УДК 661.728

© Л. Ю. Матвеева, д-р техн. наук, профессор

© М. В. Мокрова, старший преподаватель

© В. И. Хирхасова, аспирант

(Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия)

© И. В. Баранец, канд. техн. наук, вед. н. с.

(Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика

С. В. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия)

E-mail: lar.ma2011@mail.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2021-18-1-109-116

© L. Yu. Matveeva, Dr. Sci. Tech., Professor

© M. V. Mokrova, senior lecturer

© V. I. Khirkhasova, post-graduate student

(Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, St. Petersburg, Russia)

© I. V. Baranets, PhD in Sci. Tech., leading research worker

(S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, Russia)

E-mail: lar.ma2011@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ — МИКРОДОБАВКИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

HIGH-RESOLUTION OPTICAL MICROSCOPY STUDY OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF NANOCELLULOSE USED AS MICROADDITIVE TO CONSTRUCTION COMPOSITES

Методом оптической микроскопии высокого разрешения проведено исследование структуры и морфологии образца наноцеллюлозы, используемой в качестве микродобавки для повышения физико-механических характеристик минеральных строительных вяжущих и композитов. Исследования проведены в трех оптических режимах: фазового контраста, светлого поля и скрещенных николей. Определены размеры элементов первичной структуры и характер агрегации целлюлозных микроволокон. В образце также установлено наличие микропримесей инородной химической природы.

Ключевые слова: наноцеллюлоза, волокна, агрегация, оптическая микроскопия высокого разрешения, морфология, структура.

The article presents the study results of the structure and morphology of nanocellulose used as a microadditive to improve the physical and mechanical characteristics of mineral building binders and composites, with the investigation of a material sample having been performed by high-resolution optical microscopy. The investigations were performed in three optical modes, namely, phase contrast, light field, and crossed nicols. The dimensions of the primary structure elements and the aggregation nature of cellulose microfibers have been determined. The sample was also found to contain micro-impurities of a foreign chemical nature.

Keywords: nanocellulose, fibers, aggregation, high-resolution optical microscopy, morphology, structure.

Введение

Создание новейших наноконпозиционных материалов сегодня является одним из главных направлений развития строительного материаловедения. Далеко не последняя роль в этом инновационном процессе принадлежит наноцеллюлозе [1, 2]. Наноцеллюлозой (НЦ) принято считать материал, состоящий из микроволокон целлюлозы шириной 5–20 нм и длиной от 10 нм до нескольких микрон. НЦ может находиться

как в кристаллической, так и в фибриллярной форме, а также образовывать смеси кристаллов и фибрилл в различных соотношениях [3]. Рядом опытно-промышленных предприятий России, а также зарубежных фирм в настоящее время уже освоен выпуск некоторых видов и форм НЦ для различных сфер применения.

В большинстве случаев товарный продукт НЦ, полученной путем переработки древесных отходов (это основной, но не единственный

способ получения НЦ), при обычных условиях представляет собой высоковязкое пастообразное вещество, которое при тряске и взбалтывании ведет себя подобно жидкости.

НЦ представляет собой линейный высокомолекулярный и нерастворимый в воде гомополимер со звеньями, соединенными гликозидными связями [4, 5]. Важной особенностью НЦ является ее способность структурироваться. В результате физико-химического структурирования НЦ приобретает особые и высокопрочностные свойства [6]. Благодаря такой способности с использованием НЦ можно создавать прозрачные, сверхлегкие и сверхпрочные материалы взамен пластмасс и стекол, такие как, например, гибкие и прочные материалы для тончайших экранов. Коэффициент конструктивного качества (К.К.К.) — отношение прочности материала к его массе — у целлюлозы в 8 раз выше соответствующего показателя нержавеющей стали.

Структура кристаллической НЦ может напоминать графен, что находит применение при изготовлении фильтрующих материалов, таких как фильтры для получения пресной воды из морской и фильтры для очистки воздуха в помещениях от дыма и пыли и др. Получена разновидность структуры НЦ в виде пористой губки, которая обладает гидрофобными свойствами [7].

Абсолютная безвредность и экологическая безопасность НЦ позволяют использовать ее в технологиях пищевых производств и, в частности, в качестве загустителей и стабилизаторов в производстве продуктов питания. Пищевые продукты с НЦ не окисляются и длительно сохраняют свои потребительские качества.

В композиционных конструкционных материалах НЦ может использоваться взамен популярных в настоящее время наноуглеродных модификаторов. При этом стоимость НЦ значительно ниже других наномодификаторов, например в десятки раз меньше стоимости углеродных нанотрубок [8].

Наноцеллюлозу можно получать из отходов древесины и использованной вторичной бумаги, следовательно, это вполне доступный материал, запасы которого неисчерпаемы [9, 10].

Таким образом, использование НЦ в качестве экологически безопасного структурообразующего микронаполнителя при разработке новых

видов строительных материалов является перспективным направлением строительного материаловедения и может дать весьма ощутимый как экономический, так и социальный эффект.

Материал и методики исследований

Для исследований морфологии и структуры микродисперсного структурирующего модификатора-микронаполнителя строительных минеральных композитов выбран образец НЦ — *Betulum MFC N 63, 2 % water suspension* производства компании *BANG&BONSOMER Group Oy, Helsinki*, страна-производитель — Финляндия.

Исследования и анализ структуры данного образца НЦ, не разбавленного водой и не обработанного ультразвуком, авторы проводили с помощью «аналитического комплекса оборудования на базе исследовательского оптического микроскопа марки *Leica DM-2500* с цветной цифровой камерой высокого разрешения. Камера снабжена системой охлаждения типа Пельтье марки *Leica DFC-420C* и специализированной компьютерной станцией. Захват, архивирование и количественную обработку изображений осуществляли в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения *Leica Application Suite*.

Образцы для исследований готовили при температуре плюс $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, препараты представляли собой тончайшие слои 2 %-ной водной суспензии НЦ, помещенные между предметным и покровным стеклами, толщиной от нескольких мкм. Для этих целей использовали специальные покровные стекла фирмы *Menzel* (Германия) и предметные стекла марки *Thermo Scientific*, изготовленные по *ISO 8037/1*, имеющие высочайшую однородность и прозрачность, строго параллельные полированные поверхности и постоянную толщину, что исключает интерференционные нарушения при освещении препаратов [18].

Образцы НЦ были исследованы на просвет в диапазоне длин волн от 200 до 1200 нм в световых режимах трех типов: фазового контраста, светлого поля и скрещенных николей.

Обсуждение результатов

Анализ полученных микрофотографий показал, что структура исследованного образца НЦ неоднородна (рис. 1, а), в ней, помимо микрофибрилл целлюлозы, присутствуют остатки нерас-

щепленной древесины, включения инородного химического состава, предположительно смолянистые, а также собственные организованные фибриллярные и псевдокристаллические структуры преимущественно цепочечного характера (наподобие бусин), также кристаллические складчатые образования. В структуре образца суспензии НЦ имеются зоны упорядоченного характера и участки беспорядочно переплетенных микрофибрилл.

В большей степени структура НЦ исследованного нами образца — микрофибриллярная (рис. 1, б) с присутствием линейно-цепочечных сферических и полусферических кластеров размерами от 2 до 30 мкм, в среднем ~20 мкм. Переплетаясь и скрещиваясь, микрофибриллы образуют сплошную сеть наноцеллюлозных длинномерных волокон.

Складчатые спиралевидные кристаллические структуры (рис. 2, а, б) образованы длинными цепочечными фибриллами преимущественных размеров в поперечном направлении ~2 мкм, при этом минимальный поперечный размер микрофибрилл составляет 0,2–0,3 мкм = 200–300 нм.

Размеры спиральных витков не превышают 7 мкм, в поперечном размере кристаллические спиральные сростки имеют величину 10–20 мкм. Отдельные «бусины» окружены оболочкой, предположительно диспергатора, и имеют размеры от 0,5 до 1,3 мкм.

На микрофотографиях отчетливо видны примеси инородного химического состава, а также диспергатора, покрывающего и обволакивающего поверхности микро- и нанофибрилл целлюлозы (рис. 3, а, б). На микрофотографиях в цвет-

Рис. 1. Микрофотографии общего вида структуры образцов НЦ (режим светлого поля). Размеры изображений: а — 500×500 мкм; б — 200×200 мкм

Рис. 2. Микрофотографии кристаллических складчатых структур в образце НЦ (режим светлого поля). Размер изображений: а — 300×300 мкм; б — 200×200 мкм

Рис. 3. Микрофотографии структуры НЦ, содержащей примеси (режим светлого поля). Размер изображений: а — 200×200 мкм; б — 250×250 мкм

Рис. 4. Микрофотографии фибриллярной структуры образца НЦ с включениями не полностью расщепленных волокон (режим светлого поля). Размер изображений: а — 200×200 мкм; б — 500×500 мкм

ном изображении оболочки «бусин» и микрофибрилл имеют отличающуюся окраску. Частицы примесей также имеют отличающиеся по цвету оболочки, из чего можно предположить, что и они окружены диспергатором, не позволяющим им коагулировать и слипаться. Таким образом, производителем, по-видимому, обеспечена устойчивость суспензии, она не расслаивается даже при длительном ее хранении.

В структуре исследованного образца НЦ наблюдаются единичные нерасщепленные более крупные волокна диаметром от 2,5 мкм и более, (рис. 4, а и рис. 5, а, б), а также отдельные нерасщепленные кусочки древесины, но их количество незначительно.

Режим скрещенных николей позволяет выявить характер и структуру инородных по химическому составу примесей, которые представ-

ляют собой аморфные плотные бесформенные массы посторонних включений (рис. 5, а и 6, б), которые мы относим к неудаленным остаткам смолы, вероятно, хвойных пород древесины.

Таким образом, исследования морфологии и структуры образца НЦ в виде 2 %-ной водной суспензии, выполненные методом оптической микроскопии высокого разрешения с помощью оптического микроскопа нового поколения, обладающего большими возможностями идентификации и фиксирования качественных изображений, позволили установить характер структуры и морфологию сравнительно нового структурообразующего микронаполнителя — НЦ, весьма перспективного в составах минеральных строительных вяжущих материалов. Особенностью структуры данного образца яв-

Рис. 5. Микрофотография образца НЦ (заметно наличие химических инородных включений, предположительно смоляных). Размер изображения 200×200 мкм: а — режим скрещенных николей; б — режим светлого поля

Рис. 6. Микрофотография образца НЦ: а — обнаружено наличие нерасщепленного куска древесины; режим светлого поля; размер изображения 200×200 мкм; б — обнаружено наличие химических инородных включений, предположительно смоляных; режим скрещенных николей; размер изображения 500×500 мкм

ляется наличие сплошной сетки переплетенных и структурированных микрофибрилл с включением псевдокристаллических упорядоченных образований в форме цепочечных длинномерных кластеров сферической или полусферической формы.

В настоящее время мало что известно о введении НЦ в состав объемных композиционных материалов. Это новое, инновационное направление строительной отрасли. Из-за небольшого размера наноцеллюлозных волокон кажется, что их применение в качестве дисперсной фазы для преодоления трещинообразования в традиционном понимании этого процесса ограничено. Однако несмотря на это, НЦ уже в малой концентрации изменяет кинетику реакции гидратации и увеличивает механические показатели

материалов. Об этом свидетельствуют результаты исследований зарубежных и отечественных ученых, которые показывают, что применение НЦ позволяет значительно улучшить эксплуатационные характеристики цементных композитов и имеет большие перспективы в строительной отрасли [11–16]. Частью таких результатов также являются данные, полученные на кафедре ТСМиМ СПбГАСУ [17].

При проведении экспериментальных исследований НЦ вводили в цементное тесто ($B/C = 0,4$) в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 5,0 % по объему. Установлено, что уже в малых концентрациях НЦ ускоряет процесс гидратации и увеличивает механические характеристи-

Характеристики цементных композитов с наноцеллюлозой

№	Наименование показателя	Эффект от введения НЦ	Примечание
1	Прочность на сжатие	Увеличение на 35–40 %	Повышение прочности цементных композитов с НЦ по сравнению с образцами исходного (контрольного) состава зафиксировано во всех экспериментах
2	Прочность при изгибе	Увеличение на 20–25 %	
3	Степень гидратации за 28 суток	Увеличение до 15 %	Данный эффект обусловлен гидрофильностью поверхности и гигроскопичностью нановолокон, таким образом, способностью целлюлозы удерживать и перераспределять воду в системе твердения
4	Усадка	Снижение до 60 %	Снижение усадки прямо пропорционально увеличению концентрации наноцеллюлозы

Примечание. Указанное выше проявление свойств было зафиксировано только при малых дозировках наноцеллюлозы. Самой эффективной концентрацией оказалась объемная концентрация суспензии, равная $0,84 \cdot 10^{-4}$.

ки исходного цементного камня (см. таблицу). При этом с целью диспергирования коагулянтов структуры целлюлозы и для обеспечения равномерности распределения малых по размеру частиц в значительном объеме матричного материала наноцеллюлозу многократно подвергали предварительному механическому воздействию и обрабатывали суспензию в ультразвуковой камере.

Выводы

Наноцеллюлоза — это экологически чистый природный материал. Благодаря особым физико-химическим и механическим свойствам, вытянутой форме частиц, а также различным физико-химическим явлениям, возникающим на поверхности частиц, НЦ в настоящее время постепенно находит применение в различных отраслях промышленности, и еще большего от нее ожидают в будущем.

По своей структуре наноцеллюлоза представляет собой совокупность наноразмерных длинных волокон с очень высоким отношением сторон: длины к ширине. Средняя ширина волокна ~20 нм, а продольный размер варьируется в широких пределах и может достигать нескольких десятков микрон. Уникальные свойства наноцеллюлозы могут позволить создавать с ее использованием инновационные и особо прочные материалы. Благодаря свойствам, приведенным в таблице, НЦ в виде добавки (порошок, суспензия, раствор) имеет перспективу широкого применения в бетонах большепролетных конструкций, в составе сухих строительных смесях для реставрации и реконструкции зданий, при производстве отделочных и облицовочных матери-

алов (фиброцементный сайдинг и черепица, обои, штукатурка, гипсокартон, напольные фиброцементные стяжки) и т. д.

Библиографический список

1. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
2. Обливин А. Н., Лопатников М. В., Брынцев В. А., Голубев И. Г., Коровин В. В., Погиба С. П., Уголев Б. Н., Евдокимов Ю. М., Азаров В. В., Кононов Г. Н., Иванкин А. Н., Быков В. В., Голубев М. И., Харченко В. Н., Полуэктов Н. П., Царьгородцев Ю. П., Усатов И. И. Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе. М.: Московский гос. ун-т леса, 2011. 220 с.
3. Петров В. А., Гибадуллин М. Р., Аверьянова Н. В., Мезиков В. К. Получение наноцеллюлозы и физико-механические характеристики пленок на ее основе // Вестник Казанского технологического ун-та, 2011. № 14. С. 181–185.
4. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.
5. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
6. Revol J. F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R. H., Gray D. G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension // International Journal of Biological Macromolecules. 1992. Vol. 14. No. 3. Pp. 170–172.
7. Cherian J., Paulose J., Vysakh P. Harnessing nature's hidden material: Nano-Cellulose // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. No. 5. Part 2. Pp. 12609–12614.
8. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Хирхасова В. И. Целлюлоза в бетоне: новое направление развития строительной нанотехнологии // Строи-

ные материалы. 2020. № 7. С. 39–44. URL: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-782-7-39-44>.

9. Зарубина А. Н., Иванкин А. Н., Кулезнев А. С., Кочетков В. А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Лесной вестник (Forestry Bulletin). 2019. Т. 23, № 5. С. 116–125.

10. Воронова М. И., Суров О. В., Рублева Н. В., Кочкина Н. Е., Прусова С. М., Гисматулина Ю. А., Будаева В. В., Захаров А. Г. Свойства нанокристаллической целлюлозы, полученной из целлюлоз однолетних растений // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2017. Т. 17, № 4. С. 97–105.

11. Cao Y., Zaverterri P., Youngblood J., Moon R., Weiss J. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste // Cement and Concrete Composites. 2015. Vol. 56. Pp. 73–83.

12. Jiao L., Su M., Chen L., Wang Y., Zhu H., Dai H. Natural Cellulose Nanofibers as Sustainable Enhancers in Construction Cement // PLoS ONE. 2016. Vol. 11 (12), e0168422.

13. Hospodarova V., Stevulova N., Sicakova A. Possibilities of Using Cellulose Fibres in Building Materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 96 (1), 012025.

14. Hiseine O. A., Wilson W., Sorelli L., Tolnai B., Tagnit-Hamou A. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems // Construction and Building Materials. 2019. Vol. 206. Pp. 84–96.

15. Lee H.-J., Kim S.-K., Lee H.-S., Kim W. A Study on the Drying Shrinkage and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Cement Composites Using Cellulose Nanocrystals // International Journal of Concrete Structures and Materials. 2019. Vol. 13 (39). URL: <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0351-2>.

16. Аубакирова И. У., Летенко Д. Г., Хирхасова В. И. Влияние микроцеллюлозы на свойства цементного композита // Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019): тезисы докладов междунар. науч. конф., 25–28 июня 2019 г. СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. С. 15–17.

17. Хирхасова В. И. Влияние наноцеллюлозы на процесс гидратации портландцемента и свойства бетона // Вестник гражданских инженеров. 2020. № 5 (82). С. 155–160.

18. Ефремова М. А., Матвеева Л. Ю. Исследования методом оптической микроскопии высокого разрешения морфологии гидроизолирующих покрытий на основе уретанизоцианата с различными наполнителями // Вестник гражданских инженеров. 2018. № 6 (71). С. 68–75.

References

1. Ryzhonkov D. I., Lyovina V. V., Dzidziguri E. L. *Nanomaterialy* [Nanomaterials]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2008, 365 p.

2. Oblivin A. N., et al. *Nanotekhnologii i nanomaterialy v lesnom komplekse* [Nanotechnologies and nanomaterials in the forest complex]. Moscow, Moskovskiy gos. un-t lesa Publ., 2011, 220 p.

3. Petrov V. A., Gibadullin M. R., Aver'yanova N. V., Mezikov V. K. *Poluchenie nanotsellyulozy i fiziko-mekhanicheskie kharakteristiki plenok na ee osnove* [Production of nanocellulose and physical and mechanical characteristics of films based on it]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo un-ta – Bulletin of the Kazan Technological University*, 2011, no. 14, pp. 181–185.

4. Rogovin Z. A. *Khimiya tsellyulozy* [Chemistry of cellulose]. Moscow, Khimiya Publ., 1972, 520 p.

5. Nikitin V. M., Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1978, 368 p.

6. Revol J. F., et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, vol. 14, no. 3, pp. 170–172.

7. Cherian J., Paulose J., Vysakh P. Harnessing nature's hidden material: Nano-Cellulose. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 5, Pt. 2, pp. 12609–12614.

8. Pukharens Yu. V., Aubakirova I. U., Khirkhasova V. I. *Tsellyuloza v betone: novoe napravlenie razvitiya stroitel'noy nanotekhnologii* [Cellulose used in concrete: a new direction in the development of construction nanotechnology]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2020, no. 7, pp. 39–44. Available at: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-782-7-39-44>

9. Zarubina A. N., Ivankin A. N., Kuleznev A. S., Kochetkov V. A. *Tsellyuloza i nanotsellyuloza. Obzor* [Cellulose and nanocellulose. Review]. *Lesnoy vestnik – Forestry Bulletin*, 2019, vol. 23, no. 5, pp. 116–125.

10. Voronova M. I., et al. *Svoystva nanokristallicheskoj tsellyulozy, poluchennoy iz tsellyuloz odnoletnikh rasteniy* [Properties of nanocrystalline cellulose produced from annual plant celluloses]. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie – Liquid crystals and their application*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 97–105.

11. Cao Y., Zaverterri P., Youngblood J., Moon R., Weiss J. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 2015, vol. 56, pp. 73–83.

12. Jiao L., et al. Natural Cellulose Nanofibers as Sustainable Enhancers in Construction Cement. *PLoS ONE*, 2016, vol. 11 (12), e 0168422.

13. Hospodarova V., Stevulova N., Sicakova A. Possibilities of Using Cellulose Fibres in Building

Materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 96 (1), 012025.

14. Hiseine O. A., et al. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 206, pp. 84–96.

15. Lee H.-J., Kim S.-K., Lee H.-S., Kim W. A Study on the Drying Shrinkage and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Cement Composites Using Cellulose Nanocrystals. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2019, vol. 13 (39). Available at: <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0351-2>

16. Aubakirova I. U., Letenko D. G., Khirkhasova V. I. *Vliyanie mikrotsellyulozy na svoystva tsementnogo kompozita* [Impact of microcellulose on the properties of cement composite]. *Trudy mezhdunar. nauch. konf., 25–28 iyunya 2019 g. «Sovremennye materialy i peredovye proizvodstvennye tekhnologii (SMPPT-2019)»*

[Proceedings of the International Scientific Conference, June 25–28, 2019 “Modern materials and advanced production technologies (SMPPT-2019)”]. St. Petersburg, POLITEKh-PRESS Publ., 2019, pp. 15–17.

17. Khirkhasova V. I. *Vliyanie nanotsellyulozy na protsess gidratatsii portlandtsementa i svoystva betona* [Influence of nanocellulose on the hydration process of Portland cement and concrete properties]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2020, no. 5 (82), pp. 155–160.

18. Efremova M. A., Matveeva L. Yu. *Issledovaniya metodom opticheskoy mikroskopii vysokogo razresheniya morfologii gidroizoliruyushchikh pokrytiy na osnove uretanizotsianata s razlichnymi napolnitelyami* [Study of waterproof coatings based on urethane isocyanate with various fillers by the optical microscopy method with high resolution morphology]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2018, no. 6 (71), pp. 68–75.