

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.11

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАТИВНАЯ
УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

© 2019 г. В. А. Полуэктова^{а,*}

^аБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Химико-технологический институт, Белгород, Россия

*e-mail: val.po@bk.ru

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

После доработки 25.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Методом оптической микроскопии доказано, что при совмещении полимера с минеральными компонентами наблюдается коагуляция дисперсии. Получены зависимости электрокинетического потенциала и модального диаметра частиц поликомпонентных систем на основе цемента (или мела) и поливинилацетата от полимерминерального отношения. Модифицирование данных систем целенаправленно синтезированным флороглюцинфурфуrolьным модификатором позволило получить агрегативно устойчивые полимерминеральные системы. Доказано, что электростатический фактор не является определяющим фактором агрегативной устойчивости для полимерминеральных систем. Установлено, что с увеличением концентрации модификатора от 0 до 0.3% по сухому веществу от массы дисперсной фазы абсолютное значение ζ -потенциала увеличивается незначительно, не более чем до -30 мВ. При этом пептизация полимерцементных агрегатов происходит практически до размеров первичных частиц 6–7 мкм. Полимерминеральные дисперсии являются основой полимерцементного композита, как перспективного материала для инновационной строительной технологии.

Ключевые слова: электрокинетические свойства, агрегативная устойчивость, полимерцементные дисперсии, флороглюцинфурфуrolьный модификатор, аддитивные технологии

DOI: 10.1134/S0044453719090176

В настоящее время перед инновационной отраслью строительства зданий и сооружений посредством цифровой печати бетоном стоит острая проблема материаловедческого аспекта. Безусловный интерес представляют составы на основе классического цементного бетона, отличающиеся доступностью и низкой себестоимостью.

Разработки подобных составов строительных смесей для трехмерной строительной печати ведутся как в России, так и за рубежом [1–6]. Производителем 3D оборудования для строительства – группой компаний “АМТ-Спецавиа” (г. Ярославль) – разработаны составы на основе цемента, каолина, пескобетона, стеклофибробетона [7, 8]. Компанией Apis Cor (США) – фибробетон, геополимер [9, 10]. Шанхайской компанией Shanghai WinSun Decoration Design Engineering Co – смесь из строительных отходов, включающих стекло, сталь и цемент.

Классические составы на основе цемента при применении в аддитивных технологиях имеют

ряд недостатков: невысокая пластическая прочность, недостаточная адгезия между слоями, низкое водоудержание, большое трещинообразование при высыхании, замедленное твердение и т.п. К тому же трехмерная печать строительных объектов требует уникальных по реотехнологическим свойствам материалов. Состав должен быть тиксотропным, то есть уменьшать вязкость при механическом воздействии, а в состоянии покоя – увеличивать. При этом материал должен обладать хорошей пластической прочностью – предел текучести смеси должен быть достаточным, чтобы выдержать нагрузку последующих слоев.

Материал с требуемыми свойствами, по нашему мнению, можно получить с одной стороны путем создания композиционного материала на основе двух активных веществ: минерального вяжущего и полимерного связующего, а с другой стороны – путем модифицирования поверхности частиц суперпластификатором.

Наиболее простым вариантом получения полимерцементных систем является использование

полимеров в виде водных дисперсий (поливинилацетата, полиакрилатов, латексов каучуков) [11, 12]. Проблема получения подобных систем заключается в том, что при совмещении полимерных дисперсий с минеральными дисперсными системами наблюдается образование коагулюмов полимера, т.е. полимерминеральные системы являются термодинамически неустойчивыми, что значительно ухудшает физико-механические свойства материала [12].

К образованию коагуляционных структур приводят разнообразные внешние факторы, действующие на полимерную дисперсию при совмещении ее с минеральной. Наиболее частой причиной, приводящей к образованию коагулюмов полимера, является действие электролитов [13]. Другой причиной — является десорбция стабилизатора с поверхности полимерных частиц в результате, как разбавления дисперсии, так и при добавлении порошкообразных материалов с развитой поверхностью. Полимерные дисперсии, как правило, стабилизируют в процессе получения. Например, при суспензионной полимеризации винилацетата используют поливиниловый спирт или метилцеллюлозу [14]. Действие данных поверхностно-активных веществ (ПАВ) хорошо изучено и на цементных системах [15]. Они обладают слабым пластифицирующим действием и замедляют процессы гидратации цемента на начальной стадии структурообразования, что не приемлемо в полимерцементных системах для аддитивных технологий.

В связи с этим изучение поверхностных явлений полимерминеральных дисперсных систем для строительной 3d-печати является одной из важнейших задач не только физической и коллоидной химии, но и современной науки и техники.

Специальное модифицирование поверхности раздела фаз позволит не только обеспечить агрегативную устойчивость полимерцементных дисперсий, но и целенаправленно регулировать их реологические свойства, процессы структурообразования и, как следствие, свойства готовых изделий.

При выборе модификатора [16–18] для полимерцементных дисперсий должны быть учтены два условия: с одной стороны — модификатор должен проявлять пластифицирующее и водоредуцирующее действия в минеральных дисперсных системах, а с другой — хорошо совмещаться с полимером, образуя агрегативно устойчивые полимерные системы.

В связи с этим были проведены работы в области направленного синтеза модификаторов для полимерцементных систем, обладающих высокой пластифицирующей способностью и адсорбционной активностью на границе “твердое тело-раствор”. Синтез описан в патенте [19].

Целью данной работы было получение агрегативно устойчивых полимерцементных дисперсий для аддитивных технологий и изучение электрокинетических свойств поверхности в зависимости от полимерминерального отношения, а также исследование влияния модификатора на основе флороглюцинфурфуrolьных олигомеров на коллоидно-химические свойства полимерцементной и полимермеловой дисперсий. Изучение полимермеловой системы как модельной (по химическому составу) обусловлено тем, что в полимерцементных дисперсиях идут непрерывные процессы гидратации цемента, приводящие к укрупнению частиц и появлению новообразований. В меловой системе отсутствуют явные гидратационные процессы, приводящие к структурообразованию системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения полимерминеральных дисперсий в качестве минеральных компонентов применяли цемент и мел, в качестве полимерной составляющей — поливинилацетат.

Цемент — портландцемент М500 Д0 с удельной поверхностью 2856 ± 40 см²/г и размером частиц 6.8 ± 0.1 мкм, производство ООО “Осколцемент”. Химический состав, мас. %: CaO — 64.12 ± 0.30 , SiO₂ — 19.77 ± 0.20 , Al₂O₃ — 4.08 ± 0.20 , Fe₂O₃ — 4.85 ± 0.20 , MgO — 1.29 ± 0.10 , SO₃ — 2.65 ± 0.20 .

Мел — дисперсный технический МТД-2 с удельной поверхностью 8336 ± 80 см²/г и размером частиц 3.3 ± 0.1 мкм, производство ООО “Технострой” (Копанищенское месторождение, Воронежская обл.). Химический состав, мас. %: CaO — 55.42 ± 0.30 , CO₂ — 43.61 ± 0.30 , Fe₂O₃ — 0.08 ± 0.01 , SO₃ — следы, H₂O — 0.39 ± 0.05 , нерасстворимый остаток — 0.2 ± 0.05 .

Определение удельной поверхности и среднего размера частиц порошков проводили методом газопроницаемости Козени и Кармана на приборе дисперсного анализа ПСХ-10а.

Полимер — поливинилацетат производства компании ООО “Кубань-Полимер” в виде водной поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) Д 51С с содержанием сухого вещества (полимера) 51%, рН 4.88. Дисперсия стабилизирована в процессе производства поливиниловым спиртом (ПВС). Поливинилацетат был выбран из-за лучших адгезионных свойств. Адгезия полимерцементного материала с поливинилацетатом превосходит адгезию даже самого полимера, благодаря тому, что он распределен тонким слоем в цементной матрице. Твердение полимера происходит только после удаления воды, затрачиваемой на гидратацию вяжущего, что позволяет обеспечить хорошее сцепление слоев при исполь-

Таблица 1. Распределение частиц полимерцементной дисперсии по размерам в зависимости от полимерцементного отношения

П/Ц = 0			П/Ц = 0.1			П/Ц = 0.2		
d , нм	C_d , %	C_i , %	d , нм	C_d , %	C_i , %	d , нм	C_d , %	C_i , %
6.54	0.00	100.00	6.54	0.00	100.00	6.54	60.25	100.00
5.50	0.00	100.00	5.50	0.00	100.00	5.50	39.75	39.75
4.62	0.00	100.00	4.62	0.00	100.00	4.62	0.00	0.00
3.89	0.00	100.00	3.89	0.00	100.00	3.89	0.00	0.00
3.27	0.00	100.00	3.27	20.52	100.00	3.27	0.00	0.00
2.750	0.00	100.00	2.750	68.25	79.48	2.750	0.00	0.00
2.312	0.00	100.00	2.312	11.23	11.23	2.312	0.00	0.00
1.944	12.20	100.00	1.944	0.00	0.00	1.944	0.00	0.00
1.635	62.02	87.80	1.635	0.00	0.00	1.635	0.00	0.00
1.375	25.63	25.78	1.375	0.00	0.00	1.375	0.00	0.00
1.156	0.15	0.15	1.156	0.00	0.00	1.156	0.00	0.00

Обозначения: d – размер, C_d – дифференциальное распределение, C_i – интегральное распределение.

зовании аддитивной технологии, заключающейся в послойном нанесении материала.

Для стабилизации полимерминеральных дисперсий использовали флороглюцинфурфуrolьный модификатор – суперпластификатор СБ-ФФ на основе флороглюцинфурфуrolьных олигомеров [19].

Полимерминеральные дисперсии готовили следующим образом: ПВАД добавляли в дисперсионную среду (техническая вода или водный раствор флороглюцинфурфуrolьного модификатора различной концентрации), потом вводили минеральный компонент (мел или цемент). Количество воды в ПВАД (49%) учитывали при расчете общего количества дисперсионной среды полимерминеральной дисперсии. Исследования проводились при температуре дисперсий $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Полимерминеральное отношение (отношение массы полимера по сухому веществу к массе цемента или мела) изменяли от 0 до 0.2, так как введение полимера более 20% приводит к резкому ухудшению физико-механических свойств полимерцементных материалов [12].

Концентрацию модификатора рассчитывали в мас. % по сухому веществу от массы дисперсионной фазы и, согласно оптимальной дозировке для минеральных дисперсий, изменяли от 0 до 0.3% [20].

Измерение ζ -потенциала проводили на лазерном дифрактометре Microtrac S3500 фирмы “Microtrac Inc.”, США. Модификация Zetatrac позволяет оценивать ζ -потенциал и электрофоретическую подвижность частиц в суспензиях с помощью дополнительных электродов, находящихся в измерительной кювете. Управление анализатором производили с помощью программного обеспечения “Microtrac FLEX”.

Лазерный дифрактометр Microtrac позволяет также получить дифференциальное и интегральное распределение частиц дисперсии по размерам с указанием модального диаметра частиц.

Изучение агрегативной устойчивости полимерминеральных дисперсий проводили по снимкам на оптическом поляризационном микроскопе Axio Scope A1. Готовили исследуемые дисперсионные системы с постоянным отношением количества дисперсионной среды к дисперсионной фазе. Ранее было установлено, что адсорбционное равновесие достигается через несколько минут [21], поэтому все дисперсии микрофотографировали через 5 мин. Было сделано не менее пяти снимков каждой исследуемой системы с разным увеличением и изменением локального участка исследования. Для анализа и интерпретации результатов микроскопии выбирались снимки с одинаковым увеличением и соблюдением суммарной площади частиц, захваченных объективом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние полимерминерального отношения на размер частиц и электрокинетические свойства дисперсий

В работе исследовано влияние количества полимерного компонента на размер частиц полимерминеральных дисперсий. Данные по интегральному и дифференциальному распределению полимерцементных частиц в зависимости от полимерцементного отношения (П/Ц) представлены в таблице 1.

Результаты исследования не показали предполагаемого распределения частиц на две фракции (цемент и полимер), что свидетельствует об обра-

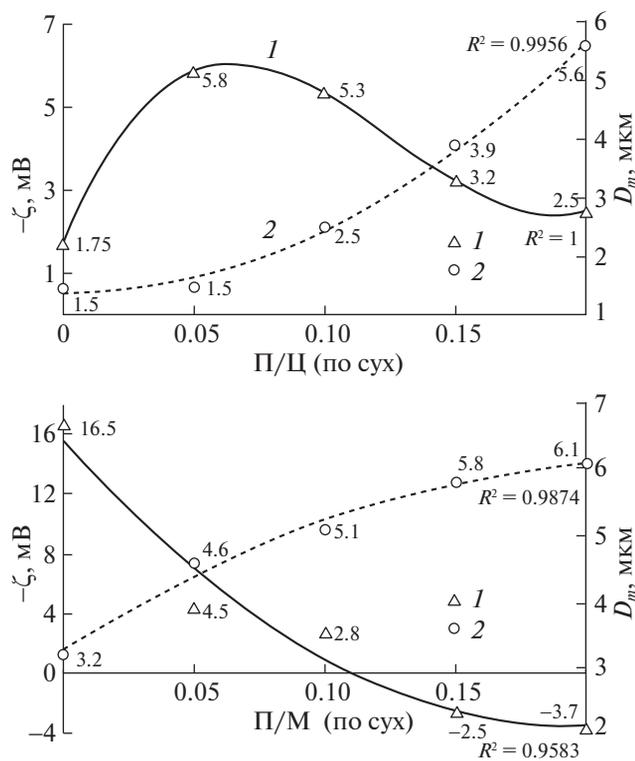


Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала (1) и модального диаметра D_m частиц (2) полимерцементных дисперсий (а) от полимерцементного отношения (П/Ц) и полимермеловых дисперсий (б) от полимермелового отношения (П/М).

зовании гетерогенных агрегатов. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что в полимерцементных системах, с увеличением доли полимерной составляющей наблюдается коагуляция частиц поликомпонентной дисперсии.

Дифференциальная кривая распределения частиц меловой дисперсии показала наличие двух фракций со средним размером 5.6 мкм (16.8% частиц) и 1.3 мкм (83.2% частиц). При введении полимерных частиц в систему с полимермеловым отношением П/М = 0.1 (10% от массы мела) среднее значение модального диаметра увеличилось, но при этом произошло перераспределение соотношения крупных и мелких частиц. Зафиксированы были фракции со средними размерами частиц 4.3 мкм (78.7% частиц) и 1.6 мкм (21.3% частиц). В некоторых параллельных измерениях наблюдалась одна фракция. При П/М = 0.2 во всех измерениях наблюдалось наличие одной фракции со средним размером частиц 6 мкм. Таким образом, в модельной полимермеловой системе, в которой отсутствуют явные признаки гидратации, также наблюдается процесс коагуляции полимерминеральной системы с увеличением доли полимера в дисперсии.

Известно, что процесс коагуляции связан с уменьшением абсолютного значения электрокинетического потенциала системы. Для сопоставительного анализа на рис. 1 представлены графики зависимостей изменения ζ -потенциала и модального диаметра частиц D_m полимерцементной и модельной систем при увеличении полимерминерального отношения.

Исследование зависимости электрокинетического потенциала и модального диаметра частиц от полимерцементного отношения (рис. 1а) показали, что при П/Ц = 0÷0.05 наблюдается незначительное увеличение абсолютного значения ζ -потенциала, средний диаметр частиц полимерцементной дисперсии при этом остается постоянным. По мнению ряда авторов [22, 23] увеличение одноименного заряда на поверхности частиц и смещение электрокинетического потенциала в отрицательную область является определяющим фактором, способствующим увеличению агрегативной устойчивости. Очевидно действие электростатического фактора устойчивости в данном случае недостаточное. При дальнейшем увеличении П/Ц, абсолютное значение отрицательного ζ -потенциала начинает уменьшаться, а модальный диаметр частиц растет. Дисперсия теряет агрегативную устойчивость, что соответствует общепринятым представлениям.

В модельной системе при увеличении полимермелового отношения до П/М = 0.1 (рис. 1б) уменьшается абсолютное значение отрицательного электрокинетического потенциала, и, как следствие, возрастает модальный диаметр частиц. При дальнейшем увеличении полимерной составляющей в диапазоне полимермелового отношения П/М = 0.1–0.15 происходит перезарядка поверхности частиц дисперсной фазы и наблюдается дальнейшее увеличение модального диаметра частиц. Это объясняется тем, что при увеличении содержания полимерной составляющей, рН полимермеловой дисперсии снижается, наблюдается уменьшение электрофоретической подвижности ионов и при П/М \approx 0.12 наблюдается перезарядка частиц. Влияние рН среды подтверждают и другие исследователи [24]. По их мнению при подкислении, в случае использования анион-активных ПАВ, в области рН, где ζ -потенциал снижает свои значения, приближаясь к нулю, вещество теряет свою устойчивость, в результате чего происходит коагуляция. В работе [25] утверждают, если при диссоциации поверхностных групп, частицы будут приобретать положительный или отрицательный заряд, вследствие изменения рН раствора, то агрегативная устойчивость повышается. При П/М = 0.12–0.2 наблюдалось увеличение положительного значения ζ -потенциала, но при этом повышение агрегативной устойчивости не наблюдалось. Следовательно, значение электрокинетического потенциала в

поликомпонентной полимерминеральной системе не является определяющим фактором агрегативной устойчивости.

Электрокинетические свойства модифицированных полимерминеральных дисперсий

В работе [20] представлены результаты электрокинетических исследований минеральных монодисперсий мела и цемента, модифицированных флороглюцинфурфуrolьными олигомерами. Было установлено, что модификатор адсорбируется на границе раздела фаз “раствор–твердое тело” и благодаря совместному действию адсорбционно-сольватного и электростатического факторов обеспечивает агрегативную устойчивость минеральных систем. Позже было высказано и доказано предположение, что адсорбция данного модификатора возможна и на поверхности поливинилацетата [21]. Это должно приводить к смещению электрокинетического потенциала полимерминеральных дисперсий в отрицательную область и, как следствие, увеличивать агрегативную устойчивость системы.

Были измерены значения ζ -потенциала модифицированных полимерминеральных дисперсий с различной концентрацией модификатора: 0, 0.01, 0.1, 0.2, 0.3% от массы дисперсной фазы (рис. 2).

Исследование влияния модификатора на электрокинетический потенциал полимерцементной дисперсии (рис. 2а) показало, что увеличение количества вводимой добавки приводит к смещению значения ζ -потенциала в более электроотрицательную область от -2.1 до -12.0 мВ. Для цементной монодисперсии наблюдается изменение электрокинетического потенциала в меньших пределах от -1.8 до -6.3 мВ.

Модифицирование модельной полимермеловой дисперсии изменяет электрокинетический потенциал системы от -2.8 до -19.7 мВ (рис. 2б), а меловой монодисперсии от -16.5 до -28.4 мВ.

Проведенные исследования влияния флороглюцинфурфуrolьных олигомеров на электрокинетические свойства полимерминеральных дисперсий показали, что модификатор увеличивает абсолютное значение отрицательного ζ -потенциала за счет части анионоактивных оксигрупп молекул модификатора, обращенных в раствор. При этом наблюдалось уменьшение модального диаметра частиц дисперсий с увеличением концентрации модификатора.

Для подтверждения агрегативной устойчивости модифицированных полимерцементной и полимермеловой дисперсий были сделаны снимки на оптическом поляризационном микроскопе. Наибольшее пептизирующее действие модификатора наблюдалось в полимерцементной смеси (рис. 3).

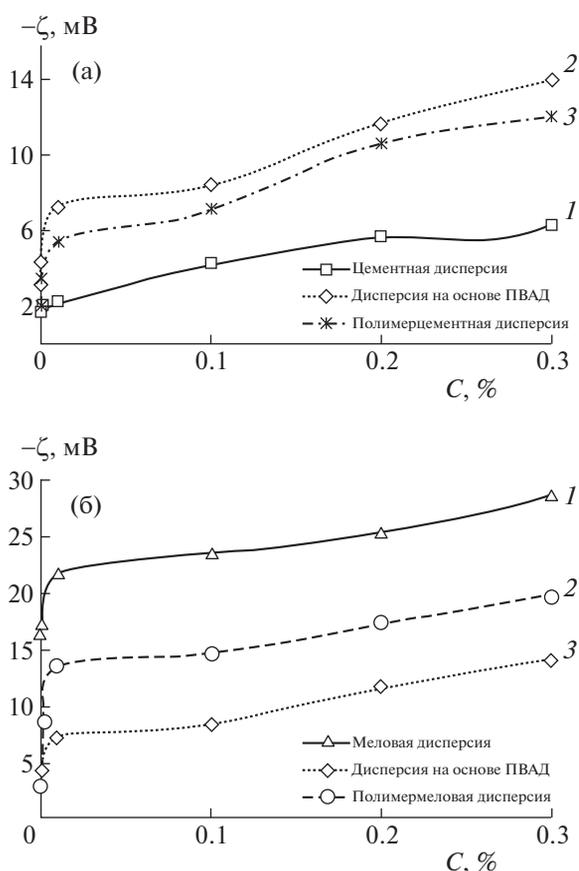


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала полимерцементной (а) и полимермеловой (б) дисперсий от концентрации модификатора С: 1 – минеральная дисперсия, 2 – полимерминеральная дисперсия, 3 – полимерная дисперсия.

Сравнительный микроскопический анализ цементной и полимерцементной дисперсий показал, что при введении полимера в цементную дисперсию частицы цемента начинают коагулировать. Наблюдается увеличение процентного содержания агрегатов наибольшей фракции, характерных для цементной дисперсии (рис. 3а), и появление новой фракции 60–85 мкм (рис. 3б). Модальный размер частиц полимерцементной дисперсии увеличивается до 27 мкм (рис. 3б) по сравнению с 20 мкм для цементной дисперсии (рис. 3а).

Модифицирование полимерцементных дисперсий флороглюцинфурфуrolьными олигомерами приводит к пептизации частиц (рис. 3в). На рис. 3б самые крупные частицы (20% от общего числа частиц) представлены фракцией 10–20 мкм с модальным диаметром 13 мкм.

Аналогично микроскопический анализ меловой и полимермеловой дисперсий показал, что и при введении полимера в меловую дисперсию частицы коагулируют. Так, для меловой дисперсии

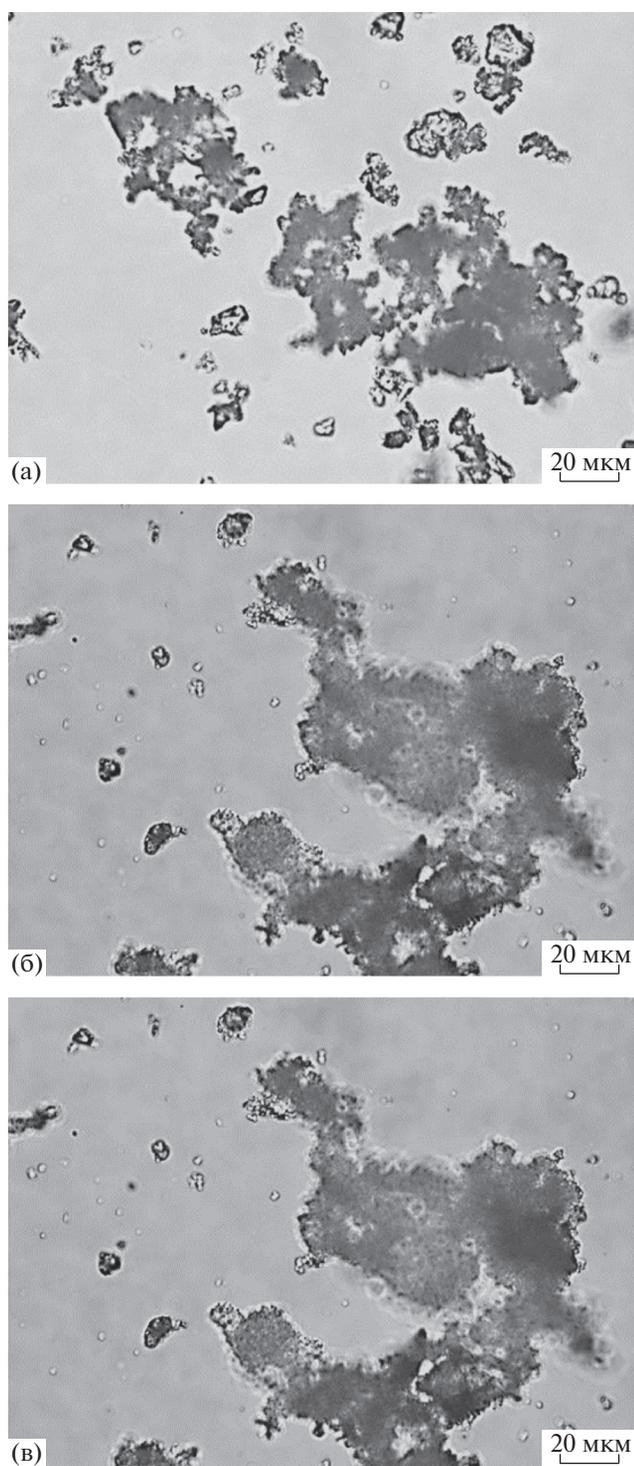


Рис. 3. Микрофотографии дисперсий: а – цементной, б – полимерцементной, в – модифицированной полимерцементной.

процентное содержание крупных агломератов фракции 10–40 мкм составляет 44%, модальный диаметр частиц этой фракции 17 мкм. С введением полимера увеличивается содержание крупных агломератов фракции 10–40 мкм до 53% и появ-

ляются частицы фракции 40–50 мкм – 11%. При этом модальный диаметр крупных агломератов увеличивается до 19.5 мкм.

При добавлении в полимерцементную дисперсию флороглюцилфурфурольного модификатора наблюдается пептизация крупных агломератов фракции 20–50 мкм. В модифицированной дисперсии уже самыми крупными являются частицы фракции 10–20 мкм. При этом содержание этой фракции за счет модифицирования увеличивается с 27 до 79%. При этом модальный диаметр крупных агрегатов уменьшился с 19.5 до 14 мкм.

Как известно, агрегативная устойчивость систем определяется различными факторами устойчивости или их совместным действием. Полученные значения ζ -потенциала для модифицированных полимерцементных дисперсий в зависимости от количества модификатора (рис. 2) позволяют предположить механизм повышения агрегативной устойчивости за счет электростатического фактора. Однако для полимерцементной дисперсии с увеличением концентрации модификатора абсолютное значение ζ -потенциала увеличилось не значительно, но при этом по данным микроскопии наблюдается более полная пептизация полимерцементных агрегатов, практически до размеров первичных частиц. Что еще раз подтверждает предположение, что электростатический фактор не является определяющим фактором агрегативной устойчивости для данных дисперсных систем.

При модифицировании полимерминеральных дисперсий дополнительным фактором агрегативной устойчивости является адсорбционно-сольватный. В результате адсорбции молекул модификатора, имеющего большое число ионных гидрофильных групп, на полимерных и минеральных частицах происходит возникновение развитых гидратных слоев [20, 21]. Гидратные слои при столкновениях частиц перекрываются, возрастает осмотическое давление и, как следствие, давление отталкивания, предотвращающее коагуляцию.

Таким образом, исследовано влияние полимерного компонента на распределение частиц по размерам, модальный диаметр, электрокинетические свойства и агрегативную устойчивость полимерцементных систем для инновационного строительства.

Доказано, что при совмещении полимерного связующего с минеральным вяжущим наблюдается коагуляция, что наглядно подтверждено методом оптической микроскопии и количественным фракционным анализом. По данным лазерной дифрактометрии установлено, что с увеличением количества полимерной составляющей от 0 до 20% ($P/C = 0-0.20$) модальный диаметр частиц наименьших фракций полимерми-

неральных систем монотонно увеличивается, так для полимерцементной – с 1.5 до 5.6 мкм. При этом абсолютное значение ζ -потенциала до П/Ц = 0.05 увеличивается, а потом – снижается.

Целенаправленное модифицирование поверхности раздела фаз специально синтезированным флороглюцинфурфурольным модификатором приводит к пептизации коагулюмов полимерцементных дисперсий практически до первичных частиц 6–7 мкм и позволяет получить агрегативно устойчивые системы с самыми крупными агрегатами (20% от общего числа частиц), представленными фракцией 10–20 мкм с модальным диаметром 13 мкм по данным микроскопии, при этом ζ -потенциал увеличивается незначительно.

На основании комплексного анализа полученных результатов, можно сделать вывод, что электростатический фактор не является определяющим фактором агрегативной устойчивости для полимерминеральных систем и нужно рассматривать совместное действие всех факторов. При модифицировании полимерминеральных дисперсий дополнительным фактором агрегативной устойчивости является адсорбционно-сольватный.

Статья подготовлена в рамках госзадания 9.11523.2018/11.12 “Разработка и исследование технологического модуля для производства высококонцентрированных микро-фибронеполнителей строительных 3D-технологий” и программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова при разработке инновационных материалов и композитов для аддитивных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ватин Н.И., Чумадова Л.И., Гончаров И.С. и др.* // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2017. № 1(52). С. 27.
2. *Lloret E. et al.* // Computer Aided Design. 2015. № 60. Р. 40.
3. *Lim S. et al.* // Automation in Construction. 2012. № 21. Р. 262.
4. *Roussel N.* // Cement and Concrete Research. 2006. V. 36. № 10. Р. 1797.
5. *Ferron R.P. et al.* // ACI materials journal. 2007. V. 104. № 3. Р. 242.
6. *Tianrong Y., Qiaoling L.* Pat. 104891891A CN. 2015.
7. Строительные смеси для 3D-принтера [Электронный ресурс]. URL: <http://specavia.pro/catalog/stroitelnye-smesi-dlja-3d-printera/>.
8. Некоторые аспекты печати на строительных 3D-принтерах серии S [Электронный ресурс]. URL: <http://specavia.pro/articls/2238/>.
9. АПИС-КОР презентация [Электронный ресурс]. URL: http://apis-cor.com/files/ApiCor_presentation.pdf.
10. АПИС-КОР технические решения [Электронный ресурс]. URL: http://apis-cor.com/files/ApiCor_TechnicalSolutions_RU.pdf.
11. *Кошевар В.Д.* Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение. Минск: Белорус. наука, 2008. 312 с.
12. *Понов К.Н.* Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики. М.: Высшая школа, 1987. 72 с.
13. *Нуштаева А.В., Вилкова Н.Г.* // Журн. фундаментальные исследования. 2014. Т. 54. № 3-1. С. 64.
14. *Aveyard R., Binks B.P., Clint J.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. V. 100–102. P. 503.
15. Concrete Admixtures Handbook / Ed. by *V. S. Ramachandran*. 2nd Ed. Properties, Science, and Technology, 1996. P. 1183.
16. *Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А.* Пластифицирующие добавки в бетоны: монография. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. 128 с.
17. *Изотов В.С., Соколова Ю.А.* Химические добавки для модификации бетона. Монография. М.: Изд-во “Палеотип”, 2006. 244 с.
18. *Шукин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 2004. 445 с.
19. *Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Черников Р.О. и др.* Пат. 2661970 RU. 2018.
20. *Полуэктова В.А.* Регулирование реологических свойств и агрегативной устойчивости водных минеральных суспензий суперпластификатором на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров. Дис. ... канд. техн. наук. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2006. 162 с.
21. *Полуэктова В.А., Кожанова Е.П., Кудина А.Е.* // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 10. С. 116.
22. *Ханнаши Я.* Реотехнологические свойства тонкомолотых цементов и вяжущих низкой водопотребности с резорцинформальдегидным суперпластификатором. Дис. ... канд. тех. наук. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. 130 с.
23. *Daimon M., Roy D.* Ctm and. Couer Res. 1979. V. 9. № 1. Р. 103.
24. *Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Камалиева А.Р.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 54. № 7. С. 43.
25. *Пузырев И.С., Липилин А.С., Иванов В.В., Ялтук Ю.Г.* // Коллоидн. журнал. 2011. Т. 73. № 1. С. 83.