

DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-6-38-51

**Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Соболева Г.Н., Назаренко Е.И., Головин С.Н.,
Пыкин А.А.*

Брянский государственный инженерно-технологический университет

**E-mail: natluk58@mail.ru*

МЕХАНИЗМ ПУЦЦОЛАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДОБАВКИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ВОЛЛАСТОНИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ЭФИРОМ ПОЛИКАРБОКСИЛАТА

Аннотация. Предложен способ повышения активности природного β -волластонита, реализуемый методом ультразвукового диспергирования исходного сырья в водном растворе стабилизатора эфира поликарбоксилата, при частоте 35 кГц в течение 5 минут. Установлена степень пуццоланической активности разработанного высокодисперсного модификатора мелкозернистого бетона, составляющая 87,3 мг/г, что более чем в 25 раз выше, чем у его исходных компонентов.

Представлен механизм процесса активации природного β -волластонита, заключающийся в выщелачивании поверхности кристалла путем замещения ионов кальция в его кристаллической решетке, приводящем к гидролизу нестабильного силикатного каркаса с разрывом связей Si-O-Ca и последующему протонированию силикатных групп до кремниевых кислот, присутствие которых подтверждено наиболее характерным аналитическим признаком, основанным на образовании комплексной кремне-молибденовой гетерополикислоты и ее восстановлении хлористым оловом до молибденовой сини. Вместе с тем улучшение реакционной способности β -волластонита посредством увеличения удельной поверхности, а также снятие пассивации с поверхности его кристаллов детерминируются воздействием ультразвука, который в то же время способствует усилению гидролиза эфира поликарбоксилата в реакциях замещения и протонирования карбоксилатных групп, обусловленных активным формированием дипротонной малеиновой кислоты, зафиксированной на дифференциальной кривой потенциометрического титрования с интенсивным пиком в точке $pH = 9,55$, и ее сополимера в форме одноосновной акриловой кислоты, выявленной путем исключения метакрилата согласно реакции Мано.

Ключевые слова: волластонит, эфир поликарбоксилата, гидролиз, карбоновые кислоты, пуццоланическая активность, высокодисперсный модификатор мелкозернистого бетона, механизм процесса активации.

Введение. Известно, что природные минеральные вещества с удельной поверхностью, сравнимой или менее чем у цемента – это ценное сырье, позволяющее решить ряд актуальных проблем строительного материаловедения. Одним из таких минералов является метасиликат кальция ($CaO \cdot SiO_2$), с кристаллохимической формулой $Ca_3[Si_3O_9]$ – волластонит [1-5], который в минералогии представлен виде трех кристаллических модификаций: высокотемпературной α -формы (псевдоволластонит), α' -формы (параволластонит) и низкотемпературной β -формы (природный волластонит). При этом в литературе отмечается способность α -формы к гидратации, образованию гидросиликатов кальция C_2SH (А) в растворе $Ca(OH)_2$, проявлению вяжущих свойств в присутствии активаторов, таких как CaO и гипс, и карбонизации поверхности в присутствии CO_2 . Вместе с тем β -форма слабо взаимодействует с водой, вследствие чего обладает незначительной химической активностью [6, 7].

Природный β -волластонит нашел применение в разнообразных материалах в качестве инертного микронаполнителя неорганических и

органических систем, а также самостоятельного компонента цементных композитов. Наряду с этим дисперсная фаза волластонита равномерно распределяется в объеме, а размер его частиц может существенно изменяться вплоть до микро- и нанодиапазона [8-10]. В настоящее время можно отметить несколько направлений применения минерала [8], а именно: производство полимеров [10, 11], керамики [9], бумаги [12], окрасочных и изоляционных материалов [13], литейное производство [14] и др.

Одним из наиболее выдающихся преимуществ природного волластонита отмечается его микроармирующая способность, определяющаяся игольчатой формой кристаллов [15, 16], что вызывает особый интерес исследователей к области изучения его влияния на свойства цементных систем [17]. В большинстве источников информации отмечается положительный характер воздействия минерала на физико-механические характеристики строительных композитов на основе минеральных вяжущих веществ, при этом указывается микронаполняющий принцип структуризации, обоснованный инертной природой

волластонита по отношению к активным компонентам смеси, формирующим структурную прочность и плотность цементной матрицы. В отдельных публикациях встречаются данные о способности к активации природного β -волластонита при определенных условиях, однако не полностью раскрываются особенности данного процесса.

Целью работы является исследование механизма пуццоланической активности добавки высокодисперсного волластонита, стабилизированной эфиром поликарбоксилата, и предназначенной для модификации структуры мелкозернистого бетона, обеспечивающей повышение его физико-механических свойств.

В соответствии с ГОСТ 5659-2015 минеральная добавка (МД) – дисперсный неорганический материал природного или техногенного происхождения, вводимый в бетонную или растворную смесь в процессе их приготовления в целях направленного регулирования их технологических свойств и/или строительно-технических свойств бетонов, и/или придания им новых свойств.

Минеральная добавка природного происхождения – минеральная добавка, полученная путем измельчения, а при необходимости – дополнительной термической обработки природных (горных) пород различного происхождения.

Инертная минеральная добавка (ИМД) – минеральная добавка, не способная к взаимодействию с продуктами гидратации и щелочами цемента, применяемая в качестве микронаполнителя.

Активная минеральная добавка (АМД) – минеральная добавка, обладающая вяжущими, расширяющими или пуццоланическими свойствами.

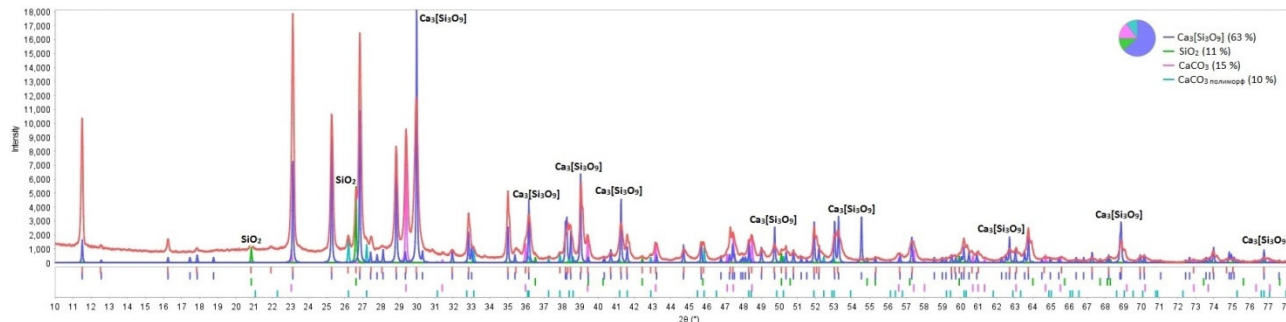


Рис. 2. Рентгенограмма исходного микроволластонита

Согласно проведенному анализу образец состоит из смеси 11 % кварца SiO_2 , 15 % кальцита CaCO_3 , 10 % арагонита CaCO_3 и 63 % волластонита $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ со структурными изменениями.

Материалы и методы. В работе в качестве исходного компонента высокодисперсного модификатора (ВДМ) применялся микроволластонит Миволл 05-97 (Калужская область, п. Полотняный завод, Российская Федерация). Методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора ANALYSETTE 22 FRITSCH NanoTec (Германия) установлен модальный диаметр частиц и удельная поверхность материала, составляющие 2,17 мкм и $45786 \text{ см}^2/\text{см}^3$ соответственно (рис. 1).

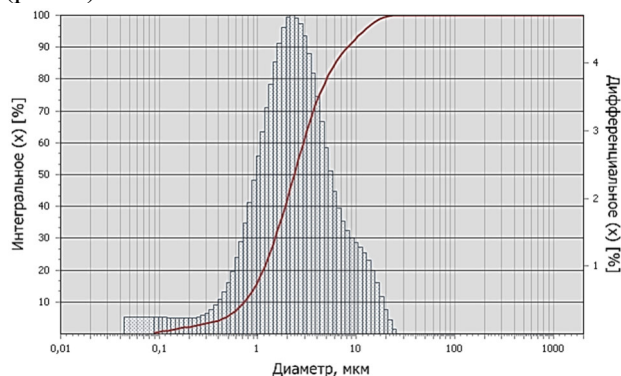


Рис. 1. Гранулометрический состав образца исходного волластонита

Методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием базы эталонных данных PDF-4+ (2021) проведена идентификация кристаллических составляющих микроволластонита. Количественное содержание фаз определено методом корундовых чисел (RIR). Полученные значения приведены к общей сумме выявленных компонентов и отражают их относительные доли без учета аморфных и неопределенных примесей (рис. 2).

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена микроструктура исходного микроволластонита, представленная кристаллами столбчатого габитуса, вытянутыми вдоль кристаллографической оси (рис. 3).

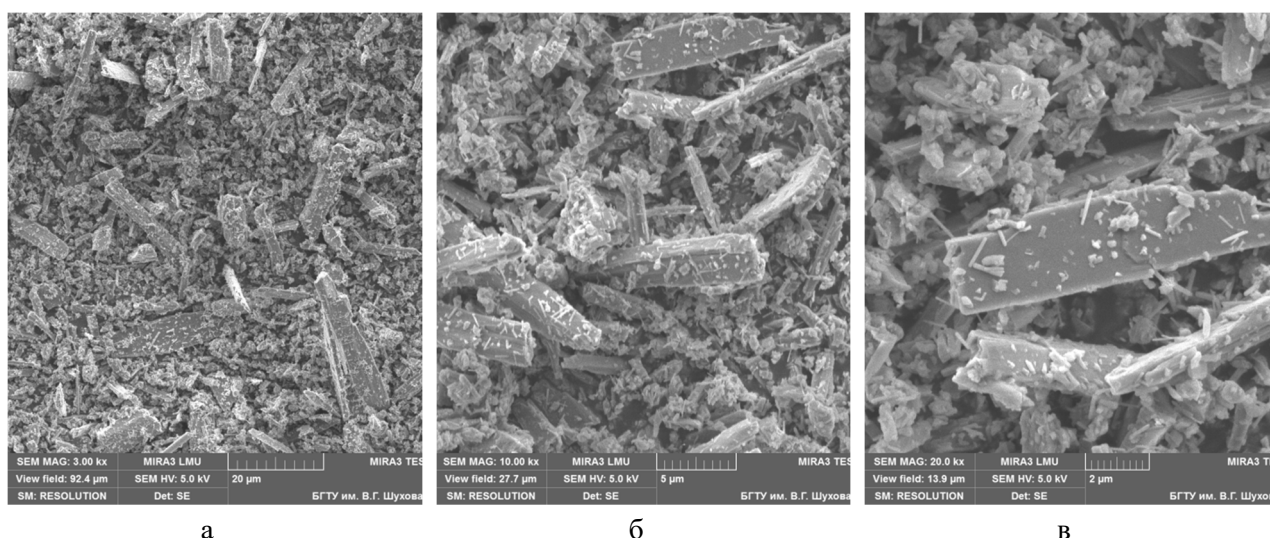


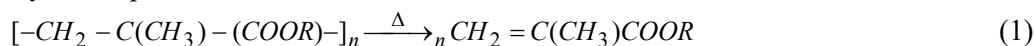
Рис. 3. Микроструктура исходного микроволластонита
а) $\times 3000$, б) $\times 10000$, в) $\times 20000$

Высокодисперсный модификатор получали методом ультразвукового диспергирования (УЗД) исходного волластонита в водной среде при помощи активатора УЗВ-13/150-ТН-РИЭЛТЕК с частотой колебаний 35 кГц в течение 5 минут, в растворе стабилизатора эфира поликарбоксилата с объемной концентрацией $2,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ (0,21 %). Выбор режима обработки высокодисперсного модификатора на основе природного микроволластонита, а также свойства мелкозернистого бетона, модифицированного ВДМ, представлены в работах авторов [18, 19].

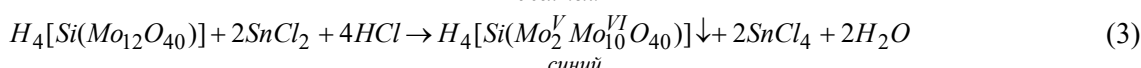
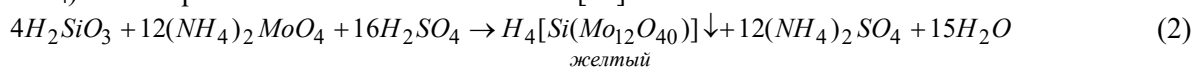
Методом лазерной Фурье-дифрактометрии с использованием анализатора размера частиц Zetatrac Microtrac (США) установлен дисперсный состав ВДМ со средним размером частиц 0,45 мкм, плотностью $2,8 \text{ г}/\text{см}^3$, при динамической вязкости суспензии 0,897 сПз.

Степень пуццоланической активности (ПА) ВДМ и его компонентов исследовалась методом поглощения CaO из насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в соответствии с ГОСТ Р 56593-2015 [20].

Потенциометрический анализ рабочих растворов выполнялся лабораторным двухканальным рН-метром/кондуктометром Анион 4150



Качественный анализ содержания кремневой кислоты реализован в соответствии с МУ 08-47/227. Метод основан на взаимодействии H_2SiO_3 с молибденовокислым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ с образованием комплексной



Основная часть.

На основании ранее опубликованных работ

НПП «Инфраспек-Аналит» (Российская Федерация) с комбинированным электродом общего назначения ЭСК-10601/7 с диапазоном измерений рН 0-12.

Подготовка к титрованию и стандартизация рабочих растворов производилась методами химического анализа в соответствии с ГОСТ 25794.1-83.

Идентификация сополимеров в эфире поликарбоксилата осуществлялась на основании реакции Мано [21]. Для этого пробу образца деполимеризовали в пробирке, закрытой тампоном из фильтровальной бумаги. Деполимеризованную бумагу со сконденсированным мономером помещали в чистую пробирку, приливали азотную кислоту плотностью $1,40 \text{ г}/\text{см}^3$ и нагревали на слабом пламени, при этом образование нитро- или оксопроизводных сопровождается желтой окраской раствора. После охлаждения к раствору прибавляли $\frac{1}{2}$ объема дистиллированной воды и цинковую пыль. Окрашивание содержимого в синий цвет указывает на присутствие метакрилата.

кремне-молибденовой гетерополикислоты, окрашенной в желтый цвет, и восстановлением ее метолсульфитным раствором или хлористым оловом до соединения, имеющего синюю окраску [22].

доказано, что высокодисперсный модификатор

на основе волластонита обладает пуццоланической активностью 87,3 мг/г, сопоставимой с ПА неуплотненного микрокремнезема МК-65 массовой долей SiO_2 не менее 65 %, составляющей не менее 70 мг/г в соответствии с ГОСТ Р

58894-2020. В ходе исследования установлено, что без применения УЗД эффективность связывания СаО в присутствии ВДМ снижается, при этом его компоненты в отдельности демонстрируют достаточно слабую ПА (табл. 1) [20].

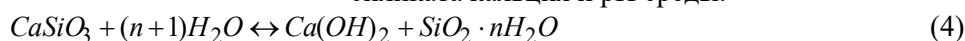
Таблица 1

Результаты определения пущолоанической активности разработанного высокодисперсного модификатора

Анализируемый раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре (85–90) °C	Пуццоланическая активность, CaO , мг/г
ВДМ	87,3
ВДМ без УЗД	32,37
Волластонит	2,44
Эфир поликарбоксилата (PCE)	3,27

В качестве гипотезы, отражающей механизм установленной активности, выдвинуто предположение о вероятности формирования на поверхности кристаллов волластонита кремниевой кислоты (H_2SiO_3), которая обладает химической активностью, в том числе к соединениям, возникающим в процессе гидратации и гидролиза клинкерных минералов.

Из литературных источников известно, что под действием молекул воды природный β -волластонит слабо гидролизуется [23], что приводит к частичному отщеплению от поверхности минерала ионов Ca^{2+} с образованием гидроксида кальция и гидратированного диоксида кремния, который, в свою очередь, переходит в гель кремниевой кислоты. Наряду с этим процесс усиливается с увеличением удельной поверхности кристаллов силиката кальция и pH среды.



Необходимо отметить, что эфир поликарбосилата (РСЕ), применяемый в качестве стабилизатора высокодисперсных частиц волластона в разработанном ВДМ, представляет собой полимер с гребнеобразной структурой, состоящей из основной поликарбосилатной и боковых цепей в виде полиэфирных фрагментов, связанных сложноэфирными, простыми эфирными или амидными группами (рис. 4) [24].

(30–40 °C) или низком/высоком pH среды [25]. Вместе с тем растворы РСЕ склонны к окислительной деструкции кислородом воздуха с продуцированием свободных радикалов, атакующих связи в основной поликарбоксилатной цепи и боковых полиэфирных фрагментах. Это способствует их укорачиванию и нарушению строения полимера, в результате чего выделяются карбоксильные группы (–COOH), а окисление боковых цепей часто завершается формированием карбоновых кислот (CA) [26].

Наибольший интерес при применении РСЕ в качестве модификаторов бетонных смесей и бетонов вызывает процесс гидролиза полимера в щелочной среде, механизм которого заключается в разрыве эфирных связей с образованием соответствующих продуктов реакции. Необходимо отметить, что гидролиз может происходить как в кислой (обратимый), так и в щелочной среде (необратимый).

В кислой среде гидролиз протекает по механизму нуклеофильного замещения, где катализатором выступает кислота, которая протонирует карбонильный кислород эфирной группы, повышая её электрофильность. Затем молекула воды, обладающая нуклеофильными свойствами за счёт неподелённой пары электронов на атоме кислорода, атакует электрофильный карбонильный углерод эфирной группы, что приводит к разрыву эфирной связи.

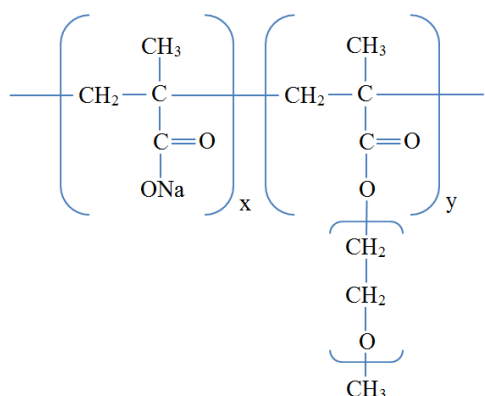
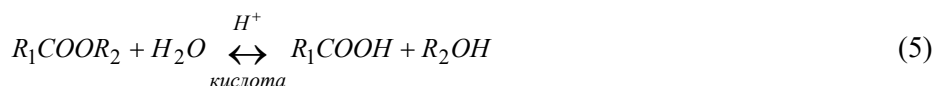


Рис. 4. Поликарбоксилат на основе эфира МРЕГ-метакриловой кислоты

В процессе хранения эфиры поликарбоксилатов подвержены медленному гидролизу сложноэфирных групп ($-\text{CO}-\text{O}-$) под действием влаги и следовых количеств кислот/оснований, что вызывает их деградацию с выделением в раствор карбоксильных групп ($-\text{COOH}$). Процесс интенсифицируется с повышением температуры

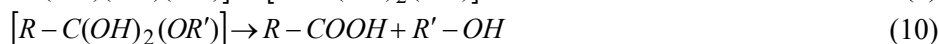
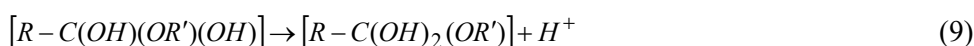
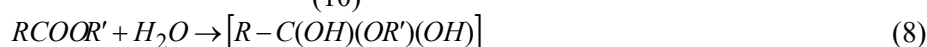


где R_1 – остаток кислоты,
 R_2 – спиртовой остаток.

В щелочной среде гидролиз развивается необратимо. Гидроксид-ион (OH^-) щелочи воздействует на карбонильный углерод эфира, в результате чего выделяется карбоксилат-ион и спирт



Начальный гидролиз РСЕ в нейтральной среде осуществляется медленно и без наличия катализатора. Разрыв связи происходит по механизму кислотного гидролиза (8), при этом прояв-



Следует подчеркнуть, что полимер содержит множество сложноэфирных связей, гидролиз которых идёт последовательно – от периферии к центру молекулы. Возникающие карбоксильные группы и карбоновые кислоты могут локально понижать pH среды, ускоряя гидролиз соседних эфирных групп, а также общий гидролиз молекулы в целом, способствуя инициализации эффекта автокатализа. Вместе с тем отклонения от нейтрального pH в кислую или щелочную области позволяют заметно ускорить реакцию.

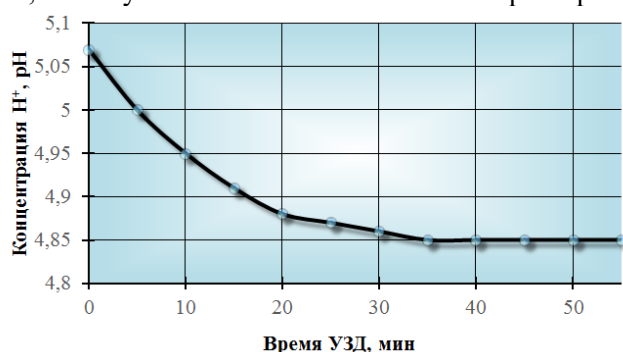
Методом потенциометрического анализа определена концентрация ионов водорода в исходном РСЕ и разбавленном дистиллированной водой в соотношении 1:1. Отмечается понижение pH от 5,45 – исходный РСЕ, до 5,07 – разбавленный, что указывает на кислотный характер

(6). Далее карбоксилат-ион может протонироваться водой (7) или взаимодействовать с другими катионами, формируя соответствующую соль карбоновой кислоты [27].

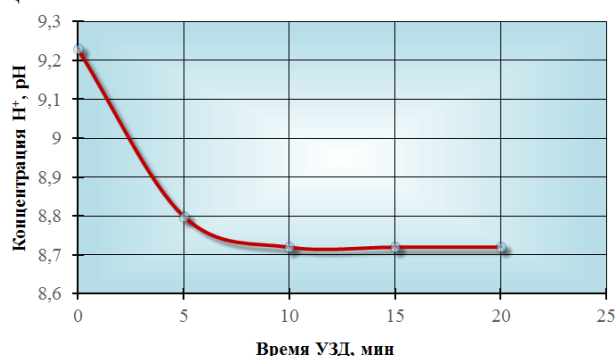
ляется незаряженный тетраэдрический интермедиат (9), внутри которого перераспределяются протоны для стабилизации структуры, после чего он распадается до карбоновой кислоты и спирта (10)

начального этапа гидролиза эфира поликарбоксилата.

По результатам исследования влияния времени ультразвукового диспергирования на концентрацию ионов водорода в растворе РСЕ установлено усиление гидролиза с достижением максимальной степени через 15 минут воздействия (рис. 5 а). Аналогичную зависимость pH суспензии от времени УЗД показывает исходный волластонит (рис. 5 б). Полученные данные согласуются с выводами об эффективности ВДМ при времени УЗД не более 15 минут [18] и подтверждаются анализом пуццоланической активности волластонита и РСЕ, которая составляет 2,44 мг/г и 3,27 мг/г, соответственно, что указывает на кислотно-основной характер протекающих реакций.



а



б

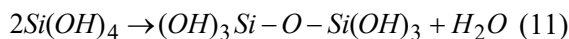
Рис. 5. Зависимость концентрации ионов H^+ от времени УЗД

а) РСЕ, б) волластонит

В обычных условиях гидролиз волластонита приводит к увеличению щелочности среды, т.к. связь сильного основания и слабой кислоты осуществляется по аниону, что стимулирует накопление OH^- . Применение ультразвука (УЗ) ускоряет реакцию, создавая условия для диссоциации

молекул воды при их поляризации в процессе гидролиза Ca^{2+} , тем самым смещая ее в сторону индуцирования кислотных продуктов и вызывая понижение pH суспензии в слабощелочной среде [28]. Наряду с этим могут образовываться различные формы кремниевых кислот, например,

ортокремниевая (H_4SiO_4). Поликонденсация этих кислот приводит к возникновению связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с выделением протонов H^+ , что вносит вклад в подкисление среды на каждом этапе [29]. В процессе гидролиза и гелеобразования могут накапливаться олигомеры и полимеры кремниевой кислоты, проявляющие более выраженные кислотные свойства, чем мономерная форма [29], что влечет дальнейшее понижение pH суспензии волластонита.



Причиной интенсификации гидролиза волластонита могут служить слабые карбоновые кислоты, продуцирующиеся гидролизом РСЕ, усиленным УЗД. В качестве исходных веществ реакции полимеризации эфиров поликарбоксилата наиболее распространены акриловые (АА) [30] и метакриловые кислоты (МАО) [31], которые выступают ключевыми мономерами в синтезе. Для формирования гребнеобразной структуры молекулы применяют реакцию сополимеризации, в результате которой образуется основная цепь полимера, состоящая из звеньев ненасыщенных карбоновых кислот, и боковые цепи из макромономеров с полиэтоксильными группами. Наибольшее распространение получили такие сополимеры как метоксиполиэтиленгликольметакрилат (МРЕГ), изопреноксиполиэтиленгликоль (ПРЕГ), триметилолпропоксилированный эфир (ТРЕГ) и др.

В источнике [32] отмечается значительное улучшение свойств РСЕ с малеиновой кислотой,

которая содержит две карбоксильные группы, в отличие от акриловой и метакриловой, что увеличивает общую плотность заряженных групп в полимере. В то же время двойная связь ($\text{C}=\text{C}$) МА способна вступать в сополимеризацию с АА или МАО и макромономерами, вследствие чего развиваются сополимеры с чередующимися звеньями кислот (рис. 6). Такие РСЕ способны улучшать стерическое отталкивание между частицами в дисперсии, значительно увеличивать электростатическое отталкивание посредством повышения плотности отрицательных зарядов, а также улучшать хелатирующие свойства и термическую стабильность, что важно при термической обработке в производстве изделий из бетона [32].

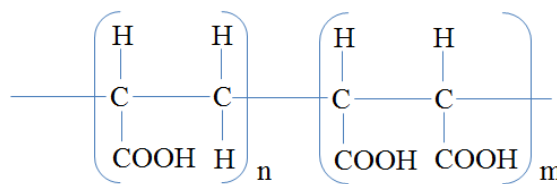
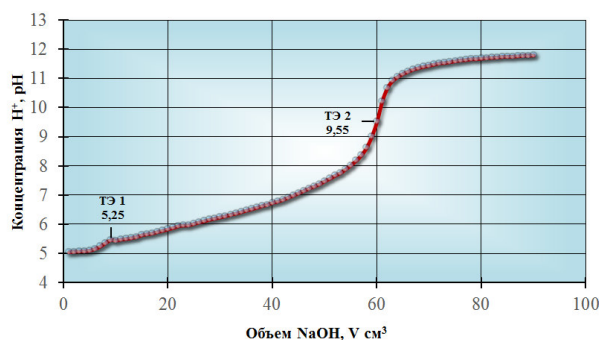
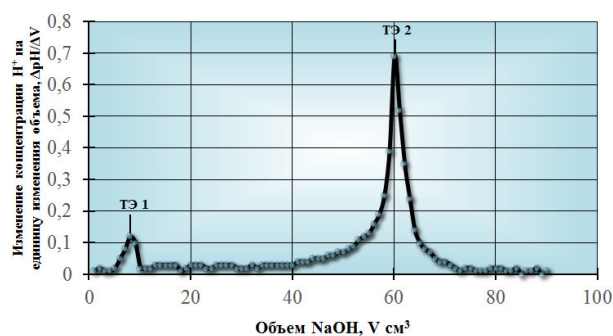


Рис. 6. Соплимер акриловой и малеиновой кислот

Методом потенциометрического титрования разбавленного раствора РСЕ стандартизированным гидроксидом натрия (NaOH) концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ обнаружено присутствие слабой кислоты в составе гидролизованного поликарбоксилата. Кривые потенциометрического титрования представлены на рисунке 7.



а



б

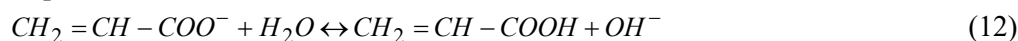
Рис. 7. Кривые потенциометрического титрования раствора РСЕ
а) интегральная, б) дифференциальная

Полученные данные указывают на малеиновую и акриловую или метакриловую кислоты. Малеиновая кислота – двухосновная (дипротонная) слабая кислота с двумя ступенями диссоциации. Так в первой точке эквивалентности (ТЭ) МА превращается в амфипротонный эквивалент (гидромалеинат-ион), поэтому величина pH составляет 4,07. Во второй точке гидромалеинат-ион переходит в малеинат-ион, который образует соль слабой кислоты и сильного основания.

Если общая концентрация МА в растворе составит $0,1 \text{ моль/дм}^3$, то в ТЭ 2, вследствие удвоения объема, концентрация соли будет $\text{C} = 0,05 \text{ моль/дм}^3$. Таким образом, pH в этой точке примет значение 9,5, что полностью согласуется с данными потенциометрического титрования и погрешностью измерительно прибора.

Необходимо отметить, что в результате титрования смеси акриловой/метакриловой и малеи-

новой кислот на 1 ступени нейтрализуется первый протон МА и протон АА/МАО. Поскольку константа диссоциации (K_a) малеиновой кислоты $1,2 \cdot 10^{-2}$, а акриловой кислоты $5,5 \cdot 10^{-5}$, то при добавлении щёлочи протоны обеих кислот будут нейтрализоваться примерно в одном диапазоне



Гидролиз приводит к накоплению ионов OH^- , что повышает рН, поэтому для акриловой кислоты вклад в точку эквивалентности будет определяться её концентрацией и степенью гидролиза. Таким образом, результат рН = 5,25 в ТЭ 1 (рис. 7 а) – следствие баланса между щелочным акрилатом и кислым гидромалеином. Важно заметить, что поскольку разделить пики карбоновых кислот в данном случае не представляется возможным, допустимо предположить в составе гидролизованного РСЕ как акриловой, так и метакриловой кислоты, поэтому дальнейшее исследование целесообразно выполнять методами качественного химического анализа, посредством обособления аналитических признаков в наиболее характерных для вещества реакциях.

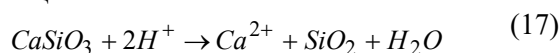
В работе метакриловую кислоту идентифицировали при помощи реакции Мано [21], при этом окрашивания раствора в синий цвет не регистрировалось, что указывает на отсутствие МАО. В то же время активное обесцвечивание бромной воды подтверждает наличие в молекуле высокореакционноспособной двойной улерод-углеродной связи ($C=C$), сопряженной с карбоксильной группой, зафиксированной посредством интенсивного выделения газа в реакции с гидрокарбонатом натрия ($NaHCO_3$), принадлежащей очевидно акриловой кислоте.

Таким образом, в составе применяемого эфира поликарбоксилата зарегистрировано содержание свободных карбоновых кислот, представленных в качестве продуктов гидролиза РСЕ, который протекает с различной интенсивностью. Нуклеофильная атака молекул воды для малениатов происходит гораздо активнее, чем у акрилатов, из-за наличия двух электроноакцепторных карбоксильных групп. Затруднение гидролиза акрилатов вызвано стерическим эффектом, в особенности, если эфир образован вторичным или третичным спиртом. В общем случае реакция гетерогенна и лимитируется диффузией воды к сложноэфирным группам, а применение ультразвукового воздействия многократно ускоряет процессы вследствие физических эффектов кавитации. УЗ создает в жидкой фазе нестабильные микроскопические пузырьки, при схлопывании которых возникают высокие температуры и ударные волны, вызывающие микропотоки. В

рН, что влечет формирование единого пика на кривой титрования, одновременно с этим акриловая кислота нейтрализуется полностью, превращаясь в акрилат-ион ($CH_2=CH-COO^-$), подверженный гидролизу

свою очередь ударные волны разрушают поверхность полимера, эмульгируют границу раздела фаз и улучшают его смачивание водой. УЗ разрушает поверхностный слой набухшего полимера и вымывает низкомолекулярные олигомеры. Вместе с тем кавитация способствует проникновению молекул воды вглубь полимерной матрицы к скрытым сложноэфирным связям, а локальный разогрев в месте схлопывания пузырьков ускоряет нуклеофильное замещение по правилу Вант-Гоффа и формированию температурных градиентов [33-36].

Основным следствием установленных взаимосвязей является выделение на поверхности высокодисперсных кристаллов волластонита кремниевой кислоты, усиленное действием слабых карбоновых кислот и УЗД. Это обуславливается замещением ионов кальция из кристаллической решетки минерала протонами водорода диссоциирующей слабой кислоты



После удаления Ca^{2+} на поверхности остается обедненный кремнекислородный каркас, который при активном взаимодействии с водой может превращаться в гидратированный диоксид кремния. Слабые кислоты, в отличие от сильных, не вызывают бурного разложения, а действуют мягко. Исследования показывают, что кинетика процесса лимитируется диффузией реагентов через образующийся пористый слой кремнезема, который может выступать в роли защитного барьера или модификатора поверхности минерала [37, 38]. Тем не менее, важно отметить, что представленный механизм обосновывается исследованиями пущолоановой активности ВДМ, которая в 2,7 раза выше, чем у ВДМ без УЗД и более чем в 25 раз больше, чем у его исходных компонентов.

Образование H_2SiO_3 в суспензиях разработанного высокодисперсного модификатора доказано качественным анализом, основанным на взаимодействии H_2SiO_3 с $(NH_4)_2MoO_4$ с получением комплексной кремне-молибденовой гетерополиокислоты (осадок желтого цвета) и ее восстановлением хлористым оловом (осадок синего цвета) (рис. 8).

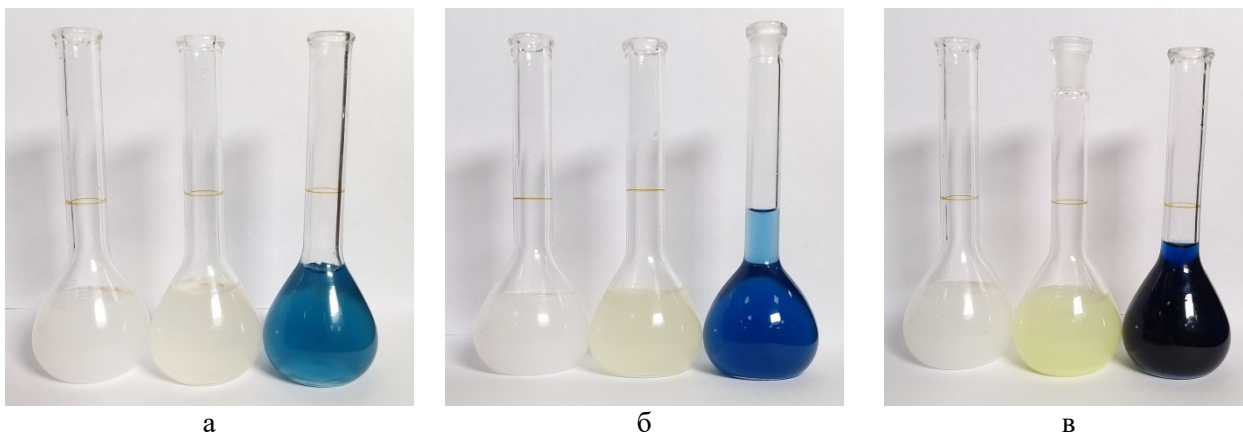


Рис. 8. Результаты качественного анализа содержания кремниевой кислоты
а) исходный микроволластонит, б) волластонит после УЗД, в) ВДМ

Представленный механизм заслуживает особого внимания при его реализации в составе цементных композитов, вследствие активации поверхности волластонита карбоновыми кислотами, влияние которых компенсируется интенсивными щелочными свойствами минерала. В то же время соли кальция и карбоновых кислот, в качестве слаборастворимого продукта реакции, не оказывают негативного действия на процесс структурообразования бетона [18, 19, 20]. Выделяющаяся при этом гидратированная кремниевая кислота является наиболее активным компонентом системы, принцип действия, которого хорошо изучен и описан на примере микрокремнезема [39, 40].

Применение ВДМ в количестве 10 % от массы цемента в составе мелкозернистого бетона позволяет изготавливать изделия с прочностью на сжатие 58,5 МПа, на изгиб 6,8 МПа, водопоглощением 1,9 %, морозостойкостью F500 [20].

Выводы.

1. Доказано, что природный β -волластонит подвержен гидролизу, в результате которого от его поверхности высвобождаются ионы кальция, а вследствие гидролиза освободившихся силикат-ионов образуется поликонденсированная кремниевая кислота, присутствие которой подтверждено посредством наиболее характерного аналитического признака с получением комплексной кремне-молибденовой гетерополикислоты и ее восстановлением хлористым оловом.

2. Обоснована возможность гидролиза эфира поликарбоксилата, демонстрирующего понижение pH от 5,45 до 5,07 в случае его разбавления в пропорции 1:1, что указывает на кислотный характер начального этапа процесса и приводит к протонированию карбонильного кислорода эфирной группы с повышением ее электрофильности и разрыву эфирной связи нуклеофильными молекулами воды с продуцированием слабых карбоновых кислот.

3. Представлен потенциометрический анализ РСЕ, на основании которого в точке эквивалентности 2 выделен пик с $\text{pH} = 9,55$, принадлежащий дипротонной слабой малеиновой кислоте с двумя степенями диссоциации, при этом в качестве ее сополимера выступает одноосновная акриловая кислота, установленная путем исключения метакриловой вследствие отрицательного результата реакции Манно, а также соответствующего слабого пика в точке эквивалентности 1 дифференциальной кривой потенциометрического титрования.

4. Зафиксировано общее усиление гидролиза компонентов ВДМ под влиянием УЗД, характеризующегося незначительным снижением слабощелочного pH суспензии волластонита по причине смещения баланса реакций в сторону индуцирования кислотных продуктов в виде кремниевых кислот, поликонденсация которых приводит к возникновению связей Si-O-Si с выделением протонов H^+ , а также накоплению олигомеров и полимеров кислоты. Вместе с тем ударные волны от схлопывания пузырьков воздуха также разрушают поверхность РСЕ, эмульгируют границу раздела фаз, что способствует набуханию и деградации полимера с вымыванием низкомолекулярных олигомеров и проникновению молекул воды вглубь полимерной матрицы к скрытым сложноэфирным связям при ускорении нуклеофильного замещения посредством локального разогрева, вызванного кавитацией.

Благодарности. Коллектив авторов выражает особую благодарность ГАУ ДО «Детский технопарк «Кванториум» и лично директору Моисеенко Т.А. за вклад в подготовку и проведение исследования на базе лабораторного оборудования лаборатории химического анализа «Наноквантум».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Shcherban E.M., Stelmakh S.A., Mailyan L.R., Beskopylny A.N., Smolyanichenko A.S.,

Chernilnik A.A., Elshaeva D.M., Beskopylny N.A. Structure and properties of variatropic concrete combined modified with nano- and micro-silica // Construction Materials and Products. 2024. Vol. 7. No. 2 (5). DOI: 10.58224/2618-7183-2024-7-2-3.

2. Шахов С.А. Влияние механоакустической активации волластонита на структуру и прочность цементного камня // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2024. № 4(70). С. 8–18. DOI 10.48612/NewsKSUAE/70.1.

3. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В., Ивин В.В., Силантьев В.Е., Лизунова П.Ю., Шорников К.О. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона // Перспективные материалы. 2017. №9. С. 40–48.

4. Орлова Н.А., Белоусов А.М. Применение природного минерала игольчатого типа волластонита в сухих строительных смесях // Ползуновский вестник. 2008. № 1-2. С. 94–96.

5. Мананков А.В., Рахманова И.А., Владимиров В.М. Возможности применения композиционных материалов с участием наноармирующего и модифицирующего волластонита // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2024. Том 26. №6. С. 146–159. DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-6-146-159.

6. Вернигорова В.Н., Махамбетова К.Н. Химия в строительстве: моногр. Пенза: ПГУАС, 2014. Ч.3. 131 с.

7. Кафтаева М.В., Рахимбаев И.Ш., Шарапов О.Н. Термодинамический расчет сравнительной гидратационной активности силикатных компонентов газобетонов автоклавного твердения // Современные проблемы науки и образования. 2014. №1. С. 194–199.

8. Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г. Волластонит. Получение и применение // Армянский химический журнал. 1990. №5. С. 296–315.

9. Божко Ю.А., Овдун Д.А., Партышев М.Ю. Синтетический волластонит - перспективная добавка при производстве лицевого керамического кирпича светлых оттенков // Строительные материалы. 2023. №5. С. 25–29. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-813-5-25-29.

10. Данилова С.Н., Тарасова П.Н., Ярусова С.Б., Капитонова Ю.В., Осипова В.Н., Охлопкова А.А., Гордиенко П.С. Оценка влияния волластонита из техногенного отхода на свойства полимерного композита на основе политетрафторэтилена // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2024. Том 67. №12. С. 102–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7064.

11. Данилова С.Н., Ямалеева Е.С., Готлиб Е.М., Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Охлопкова А.А., Иванова Л.Н. Наполнение сверхвысокомолекулярного полиэтилена синтетическим волластонитом, полученным на основе разных видов побочных продуктов // Ползуновский вестник. 2025. №2. С. 168–175. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.026.

12. Жумажанов А.Н., Азимбекова К.М., Мансуров З.А., Хамитова К.К., Казакбаев С.Т., Нуртазин С.Т., Досжанов Е.О. Альтернативные источники целлюлозы: перспективы использования кукурузных отходов и волластонита в производстве картона // Механика и технологии. 2025. №1(87). С. 312–324. DOI: 10.55956/FNXL9188.

13. Григорян К.Г., Хачатрян А.А., Багинова Л.Г., Айрапетян С.М., Эдилян К.Н., Яйлоян С.М. Твердофазный синтез керамических пигментов со структурой волластонита // Химическая технология. 2025. Том 26. №6. С. 211–214. DOI: 10.31044/1684-5811-2025-26-6-211-214.

14. Самсонова А.С., Попов Р.Ю., Дятлова Е.М. Керамические материалы из природного и синтетического волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности // Тезисы докладов 56-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов. Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2023. С. 242–243.

15. Тимашев В.В., Сычёва Л.И., Антоничева Н.Б. Композиционные вяжущие материалы, армированные волокнистыми кристаллами и стекловолокнами / Синтез и исследование материалов на основе силикатов и других тугоплавких соединений. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. 123 с.

16. Козин А.В., Федюк Р.С., Ильинский Ю.Ю., Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Мохаммад А.М. Влияние волластонита на механические свойства бетона // Строительные материалы и изделия. 2020. Том 3. №5. С. 34–42. DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-5-34-42.

17. Липин В.А., Софронова Е.Д. Волластонит и его использование в цементном производстве // Цемент и его применение. 2024. №2. С. 60–64. DOI:10.61907/CIA.2024.91.98.001.

18. Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Горностаева Е.Ю., Соболева Г.Н. Оптимизация состава добавки стабилизированного высокодисперсного волластонита с использованием компьютерного алгоритма поиска экстремумов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. №5. С. 9–18. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-5-9-18.

19. Karpikov E.G., Lukutsova N.P., Blagoder T.P., Bondarenko E.A. Effective fine concrete modified with a highly dispersed wollastonite-based additive // Key Engineering Materials. 2021. Vol. 887

КЕМ. Pp. 422–427. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.422.

20. Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Ковтков И.В., Протасов А.В. Высокодисперсный модификатор цементных композитов на основе природного волластонита // *Chemical Bulletin*. 2025. Том 8. №4. С. 1–12. DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-4-7.

21. Mano E.B. New Color Reaction for Methacrylate Monomer and Polymer Identification // *Analytical Chemistry*. 1960. Vol. 32. No. 2. 291. DOI:10.1021/ac60158a045.

22. МУ 08-47227 Воды производственные тепловых электростанций. Фотометрический метод определения массовой концентрации кремниевой кислоты. Взамен МУ 08-47/192; введ. 16.03.2009. Томск, 2009. 35 с.

23. Kim S.J., Hyun S.P., Lee S.K. Wollastonite from and Its Dissolution Behaviors // *Minerals and rocks (Korean Journal of Mineralogy and Petrology)*. 1996. Vol. 9. No. 1. Pp. 1–6.

24. Zhang G., Qu Q., Zhu J., Wang P., Fu X., Wei Y. Synthesis and performance of SAS/MAA/MPEGMAA polycarboxylate dispersants // *CIESC Journal*. 2014. Vol. 65. Iss. 8. Pp. 3290–3297. DOI:10.3969/j.issn.0438-1157.2014.08.060.

25. Qianqian C., Xiaomiao L., Lisha P.C.L. Developing a novel, green, and efficient synthesis method for polycarboxylate superplasticizers through mechanochemical internal mixing polymerization // *Polymers*. 2025. Vol. 17. No. 8. 1017. DOI: 10.3390/polym17081017.

26. Oxydative degradation starch grafted polycarboxylate superplasticizer and preparation method thereof: pat. CN103864338A China. No. CN201410076544.6A; decl. 05.03.2014; empt. 18.06.2014. 8 p.

27. Бауков Ю.И., Белавин И.Ю. Курс лекций для студентов фармацевтического факультета. М.: Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, 2021. 44 с.

28. Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Панасенко А.Е., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Кислотно-основные свойства аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса // *Химия растительного сырья*. 2021. №1. С. 327–335. DOI: 10.14258/jcprm.2021017521.

29. Изотова Е.Д., Рудакова М.А., Акберова Н.И. Молекулярная динамика кремниевых кислот в водном растворе: качественная и количественная характеристика олигомеров // *Ученые записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки*. 2020. Т. 162. № 1. С. 5–26. DOI 10.26907/2541-7746.2020.1.5-26.

30. Zhang Z., Wang Z., Ren J., Pei J. Polycarboxylate Polycarboxylate superplasticizers of acrylic acid–isobutylene polyethylene glycol copolymers: monomer reactivity ratios, copolymerization behavior and performance // *Iranian Polymer Journal*. 2016. Vol. 25. Pp. 549–557.

31. Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P.R., Schaefer C. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains // *Cement Concrete. Res.* 38. No. 10. Pp. 1210–1216. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.007.

32. Yang S., Tang X., Chen, R., Fan X., Miao J., Luo X. Application of maleic acid–acrylic acid copolymer as an eco-friendly depressant for effective flotation separation of chalcopyrite and galena // *Minerals*. 2023. No. 13. Pp. 191–202. DOI: 10.3390/min13020191.

33. Wilhelm A.M., Laugier F., Kidak R., Ratsimba B., Delmas H. Ultrasound to enhance a liquid-liquid reaction // *Chemical Reaction Engineering*. 2010. Vol. 43. No. 9. Pp. 751–756. DOI: 10.1252/jcej.08We187.

34. Luque de Castro M.D., Priego-Capote F., Peralbo-Molina A. The role of ultrasound in analytical derivatizations // *Journal of Chromatography B*. 2011, Vol. 879, Iss. 17–18. Pp. 1189–1195. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.09.002.

35. Bongbeen Y., Youngeok Y., Yoshio N., Yasuaki M. Ultrasonic enhancement on the hydrolysis of Diethyl 1,2-Benzenedicarboxylate // *Chemistry Letters*. 2003. Vol. 30. Iss. 9. Pp. 938–939. DOI: 10.1246/cl.2001.938.

36. Tuulmets A., Raik P. Ultrasonic acceleration of ester hydrolyses // *Ultrasonic Sonochemistry*. 1999. No. 6 (1-2). Pp. 85–87. DOI: 10.1016/s1350-4177(98)00021-2.

37. Lin S., Wang W., Wu L., Zhong M., Zhang C., Yu Y., Zhang Z., Wu Y. The effect of oxalic acid and citric acid on the modification of wollastonite surface // *Materials (Basel)*. 2023. Vol. 16. No. 24. P7704. DOI: 10.3390/ma16247704.

38. Weissbart E.J., Rimstidt J.D. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64. No. 23. Pp.4007-4016. DOI:10.1016/S0016-7037(00)00475-0.

39. Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р., Сахибгареев Р.Р., Чуйкин А.Е., Кабанец В.В. Роль аморфного микрокремнезема в процессах структурообразования и упрочнения бетонов // *Строительные материалы*. 2010. №6. С. 44–46.

40. Ткач Е.В., Темирканов Р.И., Ткач С.А. Комплексное исследование модифицированного бетона на основе активированного микрокремнезема совместно с микроармирующим волокном

для повышения эксплуатационных характеристик // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021.

Том 332. №5. С. 215–226.
DOI 10.18799/24131830/2021/5/3204.

Информация об авторах

Лукутцова Наталья Петровна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Производство строительных конструкций». E-mail: natluk58@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

Карпиков Евгений Геннадиевич, старший преподаватель кафедры «Производство строительных конструкций». E-mail: johnjk@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

Соболева Галина Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Графика и геодезия». E-mail: soboleva.g.n@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

Назаренко Екатерина Ивановна, аспирант кафедры «Производство строительных конструкций». E-mail: bebigon20000@gmail.com. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

Головин Сергей Николаевич, аспирант кафедры «Производство строительных конструкций». E-mail: s.n.golovin@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

Пыкин Алексей Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Производство строительных конструкций». E-mail: johnjk@mail.ru. Брянский государственный инженерно-технологический университет. Россия, 241037, Брянск, проспект Станке Димитрова, д.3.

Поступила 29.04.2026 г.

© Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Соболева Г.Н., Назаренко Е.И., Головин С.Н., Пыкин А.А. 2026

***Lukuttsova N.P., Karpikov E.G., Soboleva G.N., Nazarenko E.I., Golovin S.N., Pykin A.A.**

Bryansk State University of Engineering and Technology

**E-mail: natluk58@mail.ru*

MECHANISM OF POZZOLANIC ACTIVITY OF AN ADDITIVE OF HIGHLY DISPERSED WOLLASTONITE STABILIZED WITH POLYCARBOXYLATE ETHER

Abstract. A method for increasing the activity of natural β -wollastonite is proposed, implemented by ultrasonic dispersion of the feedstock in an aqueous solution of polycarboxylate ether stabilizer at a frequency of 35 kHz for 5 minutes. The degree of pozzolanic activity of the developed highly dispersed fine-grained concrete modifier is 87.3 mg/g, which is more than 25 times higher than that of its initial components.

The mechanism of the activation process of natural β -wollastonite is presented, which consists in leaching the crystal surface by replacing calcium ions in its crystal lattice, leading to hydrolysis of the unstable silicate framework with the rupture of Si-O-Ca bonds and subsequent protonation of silicate groups to silicic acids, the presence of which is confirmed by the most characteristic analytical feature based on the formation of a complex silicamolybdenum heteropolyacid and its reduction by tin chloride to molybdenum blue. At the same time, the improvement of the reactivity of β -wollastonite by increasing the specific surface area, as well as the removal of passivation from the surface of its crystals, are determined by the action of ultrasound, which at the same time enhances the hydrolysis of polycarboxylate ether in the reactions of substitution and protonation of carboxylate groups due to the active formation of diprotic maleic acid, fixed on the differential curve of potentiometric titration with an intense peak at pH = 9.55, and its copolymer in the form of monobasic acrylic acid, detected by excluding methacrylate according to the Mano reaction.

Keywords: wollastonite, polycarboxylate ester, hydrolysis, carboxylic acids, pozzolanic activity, highly dispersed fine-grained concrete modifier, mechanism of the activation process.

REFERENCES

1. Shcherban' E.M., Stel'makh S.A., Mailyan L.R., Beskopylny A.N., Smolyanichenko A.S.,

Chernil'nik A.A., Elshaeva D.M., Beskopylny N.A. Structure and properties of variatropic concrete com-

bined modified with nano- and micro-silica // Construction Materials and Products. 2024. Vol. 7. No. 2 (5). DOI: 10.58224/2618-7183-2024-7-2-3.

2. Shaxov S.A. The effect of wollastonite mechanoacoustic activation on the structure and strength of cement stone [Vliyanie mekhanikoakusticheskoy aktivatsii vollostonita na strukturu i prochnost cementnogo kamnya]. News of Kazan state university of architecture and civil engineering. 2024. No. 4(70). Pp. 8–18. DOI 10.48612/NewsKSUAE/70.1. (rus)

3. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Kozin A.V., Ivin V.V., Silantev V.E., Lizunova P.Y., Shornikov K.O. Synthetic wollastonite-based material and its effect on the functional properties of fine-grained concrete [Material na osnove sinteticheskogo vollostonita i ego vliyanie na funktsionalnye svoystva melkozernistogo betona]. Promising materials. 2017. No. 9. Pp. 40–48. (rus)

4. Orlova N.A., Belousov A.M. Application of needle-type natural mineral wollastonite in dry construction mixtures [Primenenie prirodnogo minerala igolchatogo tipa vollostonita v suchix stroitelnykh smesyakh]. Polzunovsky bulletin. 2008. No. 1-2. Pp. 94–96. (rus)

5. Manankov A.V., Raxmanova I.A., Vladimirov V.M. The possibilities of using composite materials with the participation of nanoarming and modifying wollastonite [Vozmozhnosti primeneniya kompozitsionnykh materialov s uchastiem nanoarmiruyushchego i modifiziruyushchego vollostonita]. Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering. 2024. Vol. 26. No. 6. Pp. 146–159. DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-6-146-159. (rus)

6. Vernigorova V.N., Maxambetova K.N. [Ximiya v stroitelstve: monografiya]. Chemistry in construction: monogr. Penza: Publishing house of Penza State University of Architecture and Construction, 2014. Part 3. 131 p. (rus)

7. Kaftaeva M.V., Raximbaev I.S., Sharapov O.N. Thermodynamic calculation of the comparative hydration activity of silicate components of autoclaved aerated concrete [Termodinamicheskij raschet sravnitel'noy gidratatsionnoy aktivnosti silikatnykh komponentov gazobetonov avtoklavnogo tverdeniya]. Modern problems of science and education. 2014. No. 1. Pp. 194–199. (rus)

8. Grigoryan G.O., Muradyan A.B., Grigoryan K.G. Preparation and application [Vollastonit. Polucheniye i primeneniye]. Armenian Chemical Journal. 1990. No. 5. Pp. 296–315.

9. Bozhko Y.A., Ovdun D.A., Partyshev M.Y. Synthetic wollastonite is a promising additive in the production of light-colored ceramic bricks [Sinteticheskij vollastonit - perspektivnaya dobavka pri proizvodstve licesveto keramicheskogo kirpicha svetlykh ottenkov]. Building Materials. 2023. No. 5.

Pp. 25–29. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-813-5-25-29. (rus)

10. Danilova S.N., Tarasova P.N., Yarusova S.B., Kapitonova Y.V., Osipova V.N., Oxlopkova A.A., Gordienko P.S. Evaluation of the effect of wollastonite from man-made waste on the properties of a polymer composite based on polytetrafluoroethylene [Ocenka vliyaniya vollostonita iz tekhnogenogo otxoda na svoystva polimernogo kompozita na osnove politetrafluoretilena]. News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology series. 2024. Vol. 67. No. 12. Pp. 102–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7064. (rus)

11. Danilova S.N., Yamaleeva E.S., Gotlib E.M., Yarusova S.B., Gordienko P.S., Oxlopkova A.A., Ivanova L.N. Filling of ultrahigh molecular weight polyethylene with synthetic wollastonite obtained on the basis of various types of by-products [Napolneniye sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena sinteticheskimi vollostonitami, poluchennymi na osnove raznykh vidov pobochnykh produktov]. Polzunovsky vestnik. 2025. No. 2. Pp. 168–175. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.026. (rus)

12. Zhumazhanov A.N., Azimbekova K.M., Mansurov Z.A., Xamitova K.K., Kazakbaev S.T., Nurtazin S.T., Doszhanov E.O. Alternative sources of cellulose: prospects for the use of corn waste and wollastonite in the production of cardboard [Alternativnye istochniki tsellyulozy: perspektivy ispol'zovaniya kukuruznykh otkhodov i vollostonita v proizvodstve kartona]. Mechanics and technology. 2025. No. 1(87). Pp. 312–324. DOI: 10.55956/FNXL9188. (rus)

13. Grigoryan K.G., Xachatryan A.A., Baginova L.G., Ajrapetyan S.M., Edilyan K.N., Yajloyan S.M. Solid-phase synthesis of ceramic pigments with a wollastonite structure [Tverdogfaznyy sintez keramicheskikh pigmentov so strukturoy vollostonita]. Chemical Technology. 2025. Vol. 26. No. 6. Pp. 211–214. DOI: 10.31044/1684-5811-2025-26-6-211-214. (rus)

14. Samsonova A.S., Popov R.Y., Dyatlova E.M. Ceramic materials made of natural and synthetic wollastonite for aluminum industry foundries [Keramicheskie materialy iz prirodnogo i sinteticheskogo vollostonita dlya litejnykh ustanovok al'uminievoj promyshlennosti]. Abstracts of the 56th International Scientific and Technical Conference of Teachers and Students. Vitebsk: Publishing House of Vitebsk State Technological University, 2023. Pp. 242–243. (rus)

15. Timashev V.V., Sychyova L.I., Antonicheva N.B. Composite binders reinforced with fibrous crystals and glass fibers. Synthesis and research of materials based on silicates and other refractory compounds. [Kompozitsionnye vyazhushchie

materialy, armirovannye voloknistymi kristallami i steklovoloknami. Sintez i issledovanie materialov na osnove silikatov i drugix tugoplavkix soedinenij]. Moscow: D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 1982. 123 p. (rus)

16. Kozin A.V., Fedyuk R.S., Ilinskij Y.Y., Yarusova S.B., Gordienko P.S., Moxammad A.M. The effect of wollastonite on the mechanical properties of concrete [Vliyanie vollastonita na mexanicheskie svojstva betona]. Building materials and products. 2020. Vol. 3. No. 5. Pp. 34–42. DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-5-34-42. (rus)

17. Lipin V.A., Sofronova E.D. Wollastonite and its use in cement production [Vollastonit i ego ispolzovanie v cementnom proizvodstve]. Cement and its application. 2024. No. 2. Pp. 60–64. DOI:10.61907/CIA.2024.91.98.001. (rus)

18. Lukutczova N.P., Karpikov E.G., Gornostayeva E.Y., Soboleva G.N. Optimization of the additive composition of stabilized highly dispersed wollastonite using a computer algorithm for searching for extremes [Optimizaciya sostava dobavki stabilizirovannogo vysokodispersnogo vollastonita s ispolzovaniem kompyuternogo algoritma poiska ekstremumov]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No.5. Pp. 9–18. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-5-9-18. (rus)

19. Karpikov E.G., Lukutsova N.P., Blagoder T.P., Bondarenko E.A. Effective fine concrete modified with a highly dispersed wollastonite-based additive. Key Engineering Materials. 2021. Vol. 887 KEM. Pp. 422–427. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.422

20. Lukutczova N.P., Karpikov E.G., Kovtkov I.V., Protasov A.V. Highly dispersed modifier of cement composites based on natural wollastonite [Vysokodispersnyj modifikator cementnyx kompozitov na osnove prirodnogo vollastonita]. Chemical Bulletin. 2025. Vol. 8. No. 4. Pp. 1–12. DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-4-7. (rus)

21. Mano E.B. New Color Reaction for Methacrylate Monomer and Polymer Identification. Analytical Chemistry. 1960. Vol. 32. No. 2. 291. DOI:10.1021/ac60158a045

22. MU 08-47227 Industrial waters of thermal power plants. Photometric method for determining the mass concentration of silicic acid [Vody proizvodstvennye teplovyykh elektrostancij. Fotometricheskij metod opredeleniya massovoj koncentracii kremnievoj kisloty]. Instead of MU 08-47/192; introduced on 16.03.2009. Tomsk, 2009. 35 p. (rus)

23. Kim S.J., Hyun S.P., Lee S.K. Wollastonite from and Its Dissolution Behaviors. Minerals and rocks (Korean Journal of Mineralogy and Petrology). 1996. Vol. 9. No. 1. Pp. 1–6.

24. Zhang G., Qu Q., Zhu J., Wang P., Fu X., Wei Y. Synthesis and performance of

SAS/MAA/MPEGMAA polycarboxylate dispersants. CIESC Journal. 2014. Vol. 65. Iss. 8. Pp. 3290–3297. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.08.060

25. Qianqian C., Xiaomiao L., Lisha P.C.L. Developing a novel, green, and efficient synthesis method for polycarboxylate superplasticizers through mechanochemical internal mixing polymerization Polymers. 2025. Vol. 17. No. 8. Pp. 1017. DOI: 10.3390/polym17081017

26. Oxydative degradation starch grafted polycarboxylate superplasticizer and preparation method thereof: pat. CN103864338A China. No. CN201410076544.6A; decl. 05.03.2014; empt. 18.06.2014. 8 p.

27. Baukov Y.I., Belavin I.Y. A course of lectures for students of the Faculty of Pharmacy [Kurs lekcij dlya studentov farmacevricheskogo fakulteta]. Moscow: Russian National Research Medical University named after N.I. Pirogov, 2021. 44 p. (rus)

28. Arefeva O.D., Pirogovskaya P.D., Panasenkov A.E., Kovexova A.V., Zemnuxova L.A. Acid-base properties of amorphous silicon dioxide from straw and rice husks [Kislotno-osnovnye svojstva amorfnogo dioksida kremniya iz solomy i sheluxi risa]. Chemistry of vegetable raw materials. 2021. No. 1. Pp. 327–335. DOI: 10.14258/jcprm.2021017521. (rus)

29. Izotova E.D., Rudakova M.A., Akberova N.I. Molecular dynamics of silicic acids in aqueous solution: qualitative and quantitative characteristics of oligomers [Molekulyarnaya dinamika kremnievyykh kislot v vodnom rastvore: kachestvennaya i kolichestvennaya xarakteristika oligomerov]. Scientific Notes of Kazan University. Series: Physical and mathematical sciences. 2020. Vol. 162. No. 1. Pp. 5–26. DOI 10.26907/2541-7746.2020.1.5-26. (rus)

30. Zhang Z., Wang Z., Ren J., Pei J. Polycarboxylate Polycarboxylate superplasticizers of acrylic acid–isobutylene polyethylene glycol copolymers: monomer reactivity ratios, copolymerization behavior and performance. Iranian Polymer Journal. 2016. Vol. 25. Pp. 549–557.

31. Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P.R., Schaefer C. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains. Cement Concrete. Res.38. No. 10. Pp. 1210–1216. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.007

32. Yang S., Tang X., Chen, R., Fan X., Miao J., Luo X. Application of maleic acid–acrylic acid copolymer as an eco-friendly depressant for effective flotation separation of chalcopyrite and galena. Minerals. 2023. No. 13. Pp. 191–202. DOI: 10.3390/min13020191

33. Wilhelm A.M., Laugier F., Kidak R., Ratsimba B., Delmas H. Ultrasound to enhance a liquid-liquid reaction. *Chemical Reaction Engineering*. 2010. Vol. 43. No. 9. Pp. 751–756 DOI: 10.1252/jcej.08We187
34. Luque de Castro M.D., Priego-Capote F., Peralbo-Molina A. The role of ultrasound in analytical derivatizations. *Journal of Chromatography B*. 2011, Vol. 879, Iss. 17–18. Pp. 1189–1195. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.09.002
35. Bongbeen Y., Youngeok Y., Yoshio N., Yasuaki M. Ultrasonic enhancement on the hydrolysis of Diethyl 1,2-Benzenedicarboxylate. *Chemistry Letters*. 2003. Vol. 30. Iss. 9. Pp. 938–939. DOI: 10.1246/cl.2001.938
36. Tuulmets A., Raik P. Ultrasonic acceleration of ester hydrolyses. *Ultrasonic Sonochemistry*. 1999. No. 6 (1-2). Pp. 85–87. DOI: 10.1016/s1350-4177(98)00021-2
37. Lin S., Wang W., Wu L., Zhong M., Zhang C., Yu Y., Zhang Z., Wu Y. The effect of oxalic acid and citric acid on the modification of wollastonite surface. *Materials (Basel)*. 2023. Vol. 16. No. 24. 7704. DOI: 10.3390/ma16247704
38. Weissbart E.J., Rimstidt J.D. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64. No. 23. Pp. 4007–4016. DOI:10.1016/S0016-7037(00)00475-0
39. Babkov V.V., Saxibgareev R.R., Saxibgareev R.R., Chujkin A.E., Kabanecz V.V. The role of amorphous microsilicon in the processes of structure formation and hardening of concrete [Rol amorfnogo mikrokremnezema v processax strukturoobrazovaniya i uprochneniya betonov]. *Building Materials*. 2010. No. 6. Pp. 44–46. (rus)
40. Tkach E.V., Temirkanov R.I., Tkach S.A. A comprehensive study of modified concrete based on activated silica together with micro-reinforcing fiber to improve performance [Kompleksnoe issledovanie modifitsirovannogo betona na osnove aktivirovannogo mikrokremnezema sovmestno s mikroarmirushhim voloknom dlya povysheniya ekspluatatsionnykh karakteristik]. *Izvestiya Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering*. 2021. Vol. 332. No. 5. Pp. 215–226. DOI 10.18799/24131830/2021/5/3204. (rus)

Information about the author

Lukutsova, Natalia P. Grand PhD. E-mail: natluk58@mail.ru. Bryansk State University of Engineering and Technology. Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

Karpikov, Evgeny G. senior lecturer. E-mail: johnjk@mail.ru. Bryansk State University of Engineering and Technology. Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

Soboleva, Galina N. PhD, Assistant professor, E-mail: soboleva.g.n@mail.ru. Bryansk State University of Engineering and Technology. Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

Nazarenko, Ekaterina I. postgraduate student, E-mail: bebigon20000@gmail.com. Bryansk State University of Engineering and Technology. Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

Golovin Sergej N. postgraduate student, E-mail: s.n.golovin@mail.ru. Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

Pykin, Aleksey A. PhD, Assistant professor, E-mail: alexem87@yandex.ru. Bryansk State University of Engineering and Technology. Russia, 241037, Bryansk, Stanke Dimitrov Avenue, 3.

Received 29.04.2026

Для цитирования:

Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Соболева Г.Н., Назаренко Е.И., Головин С.Н., Пыкин А.А. Механизм пуццоланической активности добавки высокодисперсного волластонита, стабилизированного эфиром поликарбоксилата // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2026. № 6. С. 38–51. DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-6-38-51

For citation:

Lukutsova N.P., Karpikov E.G., Soboleva G.N., Nazarenko E.I., Golovin S.N., Pykin A.A. Mechanism of pozzolanic activity of an additive of highly dispersed wollastonite stabilized with polycarboxylate ether. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2026. No. 6. Pp. 38–51. DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-6-38-51