DOI: 10.12737/article_5940f0196c3d00.35349003

Косухин М.М., канд. техн. наук, проф., Косухин А.М., аспирант, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ ДИСПЕРСИЯХ И ИХ РОЛЬ В МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ*

mkosuhin@mail.ru

Изложены результаты исследований коллоидно-химических свойств полифункциональных модификаторов (ПФМ) с разным химическим строением, качественным и количественным сочетанием органических полярных веществ различной молекулярной массы. Показана возможность регулирования свойств ПФМ и модифицированных ими бетонных смесей не только путем изменения химического строения модификаторов, но и путем качественного и количественного сочетаний активных добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы. Показано, что исследуемые модификаторы обладают поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор, снижая поверхностное натяжение $\sigma_{m - \infty}$. В то же время поверхностное натяжение на границе раствор-воздух может оставаться постоянным или несколько уменьшаться в зависимости от химического строения модификатора. ПФМ и СП СБ-3 в отличие от СП С-3, обладая некоторой поверхностной активностью на границе раствор-воздух, увеличивают воздухововлечение в бетонную смесь на 0,5÷1,5 % дополнительно увеличивая морозостойкость бетона как для литых, так и для равноподвижных составов, не оказывая при этом отрицательного воздействия на прочность бетона. Адсорбция модификаторов на дисперсной фазе суспензии обусловлена дисперсионными силами и, независимо от вида модификатора, носит мономолекулярный характер. Для локализации молекул модификатора на поверхности частицы необходимо, чтобы его молекула содержала систему связанных ароматических колец или сопряженных двойных связей. Адсорбированные молекулы модификатора должны гидрофилизировать поверхность дисперсной фазы, для чего должны содержать по всей длине гидрофильные группы. Адсорбция модификаторов на частицах дисперсной фазы приводит к увеличению агрегативной устойчивости суспензии, которая становится предельно возможной после образования адсорбционного мономолекулярного слоя. Вследствие этого происходит пептизация агрегатов до первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода. Все это обусловливает роль адсорбционно-сольватного фактора в механизме действия модификаторов.

Ключевые слова: модификаторы бетона, полифункциональные модификаторы, пластифицирующая активность, адсорбционно-активные группы, поверхностное натяжение, поверхностная активность, адсорбция, пептизация, мономолекулярный слой, граница раздела фаз, молекулярная масса, механизм действия.

Введение. В настоящее время технический прогресс в области технологии бетона сводится в основном к его химизации и принадлежит разработке и применению высокоэффективных добавок в бетоны и строительные растворы – полифункциональных модификаторов (ПФМ). В связи с этим большой научный и практический интерес представляет более детальное изучение и расширение возможностей как существующих ПФМ, так и, особенно, вновь разрабатываемых. При этом актуальной является задача разработки эффективных и дешевых модификаторов, изучения механизма их действия с целью направленного регулирования физикохимических и эксплуатационно-технических свойств строительных композитов. С развитием коллоидно-химических представлений о механизме действия добавок различных классов и изученности вопросов их влияния на различные

свойства цементных систем, возникает необходимость направленного синтеза добавок полифункционального действия, применение которых позволяло бы регулировать целый комплекс различных физико-технических свойств как бетонных смесей на стадии их приготовления, так и готовых затвердевших бетонов. Решить эту проблему стало реальным с появлением возуправления физико-химическими можности процессами гидратационного взаимодействия цементно-водной системы на наноуровне путем регулирования коллоидно-химических свойств цементных дисперсий и управления элементарными стадиями процессов кристаллообразования при помощи ПФМ. Создание на основе этих принципов модификаторов нового поколения является техническим прогрессом в применении технологического мышления, основанного на понимании возникающих эффектов чисто химического или коллоидно-химического происхождения.

Методика. При проведении исследований коллоидно-химических свойств модифицированных минеральных суспензий, для исключения фактора нестабильности дисперсной фазы и дисперсионной среды при взаимодействии цемента с водой, в качестве модельной использовали меловую суспензию. CaCO₃ обладает низкой растворимостью (ПР 1·10⁻⁸) и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов цемента. Изучение механизма действия ПФМ проводили по результатам выполнения стандартных исследований коллоидно-химических свойств ПФМ и модифицированных минеральных суспензий.

В связи с тем, что пластифицирующая активность, а следовательно, и механизм действия ПФМ определяются их природой, составом и строением, при проведении испытаний использовали модификаторы с разными по природе адсорбционно-активными группами: разжижитель С-3, ЛСТ, содержащие в своем составе в качестве гидрофильных сульфогруппы – SO₃⁻, СП СБ-3, содержащий в своем составе гидроксильные группы и их смеси.

Адсорбцию суперпластификаторов на дисперсных материалах изучали с помощью УФспектрометра SPECOPД UV по убыли концентрации исследуемых олигомеров в дисперсионной среде после установления равновесия адсорбции. Предварительными исследованиями было показано, что адсорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких минут. После центрифугирования определяли оптическую плотность раствора. По калибровочному графику определяли концентрацию вещества и строили изотерры адсорбции.

Для определения краевого угла смачивания на поверхности образец полировали, затем отмывали раствором Na₂CO₃ и тщательно промывали дистиллированной водой. Каплю жидкости объемом 1,5 мл наносили микрошприцом, краевой угол определяли по методике [1]. Поверхностное натяжение на границе жидкость-газ измеряли по методу Де-Нюи [1].

Для установления состава и строения олигомерных молекул применяли газожидкостную и жидкостную хроматографию, ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерно-магнитного резонанса, кондуктои потенциометрию. Молекулярный вес синтезированных олигомеров определяли методом криоскопии.

Основная часть. Разработкой различных модификаторов бетонов на протяжении длительного времени занимаются многие исследователи и научные школы [2–4]. Разработаны целые классы ПФМ различного назначения [5–7]. Тем не менее, проблема поиска новых дешевых, эффективных и доступных модификаторов остается актуальной.

Исходя из вышеизложенного, были проведены экспериментальные исследования по синтезу эффективного ПФМ, удовлетворяющего указанным требованиям. В ходе проведения испытаний был получен новый модификатор на основе отходов производства резорцина, изучены его коллоидно-химические свойства и проведены сравнительные испытания с известными аналогами на предмет изучения механизма его действия в цементных строительных дисперсиях. Отношение синтезированного модификатора к классу полифункциональных определяли исходя из того, что с физико-химической точки зрения понятие «функция» вещества относится кроме назначения еще и к свойствам и явлениям, изменяющимся по мере взаимодействия с другими компонентами в ходе химических реакций и процессов. Поэтому функциональность ПФМ для бетонов предопределяется природой, химическим составом и механизмом влияния на гидратацию в целом и отдельные элементарные стадии. В этой связи, в ходе проведения экспериментальных исследований использовали известный отечественный суперпластификатор (СП) С-3, синтезированный в ходе эксперимента СП СБ-3 и ПФМ на их основе. Соотношение компонентов в ПФМ было предварительно подобрано с учетом аддитивного действия и синергетической эффективности использования смесей [8].

Закономерности функциональных взаимозависимостей компонентов системы, проявляющихся при гидратации, носят кинетический характер. Это сложная, практически не решенная задача современного бетоноведения. Функциональность ПФМ обусловлена явлением кинетической селективности и ее влияния на элементарные стадии гидратационного взаимодействия в системе «цемент – раствор – добавка». При этом влияние ПФМ на элементарные стадии гидратации сопровождается изменением коллоидно-химических свойств.

Процессы гидратации, протекающие с момента затворения цемента водой, не позволяют провести полное коллоидно-химическое исследование системы, так как непрерывно изменяется состав дисперсной фазы и дисперсионной среды, увеличивается во много раз удельная поверхность. Поэтому, для исключения этих факторов и приведения системы в сопоставимые условия, свойства ПФМ определяли на модельной системе, в качестве которой использовали меловую суспензию. Мел обладает низкой растворимостью (ПР = 1·10) и содержит катионы, входящие в состав большинства минералов портландцементного клинкера.

Существующие на сегодняшний день теоретические положения механизма влияния химических добавок на цементные системы базируются на исследовании комплекса коллоиднохимических свойств, к которым, в первую очередь, относится адсорбция на границе твердое тело – раствор и поверхностное натяжение на границах: раствор – воздух и твердое тело – раствор. Эти явления являются первостепенными и основополагающими для всех остальных коллоидно-химических явлений и свойств. Поэтому, для определения эффективности полученного ПФМ и механизма его действия их исследовали в работе в сравнении с известными аналогами.

Поверхностное натяжение на границе раствор-воздух позволяет косвенно оценить степень дополнительного воздухововлечения в бетонную смесь, которое в разумных и регулируемых пределах улучшает структуру порового пространства, что приводит к повышению морозостойкости бетона. Влияние полученного ПФМ на поверхностное натяжение на границе раствор-воздух, в сравнении с известными модификаторами представлено на рис. 1.



Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения на границе раствор-воздух: *I* – C-3; *2* – C-3+CБ-3; *3* – CБ-3; *4* – ЛСТ; *5* – ЛСТ+СБ-3

Как видно из рисунка, СП С-3 не обладает поверхностной активностью, практически не влияя на поверхностное натяжение. СП СБ-3 является слабым воздухововлекателем, незначительно снижая поверхностное натяжение с 72 до 60 мДж/м². Для сравнения с сильным воздухововлекающим действием показан известный пластификатор ЛСТ, снижающий поверхностное натяжение до 45 мДж/м². ПФМ, включающий СП С-3 и СП СБ-3 при их оптимальном соотношении занимает промежуточное положение, обладает слабым воздухововлечением не влияющим на прочность бетона, но повышающим его морозостойкость.

На агрегативную устойчивость, реологию и другие свойства дисперсных систем существенное влияние оказывает величина поверхностного натяжения на границе твердое тело-раствор $\sigma_{\text{т-ж}}$, поскольку ее значение определяет эффективную константу Гаммакера, характеризующую силы межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы. В ходе проведения испытаний изменение $\sigma_{\text{т-ж}}$ при модифицировании поверхности мела ПФМ оценивали косвенно по известному уравнению Юнга

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\rm T-T} - \sigma_{\rm T-W}}{\sigma_{\rm W-T}}.$$
 (1)

Измерялись σ_{x-r} и краевые углы смачивания θ на поверхности мела в области равновесных концентраций ПФМ, соответствующих заполнению мономолекулярного слоя (табл. 1). В связи с тем, что в ходе эксперимента σ_{t-r} оставалось постоянным, об изменении σ_{t-x} судили по изменению величины адгезионного натяжения ($\sigma_{t-r} - \sigma_{t-x}$), которую вычисляли по уравнению Юнга.

Характер изменения адгезионного натяжения представлен в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно из рисунка, при увеличении концентрации СП СБ-3 $\sigma_{T-ж}$ уменьшается, так как увеличение ($\sigma_{T-T} - \sigma_{T-ж}$) при постоянном значении σ_{T-T} может быть обусловлено только уменьшением $\sigma_{T-ж}$. Это свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности мела при образовании адсорбционного слоя ПФМ и снижения сил межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы. Аналогичная зависимость изменения $\sigma_{T-ж}$ наблюдается и для других ПФМ.

Таблица 1

Злияние концентрации СП СБ-	3 на краевой угол смачивания	мела и поверхностное натяжение
-----------------------------	------------------------------	--------------------------------

С, %	<i>θ</i> , °	$\cos heta$	σ _{т-ж} , мДж/м²	$\sigma_{T-\Gamma} - \sigma_{T-Ж} M Д Ж/M^2$
0	46,1	0,693	72,0	49,9
0,01	38,4	0,784	71,7	56,2
0,02	34,8	0,821	71,5	58,7
0,03	34,2	0,827	71,4	59,0
0,05	34,4	0,825	70,9	58,5



Рис. 2. Влияние концентрации СБ-3 на адгезионное натяжение

Результаты изучения адсорбции модификаторов показали (рис. 3), что изотермы адсорбции имеют типичный характер мономолекулярной адсорбции. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении концентрации кривые выходят на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения, причем при близких значениях равновесных концентраций для исследуемых модификаторов (табл. 2).

Максимальная адсорбция достигается при близких значениях равновесных концентраций для исследуемых СП: для СП СБ-3 0,05 %, 0,052 % для СП С-3 и 0,05 % для ПФМ. Это свидетельствует о том, что изменение природы гидрофильных групп в СП незначительно влияет на его адсорбционную активность, и, по-видимому, определяется дисперсионными силами взаимодействия между системой связанных ароматических колец молекул СП и поверхностью мела.

В то же время значения Γ_{max} значительно изменяются в зависимости от вида модификатора и составляют 2,8·10⁻⁴; 5,5·10⁻⁴; 3,0·10⁻⁴ г/м² для СБ-3, С-3, СБ-3+ С-3, соответственно (табл. 2).

Уменьшение Γ_{max} СБ-3 по сравнению с С-3 обусловлено, меньшей молекулярной массой гидроксильных групп по сравнению с сульфо-группой. В то же время экспериментальное значение Γ_{max} для ПФМ меньше величины 3,61·10⁻⁴ г/м², полученной расчетом по принципу аддитивности. Это свидетельствует о том, что при адсорбции молекул с разными по природе гидрофильными группами необходимо учиты-

вать так называемое аттракционное взаимодействие. На это указывается и при исследовании адсорбции ионогенных красителей на гидрофильных поверхностях [9]. Аттракционное взаимодействие оценивали по уравнению

$$B \cdot C = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot e^{-2A\theta}, \qquad (2)$$

где $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}}$; Г, Г_{max} – равновесная и максимальная адсорбция на меле, г/м²; В – константа

адсорбционного равновесия; С – равновесная концентрация, кг/м³; А – аттракционная посто-янная.

При адсорбции ПФМ константа А смещается в отрицательную область, что свидетельствует об увеличении взаимодействия адсорбатадсорбат и приводит к уменьшению Г_{мах}. Для индивидуальных добавок значение А в пределах ошибки экспериментальных данных незначительно отличается от нуля, в то время как для ПФМ СБ-3+С-3 величина А уменьшается до -50. Возрастание аттракционного взаимодействия в этом случае может быть связано как с усилением электростатического взаимодействия, так и с пространственными затруднениями при совместной адсорбции СБ-3 и С-3. Как следует из данных главы 4, эффект синергизма проявляется при массовых соотношениях СБ-3 и С-3, равных 3:7 и 7:3. С учетом средних молекулярных масс СБ-3 и С-3 (800 и 2000, соответственно) мольные соотношения добавок равны 1,07:1 и 5,8:1. Первый случай отвечает эквивалентному соотношению добавок, что объясняет наличие максимума при данном соотношении. Во втором случае максимум проявляется, когда одна молекула С-3 окружена шестью молекулами СБ-3. Аналогичный эффект влияния центральной массивной молекулы на посадочные площадки соседних низкомолекулярных молекул для границы жидкость-газ был описан Адамом [10].



Рис. 3. Изотермы адсорбции на меле: 1 – С-3; 2 – СБ-3; 3 – С-3+СБ-3

Таблица 2

Адсорбционные параметры мономолекулярного слоя $m_{Mexa} = 60\Gamma, m_{H_2O} = 33\Gamma$

Параметр	Тип добавки		
	СБ-3	C-3	СБ-3+С-3
С _р , % Г _{мах} , г/м ² С _м , % от массы мела	$0,05 \\ 2,8 \cdot 10^{-4} \\ 0,082$	$\begin{array}{c} 0,052 \\ 5,5 \cdot 10^{-4} \\ 0,14 \end{array}$	$0,05,3,0 \cdot 10^{-4}0,085$

При расчете дозировки добавки, необходимой для образования мономолекулярного слоя, нужно учитывать $\Gamma_{\text{мах}}$ и соответствующую ей равновесную концентрацию (табл. 2).

Расчет производили по формуле

$$C_{M} = \frac{(\Gamma_{\max} \cdot m \cdot S_{y\partial} \cdot C_{p} \cdot V_{p}) \cdot 100\%}{m}, \qquad (3)$$

где С_м – процент от массы мела - дозировка добавки, необходимая для образования монослоя; С_р, г/л – равновесная концентрация добавки при образовании монослоя; Г_{мах}, г/м² – максимальная адсорбция добавки; *m*, г – масса мела; S_{уд}, м² – удельная поверхность мела; V_p, л – объем раствора.

Полученные значения $C_{\rm M}$ приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что наименьшее значение, равное 0,082 %, имеет СП СБ-3, наибольшее значение, равное 0,14, имеет СП С-3. Для ПФМ $C_{\rm M}$ равно 0,085 %, что на 16 % меньше рассчитанного по принципу аддитивности значения, равного 0,099 %.

Равновесие в процессах коагуляции и пептизации определяется соотношением между энергией коагуляционного контакта U_{κ} и энергией теплового движения частиц. Адсорбция СП на поверхности частиц изменяет U_{κ} и смещает равновесие коагуляция ↔ пептизация в ту или другую сторону.

Выводы. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, ПФМ, а следовательно, и свойства бетонных смесей и бетонов можно регулировать не только путем изменения химического строения, но и путем качественного и количественного сочетаний активных добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы. Исследуемые модификаторы обладают поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор, снижая поверхностное натяжение от-ж. В то же время поверхностное натяжение на границе раствор-воздух может оставаться постоянным или несколько уменьшаться в зависимости от химического строения модификатора. ПФМ и СП СБ-3 в отличие от СП С-3, обладая некоторой поверхностной активностью на границе растворвоздух, увеличивают воздухововлечение в бетонную смесь на 0,5÷1,5 % дополнительно увеличивая морозостойкость бетона как для литых, так и для равноподвижных составов, не оказывая при этом отрицательного воздействия на прочность бетона Адсорбция модификаторов на дисперсной фазе суспензии обусловлена дисперсионными силами и, независимо от природы модификатора, носит мономолекулярный характер. Емкость монослоя и соответствующая ей равновесная концентрация модификатора зависят от природы гидрофильных групп и имеют наименьшие значения для гидроксильных групп. Для локализации молекул модификатора на поверхности частицы необходимо, чтобы его молекула содержала систему связанных ароматических колец или сопряженных двойных связей. Адсорбированные молекулы модификатора должны гидрофилизировать поверхность дисперсной фазы, для чего должны содержать по всей длине гидрофильные группы. При совместной адсорбции модификаторов с разными гидрофильными группами вследствие взаимодействия «адсорбат-адсорбат» на поверхности частиц при определенных соотношениях индивидуальных компонентов проявляется эффект синергизма. Адсорбция модификаторов на частицах дисперсной фазы приводит к увеличению агрегативной устойчивости суспензии, которая становится предельно возможной после образования адсорбционного мономолекулярного слоя. Вследствие этого происходит пептизация агрегатов до первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода. Все это обусловливает роль адсорбционно-сольватного фактора в механизме действия модификаторов.

*Статья подготовлена в рамках мероприятий Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2017–2019 годы по проекту «Разработка теоретических и методологических принципов управления физикохимическими процессами структурообразования бетонов на наноуровне путем регулирования коллоидно-химических свойств цементных дисперсий и кристаллообразования полифункциональными модификаторами с разными адсорбционно-активными группами»

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 216 с.

2. Косухин М.М., Шаповалов Н.А., Денисова Ю.В. Вибропрессованные бетоны с различными типами пластифицирующих добавок // Известия вузов. Строительство. 2007. № 6. С. 26–29.

3. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Косухин М.М., Слюсарь А.А. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphenol Oligomers. // Advances in Natural and Applied Sciences May 2014. 8(5) Pages: 373–379.

4. Полуэктова B.A., Косухин M.M., Малиновкер B.M., Шаповалов H.A. Полифункциональный суперпластификатор для бетонов на основе отходов производства пирокатехина \parallel Фундаментальные исследования. 2013. № 1. Ч. З. С. 718-722.

5. Шаповалов Н.А., Латыпова М.М., Слюсарь О.А., Ломаченко В.А. Получение пластификаторов из отходов химического производства // Экология и промышленность России. 2000. № 1. С.15-17.

6. Косухин М.М., Косухин А.М., Шаповалов Н.А. Композиционное вяжущее для высокоморозостойких дорожных бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №1. С. 51–53.

7. Косухин М.М., Шаповалов Н.А. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов // Бетон и железобетон. №3. С. 25–27.

8. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами. Белгород: Изд-во БГТУ, 2005. 194 с.

9. Заславский И.И. Основы теории крашения и ионогенными красителями. М.: «Легпромбытиздат», 1989. 144 с.

10.Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.-Л.

Kosukhin M.M., Kosukhin A.M. SURFACE PHENOMENA IN MODIFIED CEMENT DISPERSIONS AND THEIR ROLE IN THE MECHANISM OF ACTION OF POLYFUNCTIONAL MODIFIERS

The results of studies of colloid-chemical properties of polyfunctional modifiers (PFM) with different chemical structure, qualitative and quantitative combination of organic polar substances of different molecular weight are presented. The possibility of regulating the properties of PFM and modified concrete mixtures is shown not only by changing the chemical structure of the modifiers, but also by qualitative and quantitative combinations of active additives of organic polar substances of different molecular weights. It is demonstrated that the modifiers under investigation have surface activity at the solid-solution interface, reducing the σ_{m surface tension. At the same time, the surface tension at the solution-air interface can remain constant or decrease a little, depending on the chemical structure of the modifier. PFM and JV SB-3, unlike JV C-3, having some surface activity at the solution-air interface, increase air entrainment into the concrete mix by $0.5 \div$ 1.5 %, additionally increasing the frost resistance of concrete both for cast, and for the equally-motile compositions, without exerting a negative effect on the strength of concrete. The adsorption of the modifiers on the dispersion phase of the suspension is due to the dispersion forces and, regardless of the type of modifier, is of a monomolecular nature. To localize the modifier molecules on the surface of a particle, it is necessary that its molecule contain a system of bound aromatic rings or conjugated double bonds. The adsorbed molecules of the modifier should hydrophilize the surface of the dispersed phase, for which they must contain hydrophilic groups along the entire length. The adsorption of modifiers on the particles of the disperse phase leads to an increase in the aggregative stability of the suspension, which becomes extremely possible after the formation of an adsorption monomolecular layer. As a result, peptization of aggregates to primary particles occurs and immobilized water is released. All this determines the role of the adsorption-solvate factor in the mechanism of action of the modifiers.

Key words: modifiers of concrete, polyfunctional modifiers, plasticizing activity, adsorption-active groups, surface tension, surface activity, adsorption, peptization, monomolecular layer, phase boundary, molecular weight, mechanism of action.

Косухин Михаил Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46. E-mail: mkosuhin@mail.ru

Косухин Андрей Михайлович, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46. E-mail: andrey.shik@mail.ru