному або штучному денному розсіяному світлі.

При розбіжностях в оцінці кольору і зовнішнього вигляду за остаточний результат приймають визначення при природному денному світлі.

8.4 Визначення масової частки нелетких речовин

8.4.1 Апаратура

Для проведення випробування застосовують:

шафа сушильна з терморегулятором, що забезпечує необхідну температуру нагріву;

водяну баню;

чашки з плоским дном з білого і чорного металу по технічній документації, затвердженій в установленому порядку, або скляні (типу чашок Петрі) завтовшки від 1,2 до 3,0 мм, діаметром від 50 до 90 мм і висотою борту від 5 до 10 мм. Для ненасичених поліефірних матеріалів застосовують чашки з чорного металу; для матеріалів, що водорозбавляються, — з білого металу, діаметром від 80 до 90 мм і з бортом з незаломленими краями заввишки від 8 до 10 мм;

пластинки з білого металу і чорного металу або алюмінію розміром 100x100 мм, завтовшки від 0,3 до 0,5 мм; або скляні, (розміром 90x120 мм, завтовшки від 1,2 до 2,0 мм).

кришки для чашок;

ексикатор з осушувачем (наприклад, кальцій хлористий технічний прожарений); ваги лабораторні технічні з похибкою зважування не більше 0,02 г; тонку пряму або зігнуту під прямим кутом скляну паличку або металевий дріт; термометр ртутний скляний лабораторний з ціною ділення не більш 2°C; секундомір.

8.4.2 Проведення випробування

8.4.2.1 В чашки відбирають проби масою $(2,0 \pm 0,2)$ г і випробування проводять протягом 40 хв при температурі $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Одночасно проводять не менше двох паралельних визначень.

8.4.2.2 У сушильній шафі встановлюють необхідну температуру. Перед зважуванням чашки витримують в сушильній шафі при температурі випробування не менше 10 хв. Після цього чашки поміщають в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури і зважують.

Наважку випробовуваного матеріалу, ретельно розмішаного до однорідної консистенції, поміщають і зважують. Щоб уникнути втрати летючих речовин чашки під час зважування закривають кришками або пластинками.

Після зважування чашки відкривають і, обертаючи їх, розподіляють вміст тонким шаром по всій поверхні дна, після чого поміщають в сушильну шафу в горизонтальному положенні і нагрівають. Після нагрівання їх переносять в ексикатор і охолоджують до кімнатної температури і зважують.

8.4.2.3 При випробуванні матеріалів, створюючих поверхневу плівку, випробування проводять таким чином. Чашки з скляними паличками нагрівають, охолоджують і зважують. Потім в чашки швидко відважують наважки випробовуваного матеріалу, уникаючи випаровування. Продукт рівномірно розподіляють паличкою або дротом по дну чашок. Чашки з випробовуваним матеріалом разом з паличками поміщають в сушильну шафу і нагрівають. Щоб зруйнувати поверхневу плівку, чашки через 10-15 хв виймають з шафи, паличкою або дротом перемішують матеріал, і знову поміщають в сушильну шафу. Після закінчення часу нагрівання, встановленого для даного матеріалу, чашки переносять в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури і зважують.

8.4.2.4 При випробуванні високов'язких матеріалів, що не розтікаються при температурі випробування, застосовують дві заздалегідь зважені пластинки. Випробовуваний матеріал поміщають на пластинку, накривають її другою пластинкою і обережно стискають. Випробовуваний матеріал при цьому повинен розподілятися між пластинками тонким шаром і не витікати за їх межі.

Пластинки з матеріалом зважують, після чого їх роз'єднують, поміщають в сушильну шафу і проводять випробування у відповідності з п. 9.4.2.2.

8.4.2.5 При випробуванні матеріалів, що водорозбавляються, наважку поміщають в заздалегідь нагріту, охолоджену і зважену чашку з скляною паличкою, зігнутою під прямим кутом. Маса наважки складає 0,8-0,9 г. Чашку з випробовуваним матеріалом і паличкою поміщають у відповідний по діаметру отвір киплячої водяної бані на 15-20 хв, періодично перемішуючи матеріал через кожних 2-3 хв.

Після нагрівання чашку знімають, видаляють з дна вологу фільтрувальним папером, охолоджують і зважують.

8.4.2.6 Обробка результатів:

Масову частку нелетких (X) речовин в процентах обчислюють по формулі

$$X = ((m_1 - m_2) / m_1) \cdot 100\%$$

де m_1 - маса випробовуваного матеріалу до нагрівання, г;

m_2 - маса випробовуваного матеріалу після нагрівання, г.

За результат випробування приймають середнє арифметичне результатів проведених паралельних визначень розбіжність між якими не повинна перевищувати 1%.

8.5 Визначення рН

8.5.1 Засоби вимірювання, реактиви і матеріали

рН-метр з комплектом скляних електродів, похибка вимірювання не більше 0,1 рН.

Стакан скляний В-2-50.

Вода дистильована по ДСТУ ISO 3696:2003

8.5.2 Проведення випробування

НМФБОМ наливають в стакан місткістю 50 см³, ретельно промитий дистильованою водою, і вимірюють значення рН.

8.5.3 Обробка результатів

За результат вимірювання рН приймають середньоарифметичне результатів двох паралельних визначень, абсолютна розбіжність між якими не повинна перевищувати допустиму розбіжність, рівну 0,1 рН.

Результат вимірювання округляють до першого десяткового знаку.

Допустима сумарна похибка результатів визначення рН - $\pm 0,08$ при довірчій вірогідності $P=0,95$.

8.6. Час висихання до ступеня 3

8.6.1 Апаратура і матеріали

Пластинки з скла для фотографічних пластинок розміром 9x12.

Пластинки із сталі, розміром 70x150 мм.

Пластинки з чорного металу, розміром 70x150 мм.

Листки друкарського паперу квадратної форми із стороною: 24-25 мм, що не містить деревних волокон, гладкістю від 20 до 80 с, масою, віднесеною до одиниці площі, від 60 до 70 г/м².

Пластинки з гуми діаметром 22 мм, товщиною 4-6 мм і твердість (по Шору А) 35 ± 5 умовних одиниць.

Секундомір або годинник з секундною стрілкою. Плоска, м'яка, волосяна кисть шириною 25 мм і довжиною волоса 30 мм.

Гирі масою 200 г; допускається застосування гирь з наклеєними гумовими пластинками.

Прилад для вимірювання товщини плівки з похибкою вимірювання не більше 5 мкм в діапазоні до 100 мкм, не більше 10 мкм в діапазоні понад 100 мкм.

Термометр ртутний скляний лабораторний з межами вимірювання від 0 до 100°C і ціною ділення шкали 1°C.

Прилад для вимірювання вологості повітря.

8.6.2 Проведення випробування

Випробування полягає у визначенні часу висихання лакофарбного матеріалу, необхідного для досягнення ним ступеня висихання 3. Час і ступінь висихання визначають при $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ і відносній вологості повітря $(65\pm 5)\%$ на трьох зразках на відстані не менше 20 мм від краю зразка після природної сушки нанесеного шару лакофарбного матеріалу.

Пластинки з шаром лакофарбного матеріалу природної сушки витримують в горизонтальному положенні в приміщенні, захищеному від пилу, протягу і прямого попадання сонячних променів, при $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ і відносній вологості повітря $(65\pm 5)\%$, а потім проводять випробування.

При випробуванні на забарвлену пластинку поміщають чистими руками або пінцетом листок паперу, узявши його за один з вільних куточків. На листок папери накладають гумову пластинку, на середину якої встановлюють гирю масою 200 г; через (60 ± 2) с знімають гирю і гумову пластинку, а пофарбовану пластинку з листком паперу ребром вільно кидають з висоти 28—32 мм на дерев'яну поверхню. Якщо при цьому листок паперу не прилипає до плівки, то ступінь висихання 3 досягнута. Оцінку ступеня висихання проводять через 30 с після зняття навантаження. Допускається видалення паперу будь-яким способом, що не призводить до видимих пошкоджень плівки, при утриманні паперу на поверхні (наприклад, за рахунок статичної електрики).

Якщо папір не прилипає до плівки, то фіксують час, потрібний для досягнення ступеня висихання 3.

Після визначення часу або ступеня висихання безпосередньо поблизу місця випробування на всіх трьох забарвлених пластинках визначають товщину плівки.

Допускається максимальне відхилення товщини плівки від середнього арифметичного значення $\pm 15\%$. При розбіжностях у визначенні товщини плівки максимальне відхилення товщини плівки від середнього арифметичного не повинне перевищувати $\pm 10\%$.

8.6.3 Обробка результатів

За результат випробування приймають час в хвилинах, годинах або добах, необхідний для досягнення певного ступеня висихання нанесеного на

пластинку лакофарбного матеріалу при товщині і умовах сушки, встановлених стандартом або іншою нормативно-технічною документацією на випробовуваний лакофарбний матеріал. При цьому необхідний ступінь висихання вважається досягнутим, якщо з трьох паралельних визначень не менше два відповідають характеристиці даного ступеня висихання.

Час висихання обчислюють як середнє арифметичне трьох паралельних визначень, розбіжності, що допускаються, між якими не перевищують $\pm 15\%$

8.7. Умовна в'язкість

8.7.1 Апаратура, матеріали і устаткування

Для визначення умовної в'язкості застосовують:

Віскозиметр типу ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм і місткістю не менше (100 ± 1) см³.

Термометр ртутний скляний лабораторний з межами вимірювання від 0 до 55 °С і ціною поділки шкали не більш 0,5°С.

Секундомір з похибкою не більше 0,2 с.

Мішалка.

Сито (сітка № 0,4-0,1) з діаметром отвору від 0,1 до 0,4 мм.

Термостат, що забезпечує температуру $(20 \pm 0,5)$ °С.

Пластина з скла розміром не менше 90 120 мм або алюмінієвий диск діаметром не менше 55 мм.

Посудина місткістю 110-150 см³.

Мензурка, місткістю 50 см³.

Гліцерин.

8.7.2 Підготовка до випробування

Пробу випробовуваного матеріалу, відібрану відповідно до ДСТУ ISO 15528:2014 перед визначенням умовної в'язкості ретельно перемішують, уникаючи утворення в ній бульбашок повітря. Випробовуваний лакофарбний матеріал повинен бути однорідним. Для усунення сторонніх речовин зразок перемішують, фільтрують через сито і безпосередньо перед вимірюванням знову ретельно перемішують.

Випробування проводять при температурі повітря (20 ± 2) °С. Віскозиметр і випробовуваний матеріал безпосередньо перед випробуванням повинні мати температуру $(20 \pm 0,5)$ °С.

Віскозиметр і особливо сопло ретельно очищають розчинником.

8.7.3 Проведення випробування

Визначення умовної в'язкості по віскозиметру типу ВЗ-246

Віскозиметр поміщають в штатив і за допомогою рівня встановлюють в горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять посудину. Отвір сопла закривають пальцем, випробовуваний матеріал наливають у віскозиметр з надлишком, щоб утворився опуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Наповнюють віскозиметр поволі, щоб запобігти утворенню бульбашок повітря. Надлишок матеріалу і бульбашки повітря, що утворилися, видаляють за допомогою скляної пластинки або алюмінієвого диска, що зміщуються по верхньому краю воронки в горизонтальному напрямі так, щоб не утворилося повітряного прошарку.

Відкривають отвір сопла і одночасно з появою випробовуваного матеріалу з сопла включають секундомір. У момент першого переривання струменя випробовуваного матеріалу секундомір зупиняють і визначають час витікання.

8.7.4 Обробка результатів

За результат випробування приймають середнє арифметичне результатів не менше трьох вимірювань часу витікання в секундах.

Відхилення окремих визначень часу витікання, що допускаються, від середньоарифметичного значення при проведенні випробування одним виконавцем не повинні перевищувати ± 3 %, при проведенні випробування різними виконавцями ± 5 %.

Відхилення окремих визначень, що допускаються, від середнього значення не повинні перевищувати $\pm 2,5$ %.

8.8 Визначення стійкості плівки до статичної дії води

Проводять за ДСТУ ISO 2812-1-2001 метод А, на пластинах.

Матеріал і розміри пластин повинні бути вказані в ТД на конкретну марку продукції.

Після випробування зразки витримують перед оглядом при температурі (20 ± 2) °С протягом 3 год.

Допускається посвітління плівки НМФБОМ.

8.9 Укривистість

8.9.1 Апаратура і матеріали:

пластинки скляні розміром 90x120 мм, завтовшки 1,2-1,8 мм, допускається застосовувати скляні пластинки розміром 180x240 мм, на яких зафарбовується площа розміром 180x225 мм;

пульверизатор, кисть, аплікатор або інше устаткування, що дозволяє наносити на скляні пластинки шари лакофарбного матеріалу завтовшки не більше 20 мкм;

дошка шахова (рисунок) виготовляється таким чином: шматок білого креслярського або матового друкарського паперу розміром 90x120 мм розграфлюють на 12 квадратів розміром 30x30 мм (допускається розмір квадратів 45x45 мм при застосуванні скляної пластинки розміром 180x240 мм) і зафарбовують їх в шаховому порядку чорною тушшю; після висихання туші лист паперу наклеюють на скляну пластину або гладку дерев'яну дощечку розміром 90x120 мм (180x225 мм). Коефіцієнт яскравості білих квадратів після накладення скляної пластинки повинен бути 0,80—0,85, чорних квадратів - не повинен перевищувати 0,05.

8.9.2 Проведення випробування

Для визначення укривистості лакофарбовий матеріал розбавляють до робочої в'язкості. Пігменти заздалегідь розтирають з натуральною оліфою, потім пігментну пасту розбавляють оліфою до отримання готової до застосування фарби.

На скляну пластинку, підготовлену і зважену з похибкою не більше 0,0002 г, наносять один або два шару лакофарбового матеріалу. Під скляну пластинку з нанесеними шарами лакофарбового матеріалу підкладають шахівницю і при розсіяному відбитому денному світлі спостерігають, чи просвічуються чорні або білі квадрати шахівниці. Якщо квадрати просвічуються, то наносять наступні шари до тих пір, поки різниця між чорними і білими квадратами підкладеної шахівниці остаточно не зникне. Після повного покриття забарвлену скляну

пластинку зважують з похибкою не більше 0,0002г. Перед зважуванням і висушуванням необхідно видаляти потьоки лакофарбового матеріалу із зворотного боку і з ребер пластинки. Кожного разу перед нанесенням нового шару лакофарбовий матеріал перемішують. Пластинки розміром 180x240 мм зважують з похибкою до 0,01 г.

8.9.3 Обробка результатів

Укривистість висушеної плівки (D), в г/м² обчислюють за формулою

$$D = ((m_1 - m_0) \cdot 10^6) / S$$

де m_0 — маса нефарбованої скляної пластинки, г;

m_1 — маса пластинки з висушеною плівкою, г;

S- площа скляної пластинки, мм².

За результат випробування приймають середнє арифметичне трьох паралельних визначень, розбіжності, що допускаються, між якими не повинні перевищувати 5%.

8.10 Визначення морозостійкості

8.10.1 Засоби вимірювань і допоміжні матеріали

Камера морозильна, така, що забезпечує температуру мінус (40 ± 2) °С. Банка поліетиленова. Пластинка скляна. Паличка скляна.

8.10.2 Проведення випробування

Випробовуваним водно-дисперсійним матеріалом заповнюють банку до половини об'єму, закривають кришкою, поміщають в морозильну камеру і витримують протягом 6 год при температурі мінус (40 ± 2) °С, після чого банку з випробовуваним зразком виймають і залишають при кімнатній температурі протягом 18 год. Знов поміщають банку в морозильну камеру на 6 год. Цикл заморожування - відтавання повторюють п'ять разів.

Потім НМФБОМ перемішують і наносять на скляну пластинку, рівномірно розподіляючи його скляною паличкою (випробовуваний зразок). Аналогічно готують контрольний зразок з випробовуваного матеріалу, що не піддавався заморожуванню. Випробовуваний зразок співставляють з контрольним зразком при розсіяному денному світлі або штучному денному освітленні.

НМФБОМ вважається морозостійким, якщо після п'яти циклів в тонкому шарі випробовуваного матеріалу не з'явилися грудочки. При розбіжностях в оцінці морозостійкості порівняння випробовуваного і контрольного зразків проводять при розсіяному денному світлі.

8.11 Визначення фотокаталітичної активності

8.11.1 Засоби вимірювань і допоміжні матеріали.

Засіб газопостачання, контролер потоку газу, фотореактор, джерело світла, аналізатор вмісту забруднюючої рідини, зразок матеріалу розміром до 50 x 100 мм та товщиною 5 мм.

8.11.2 Проведення випробування

Дослідний зразок поміщають в скляну ємність фотореактора, попередньо очистивши поверхню методом ультрафіолетового опромінення протягом 16 годин.

За допомогою контролерів потоку газу, при виключеному джерелі світла, через отвір діаметром 5 мм проотягом 30 хвилин відбувається нагнітання 50 пропромилле оксиду азоту, розбавленого з 21% кисню. Процес нагнітання відбувається за сталої вологи (50 %) та температури (25 ± 2 °С). Після фіксації концентрації оксиду азоту в фотореакторі відбувається освітлення зразка протягом 30 хвилин з подальшою фіксацією концентрації забруднювача. На основі отриманих показників концентрації оксиду азоту до освітлення та після освітлення у фотореакторі встановлюється фотокаталітична ефективність поверхні зразка.

9 ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ

9.1 Транспортування і зберігання - по ГОСТ 9980.5.

9.2 НМФБОМ транспортують при температурі вище 0 °С.

9.3 НМФБОМ зберігають в щільно закритій тарі в складських приміщеннях при температурі вище 5 °С.

10 ВКАЗІВКИ ПО ЗАСТОСУВАННЮ

10.1 НМФБОМ для зовнішніх робіт застосовують при температурі навколишнього повітря не нижче плюс 8 °С. Якщо температура нижче 15⁰С,

допускається збільшувати тривалість висушування кожного шару фарби до 24 год.

10.2 Перед застосуванням фарбу при необхідності розморожують при температурі $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, ретельно перемішують і розбавляють водою у відповідності з п. 9.2 цих технічних умов до в'язкості 20-30 с при нанесенні пневматичним розпилювачем, до в'язкості 40-80 с – при нанесенні кисточкою або валиком.

10.3 Старе покриття усередині приміщення повинно бути заздалегідь промите водою з милом або пральним порошком, розчином аміаку або 3%-ним розчином соди (1 столова ложка на 1 л води), а потім чистою водою.

Поверхні, раніше покриті крейдою або вапняними фарбами, повинні бути ретельно очищені до повного видалення.

Зовнішнє покриття, що неміцно тримається, повинно бути повністю видалене.

Допускається підфарбовування фарб білого кольору водними пігментними пастами.

10.4 Матеріали готують до використання і наносять на поверхню відповідно до табл. 3.

Таблиця 3

Назва показника, операції	Марка		
	Фарба марок НФ-1	Наноріди -на НР-1	Шпаклівка марок НШП-1
Кількість шарів	2	1	До вирівнювання поверхні шарами з товщиною не більше 3 мм і декоративного оздоблення в 1 шар
Раціональний метод нанесення	1-й шар- щіткою 2-й шар - валиком або пневморозпилювачем	Пензлем або щіткою	Шпателем, затиркою, валиком
Розвести водою перед нанесенням, % об'єму:			-

першого шару	10	
другого шару	5	
Допустимий діапазон температур при нанесенні, °С	5-30	

11 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

11.1 Виробник гарантує відповідність НМФБОМ вимогам цих технічних умов при дотриманні умов транспортування і зберігання.

11.2 Гарантійний термін зберігання матеріалів - 12 місяців з дня виготовлення.

ДОДАТОК А

(обов'язковий)

Найменування і позначення НМФБОМ

Таблиця А.1

Найменування	Тип НМФБОМ	Витрата, кг/м ²
Нанорідина	НР-1	0,15-0,2
Фарба силіконова фасадна	НФ-1	0,2-0,25
Декоративна шпаклівка	НШП-1	1,0-1,5

