

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH PAPER

УДК 691.3:544.344.015.4

DOI: 10.22227/2305-5502.2024.1.8

Выбор термоаккумулирующего материала с целью разработки «умных чернил» для 3D-печати в строительстве

Софья Руслановна Сокольникова, Александр Сергеевич Иноземцев

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный
университет (НИУ МГСУ); г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ

Введение. 3D-печать является перспективной технологией, позволяющей повысить эффективность строительства. На сегодняшний день одним из основных недостатков данной технологии остается малая функциональность печатаемых изделий, в частности, для теплоизоляции и кондиционирования напечатанных зданий используются традиционные методы, что снижает производительность технологии. В связи с этим применение термоаккумулирующих материалов (ТАМ) с функцией фазового перехода в строительной 3D-печати для обеспечения постоянной комфортной температуры в здании представляется перспективным. Исследован композиционный ТАМ на основе парафина для разработки «умных» строительных «чернил», которые обеспечат напечатанные здания, эксплуатируемые в умеренной климатической зоне, функцией пассивной терморегуляции.

Материалы и методы. Использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения тепловых эффектов фазовых переходов композиционных ТАМ, состоящих из парафина, парафинового масла и вазелина.

Результаты. Зафиксировано снижение пиковых температур фазовых переходов ТАМ при плавлении — с 53,8 до 32 °С, при кристаллизации — с 47,6 до 32,6 °С. Для двухкомпонентного состава максимальное снижение энтальпии составило при плавлении со 102,4 до 27,0 Дж/г, при кристаллизации — с 47,7 до 8,5 Дж/г; для трехкомпонентного состава энтальпия при плавлении — 60,6 Дж/г, при кристаллизации — 20,6 Дж/г. Пиковая температура плавления для смесей с 60 и 40 % парафина — 39,4 и 39,9 °С, пиковая температура кристаллизации — 43,5 и 33,8 °С соответственно.

Выводы. Проведенные исследования показали, что использование парафинового масла и вазелина позволяет сместить границы температур тепловых эффектов ТАМ на основе парафина в сторону меньших значений. Вместе с этим фиксируется снижение интенсивности соответствующих пиков на термограммах, что свидетельствует о снижении энтальпии процессов фазовых переходов. Получение трехкомпонентных ТАМ дает возможность сохранить более высокую энтальпию, обеспечив последовательное фазовое преобразование каждого из них.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: материалы с функцией фазового перехода, термоаккумулирующие материалы, аддитивные технологии, функция терморегуляции, отопление, кондиционирование, 3D-печать, бетон, парафин, органические материалы

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Сокольникова С.Р., Иноземцев А.С. Выбор термоаккумулирующего материала с целью разработки «умных чернил» для 3D-печати в строительстве // Строительство: наука и образование. 2024. Т. 14. Вып. 1. Ст. 8. URL: <http://nso-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2024.1.8

Автор, ответственный за переписку: Софья Руслановна Сокольникова, srsokolnikova@mail.ru.

Selection of thermal accumulative material to develop “smart ink” for 3D printing in the construction industry

Sofia R. Sokolnikova, Aleksandr S. Inozemtsev

*Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU);
Moscow, Russian Federation*

ABSTRACT

Introduction. 3D printing is a promising technology to improve the efficiency of construction. At the present time, one of the main disadvantages of this technology remains the low functionality of printed products, in particular, traditional methods are used for thermal insulation and conditioning of printed buildings, which reduces the productivity of the technology. In this regard, the use of thermal accumulative materials (TAM) with phase transition function in building 3D printing to en-

sure a constant comfortable temperature in the building seems promising. A paraffin-based composite TAM has been investigated for the development of “smart” construction “ink” that will provide printed buildings operating in a temperate climate zone with a passive thermoregulation function.

Materials and methods. Differential scanning calorimetry method was used to study the thermal effects of phase transitions of composite TAM consisting of paraffin, paraffin oil and petroleum jelly.

Results. A decrease in the peak temperatures of TAM phase transitions was recorded from 53.8 to 32 °C during melting and from 47.6 to 32.6 °C during crystallization. For the two-component composition, the maximum enthalpy reduction was from 102.4 to 27.0 J/g during melting and from 47.7 to 8.5 J/g during crystallization; for the three-component composition, the enthalpy was 60.6 J/g during melting and 20.6 J/g during crystallization. The peak melting temperature for mixtures with 60 and 40 % paraffin is 39.4 and 39.9 °C, the peak crystallization temperature is 43.5 and 33.8 °C, respectively.

Conclusions. The conducted studies have shown that the use of paraffin oil and petroleum jelly allows to shift the temperature boundaries of thermal effects of paraffin-based TAM towards lower values. At the same time, a decrease in the intensity of the corresponding peaks on thermograms is recorded, which indicates a decrease in the enthalpy of phase transition processes. Obtaining three-component TAM makes it possible to maintain a higher enthalpy by providing a sequential phase transformation of each of them.

KEYWORDS: phase transition materials, heat storage materials, additive technologies, thermoregulation function, heating, air conditioning, 3D printing, concrete, paraffin, organic materials

FOR CITATION: Sokolnikova S.R., Inozemtsev A.S. Selection of thermal accumulative material to develop “smart ink” for 3D printing in the construction industry. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie* [Construction: Science and Education]. 2024; 14(1):8. URL: <http://nso-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2024.1.8

Corresponding author: Sofia R. Sokolnikova, srsokolnikova@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время 3D-печать в строительстве уже нельзя назвать новой технологией, количество зданий, возводимых методом аддитивных технологий, с каждым годом увеличивается во всем мире [1]. При этом продолжается непрерывное совершенствование принтеров и модифицирование «чернил» для 3D-печати в связи со следующими, возникающими из-за особенности данной технологии, задачами [2–4]:

1) обеспечение сочетания относительно противоречивых свойств «чернил» — прокачиваемость (англ. pumpability), экструдированность (англ. extrudability) и способность наращивать слои (англ. buildability);

2) сохранение качества поверхности — предотвращение усадки и образования трещин, создание ровной поверхности;

3) обеспечение функциональности печатаемых изделий — использование «умных чернил», обладающих полифункциональными свойствами, т.е. обеспечивающих не только несущую/самонесущую функцию, но и имеющих теплоизолирующие, обогревающие, кондиционирующие, самоочищающиеся и/или другие свойства.

В качестве «чернил» на практике чаще всего используется бетон на основе портландцемента с применением различных добавок и мелкого заполнителя. На сегодняшний день разработано большое количество составов, отвечающих требованиям прокачиваемости, экструдированности и способности наращивать слои, также предложены различные решения для сохранения качества поверхности [1]. С другой стороны, недостаточно проработан вопрос по разработке функциональных печатаемых изделий. В частности, для теплоизоляции и кондиционирования зданий, возведенных с применением аддитивных технологий, исполь-

зуются традиционные методы, что снижает производительность данной технологии строительства. В результате ключевое преимущество 3D-печати по сравнению со стандартными технологиями строительства [2] — снижение энерго- и трудозатрат — реализуется частично.

Для обеспечения постоянной комфортной температуры в напечатанном здании перспективной технологией является использование теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) с функцией фазового перехода (ФФП) [5]. Например, в зимний сезон избыточное тепло, которое возникает при нагреве помещения, выше комфортной температуры (22–24 °C), что приводит к поглощению ТАМ энергии, сопровождаемому переходом из твердого в жидкое фазовое состояние. При снижении температуры в более холодное время суток фазовое превращение происходит в обратном направлении, что сопровождается выделением тепла. В летний сезон ТАМ могут значительно экономить ресурсы при поглощении избыточного тепла, снижая при этом колебания температуры в дневное и ночное время, обеспечивая кондиционирующий эффект.

Использование описанного эффекта ТАМ реализуется чаще в ограждающих конструкциях из бетона. Существуют различные способы введения компонентов с ФФП. При этом необходимо надежно изолировать ТАМ, так как его утечка приводит к снижению физико-механических свойств бетона [6–15]. Эффективным методом считается введение их в микрокапсулах из полимера или другого материала [6–9], также используется метод стабилизации формы с помощью метакаолина, бентонита, микрокремнезема и других мелкопористых материалов [10–12], не менее известен метод пропитки легкого заполнителя (керамзита, пемзы, вспученного перлита или сланца) [13–15].

В качестве ТАМ в строительных материалах наибольшее распространение получили парафин и жирные кислоты, что связано с высокими значениями энтальпии фазового перехода, их нетоксичностью, высокой термостабильностью и низкой стоимостью [16]. С другой стороны, подобные материалы обладают, как правило, высокой температурой плавления (от 45 °С), что ограничивает прямое применение в умеренном климате.

Неорганические ТАМ представляют собой гидраты солей и нитраты. В качестве их основных преимуществ выделяют невоспламеняемость и небольшую стоимость. Однако низкой термостабильностью, переохлаждением (отсрочка затвердевания) при фазовом переходе «твердое вещество — жидкость» и интенсификацией коррозии металлов обусловлена сложность использования неорганических ТАМ. Кроме того, проблема заключается и в их деградации после повторяющихся циклов изменения фаз [17, 18].

Таким образом, остается актуальной задача по разработке ТАМ для строительных материалов на минеральной основе, удовлетворяющих применению в зданиях, эксплуатирующихся в умеренной климатической зоне.

Настоящая работа посвящена исследованию ТАМ для разработки «умных» строительных «чернил», которые обеспечат напечатанные конструкции функцией пассивной терморегуляции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования — ТАМ, представляющие собой углеводородные соединения и их смеси. Модифицирование ТАМ за счет комбинирования компонентов с низкой температурой фазового перехода направлено на оптимизацию кинетики тепловых преобразований.

В качестве основных компонентов для разработки ТАМ использовались доступные и нетоксичные материалы: парафин нефтяной твердый П-2 (Славнефть-ЯНОС, г. Ярославль), парафиновое масло/вазелиновое масло (ООО «Тульская фармацевтическая фабрика», г. Тула), вазелин (АО «МПЗ», г. Муром).

Для изготовления композиционных ТАМ исходные материалы нагревались до температуры 80 °С и перемешивались в течение двух минут. Полученные образцы хранились в герметичных емкостях для предотвращения испарения легких фракций. Составы исследуемых ТАМ представлены в табл. 1.

Анализ тепловых эффектов фазовых переходов ТАМ осуществлялся посредством дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием высокотемпературного дифференциального сканирующего калориметра Linseis DSC PT-1600 (рис. 1).

Образцы исследовались в воздушной среде в режиме последовательного нагревания от 20 до 85 °С и охлаждения до 20 °С при скорости изменения температуры 2 °С/мин. Масса навески составляла 20–25 мг. Расчет энтальпии проводился в соответствии с методом [19] (рис. 2).

Согласно указанному методу, площадь под графиком ограничивалась базисной линией из области высоких температур, экстраполированной до вертикальной линии 1, проведенной из пика, и линией 2, проведенной из точки отклонения графика от базисной линии в области низких температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью выбора компонентой основы для эффективных ТАМ были исследованы базовые вещества с ФФП (парафин, парафиновое масло и вазелин). Для каждого монокомпонентного ТАМ получены графики изменения теплового потока при нагревании и охлаждении (рис. 3), которые позволяют оценить характер изменения энтальпии фазовых переходов.

На графиках видно, что исследуемые образцы углеводородных веществ имеют различную интенсивность изменения теплового потока. Это отчетливо наблюдается как при увеличении, так и при снижении температуры. Также отметим отличающийся вид кривой, характеризующий энтальпию фазового перехода. Для парафина график имеет бимодальный характер изменения с пиком, смещенным в сторону больших температур. При этом энтальпия масла и вазелина

Табл. 1. Маркировка образцов термоаккумулирующих материалов

Состав	Процентное соотношение веществ	Маркировка
Парафин	100	П
Парафиновое масло	100	М
Вазелин	100	В
Парафин, парафиновое масло	50/50	ПМ-50/50
Парафин, парафиновое масло	20/80	ПМ-20/80
Парафин, вазелин	50/50	ПВ-50/50
Парафин, вазелин	20/80	ПВ-20/80
Парафин, вазелин, парафиновое масло	60/20/20	ПВМ-60/20/20
Парафин, вазелин, парафиновое масло	40/30/30	ПВМ-40/30/30



Рис. 1. Высокотемпературный дифференциальный сканирующий калориметр HDSC PT1600 Linseis DSC PT-1600 (a) с корундовой системой измерения (b)

описывается схожими одномодальными кривыми с пиком, смещенным в сторону меньших температур.

Используя методику, описанную выше, на основе полученных графиков (рис. 3) установлены параметры зарегистрированных тепловых эффектов (табл. 2), которые дают возможность выполнить количественный анализ. В первую очередь, закономерно наблюдается меньшая энтальпия экзотермических процессов (кристаллизации) каждого монокомпонентного ТАМ, чем процессов, происходящих при поглощении тепла (плавлении).

График изменения теплового потока при нагревании (рис. 3, a) показывает, что парафин обладает наибольшей температурой плавления и наибольшей энергией фазового перехода. При этом кроме экстремума (пика) при температуре 53,8 °C наблюдаемый в диапазоне 20–42 °C локальный экстремум имеет пик при температуре 33,8 °C. Согласно работе [20] это может свидетельствовать о наличии в составе образца парафина с низкой молекулярной массой. Графики изменения теплового потока при нагревании парафинового масла и вазелина характеризуются небольшими значениями, при этом большая часть энергии поглощается в диапазоне 22,8–46,5 °C.

Особенности фазовых переходов, которые ха-

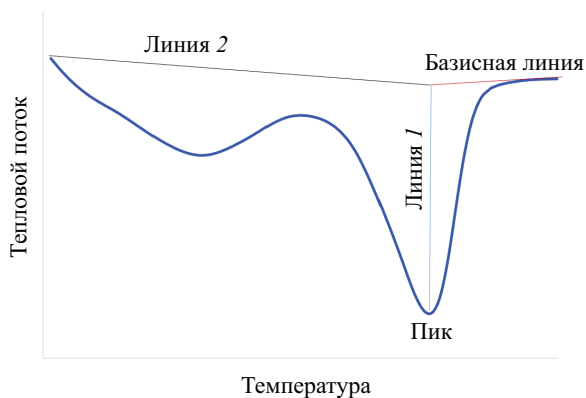


Рис. 2. Схема определения площади под графиком изменения теплового потока для расчета энтальпии фазового перехода

рактерны для исследуемых образцов при уменьшении температуры (рис. 3, b), также демонстрируют, что парафин обладает наибольшей пиковой температурой и наибольшей энергией фазового перехода. Как и при нагреве, график изменения теплового потока при охлаждении характеризуется парой экстремумов, больший из которых соответствует температуре 47,6 °C, а меньший (в диапазоне 20–38 °C) — 32,5 °C. Затвердевание парафинового масла и вазелина при охлаждении сопровождается выделением энергии в диапазоне температур 21,9–39,8 °C. Отметим образец парафинового масла, где большая часть энергии фазового перехода находится ближе к оптимальным для разрабатываемого материала температурам.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что парафиновое масло и вазелин обладают наименьшими значениями энтальпии фазового перехода и при этом обладают невысокой температурой плавления. Данное свойство было использовано при создании композиционных ТАМ на основе парафина. На рис. 4 представлены графики изменения тепловых потоков композиционных образцов ТАМ, параметры эндо- и экзотермических процессов представлены в табл. 3.

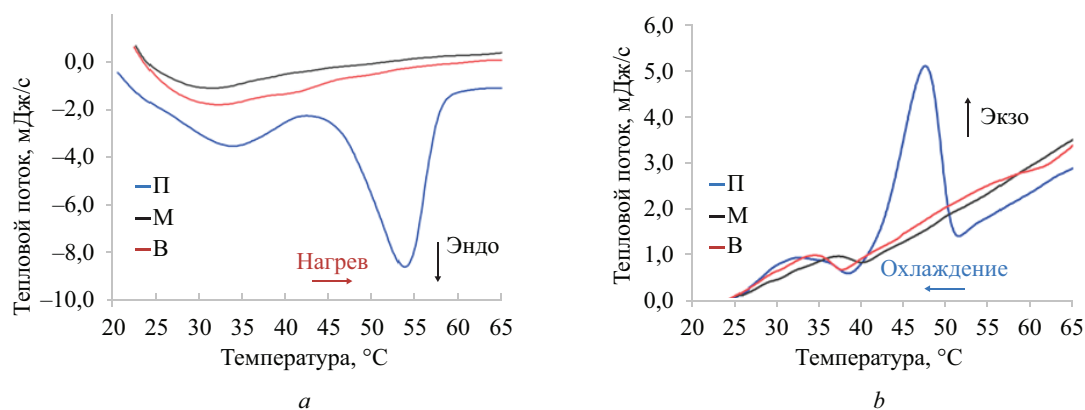


Рис. 3. Изменение теплового потока монокомпонентных теплоаккумулирующих материалов при нагревании (a); при охлаждении (b): П — парафин; М — парафиновое масло; В — вазелин

Табл. 2. Параметры эндо- и экзотермических процессов монокомпонентных теплоаккумулирующих материалов

Образец	Эндотермический процесс				Экзотермический процесс			
	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{Дж/г}$	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{Дж/г}$
П	24,1	59,6	53,8	102,4	51,2	21,9	47,6	47,7
М	24,0	46,5	31,4	14,6	39,8	23,1	37,3	8,1
В	22,8	53,3	32,4	24,4	37,3	26,0	34,5	8,0

Примечание: t_n — температура начала процесса; t_k — температура конца процесса; $t_{\text{пик}}$ — пиковая температура; E — энтальпия эндо- и экзотермических процессов.

Использование смеси с 50 % парафинового масла позволило сместить пик температуры плавления до 41,8 °С, энтальпия при этом снизилась практически в два раза — до 54,0 Дж/г. При дальнейшем увеличении содержания парафинового масла до 80 % пик температуры плавления снизился до оптимального значения в 32 °С, однако энтальпия фазового перехода также снизилась — 27 Дж/г, что отрицательно сказывается на эффективности поглощения тепла ТАМ.

Смеси парафина с вазелином при нагревании обладали пиковыми температурами при соотношениях компонентов 50/50 — 45,3 °С, 20/80 — 38,7 °С, при этом большей энтальпией по сравнению с образцами с парафиновым маслом — 67,5 и 37,2 Дж/г соответственно.

Трехкомпонентные смеси с 60 и 40%-ным содержанием парафина позволили снизить пиковую температуру плавления до 39,4 и 39,9 °С при значениях

энтальпии 72,9 и 60,6 Дж/г соответственно. Стоит отметить образец с 40%-ным содержанием парафина, где большая часть энергии плавления поглощается в области низких температур, что повышает эффективность работы ТАМ.

Характер изменения графиков при охлаждении аналогичен изменению графиков при плавлении образцов композиционных ТАМ, однако наблюдается значительное снижение энтальпии кристаллизации при использовании смесей с 80%-ным содержанием парафинового масла и вазелина — до 9,1 и 8,5 Дж/г соответственно. Часть энергии фазового перехода образцов, содержащих парафиновое масло и вазелин, может выделяться при более низких температурах, не входящих в диапазон измерений настоящего исследования.

Исходя из анализа графиков ДСК при охлаждении и анализа оптимального режима работы ТАМ, наиболее перспективными представляются образцы

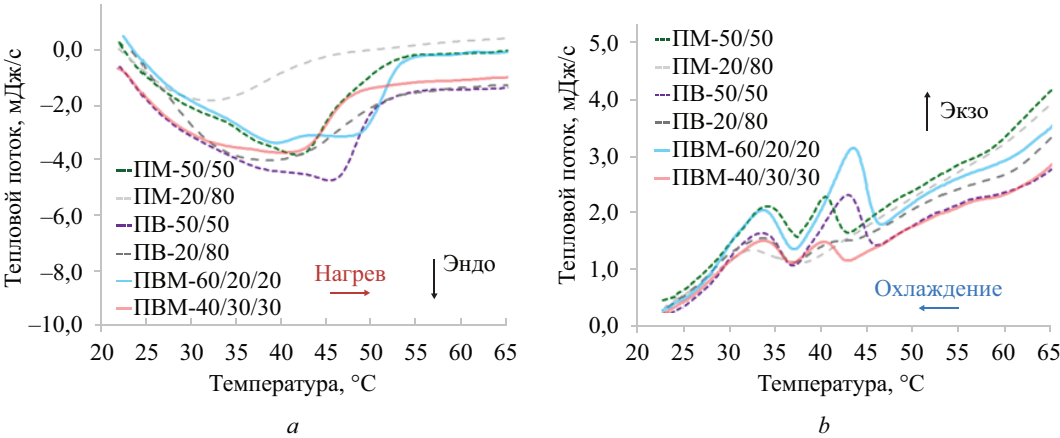


Рис. 4. Изменение теплового потока композиционных теплоаккумулирующих материалов при нагревании (а); при охлаждении (б)

Табл. 3. Параметры эндо- и экзотермических процессов композиционных теплоаккумулирующих материалов

Образец	Эндотермический процесс				Экзотермический процесс			
	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{Дж/г}$	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{Дж/г}$
ПМ-50/50	23,9	49,2	41,8	54,0	43,4	21,6	40,6	23,1
ПМ-20/80	21,7	45,4	32,0	27,0	38,7	22,0	32,6	9,1
ПВ-50/50	22,4	50,6	45,3	67,5	45,3	21,3	42,9	24,1
ПВ-20/80	25,0	51,4	38,7	37,2	43,4	25,0	33,8	8,5
ПВМ-60/20/20	23,5	53,2	39,4	72,9	45,9	24,5	43,5	26,9
ПВМ-40/30/30	22,6	47,8	39,9	60,6	42,4	24,5	33,8	20,6

с выходом большей части энергии при кристаллизации в области более низких температур — композиционных ТАМ парафин и вазелин 50/50, а также трехкомпонентная смесь с соотношением компонентов «парафин – вазелин – парафиновое масло» 40/30/30.

Таким образом, проведенные исследования дают возможность сформулировать следующие заключения:

- парафиновое масло и вазелин позволяют снизить пиковую температуру плавления парафина с 53,8 до 32 °С и пиковую температуру кристаллизации с 47,6 до 32,6 °С, при этом значения энтальпии фазовых переходов значительно снижаются с увеличением количества парафинового масла и вазелина;
- двухкомпонентные смеси «парафин – парафиновое масло» и «парафин – вазелин» с 20%-ным содержанием парафина характеризуются сдвигом графиков теплового потока в сторону более низких температур, т.е. большая часть тепловой энергии при фазовом переходе поглощается/выделяется в оптимальном диапазоне температур. Несмотря на небольшие значения энтальпии фазовых переходов, подобные смеси могут быть перспективным ТАМ в заданных условиях температур;
- трехкомпонентные смеси «парафин – парафиновое масло – вазелин» с содержанием парафина 60 и 40 % обладают достаточно высокой энтальпией плавления 72,9 и 60,6 Дж/г и энтальпией кристаллизации — 26,9 и 20,6 Дж/г соответственно. Пиковая температура плавления составила 39,4 и 39,9 °С, пиковая температура кристаллизации — 43,5 и 33,8 °С соответственно.

Наиболее перспективным представляется разработка композиционных ТАМ с содержанием парафина не менее 40 %, обладающих достаточно высокими показателями энтальпии фазовых переходов и невысокой температурой пиков теплового потока

при плавлении и кристаллизации. При этом большая часть тепловой энергии при фазовом переходе поглощается/выделяется в оптимальном диапазоне температур, который может быть оптимизирован вспомогательными ТАМ в составе.

Развитие темы может быть направлено на управление диапазонами температур начала фазовых переходов ТАМ за счет ступенчатой интенсификации плавления или кристаллизации, на снижение температур пиков плавления и кристаллизации, при сохранении высоких значений энтальпии фазовых переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что, несмотря на требуемую для разрабатываемого материала высокую энтальпию процессов фазовых переходов, парафин при этом не отвечает второму требованию — обладает высокими температурами пиков для плавления и кристаллизации (более 47 °С), что значительно выше комфортных условий эксплуатации помещений. Поэтому для снижения температуры фазовых переходов целесообразно комбинировать парафин с другими углеводородными соединениями. Так, совмещение парафина с парафиновым маслом и вазелином в составе двухкомпонентной смеси позволяет сместить границы тепловых эффектов в сторону меньших значений как для процессов плавления, так и процессов кристаллизации. Вместе с этим фиксируется снижение интенсивности соответствующих пиков на термограммах, что свидетельствует о снижении энтальпии процессов фазовых переходов. Получение композиционных ТАМ, состоящих из трех компонентов, дает возможность сохранить более высокую энтальпию, обеспечив последовательное фазовое преобразование каждого из них.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mohan M.K., Rahul A.V., Schutter G.D., Titteboom K.V. Extrusion-based concrete 3D printing from a material perspective : a state-of-the-art review // Cement and Concrete Composites. 2021. Vol. 115. P. 103855. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103855
2. Иноземцев А.С. Современная теория и практика технологии бетонов для 3D-печати в строительстве // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19. № 2. С. 216–245. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.2.216-245
3. Raphael B., Senthilnathan S., Patel A., Bhat S. A review of concrete 3D printed structural members // Frontiers in Built Environment. 2023. Vol. 8. DOI: 10.3389/fbuilt.2022.1034020
4. Пустовгар А.П., Адамцевич Л.А., Адамцевич А.О. Международный опыт исследований

в области аддитивного строительного производства // Жилищное строительство. 2023. № 11. С. 4–10. DOI: 10.31659/0044-4472-2023-11-4-10. EDN FOCIT.

5. Jahangir M.H., Ziyaei M., Kargarzadeh A. Evaluation of thermal behavior and life cycle cost analysis of greenhouses with bio-phase change materials in multiple locations // Journal of Energy Storage. 2022. Vol. 54. P. 105176. DOI: 10.1016/j.est.2022.105176

6. Jayalath A., San Nicolas R., Sofi M., Shanks R., Ngo T., Aye L. et al. Properties of cementitious mortar and concrete containing micro-encapsulated phase change materials // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 120. Pp. 408–417. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.116

7. *Hunger M., Entrop A.G., Mandilaras I., Brouwers H., Founti M.* The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials // *Cement and Concrete Composites*. 2009. Vol. 31. Issue 10. Pp. 731–743. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.08.002
8. *Eddhahak A., Drissi S., Colin J., Caré S., Neji J.* Effect of phase change materials on the hydration reaction and kinetic of PCM-mortars // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. Vol. 117. Issue 2. Pp. 537–545. DOI: 10.1007/s10973-014-3844-x
9. *Aguayo M., Das S., Maroli A., Kabay N., Mertens J.C. E., Rajan S.D. et al.* The influence of microencapsulated phase change material (PCM) characteristics on the microstructure and strength of cementitious composites: Experiments and finite element simulations // *Cement and Concrete Composites*. 2016. Vol. 73. Pp. 29–41. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.018
10. *Jeong S.-G., Jeon J., Cha J., Kim J., Kim S.* Preparation and evaluation of thermal enhanced silica fume by incorporating organic PCM, for application to concrete // *Energy and Buildings*. 2013. Vol. 62. Pp. 190–195. DOI: 10.1016/j.enbuild.2013.02.053
11. *Sarı A.* Thermal energy storage characteristics of bentonite-based composite PCMs with enhanced thermal conductivity as novel thermal storage building materials // *Energy Conversion and Management*. 2016. Vol. 117. Pp. 132–141. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.078
12. *Min H.-W., Kim S., Kim H.S.* Investigation on thermal and mechanical characteristics of concrete mixed with shape stabilized phase change material for mix design // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 149. Pp. 749–762. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.176
13. *Marani A., Nehdi M.L.* Integrating phase change materials in construction materials : critical review // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 217. Pp. 36–49. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.064
14. *Aguayo M., Das S., Castro C., Kabay N., Sant G., Neithalath N.* Porous inclusions as hosts for phase change materials in cementitious composites: Characterization, thermal performance, and analytical models // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 134. Pp. 574–584. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.185
15. *Methode Kalombe R., Sobhansarbandi S., Kevern J.* Low-cost phase change materials based concrete for reducing deicing needs // *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 363. P. 129129. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129129
16. *Sharma M., Bose D.* High temperature energy storage and phase change materials : a review // *Latent Heat-Based Thermal Energy Storage Systems*. 2020. Pp. 51–95. DOI: 10.1201/9780429328640-3
17. *Ling T.-C., Poon C.-S.* Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete : an overview // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 46. Pp. 55–62. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.04.031
18. *Zalba B., Marin J. M., Cabeza L.F., Mehling H.* Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications // *Applied Thermal Engineering*. 2003. Vol. 23. Issue 3. Pp. 251–283. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8
19. *Берг Л.Г.* Термография и области ее применения. Гипс и продукты его обезвоживания // *Труды сессии ЛОНИТО силикатной промышленности*. Промстройиздат, 1949.
20. *Pielichowska K., Pielichowski K.* Phase change materials for thermal energy storage // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 65. Pp. 67–123. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.005

Поступила в редакцию 25 декабря 2023 г.

Принята в доработанном виде 17 января 2024 г.

Одобрена для публикации 6 февраля 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: **Софья Руслановна Сокольников** — аспирант, Институт промышленного и гражданского строительства; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; SPIN-код: 8761-0875, Scopus: 57222431488, ORCID: 0000-0002-0896-4512; srsokolnikova@mail.ru;

Александр Сергеевич Иноземцев — кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, Институт промышленного и гражданского строительства; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; SPIN-код: 2444-1204, Scopus: 55889834500, ResearcherID: K-6341-2013, ORCID: 0000-0001-7807-688X; InozemcevAS@mgsu.ru.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

INTRODUCTION

Nowadays 3D printing in construction can no longer be called a new technology, the number of buildings erected by additive technologies is increasing every year worldwide [1]. At the same time, printers continue to be continuously improved and 3D printing inks are being modified due to the following challenges arising from the peculiarities of this technology [2–4]:

1) providing a combination of relatively contradictory properties of “ink” — pumpability, extrudability and buildability;

2) preserving surface quality — preventing shrinkage and cracking, creating an even surface;

3) ensuring functionality of printed products — use of “smart inks” with multifunctional properties, i.e. providing not only a load-bearing/self-supporting function, but also having thermal insulating, heating, conditioning, self-cleaning and/or other properties.

In practice, Portland cement based concrete with various additives and fine aggregate is most often used as “ink”. To date, a large number of formulations have been developed to fulfil the requirements of pumpability, extrudability and buildability, and various solutions have been proposed to maintain the surface quality [1]. On the other hand, the development of functional printable products has not been sufficiently addressed. In particular, traditional methods are used to insulate and condition buildings erected with additive technologies, which reduces the productivity of this construction technology. As a result, the key advantage of 3D printing over standard construction technologies [2] — reduction of energy and labour costs — is partially realized.

To ensure a constant comfortable temperature in a printed building, a promising technology is the use of thermal accumulative materials (TAM) with a phase transition function (PTF) [5]. For example, in the winter season, the excess heat that occurs when heating a room is above the comfortable temperature (22–24 °C), which leads to the absorption of energy by TAM accompanied by a transition from solid to liquid phase state. When the temperature decreases during colder times of the day, the phase transformation occurs in the opposite direction, which is accompanied by the release of heat. In the summer season, TAM can significantly save resources by absorbing excess heat, while reducing temperature fluctuations during the day and night, providing a conditioning effect.

The use of the described TAM effect is realized more often in concrete envelopes. There are various ways of introducing components with PTF. In this case, it is necessary to reliably isolate the TAM, as its leakage leads to a decrease in the physical and mechanical properties of concrete [6–15]. The introduction of them in microcapsules made of polymer or other material is considered to be an effective method [6–9], the method of mould stabilization using metakaolin, bentonite, microsilica and other fine porous materials is also used [10–12], the method of impregnation of lightweight

aggregate (expanded clay, pumice, expanded perlite or shale) is no less well known [13–15].

Paraffin and fatty acids are most widely used as TAM in building materials due to their high values of the enthalpy of phase transition, their non-toxicity, high thermal resistance and low cost [16]. On the other hand, such materials have, as a rule, a high melting point (from 45 °C), which limits their direct application in temperate climates.

Inorganic TAM are salt hydrates and nitrates. Their main advantages are non-flammability and low cost. However, low thermal resistance, supercooling (delayed solidification) at the phase transition “solid-liquid” and intensification of metal corrosion cause the difficulty of using inorganic TAM. In addition, the problem is their degradation after repeated cycles of phase change [17, 18].

Thus, the task of development of TAM for mineral-based construction materials satisfying the application in buildings operating in the temperate climatic zone remains urgent.

The present work focuses on the investigation of TAM for the development of smart building “inks” that will provide printed structures with a passive thermal management function.

MATERIALS AND METHODS

The object of the study is TAM, which are hydrocarbon compounds and their mixtures. TAM modification by combining components with low phase transition temperature is aimed at optimizing the kinetics of thermal transformations.

Available and non-toxic materials were used as the main components for TAM development: solid petroleum paraffin P-2 (Slavneft-YANOS, Yaroslavl), paraffin oil/vaseline oil (LLC “Tula Pharmaceutical Factory”, Tula), petroleum jelly (AO “MPZ”, Murom).

To make composite TAM, the starting materials were heated to a temperature of 80 °C and mixed for two minutes. The obtained specimens were stored in airtight containers to prevent evaporation of light fractions. The compositions of the investigated TAM are presented in Table 1.

The thermal effects of TAM phase transitions were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) using a Linseis DSC PT-1600 high temperature differential scanning calorimeter (Fig. 1).

The specimens were investigated in an air environment in the mode of successive heating from 20 to 85 °C and cooling to 20 °C at a rate of temperature change of 2 °C/min. The mass of the suspension was 20–25 mg. The enthalpy was calculated according to the method [19] (Fig. 2).

According to the above method, the area under the graph was bounded by a baseline from the high temperature region extrapolated to a vertical line 1 drawn from the peak and a line 2 drawn from the point where the graph deviated from the baseline in the low temperature region.

Table 1. Labelling of specimens of thermal accumulative materials

Composition	Percentage ratio of substances	Labelling
Paraffin	100	P
Paraffin oil	100	M
Petroleum jelly	100	V
Paraffin, paraffin oil	50/50	PM-50/50
Paraffin, paraffin oil	20/80	PM-20/80
Paraffin, petroleum jelly	50/50	PV-50/50
Paraffin, petroleum jelly	20/80	PV-20/80
Paraffin, petroleum jelly, paraffin oil	60/20/20	PVM-60/20/20
Paraffin, petroleum jelly, paraffin oil	40/30/30	PVM-40/30/30/30

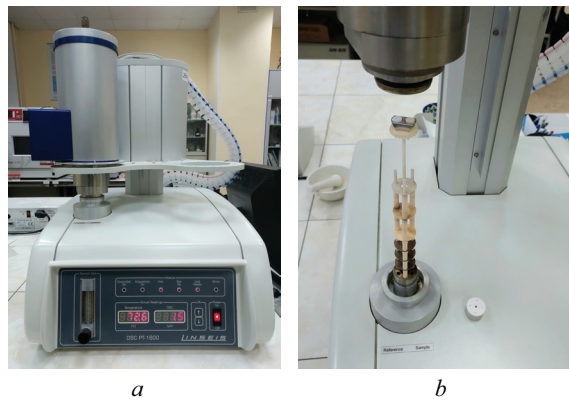


Fig. 1. High-temperature differential scanning calorimeter HDSC PT1600 Linseis DSC PT-1600 (a) with corundum measurement system (b)

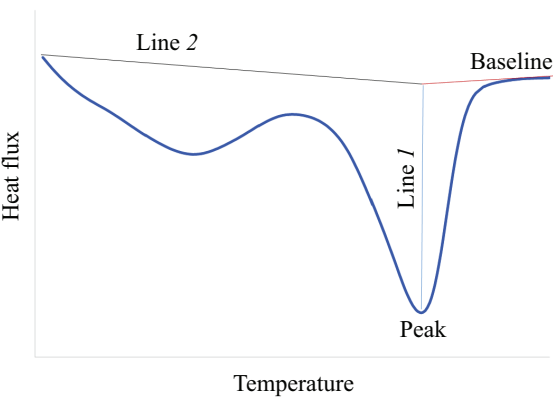


Fig. 2. Scheme for determining the area under the graph of heat flux change for calculating the enthalpy of phase transition

RESEARCH RESULTS

In order to select a component base for effective TAM, base substances with PTF (paraffin, paraffin oil and petroleum jelly) were investigated. For each mono-component TAM, graphs of heat flux changes during heating and cooling were obtained (Fig. 3), which allow us to evaluate the character of enthalpy changes of phase transitions.

The graphs show that the studied hydrocarbon specimens have different intensity of heat flux change. This is clearly observed both at increasing and decreasing

temperature. We also note a different type of curve characterizing the enthalpy of phase transition. For paraffin, the graph has a bimodal character of change with the peak shifted towards higher temperatures. At the same time, the enthalpy of oil and petroleum jelly is described by similar unimodal curves with the peak shifted towards lower temperatures.

Using the technique described above, on the basis of the obtained graphs (Fig. 3), the parameters of the registered thermal effects (Table 2) were established, which make it possible to perform a quantitative analy-

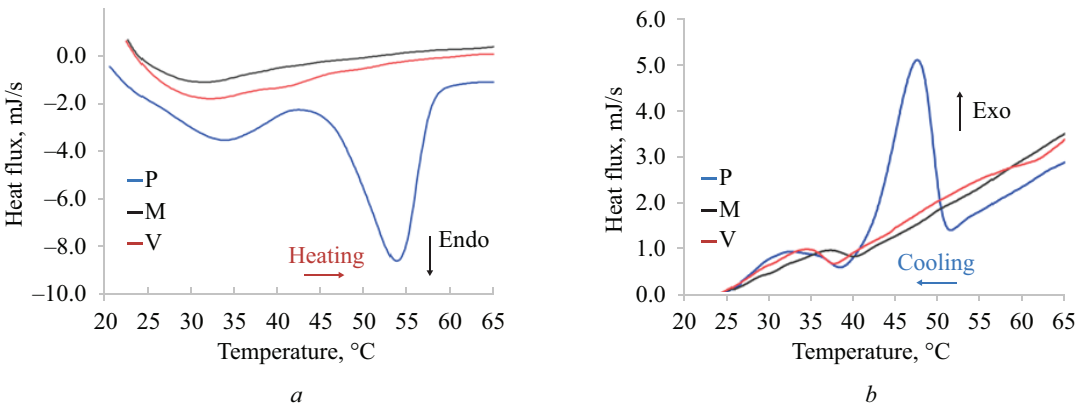


Fig. 3. Change of heat flux of monocomponent thermal accumulative materials during heating (a); during cooling (b): P — paraffin; M — paraffin oil; V — petroleum jelly

Table 2. Parameters of endothermic and exothermic processes of monocomponent thermal accumulative materials

Specimen	Endothermic process				Exothermic process			
	t_s , °C	t_e , °C	t_p , °C	E , J/g	t_s , °C	t_e , °C	t_p , °C	E , J/g
P	24.1	59.6	53.8	102.4	51.2	21.9	47.6	47.7
M	24.0	46.5	31.4	14.6	39.8	23.1	37.3	8.1
V	22.8	53.3	32.4	24.4	37.3	26.0	34.5	8.0

Note: t_s — process start temperature; t_e — process end temperature; t_p — peak temperature; E — enthalpy of endothermic and exothermic processes.

sis. First of all, the lower enthalpy of the exothermic processes (crystallization) of each monocomponent TAM than the processes occurring at heat absorption (melting) is naturally observed.

The graph of heat flux variation during heating (Fig. 3, *a*) shows that paraffin has the highest melting point and the highest phase transition energy. In addition to the extremum (peak) at 53.8 °C, the local extremum observed in the range of 20–42 °C has a peak at 33.8 °C. According to [20], this may indicate the presence of low molecular weight paraffin in the specimen. The graphs of heat flux variation during heating of paraffin oil and petroleum jelly are characterized by small values, with most of the energy absorbed in the range 22.8–46.5 °C.

The features of phase transitions, which are characteristic for the investigated specimens at decreasing temperature (Fig. 3, *b*), also demonstrate that paraffin has the highest peak temperature and the highest phase transition energy. As with heating, the plot of heat flux variation on cooling is characterized by a pair of extrema, the larger of which corresponds to a temperature of 47.6 °C and the smaller (in the range 20–38 °C) to 32.5 °C. Solidification of paraffin oil and petroleum jelly on cooling is accompanied by energy release in the temperature range 21.9–39.8 °C. We note the specimen of paraffin oil, where most of the phase transition energy is closer to the optimum temperatures for the developed material.

The analysis of the obtained data indicates that paraffin oil and petroleum jelly have the lowest values of enthalpy of phase transition and at the same time have a low melting point. This property was used in

the creation of paraffin-based composite TAM. Fig. 4 shows the graphs of heat fluxes of composite TAM specimens, the parameters of endothermic and exothermic processes are presented in Table 3.

Using a mixture with 50 % paraffin oil allowed to shift the melting temperature peak to 41.8 °C, the enthalpy was almost halved to 54.0 J/g. At further increase of paraffin oil content up to 80 % the peak of melting temperature decreased to the optimum value of 32 °C, but the enthalpy of phase transition also decreased — 27 J/g, which negatively affects the efficiency of heat absorption of TAM.

Mixtures of paraffin wax with petroleum jelly had peak temperatures at 50/50 component ratios of 45.3 °C and 20/80 component ratios of 38.7 °C when heated, with higher enthalpy compared to paraffin oil specimens of 67.5 and 37.2 J/g, respectively.

The three-component blends with 60 and 40 % paraffin content reduced the peak melting temperature to 39.4 and 39.9 °C with enthalpy values of 72.9 and 60.6 J/g, respectively. It is worth noting the specimen with 40 % paraffin content, where most of the melting energy is absorbed in the low temperature region, which increases the efficiency of TAM.

The character of change of graphs at cooling is similar to the change of graphs at melting of composite TAM specimens, however, a significant decrease of crystallization enthalpy is observed when using mixtures with 80 % content of paraffin oil and petroleum jelly — up to 9.1 and 8.5 J/g, respectively. Part of the phase transition energy of specimens containing paraffin oil and petro-

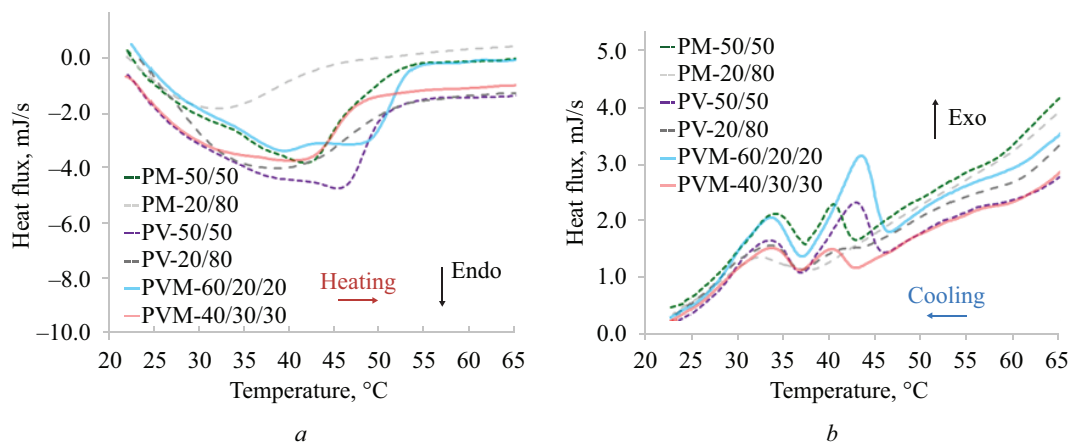


Fig. 4. Change of heat flux of composite thermal accumulative materials during heating (*a*); during cooling (*b*)

Table 3. Parameters of endothermic and exothermic processes of composite thermal accumulative materials

Specimen	Endothermic process				Exothermic process			
	t_s , °C	t_e , °C	t_p , °C	E , J/g	t_s , °C	t_e , °C	t_p , °C	E , J/g
PM-50/50	23.9	49.2	41.8	54.0	43.4	21.6	40.6	23.1
PM-20/80	21.7	45.4	32.0	27.0	38.7	22.0	32.6	9.1
PV-50/50	22.4	50.6	45.3	67.5	45.3	21.3	42.9	24.1
PV-20/80	25.0	51.4	38.7	37.2	43.4	25.0	33.8	8.5
PVM-60/20/20	23.5	53.2	39.4	72.9	45.9	24.5	43.5	26.9
PVM-40/30/30/30	22.6	47.8	39.9	60.6	42.4	24.5	33.8	20.6

leum jelly may be released at lower temperatures outside the measurement range of the present study.

Based on the analysis of DSC graphs at cooling and analysis of the optimal mode of operation of TAM, the most promising specimens with the yield of most of the energy at crystallization in the region of lower temperatures — composite TAM paraffin and petroleum jelly 50/50, as well as three-component mixture with the ratio of components “paraffin – petroleum jelly – paraffin oil” 40/30/30.

Thus, the conducted research makes it possible to formulate the following conclusions:

- paraffin oil and petroleum jelly can reduce the peak melting point of paraffin from 53.8 to 32 °C and the peak crystallization temperature from 47.6 to 32.6 °C, with the enthalpy values of phase transitions decreasing significantly with increasing amounts of paraffin oil and petroleum jelly;
- two-component mixtures “paraffin – paraffin oil” and “paraffin – petroleum jelly” with 20 % paraffin content are characterized by a shift of heat flow diagrams towards lower temperatures, i.e. most of the heat energy at the phase transition is absorbed/released in the optimal temperature range. Despite the small values of phase transition enthalpies, such mixtures can be a promising TAM under given temperature conditions;
- three-component mixtures “paraffin – paraffin oil – petroleum jelly” with paraffin content of 60 and 40 % have rather high enthalpy of melting 72.9 and 60.6 J/g and enthalpy of crystallization — 26.9 and 20.6 J/g respectively. The peak melting temperature was 39.4 and 39.9 °C and peak crystallization temperature was 43.5 and 33.8 °C, respectively.

The most promising is the development of composite TAM with paraffin content not less than 40 %, having sufficiently high enthalpy of phase transitions

and low temperature of heat flow peaks at melting and crystallization. At the same time, most of the thermal energy at the phase transition is absorbed/emitted in the optimum temperature range, which can be optimized by auxiliary TAM in the composition.

The development of the topic can be directed to the control of the temperature ranges of the onset of phase transitions of TAM due to the stepwise intensification of melting or crystallization, to reduce the temperatures of melting and crystallization peaks, while maintaining high values of the enthalpy of phase transitions.

CONCLUSION AND DISCUSSION

The conducted studies have shown that, despite the required for the developed material high enthalpy of phase transition processes, paraffin does not meet the second requirement — it has high peak temperatures for melting and crystallization (more than 47 °C), which is much higher than the comfortable conditions of room operation. Therefore, to reduce the temperature of phase transitions, it is advisable to combine paraffin with other hydrocarbon compounds. Thus, combining paraffin with paraffin oil and petroleum jelly as a part of two-component mixture allows to shift the boundaries of thermal effects towards lower values both for melting and crystallization processes. At the same time, a decrease in the intensity of the corresponding peaks on thermograms is recorded, which indicates a decrease in the enthalpy of phase transition processes. Obtaining composite TAM consisting of three components makes it possible to maintain a higher enthalpy by providing a sequential phase transformation of each of them.

REFERENCES

1. Mohan M.K., Rahul A.V., Schutter G.D., Tit-telboom K.V. Extrusion-based concrete 3D printing from a material perspective : a state-of-the-art review. *Cement and Concrete Composites*. 2021; 115:103855. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103855

2. Inozemtsev A.S. Modern theory and practice of concrete technology for 3D printing in construction. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2024; 19(2):216-245. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.2.216-245 (rus.).

3. Raphael B., Senthilnathan S., Patel A., Bhat S. A review of concrete 3D printed structural members. *Frontiers in Built Environment*. 2023; 8. DOI: 10.3389/fbuil.2022.1034020
4. Pustovgar A.P., Adamtsevich L.A., Adamtsevich A.O. International research experience in the field of additive construction manufacturing. *Housing Construction*. 2023; 11:4-10. DOI: 10.31659/0044-4472-2023-11-4-10. EDN FOCIIT. (rus.).
5. Jahangir M.H., Ziyaci M., Kargarzadeh A. Evaluation of thermal behavior and life cycle cost analysis of greenhouses with bio-phase change materials in multiple locations. *Journal of Energy Storage*. 2022; 54:105176. DOI: 10.1016/j.est.2022.105176
6. Jayalath A., San Nicolas R., Sofi M., Shanks R., Ngo T., Aye L. et al. Properties of cementitious mortar and concrete containing micro-encapsulated phase change materials. *Construction and Building Materials*. 2016; 120:408-417. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.116
7. Hunger M., Entrop A.G., Mandilaras I., Brouwers H., Founti M. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials. *Cement and Concrete Composites*. 2009; 31(10):731-743. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.08.002
8. Eddahak A., Drissi S., Colin J., Caré S., Neji J. Effect of phase change materials on the hydration reaction and kinetic of PCM-mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014; 117(2):537-545. DOI: 10.1007/s10973-014-3844-x
9. Aguayo M., Das S., Maroli A., Kabay N., Mertens J.C.E., Rajan S.D. et al. The influence of microencapsulated phase change material (PCM) characteristics on the microstructure and strength of cementitious composites: Experiments and finite element simulations. *Cement and Concrete Composites*. 2016; 73:29-41. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.018
10. Jeong S.-G., Jeon J., Cha J., Kim J., Kim S. Preparation and evaluation of thermal enhanced silica fume by incorporating organic PCM, for application to concrete. *Energy and Buildings*. 2013; 62:190-195. DOI: 10.1016/j.enbuild.2013.02.053
11. Sarı A. Thermal energy storage characteristics of bentonite-based composite PCMs with enhanced thermal conductivity as novel thermal storage building materials. *Energy Conversion and Management*. 2016; 117:132-141. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.078
12. Min H.-W., Kim S., Kim H.S. Investigation on thermal and mechanical characteristics of concrete mixed with shape stabilized phase change material for mix design. *Construction and Building Materials*. 2017; 149:749-762. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.176
13. Marani A., Nehdi M.L. Integrating phase change materials in construction materials : critical review. *Construction and Building Materials*. 2019; 217:36-49. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.064
14. Aguayo M., Das S., Castro C., Kabay N., Sant G., Neithalath N. Porous inclusions as hosts for phase change materials in cementitious composites: Characterization, thermal performance, and analytical models. *Construction and Building Materials*. 2017; 134:574-584. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.185
15. Methode Kalombe R., Sobhansarbandi S., Kevern J. Low-cost phase change materials based concrete for reducing deicing needs. *Construction and Building Materials*. 2023; 363:129129. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129129
16. Sharma M., Bose D. High temperature energy storage and phase change materials : a review. *Latent Heat-Based Thermal Energy Storage Systems*. 2020; 51-95. DOI: 10.1201/9780429328640-3
17. Ling T.-C., Poon C.-S. Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete : an overview. *Construction and Building Materials*. 2013; 46:55-62. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.04.031
18. Zalba B., Marín J. M., Cabeza L.F., Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*. 2003; 23(3):251-283. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8
19. Berg L.G. Thermography and its areas of application. Gypsum and its dehydration products. *Proceedings of the LONITO silicate industry session*. Promstroyizdat, 1949. (rus.).
20. Pielichowska K., Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*. 2014; 65:67-123. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.005

Received December 25, 2023.

Adopted in revised form on January 17, 2024.

Approved for publication on February 6, 2024.

BIONOTES: Sofia R. Sokolnikova — postgraduate student; Institute of Industrial and Civil Engineering; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; SPIN-code: 8761-0875, Scopus: 57222431488, ORCID: 0000-0002-0896-4512; srsokolnikova@mail.ru;

Aleksandr S. Inozemtsev — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Construction Materials Science; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; SPIN-code: 2444-1204, Scopus: 55889834500, ResearcherID: K-6341-2013, ORCID: 0000-0001-7807-688X; InozemtcevAS@mgsu.ru.

Contribution of the authors: all authors have made an equivalent contribution to the publication.

The authors declares no conflict of interest.