

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ткаченко Виктория Игоревна

**МОДИФИКАТОР ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Специальность 2.1.5 Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РААСН
Ю.В. Пухаренко

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ НАНОСТРУКТУРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	12
1.1 Современные представления о цементном бетоне как композиционном материале.....	12
1.2 Основные методы и средства регулирования структуры цементных композитивов.....	14
1.3 Эффективность управления формированием структуры цементных композитивов на наноуровне.....	20
1.4 Применение наноцеллюлозы – новое направление развития строительной нанотехнологии.....	29
Выводы по главе 1	37
2 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	39
2.1. Выбор способа получения наноцеллюлозы.....	39
2.2 Исследование структуры и свойств нанофибриллярной целлюлозы..	54
2.2.1 Методы исследований и применяемое оборудование.....	54
2.2.2 Результаты исследований.....	57
Выводы по главе 2.....	61
3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ РАСТВОРАМИ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	63
3.1 Теоретическое обоснование границ насыщения цементного теста целлюлозными нановолокнами.....	64
3.2 Исследование влияния наноцеллюлозы на структуру и свойства цементных композитивов.....	71
3.2.1 Применяемые материалы и методы исследования.....	71

3.2.2 Влияния наноцеллюлозы на структурообразование и свойства цементного композита в раннем возрасте.....	74
3.2.3 Влияния наноцеллюлозы на структуру и прочность цементного камня.....	86
3.2.4 Влияния наноцеллюлозы на свойства цементно-песчаного раствора.....	90
Выводы по главе 3.....	93
4 РАЗРАБОТКА МОДИФИКАТОРА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА.....	96
4.1 Разработка комплексной добавки-модификатора на основе наноцеллюлозы.....	96
4.2 Выпуск опытно-промышленной партии изделий с применением добавки-наномодификатора и технико-экономическая оценка предложенных решений.....	108
4.2.1 Основные исходные материалы для проведения исследований.....	111
4.2.2 Разработка состава экспериментальных смесей.....	116
4.2.3 Выпуск опытных изделий в производственных условиях	122
Выводы по главе 4.....	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность диссертационного исследования

Главными строительными материалами на основе цемента традиционно остаются бетоны и растворы, способы регулирования свойств которых, как основы получения качественной экономически оправданной строительной продукции, непрерывно развиваются на протяжении многих лет. В последнее время весьма востребованными и перспективными, но в то же время довольно сложными и потому недостаточно изученными среди них, являются методы управления структурой на наноуровне. Путем введения в состав смесей различных наноразмерных материалов становится возможным существенное улучшение важнейших показателей качества цементных композитов, таких как прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, усадка и многих других.

Одновременно, и не менее остро, стоит проблема комплексного использования техногенного сырья и отходов промышленности, которые не находят достаточного повторного применения, но при этом путем специальной обработки могут быть диспергированы до наноразмеров, и соответственно использованы в качестве модификаторов структуры различных материалов. К их числу относится нанофибриллярная целлюлоза, представляющая собой натуральные волокна мельчайшего размера с особыми физико-механическими характеристиками.

Степень разработанности темы диссертации

Созданию высокотехнологичных цементных материалов и повышению их экономической эффективности на основе развития индустрии наносистем и комплексного использования техногенного сырья посвящены работы многих известных отечественных и зарубежных ученых. Диссертационное исследование является логическим продолжением в развитии данного научного направления, которое отражено в перечне «Приоритетные

направления развития науки и техники и критические технологии федерального уровня» и отвечает «Стратегии научно-технологического развития РФ», утвержденной указом президента РФ в 2024 году.

Исследования выполнены в соответствии с Планом фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя РФ на 2021-2030 г.г. (раздел 3.1.2. Развитие научных основ создания строительных материалов нового поколения, тема 3.1.2.4 Разработка научных и практических основ структурного модифицирования цементных композитов наночеллюлярной целлюлозой), их результаты включены в Инновационный альбом РААСН, вып. 2023-1.

Цель исследования заключается в разработке научно обоснованного технологического решения, связанного с получением комплексной добавки-модификатора, представляющей собой сочетание водной дисперсии ПАВ и наночеллюлярной целлюлозы, обладающей совокупностью свойств, обеспечивающих улучшение технологических характеристик, прочности и долговечности цементных композитов.

Задачи исследования:

1. Обоснование эффективности применения наночеллюлозы для модифицирования структуры цементных композитов с целью улучшения их физико-механических характеристик.
2. Изучение состава, структуры и свойств наночеллюлозы, определение требований к наномодификатору цементных систем на ее основе.
3. Экспериментально-теоретическое исследование структуры и свойств цементного теста и камня, модифицированных добавкой наночеллюлозы, получаемых на их основе бетонов и растворов.
4. Разработка добавки-модификатора цементных композитов на основе наночеллюлозы с учетом установленных требований.

5. Экспериментальная проверка результатов лабораторных исследований в производственных условиях с технико-экономической оценкой.

Объект исследования – цементные композиты, модифицированные комплексной добавкой на основе ПАВ и наноцеллюлозы.

Предмет исследования – закономерности получения комплексной добавки с использованием наноцеллюлозы и ее влияния на структурообразование и формирование свойств цементных композитов.

Научная новизна исследования.

1. Обоснована целесообразность использования наноцеллюлозы для улучшения структуры и свойств цементных композитов. При этом, наиболее эффективной в ряду известных разновидностей следует считать нанофибриллярную целлюлозу, представляющую собой совокупность волокон (нанофибрилл) эквивалентным диаметром до 100 нм и длиной до 5000 нм с высокой концентрацией на поверхности гидроксильных групп и содержащую до 5% по массе гемицеллюлозы.

2. Определен механизм влияния нанофибриллярной целлюлозы на структурообразование цементных систем, который заключается в тесном физико-химическом взаимодействии обладающих поверхностной активностью нановолокон с клинкерными минералами и новообразованиями цементного вяжущего, проявляется в повышении сцепления на гетерофазных границах раздела, в том числе за счет адсорбционной пептизации цементных зерен, и выражается в значительном изменении кинетики схватывания и твердения.

3. Установлены границы насыщения смесей целлюлозными нановолокнами в пределах объемных концентраций 10^{-5} - 10^{-3} , обеспечивающих возможность направленного регулирования структуры и

свойств цементных композитов в зависимости от требований к изделиям и конструкциям с учетом принятой технологии.

4. Разработана комплексная добавка для улучшения технологических характеристик смесей, прочности и долговечности цементных композитов, представляющая собой сочетание нанофибриллярной целлюлозы и суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов в соотношении 1:(50-60) по массе в пересчете на сухое вещество.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии теоретических знаний о структурообразовании цементных композитов и дополнении существующих положений новыми представлениями о возможности управления их свойствами путем модифицирования комплексной добавкой на основе нанофибриллярной целлюлозы.

Практическая значимость работы заключается в получении добавки-модификатора структуры и свойств цементных бетонов и растворов, предназначенной для решения конкретных прикладных задач при производстве изделий и конструкций зданий и сооружений. Разработаны Технические условия на комплексную добавку, которые использованы ООО «Фиброн» при выпуске опытно-промышленной партии изделий малых архитектурных форм.

Результаты экспериментальных исследований и теоретические положения, полученные при выполнении диссертационной работы, используются кафедрой Технологии строительных материалов и метрологии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» в учебном процессе при подготовке магистров по направлению «Строительство».

Методология и методы исследования

Научные гипотезы и результаты практических экспериментов, представленные в работе, базируются на достижениях как отечественных, так и зарубежных ученых в области модифицирования цементных композитов.

Поставленные задачи решены путем реализации системного подхода, включающего выбор и исследование наноцеллюлозы, поэтапное совершенствование структуры и свойств цементного камня и бетонов, разработку и применение комплексной добавки. При проведении диссертационного исследования использовались стандартные методы испытаний, закрепленные в действующей нормативно-технической документации (метод рентгеноспектрального анализа с применением оборудования для исследования субмикросистем Maivern Zetasizer Nano ZSP, гранулометрический анализ прибором Zetasizer Nano, анализ микроструктуры с помощью сканирующего микроскопа Tescan VEGA 3 SBH и др.), а также нестандартные методы, использование которых обусловлено спецификой работы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование роли целлюлозных нановолокон в формировании структуры и свойств бетона и целесообразности их использования в составе модификатора цементных композитов.
2. Определение характера, степени и механизма влияния целлюлозных нановолокон на свойства цементного теста и камня, получаемых на их основе бетонов и растворов.
3. Разработка добавки-модификатора цементных композитов на основе наноцеллюлозы с учетом установленных требований.
4. Экспериментальная проверка результатов лабораторных исследований в производственных условиях с технико-экономической оценкой.

Область исследования соответствует паспорту научной специальности ВАК 2.1.5 – Строительные материалы и изделия, а именно пункту 8 – «Разработка, исследование и совершенствование методов создания строительных материалов посредством автоматизированных и роботизированных, нано-, био-, аддитивных, цифровых и «зеленых» технологий».

Степень достоверности и апробации результатов

Основные положения диссертационной работы представлены и получили одобрение на следующих научных конференциях: I и II Международные конференции «Композиционные материалы и конструкции в современном строительстве» FIBROMIX (10-12 октября 2018 г., 16-18 октября 2019 г., СПбГАСУ); 71-я, 73-я научно-практические конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы современного строительства» (04-06 апреля 2019 г., СПбГАСУ и 08-10 апреля 2020 г., СПбГАСУ); 75-я научная конференция профессорско-преподавательского состава и аспирантов университета «Архитектура – Строительство – Транспорт» (19-20 ноября 2019 г., СПбГАСУ); Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМПТ-2019) (25-28 июня 2019 г., СПбПУ); I Всероссийская научная конференция «Строительное материаловедение: настоящее и будущее», посвященная 90-летию выдающегося ученого-материаловеда, академика РААСН Юрия Михайловича Баженова (01-02 октября 2020 г., Москва); Национальная молодежная научно-техническая конференция «ПОИСК» (22-24 апреля 2020 г., Иваново); Международная конференция «Цемент. Бетон. Сухие смеси.» (29 ноября-01 декабря 2022 г., Москва); Национальная (Всероссийская) научно-техническая конференция «Перспективы современного строительства» (10-13 апреля 2023 г., СПбГАСУ); Международная научно-практическая конференция «Архитектура – Строительство – Транспорт – Экономика» (22-23 ноября 2023

г., СПбГАСУ) и 21-22 ноября 2024 г., СПбГАСУ); III Международный научно-практический симпозиум «Будущее строительной отрасли: вызовы и перспективы развития» (15-19 сентября 2025 г., МГСУ).

Публикации

Результаты диссертационного исследования отражены в **11** научных публикациях общим объемом 4,5 п.л., из которых 6 опубликованы в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, утвержденный ВАК РФ, в т.ч. без соавторства – 2; 1 в издании, входящем в систему цитирования SCOPUS.

Личный вклад автора заключается в определении цели исследования, в постановке задач для ее достижения, в формулировании рабочей гипотезы, в комплексном анализе научно-технической литературы по теме диссертации, в проведении теоретических и экспериментальных исследований, в проверке положений, изложенных в диссертации, в производственных условиях, в подготовке публикаций по основным результатам исследования.

Структура и объем диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав с выводами по каждой из них и заключения; изложена на 168 страницах, содержит 56 рисунков, 52 таблицы, список литературы из 151 наименования и приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформированы цели и задачи, представлена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор научно-технической литературы и изложено современное состояние вопроса по теме диссертации. Изучены основные результаты научных исследований отечественных и зарубежных ученых в области модифицирования цементных композитов различными нанодобавками, в том числе наноцеллюлозой. Показано, что перспективы и

потенциал целлюлозных нановолокон, как модификатора структуры и упрочнителя строительных композитов на основе цементной матрицы, в настоящий момент до конца не определены.

Во второй главе изучены способы получения, состав, структура и свойства нанофибриллярной целлюлозы, определены требования к наномодификатору цементных систем на ее основе.

В третьей главе изложен механизм влияния нанофибриллярной целлюлозы на структурообразование цементных систем, приведены результаты экспериментальных исследований влияния различных концентраций наноцеллюлозы на характеристики бетонных смесей и бетонов.

В четвертой главе приведены результаты по разработке комплексной добавки-модификатора цементных композитов на основе ПАВ и наноцеллюлозы с учетом установленных требований. Представлены результаты опытно-промышленных испытаний разработанных составов наномодифицированных смесей с оценкой технико-экономических показателей.

В заключении изложены основные выводы диссертационного исследования, обозначены возможные направления продолжения работы.

1. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ НАНОСТРУКТУРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Современные представления о цементном бетоне как композиционном материале

До некоторых пор цементный бетон традиционно рассматривался как искусственный камень, получаемый в результате твердения рационально подобранной смеси цемента, заполнителей, воды и, при необходимости, добавок. Постепенно с развитием материаловедения, появлением новых более глубоких знаний усилилось представление о бетоне как о композиционном материале, в котором структура и эксплуатационные свойства формируются за счёт взаимодействия составляющих его компонентов на различных уровнях – от «нано» до «макро». В классическом понимании композиционные материалы представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из матрицы и дисперсной фазы, обладающей определенными свойствами и выполняющей особые функции. В цементном бетоне в роли матрицы выступает цементный камень, а заполнители выполняют роль крупной и мелкой дисперсной фазы, придавая материалу объемную стабильность и повышенную прочность. При этом, использование современных добавок - минеральных (зола-унос, микрокремнезём, молотые шлаки и др.) и химических (суперпластификаторы, стабилизаторы, ускорители и замедлители твердения и др.) - позволяет модифицировать структуру матрицы, усилить ее взаимодействие с заполнителями и повысить эксплуатационные характеристики бетона. Таким образом, в современном понимании бетон — это многоуровневая гетерогенная система, в которой реализуются как физико-химические, так и механические процессы:

- на микроуровне важную роль играют зоны перехода (поверхности раздела) между заполнителем и цементным камнем, во многом определяющие прочность, трещиностойкость и другие свойства бетона;

- на мезоуровне выделяются кластеры гидратных фаз, характер, размер и распределение пор;

- на макроуровне формируется совокупность необходимых функциональных качеств (прочность, устойчивость к трещинообразованию и агрессивным воздействиям среды и др.), которые определяются не только составом, но и структурой, сформировавшейся в процессе твердения.

Появление в области науки и техники таких понятий как наноматериалы, наночастицы, наноструктуры и т.п. предопределило появление еще одного структурного уровня в бетоне – наноуровня. Современные подходы к разработке высокоэффективных материалов всё чаще ориентированы на управление структурой цементного камня на наноуровне. Это направление базируется на понимании того, что ключевые процессы, определяющие в дальнейшем формирование прочной, плотной и устойчивой структуры, происходят именно в пределах нескольких нанометров — на уровне взаимодействия коллоидных частиц, ионов, молекул воды и нуклеирующих центров кристаллизации. Контроль этих процессов позволяет целенаправленно модифицировать структуру цементного композита в его наиболее уязвимых зонах и достигать существенного повышения эксплуатационных характеристик.

Именно понимание многоуровневой структуры бетона является ключевым моментом для целенаправленного управления его свойствами и стимулируют разработку высокоэффективных цементных композитов, в том числе:

- самоуплотняющихся бетонных смесей, характеризующихся высокой подвижностью и устойчивостью к расслоению;

- высокопрочных и ультравысокопрочных бетонов, в которых используется оптимизированный гранулометрический состав и минеральные микрофиллеры;

- наномодифицированных бетонов, в которых применяются наночастицы различной природы для управления процессами гидратации и формирования более плотной и прочной структуры.

Таким образом, современный цементный бетон рассматривается не просто как смесь компонентов, а как инженерно управляемый композит, свойства которого можно целенаправленно изменять путём рационально подобранного состава, оптимизации режимов приготовления и условий твердения. Это открывает возможности для создания материалов нового поколения, отвечающих требованиям энергоэффективности, долговечности и устойчивости к внешним воздействиям.

1.2 Основные методы и средства регулирования структуры цементных композитов

Современная концепция бетона как композиционного материала подразумевает возможность управления его свойствами путем модификации отдельных компонентов на всех структурных уровнях, а также создания оптимальных технологических решений по приготовлению бетонных смесей и изготовлению изделий и конструкций на их основе. Ниже представлены ключевые направления модификации цементного бетона на различных масштабных уровнях, получившие широкое распространение в научной и инженерной практике:

- на наноуровне (1-100 нм) основное внимание уделяется структуре гидратных продуктов цементного камня, прежде всего гидросиликатам кальция. Именно С-S-H-гели определяют прочность и плотность цементной матрицы. Их морфология, пористость и степень полимеризации зависят от условий гидратации, состава цемента, наличия минеральных добавок и

модифицирующих наноматериалов, например, нанокремнезема. Модификация на этом уровне позволяет влиять на процессы нуклеации и роста кристаллов, снижать пористость и повышать плотность цементного камня;

- на микроструктурном уровне (0,1-100 мкм) формируются кристаллы гидратных фаз (этtringит, портландит и др.), капиллярные и гелевые поры, зоны контакта между цементным камнем и заполнителями. Особое внимание уделяется переходной зоне, где из-за водонасыщения и недостаточной упаковки частиц наблюдается повышенная пористость и снижение прочности. Улучшение микроструктуры, например, за счёт микро- и нанодобавок, позволяет значительно повысить трещиностойкость и долговечность бетона;

- на мезоуровне (100мкм-1мм) проявляют себя особенности распределения пор и микротрещин, ориентация и размеры включений, флокуляция гидратных фаз. Здесь важна оптимизация зернового состава смеси и снижение водоцементного отношения. Применение высокодисперсных добавок и оптимизация процессов перемешивания позволяют достичь равномерной структуры, что критически важно для высокопрочных и плотных бетонов;

- на макроуровне (>1 мм) бетон воспринимается как сплошной материал с определёнными физико-механическими характеристиками: прочность, модуль упругости, водонепроницаемость, морозостойкость и др. Структурные неоднородности, наличие макропор и микротрещин существенно влияют на эксплуатационные свойства. Использование полифункциональных упрочнителей, в том числе армирующих волокон, позволяет придать бетону требуемые характеристики.

Следует отметить, что, не смотря на очевидную полиструктурность бетона, десятилетиями улучшение его физико-механических характеристик ограничивалось лишь регулированием макроструктуры путем введения в цементные растворы заполнителей и наполнителей различной природы, размеров и формы.

Во второй половине прошлого столетия внимание специалистов во многих странах было привлечено к вопросам использования высокопрочных искусственных (металлических и неметаллических) волокон – фибр для дисперсного армирования бетонных материалов с целью существенного повышения их прочности, трещиностойкости, ударной вязкости, других важных эксплуатационных параметров. Применение фиброармированных бетонов позволяло, кроме того, обеспечить снижение затрат труда при производстве арматурных работ (в сравнении с традиционными методами), сократить сроки строительства, повысить его качество, расширить диапазон решения творческих инженерных и архитектурных задач. Несмотря на широкую географию и значительный объем проведенных в течение 20-го столетия работ, очевидные преимущества фибробетона не были реализованы в полной мере: результаты исследований, полученные разными авторами, оставались противоречивыми, а эффективность его внедрения оставалась низкой.

В период экономических преобразований в нашей стране ряд ведущих вузов, отраслевых НИИ, а также отдельные производственные и строительные организации, в первую очередь Санкт-Петербурга и Москвы, сохранили традиции прошлых лет и получили новые научные и практические результаты [1, 8, 9, 10, 19, 20, 24, 27, 32, 36, 40, 41, 61, 62]:

- осуществлен критический анализ концепций дисперсного армирования бетонов. Определены основные разновидности фибры, имеющей значение для промышленного производства, а также области их рационального использования в бетонных материалах [2, 12, 38, 63];

- получили дальнейшее развитие теоретические вопросы дисперсного армирования цементных бетонов. Определено влияние вида волокон и параметров армирования на структуру и свойства, процессы гидратации и твердения фибробетонов. Разработана структурная модель фибробетона как многоуровневая композиционная система. Определены критические пределы насыщения цементных композитов армирующими волокнами. Созданы

методы прогнозирования физико-механических характеристик фибробетона, а также принципы и методика проектирования состава цементного композита [5, 6, 14, 21];

- обобщены результаты исследований деформативных и прочностных характеристик фибробетонов при статических воздействиях. С помощью специально разработанных методик и устройств определены модуль упругости, силовые и энергетические характеристики трещиностойкости фибробетонов. Предложены теоретические зависимости для построения диаграмм деформирования фибробетонных образцов, позволяющих прогнозировать поведение композита под нагрузкой вплоть до разрушения [16, 46];

- установлено влияние параметров дисперсного армирования и составляющих исходного бетона на структурные характеристики фибробетонов, обеспечивающие повышенные показатели их морозостойкости, водонепроницаемости и коррозионной стойкости [54, 55];

- на основе экспериментальных и теоретических исследований получены необходимые расчетные зависимости, положенные в основу создания действующих норм и сводов правил. Методы охватывают полный комплекс расчетов по двум группам предельных состояний: по прочности, образованию и раскрытию трещин, жесткости и перемещениям сжатых, растянутых, изгибаемых элементов и конструкций как с фибровым армированием, так и комбинировано армированных. В последнем случае обнаружена и доказана повышенная эффективность таких конструкций за счет полного использования прочностных свойств высокопрочной арматуры [56];

- проведены специальные исследования динамической стойкости фиброармированных конструкций к действию ударов и взрывов. Разработаны методы испытаний и программные средства математического моделирования параметров напряженно-деформированного состояния конструкций из фиброармированных бетонов под действием интенсивных динамических (ударных и взрывных) нагрузок. Установлено существенное повышение

динамической прочности, трещиностойкости и в целом надежности фиброармированных конструкций по сравнению с традиционными железобетонными [39, 57];

- обоснована и исследована совокупность технологических факторов, оказывающих наиболее существенное влияние на процесс структурообразования и получения фибробетонов с прогнозируемыми свойствами. Определены требования к технологии изготовления фибробетонных конструкций и доказана возможность их реализации в рамках существующего производства при условии оптимизации параметров технологического процесса. Разработаны технологические приемы, основанные на применении только отечественного оборудования и местного сырья, для изготовления широкого диапазона сборных и монолитных строительных конструкций [15, 37, 52];

- создана нормативно-техническая и технологическая базы расчета, проектирования, производства и эксплуатации конструкций из фибробетонов;

- осуществлено опытно-промышленное и массовое внедрение разработок с определением их экономической и социальной значимости.

Отличием указанных выше работ является системный и комплексный подход к решению экспериментально-теоретических фундаментальных и прикладных задач, направленных на освоение производства фиброармированных бетонов, с их использованием для создания и внедрения широкой номенклатуры эффективных несущих и ограждающих конструкций для разнообразных условий практики строительства.

Результаты научно-исследовательских, опытно-конструкторских, технологических, нормативных и проектных разработок обеспечили существенное ускорение решения проблемы внедрения в современное строительство принципиально новых несущих и ограждающих конструкций на основе фиброармированных бетонов. Созданные конструктивно-технологические решения отличаются высоким уровнем надежности и архитектурной выразительности и реализуют важные социальные задачи,

связанные с повышением качества, сокращением трудоемкости и сроков строительства, с созданием оптимальных условий для удовлетворения потребностей населения в ситуациях нормальной жизни и при чрезвычайных обстоятельствах.

Одновременно с этим развитие основ бетоноведения позволяет улучшить качественные характеристики фибробетонных смесей и изделий из них путем введения активных минеральных добавок (зола-уноса, микрокремнезём, молотые шлаки, метакраин и др.), способствующих пуццолановым реакциям, в ходе которых связывается свободная известь, формируются дополнительные гидратные продукты и уменьшается капиллярная пористость. Такие добавки позволяют повысить прочность на сжатие и изгиб, улучшить стойкость к агрессивным средам, снизить тепловыделение при гидратации, что является важным моментом при возведении массивных конструкций. Химические модификаторы (суперпластификаторы, стабилизаторы, воздухововлекающие добавки, замедлители и ускорители твердения) позволяют регулировать реологические свойства бетонной смеси и процессы твердения. Полифункциональные добавки нового поколения способны одновременно повышать удобоукладываемость, сокращать водоцементное отношение и управлять структурой цементного камня. Все эти приемы и средства позволяют направленно формировать структуру и свойства композитов, начиная с **наноуровня**. Сегодня уже известны результаты в инженерной практике, свидетельствующие о том, что наибольший эффект достигается при комплексной модификации, включающей сочетание нескольких подходов — например, совмещение наномодифицирования с армированием волокнами и введением пуццолановых добавок. Это позволяет получить высокоэффективные композиционные материалы с оптимизированным комплексом свойств, адаптированных под конкретные условия эксплуатации [3, 4, 11, 13, 25, 35].

1.3 Эффективность управления формированием структуры цементных композитов на наноуровне

Наномодификация цементных композитов является современным и одним из наиболее перспективных направлений развития строительного материаловедения. Она предполагает управление структурой цементного камня и бетона на наноуровне за счёт введения высокодисперсных добавок.

На наноуровне цементный камень представляет собой систему: первичных С-S-H-гидратов (гелевая фаза), нанопор (размер <10 нм), зарождающихся кристаллов других гидратных соединений (этtringит, портландит), водных слоёв, окружающих частицы цемента и продукты гидратации. От структуры и морфологии С-S-H-геля, а также от степени упорядоченности этой фазы напрямую зависит плотность и прочность матрицы бетона. Однако естественная гидратация часто приводит к образованию аморфной, неоднородной структуры с избыточной пористостью и дефектами.

Для эффективного управления структурой на наноуровне применяются наномодифицирующие добавки, выполняющие функции [22, 26, 28, 49]:

- центров кристаллизации (ядра для направленного роста гидратных фаз);
- наполнителей для уплотнения поровой структуры;
- поверхностно-активных агентов, влияющих на агрегацию частиц;
- активаторов гидратации.

Таким образом, регулирование структуры осуществляется посредством ускоренной и направленной гидратации за счёт увеличения числа центров кристаллизации, формирования упорядоченных гелевых структур с меньшей степенью пористости, снижения агрегации частиц цемента за счёт стабилизации суспензии, повышения плотности С-S-H-фазы и степени её поликонденсации. Эти процессы позволяют сократить долю капиллярных пор

и устранить микроструктурные дефекты, критически важные для прочности и долговечности композита.

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что использование нанотехнологий в цементных композитах приводит к: повышению прочности на сжатие до 20-40 %, увеличению трещиностойкости и сопротивлению микротрещинообразованию, снижению водопоглощения и коэффициента диффузии, повышению морозо- и коррозионной стойкости [33, 34, 48]. Таким образом, управление структурой цементного композита на наноуровне является мощным и научно обоснованным методом повышения эффективности бетонов нового поколения. Использование наноматериалов позволяет целенаправленно воздействовать на процессы гидратации и структурообразования, формируя прочные, плотные и устойчивые матрицы даже при сниженных дозировках цемента, что особенно актуально в условиях перехода к экологически ориентированному строительству.

Не менее важным аспектом внедрения нанотехнологий является их вклад в устойчивое развитие и сокращение негативного воздействия строительства на окружающую среду. Это достигается за счёт снижения расхода цемента при сохранении прочностных характеристик, увеличения срока службы конструкций и сокращения необходимости в ремонте, использования наноматериалов, не наносящих вреда окружающей среде.

Наиболее изученными наноматериалами являются: нанокремнезем (нано-SiO₂), способствующий ускорению гидратации и повышению плотности матрицы; диоксид титана (нано-TiO₂) — фотокаталитическая добавка, обеспечивающая самоочищающиеся свойства; углеродные фуллероидные наночастицы (фуллерены, нанотрубки, графены и др.), повышающие плотность, прочность и трещиностойкость цементных бетонов.

Нанокремнезем является отличным примером того, как наночастицы могут улучшать конкретные механические свойства и непроницаемость благодаря своей высокореактивной поверхности. Нанокремнезем,

добавленный к цементным материалам, работает как нанонаполнитель, значительно улучшающий состояние межфазных переходных зон.

Эффективное использование микрокремнезема известно с 60-х годов XX века и наиболее востребовано в современных условиях при использовании наполнителей с высокой удельной поверхностью. Однако это значительно усложняет процесс приготовления цементного раствора, так как требуется дополнительное техническое оборудование для введения такого количества твердых, не растворимых в воде веществ в состав смеси [85, 94, 111].

Ультрадисперсный кремнезем (наносиликат) представляет собой высокоактивную добавку к цементу, содержащую ультрадисперсные частицы, основной компонент которых представлен аморфной модификацией диоксида кремния. Увеличение прочности материала объясняется наличием огромной поверхности совокупности мельчайших по размеру частиц и высокой пуццолановой активностью нанокремнезема, что способствует его взаимодействию с гидроксидом кальция и значительному уплотнению структуры материала за счет заполнения микрочастицами пространства, освобождаемого в результате гидратации. Практическим проявлением этих эффектов является достижение значительной прочности на сжатие бетона на уровне 100–110 МПа при использовании нанокремнезема в дозировке до 1 % от массы цемента, вместо обычных 10 % при использовании микрокремнезема [37]. Кроме того, после введения нанокремнезема в цементный раствор исследователи отметили уменьшение как на ранней, так и на заключительной стадии, времени осаждения цементного порошка и времени затвердевания смеси по сравнению с чистым цементным раствором [68, 105, 121].

Следует отметить, что и в предыдущие годы значительное внимание уделялось возможности улучшения функциональных и технологических свойств строительных композитов различного рода добавками, в том числе ультра- и нанодисперсными, которые чаще всего получают обычным продолжительным механическим измельчением исходного сырья. Однако электронно-микроскопическое исследование продуктов помола показывает,

что данный процесс имеет границы, при переходе которых происходит агрегация (слипание) частиц измельчаемого вещества. Кроме того, скольконибудь значимый эффект в этом случае достигается лишь при существенном (в размере нескольких процентов) содержании таких добавок в составе основного продукта. Учитывая это, особое значение в ряду модификаторов приобретают материалы фуллероидной структуры с максимальными размерами частиц от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, получаемые путем плазменно-дугового синтеза с последующей физико-химической обработкой и представляющие собой особую форму углерода [29, 30, 31]. Учитывая многозвенность химико-технологических переходов и высокую стоимость исходного сырья, сложно рассчитывать на масштабное промышленное внедрение каких-либо материалов, построенных на объемном использовании нанодисперсных фуллероидных компонентов. В связи с этим представляют исключительный интерес те направления строительного материаловедения и технологий, в которых для достижения промышленно значимых макроэффектов достаточно использования наноматериалов в микродозах.

В соответствии с этим проводятся теоретические и экспериментальные исследования, направленные на разработку методов наноструктурного модифицирования строительных композитов и их компонентов, изучение количественных и качественных изменений их важнейших свойств и разработку технологических процессов получения различных видов строительных материалов, изделий и конструкций с улучшенными, по сравнению с аналогами, физико-механическими характеристиками при существенном сокращении расхода вяжущих веществ и дорогостоящих добавок.

Наноразмерные частицы характеризуются прежде всего огромной удельной поверхностью ($100...200 \text{ м}^2/\text{г}$) и, как следствие, высоким значением некомпенсированной поверхностной энергии, что приводит к их агрегации при концентрациях, превышающих десятую долю процента от массы

модифицируемого материала. Агрегированные наночастицы утрачивают свои полезные качества и становятся незаметным балластом в структуре композитов, а эффекты от их введения следует связывать уже с другой (не наноразмерной) природой взаимодействия. Таким образом, центральным вопросом строительных нанотехнологий является разработка и исследование способов введения сверхмалых количеств наномодификаторов с обеспечением их равномерного распределения, главным образом в тончайших слоях на границах раздела фаз структурных составляющих многокомпонентных материалов.

Одним из перспективных видов добавок для использования в качестве наноматериалов в цементных бетонах являются углеродные нанотрубки. Они обладают высокой прочностью на растяжение и высоким модулем упругости. На рис. 1.1 приведено изображение перекрытия трещин, наблюдаемого в композитах, модифицированных углеродными нанотрубками [45, 51].

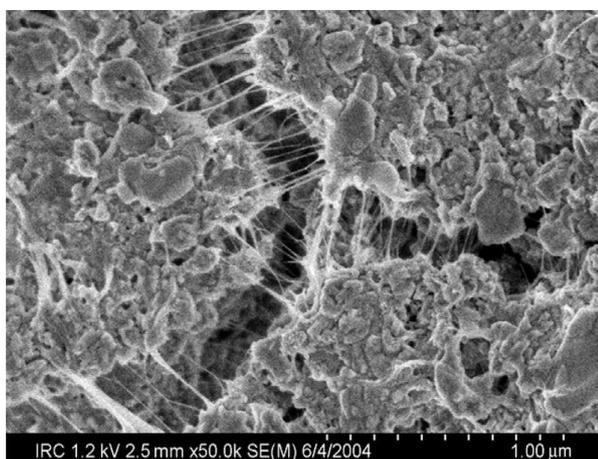


Рисунок 1.1 – Замыкание трещин, наблюдаемое в цементных композитах, модифицированных углеродными нанотрубками

Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве армирующего наноматериала направлено на то, чтобы переместить процесс упрочнения волокнами с макроскопического на нанометровый уровень. В результате можно получить гораздо более прочные и жесткие бетоны, если они будут изготовлены в виде композита с углеродными нанотрубками.

В дополнение к этому наноразмерные частицы обладают потенциалом наполнителей, способных уплотнять структуру модифицируемого материала, препятствовать росту трещин (особенно на ранних этапах) и предотвращать их распространение, а также повышать качество интерфейса паста-агрегат.

Наблюдаемые микроструктурные изменения можно понять, изучив влияние однослойных углеродных нанотрубок на процессы гидратации портландцемента. Показано [53], что углеродные нанотрубки действуют как зародышеобразователи для C-S-H, которые предпочтительно образуются на поверхности пучков нанотрубок, а не на поверхности соседних негидратированных зерен цемента. Зарождение, по-видимому, происходит по всей длине углеродных нанотрубок, а не в определенных местах, которые могут быть связаны с функциональными группами (рис. 1.2).

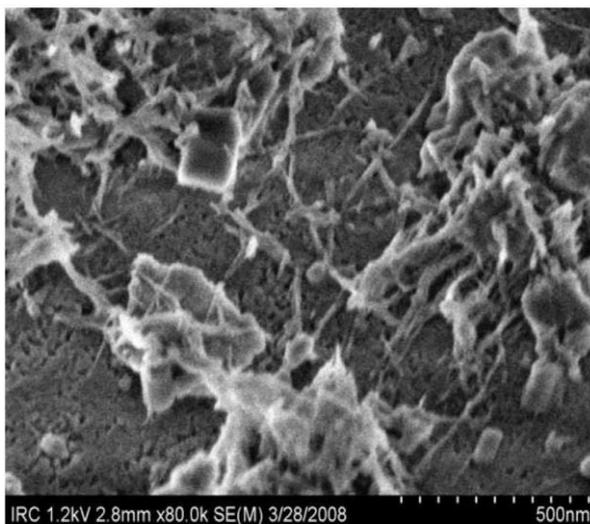


Рисунок 1.2 – Рост C-S-H вокруг пучков углеродных нанотрубок (стержни на изображении) через 135 минут гидратации образца цементного композита

В результате возникает плотное образование C-S-H, которое, по-видимому, прочно связано с нанотрубками, создавая армирующий эффект. Вполне вероятно, что те же процессы, которые наблюдаются в системах с однослойными углеродными нанотрубками, происходят и в системах многослойных углеродных нанотрубок.

Вместе с тем существуют определенные трудности с промышленным внедрением таких наноматериалов, связанные, например, со сложностью и

многозвенностью химико-технологических процессов и высокой стоимостью исходного сырья при их получении.

Текущие цены на углеродные нанотрубки достаточно высоки, так что производство значительных композитных структур является непомерно дорогостоящим. По мнению специалистов, даже при сильном снижении цен на нанотрубки композитный материал, полученный с их использованием, скорее всего будет применяться для конструкций, в которых требования к сверхвысокой ударной вязкости и прочности компенсируют стоимость нанотрубок и потенциальные трудности, связанные с износом по окончании срока службы. Мосты, защитные корпуса ядерных реакторов, плотины в зонах повышенного риска и военные объекты – вот, где может быть особо востребовано и актуально применение углеродных нанотрубок [60].

Вместе с тем, помимо уникальных объектов современное строительство связано с производством и переработкой значительных объемов рядовых бетонных смесей, от которых тем не менее требуется высокая удобоукладываемость (чаще всего высокая подвижность), сохраняемость достигнутого уровня реологических характеристик во времени, возможность повышения прочности бетона при одновременном снижении расхода цемента. Именно в этом направлении особенно перспективным представляется использование наномодификаторов. Учитывая это, в СПбГАСУ в результате теоретических и экспериментальных исследований [58, 59, 64, 65]:

- сформулированы теоретические принципы формирования структуры цементных композитов методами наномодифицирования и рабочая гипотеза повышения прочности, морозостойкости и водонепроницаемости бетонов путем модифицирования углеродными фуллероидными наноструктурами;

- разработан способ получения эффективных и сравнительно недорогих наноматериалов, определена необходимая инструментальная база для их изготовления и проведения дальнейших экспериментальных исследований;

- исследованы методы композиционирования углеродных наночастиц с цементными вяжущими и смесями на их основе;

- получены составы наномодифицированных бетонных смесей и конструкции на их основе, которые по своим характеристикам превосходят отечественные и зарубежные аналоги.

В плане поставленной задачи определены условия получения устойчивых водных суспензий и оптимальная концентрация углеродных наночастиц при модифицировании цементных систем. При проведении экспериментальных исследований готовились водные суспензии путем введения и равномерного распределения в ней наночастиц по объему с помощью ультразвукового воздействия. В дальнейшем полученные суспензии разбавлялись до необходимых концентраций. Установлено, что при определенном и весьма малом содержании наномодификатора имеет место изменение свойств воды, в частности водородного показателя pH, причем это изменение сохраняется в течение длительного времени, что имеет большое практическое значение [53].

При затворении цемента наноструктурированной водой при концентрациях наномодификатора, соответствующих области пониженных pH, имеет место увеличение подвижности цементного теста и сохраняемости его реологических характеристик во времени, тенденция к увеличению прочности цементного камня, снижение водопоглощения при капиллярном подсосе, что свидетельствует об увеличении объема условно замкнутых пор, недоступных проникновению воды.

В результате лабораторных и производственных экспериментов установлено [51, 53], что модифицирование бетонных смесей фуллероидными наночастицами в составе воды затворения в присутствии добавок суперпластификаторов приводит к существенному улучшению их реологических характеристик, следовательно, к снижению трудоемкости и энергоемкости бетонных работ. Кроме того, улучшается сохраняемость свойств бетонной смеси во времени, что так же является весьма важным параметром эффективности действия применяемого пластификатора. В результате наномодифицирования повышается прочность бетона, или при

сохранении заданной прочности существенно сокращается расход дорогостоящего цемента.

В ходе опытно-промышленной проверки результатов лабораторных исследований разработаны производственные составы бетонных смесей, представленные в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Характеристики наномодифицированных бетонных смесей и бетонов

№ п/п	Требуемые марка бетонной смеси и класс бетона	Характеристика состава бетонной смеси			Осадка конуса (см) через время, час			Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут, МПа
		Марка цемента	Вид и количество (% масс. цем.) добавок	Расход цемента, кг/м ³	0	2	4	
1	П4, В35	500 Д0 Н	Суперпластификатор на основе поликарбоксилатов (0,4%)	390	16	12	8	44,8
2	П4, В35	500 Д0 Н		320	21	19	17	46,7
3	П4, В40	500 Д0 Н		450	22	20	17	59,4
4	П4, В30	500 Д0 Н		315	21	20	18	40,4
5	П4, В25	500 Д0 Н		330	20	19	17	32,8
6	П4, В30	500 Д0 Н		395	20	15	12	39,8
7	П4, В30	500 Д0 Н		340	22	21	19	40,7

Примечание: составы №№ 1,6 приготовлены без наномодификатора

Из таблицы следует, что использование наноструктурного модифицирования обеспечивает реальную возможность снижения расходов наиболее дорогостоящих компонентов: химических добавок и цемента. После проведения всех необходимых испытаний установлено повышение морозостойкости на 1-2 марки, а водонепроницаемости на 2-3 марки [64].

Пилотные партии бетонной смеси с применением наномодификаторов, изготовленные предприятием ООО «Бетон», были использованы при возведении монолитных конструкций завода «Тойота» в Санкт-Петербурге. Получение заданных характеристик (В45 W16 П5) при использовании традиционных суперпластификаторов на основе лигносульфанатов было невозможно, а при использовании поликарбоксилатов существенно

увеличивалась стоимость продукции. Таким образом, практически единственным выходом стало применение наномодификаторов, и примерно 90% таких бетонных смесей (около 15 тыс. м³) было впервые использовано при строительстве данного объекта [64]. Получив возможность, при использовании наномодификаторов, снизить расход цемента на 50-60 кг/м³ и добавки до 50% с сохранением прочностных характеристик, ООО «Бетон» начало расширять номенклатурный ряд подобных рецептур. В дальнейшем основными потребителями наномодифицированных бетонных смесей являлись турецкая компания «Энка» (строительство завода «Тойота» и «Дженерал Моторс»), ЮИТ Лентек (строительство мясоперерабатывающего комбината в Горелово), УПТК ЛенСпецСМУ, МО -19 (строительство путепровода на станции Мга, возведение пилонов на проспекте Александровские фермы) и др. В последующие годы наномодифицированные бетонные смеси успешно применены при строительстве гидротехнических сооружений в порту «Бухта Север» (АО «ОЭК», терминала в пос. Усть-Луга («Паркнефть»)), порта Лавна в г. Мурманск (ТЭК «Мосэнерго»), дорожных объектов на трассе «Кола» (ЗАО «ВАД», при реконструкции памятника Мухтумкули Фраги в г. Ашхабад (ПО «Возрождение») и при заполнении карстовых пустот на трассе М12 (ГК «Трансинжком»).

1.4 Применение nanoцеллюлозы – новое направление развития строительной нанотехнологии

Не смотря на определенные успехи, связанные с разработкой наномодифицированных бетонов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, что безусловно важно для современных железобетонных конструкций, все чаще работающих в жестких условиях повышенных статических и динамических нагрузок, а также других воздействий, в том числе знакопеременных, существуют определенные трудности с промышленным внедрением указанных выше наноматериалов,

связанные, например, со сложностью технологий и высокой стоимостью исходного сырья при их получении, но особенно с недостатком и противоречивостью информации по вопросу влияния углеродных наночастиц, в частности, нанотрубок, на здоровье человека, а с некоторых пор и на мировую экологию. Учитывая это, ученые предлагают заняться поиском экологически чистых методов производства подобных материалов или серьезно задуматься о способах "очистки" последствий техпроцесса, что безусловно приведет к увеличению их стоимости. В то же время существуют и другие направления выхода из создавшейся неопределенности, в том числе поиск альтернативных материалов с похожими свойствами, способных обеспечить значительное улучшение качества строительных композитов на наноуровне. Источником таких наноматериалов может стать древесина, а точнее ее основной компонент - целлюлоза, содержание которой в различных породах дерева составляет 35-50% и которая является природной наносистемой, структурно самоорганизованной на нескольких порядках размерной шкалы. Различные способы химического, физического и механического воздействия на целлюлозосодержащее сырьё приводят к получению субмикро- и наноразмерных частиц, отличающихся по структуре, размерам, свойствам. Данные структуры отличаются высокими механическими характеристиками, сопоставимыми с прочностью и деформативностью углеродных нанотрубок, химической стабильностью, биоразлагаемостью и нетоксичностью, а стоимость их, по некоторым оценкам, в десятки и даже в сотни раз ниже стоимости углеродных фуллероидных наночастиц (табл.1.2).

Таблица 1.2. Механические свойства различных материалов

Материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность на разрыв, ГПа
Наноцеллюлоза	150	9,5
Углеродное волокно	150	3,5
Углеродные нанотрубки	300	20
Кевлар	120	3,5
Сталь	210	0,5
Дуб	10	0,1

Таким образом, потенциал целлюлозы с точки зрения применения диспергированных до наноразмерного уровня элементов структуры, с учетом её доступности и возобновляемости, открывает новые возможности для разработки и устойчивого развития инновационных технологий производства высококачественных материалов. В некоторых публикациях содержатся сведения об использовании целлюлозных микрофибрилл в сочетании с различными матрицами, такими как полиуретан, полимолочная кислота и крахмал, сообщается о пленочных композитах, изготовленных методом литья. Вместе с тем, мало что известно о введении нано- или микрофибриллярной целлюлозы в состав объемных композиционных материалов. Учитывая это, одна из задач настоящей работы заключалась в получении достоверных данных для определения перспектив и потенциала целлюлозных наночастиц как упрочнителя строительных композитов на основе цементной матрицы.

Следует отметить, что исследованию вопросов применения наноцеллюлозы предшествовали работы в направлении использования целлюлозных макроволокон в качестве упрочнителей цементных композитов. В России такие исследования были начаты в СПбГАСУ в начале 2000-х годов с разработки технологии безасбестовых фиброцементных плит для вентилируемых фасадов зданий. Данная технология было успешно реализована на предприятии «Мостермостекло» в г. Железнодорожный Московской области (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 – Применение фиброцементных плит производства АО «Мостермостекло» в системах вентилируемых фасадов

Помимо целлюлозных волокон формовочные смеси содержали в качестве наномодификаторов углеродные фуллероидные наночастицы [Патент РФ № 2252203].

Систематические исследования в области наноструктурного модифицирования строительных композитов с использованием nanoцеллюлозы проводятся в СПбГАСУ с 2018 г. Полученные результаты показывают, что, в зависимости от дозировки, введение nanoцеллюлозы в цементные композиты позволяет достичь:

- повышения прочности на сжатие;
- существенного увеличения прочности на растяжение при изгибе;
- снижения усадочных деформаций;
- улучшения морозо- и водостойкости.

Это подтверждает и значительное число зарубежных публикаций, посвященных получению и модификации nanoцеллюлозы, а также созданию композитов на ее основе, что свидетельствует о неугасающем интересе к этому природному биополимеру.

Так, например, Zavaterri P, Yongblood J. Moon R., Weiss J. добились в своих последних работах повышения прочности на изгиб в сравнении с контрольным составом на 20-30 % и определили наиболее оптимальную концентрацию nanoцеллюлозы – 0,2 %. При большей концентрации прочность падала. Они использовали nanoцеллюлозу в виде раствора суспензии с концентрацией 5,38 %, произведенную в лаборатории USDA Forest Service-Forest Products [76, 77, 78, 82, 122].

Схожие исследования были проведены в Китае в это же время, где Jiao L., Su M., Chen W., Wang Y., Zhu H., Dai H. уделили особое внимание механическим свойствам цементных композитов с nanoцеллюлозой в различных концентрациях (0,05-0,4 % по массе) [79, 95, 97, 99, 100, 137, 139].

В ходе эксперимента были получены следующие результаты: прочность на сжатие выросла на 15 %, на изгиб – 20 % (при добавлении nanoцеллюлозы в количестве 0,15 % по массе). Время схватывания увеличивалось прямо

пропорционально с концентрацией наноцеллюлозы. Объясняется это тем, что волокна целлюлозы обладают высокой способностью удерживать влагу, что продлевает время схватывания, способствует большему увлажнению частиц негидратированного цемента, уменьшает пористость цементного камня.

Испанские ученые университетов Жироны и Каталонии повторили работу китайских исследователей в 2023 году, получив прирост прочности на изгиб 30 % по сравнению с контрольным составом [105, 108, 113, 120].

Профессоры из Канады Hisseine O., Wilson W., Sorelli L., Tolnai B. и Tagnit-Namou A. добились повышения прочностных показателей, благодаря модифицированию цементных композитов микроцеллюлозой на сжатие до 26 %, а на изгиб до 21 % (максимальное значение было получено при дозировке целлюлозы 0,05 % по массе) [80, 81, 91, 123]. Помимо этого, ученые отметили более высокие значения водопоглощения и степени гидратации до 15 % за 28 дней. Эту особенность они объяснили гидрофильностью и гигроскопичностью волокон целлюлозы. Эксперименты проводились с наноцеллюлозой, полученной из древесины компании Kruger Biomaterials Inc.

В Китае было проведено исследование, посвященное показателям усадки бетонных образцов с добавлением наноцеллюлозы 0,8 % по массе, которое показало, что при использовании наноцеллюлозы усадка снижается на 55 % [87, 92, 93, 96, 98, 101, 102, 124].

Характеристики цементных композитов с применением наноцеллюлозы по результатам анализа зарубежных источников представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3 Характеристики цементных композитов с наноцеллюлозой

№ н/н	Наименование характеристики	Значение	Примечание
1	Прочность на сжатие	увеличение на 14–25%	Механические свойства цементных композитов были выше по сравнению с контрольными образцами во всех экспериментах. Более того, увеличение прочности на изгиб было выше, чем на сжатие.
2	Прочность на изгиб	увеличение на 15–28%	
3	Прочность на растяжение	нет изменений	-

Продолжение табл. 1.3

4	Степень гидратации за 28 суток	повышение до 15 %	По мнению ученых эта особенность обусловлена гидрофильностью и гигроскопичностью волокон целлюлозы.
5	Сроки схватывания	-	Увеличение времени схватывания прямо пропорционально увеличению концентрации наноцеллюлозы.
6	Уменьшение усадки	уменьшение 55%	-
<p>Проявление свойств фиксировалось только при малых дозах целлюлозы. Эффективным значением были 0,05-0,3% по массе. Все значения фиксировали между наномодифицированными и контрольным составами.</p>			

Поскольку наноцеллюлоза взаимодействует с частицами цемента в растворе, предел текучести и вязкость цементирующей смеси при ее добавлении могут изменяться. Czaо W. и др. [106, 127-135] показали тенденции предела текучести свежеприготовленных наноцеллюлозных цементных паст, данный эффект продемонстрирован на рис. 1.4.

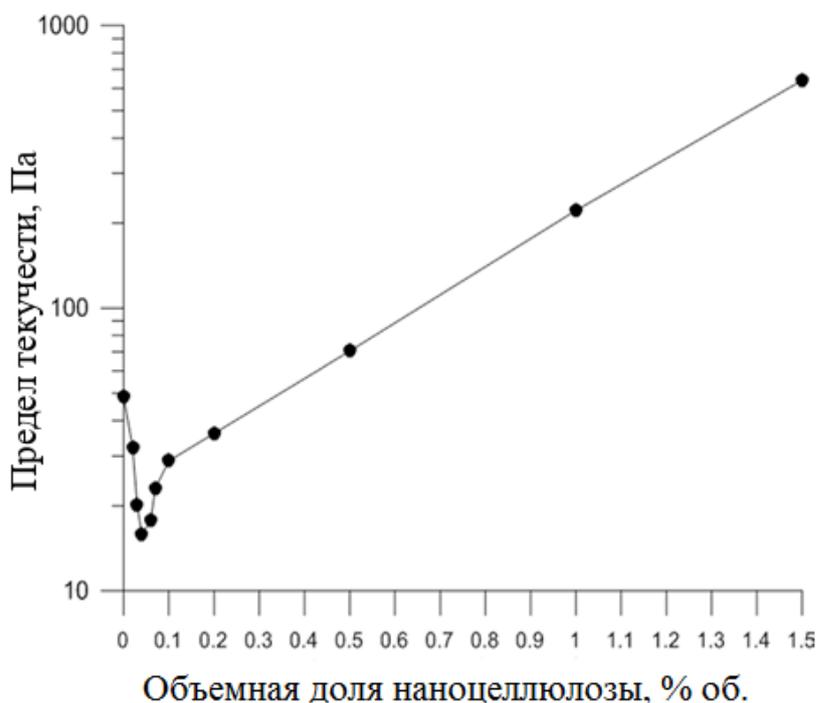


Рисунок 1.4 – Предел текучести цементных паст с различными концентрациями наноцеллюлозы

Источник: Reprinted from Cao Y, Zavattieri P, Youngblood J, Moon RJ, Weiss WJ. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. Cem Concr Compos 2015; 56: 73–83, Copyright (2015), with permission from Elsevier

Таким образом, введение наноцеллюлозы позволяет достичь более высокой обрабатываемости бетонной смеси и уменьшения потребности в суперпластификаторе для обеспечения требуемой подвижности. При этом, наблюдаемый эффект может оказаться выше по сравнению с углеродными нанотрубками и другими наночастицами.

Наноцеллюлоза может быть представлена в трёх основных формах (табл. 1.4):

- нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ);
- нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ);
- бактериальная наноцеллюлоза (БНЦ).

Таблица 1.4. Разновидности наноцеллюлозы

Вид наноцеллюлозы	Форма представления	Размер волокон: -диаметр, нм -длина, нм
Нанофибриллярная	фибриллярная (волоконистая): сеть тонких волокон, обладающих значительной длиной и гибкостью	1...100 100...2000
Нанокристаллическая	стержнеобразная: жёсткие короткие частицы с выраженной кристаллическостью	2...20 50...500
Бактериальная	лентовидная: продукт метаболизма микроорганизмов, образующий трёхмерную нановолоконную структуру	6...10 30...50

Нанофибриллярная целлюлоза образована из гибких фибрилл, состоящих из связанных молекул целлюлозной цепи, отличающихся своей запутанной конфигурацией и сложной паутиной структурой. Имеет чередующиеся кристаллические и аморфные домены и содержит не менее 95 % наноцеллюлозы и до 5 % гемицеллюлозы. Обладает низкой плотностью, высоким модулем упругости, прочностью и высокой термической стабильностью.

Нанокристаллическая целлюлоза имеет форму стержней диаметром 2-20 нм и длиной от 50 до 500 нм. Схожа по своим свойствам с нанофибриллярной целлюлозой, но обладает более высокой кристаллическостью и ограниченной гибкостью из-за отсутствия аморфных участков.

Бактериальная наноцеллюлоза производится различными штаммами микроорганизмов, и представляет собой наиболее чистую форму целлюлозы. Ее способ получения сложнее растительной наноцеллюлозы, а основными рынками потребления являются пищевая и медицинская промышленности.

Представляется, что нанофибриллярная целлюлоза с ее структурными особенностями, обуславливающими технологические свойства и функциональность, является наиболее эффективной для применения в цементных композитах. Целлюлозные нановолокна расположены близко друг к другу и имеют высокое отношение длины к диаметру, что делает их эффективными в качестве нанодисперсной арматуры для предотвращения и стабилизации микротрещин. Данный эффект усиливается наличием поверхностных гидроксильных групп и других ионов, которые облегчают связь между частицами при концентрациях, соответствующих образованию сетчатых структур в объеме материала. Все это позволяет рассматривать нанофибриллярную целлюлозу в качестве эффективного упрочнителя и модификатора структуры цементного камня на наноуровне.

Тем не менее промышленных образцов модификатора на основе наноцеллюлозы до сих не существует.

С учетом вышеизложенного сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, а также научная гипотеза, отражающая основной принцип и сущность разработки.

Гипотеза. Улучшение технологических и эксплуатационных свойств бетонов и растворов достигается путем модификации смесей комплексной добавкой, полученной на основе нанофибриллярной целлюлозы, способной к физико-химическому взаимодействию с минералами и новообразованиями цементного вяжущего, способствующему улучшению структуры, повышению прочности и долговечности строительных композитов.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. На основании анализа современных представлений установлено, что цементный бетон следует рассматривать как многоуровневую композиционную систему, в которой эксплуатационные характеристики формируются в результате сложного взаимодействия компонентов на макро-, мезо-, микро- и наноуровнях. Управление структурой на каждом из этих уровней позволяет целенаправленно формировать свойства композитов в соответствии с заданными эксплуатационными требованиями.

2. Обоснована актуальность и высокая эффективность применения нанотехнологий при модифицировании структуры цементного камня. Воздействие на процессы гидратации и структурообразования на наноуровне с использованием высокодисперсных наноматериалов позволяет существенно повысить плотность, прочность, трещиностойкость и долговечность цементных композитов.

3. Обоснована перспективность внедрения наноцеллюлозы как экологически безопасного и возобновляемого компонента строительных наномодификаторов, соответствующего международным требованиям устойчивого развития. Применение целлюлозных наноматериалов открывает возможности для создания высокоэффективных цементных композитов с направленно формируемыми свойствами

4. Установлено, что наноцеллюлоза, обладающая высокой удельной поверхностью, развитой системой гидроксильных групп и выраженными армирующими свойствами, способна обеспечить уплотнение цементной матрицы, снижение капиллярной пористости, ускорение ранних стадий гидратации, повышение прочности и устойчивости к усадочным деформациям.

5. Установлено, что наиболее эффективной формой для использования в строительных композитах является нанофибриллярная целлюлоза с характерной волокнистой структурой, чередованием кристаллических и

аморфных доменов и способностью к равномерному распределению в жидкой фазе цементного теста.

2 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

2.1 Выбор способа получения наноцеллюлозы

Разработка наномодификаторов для цементных композитов требует обоснованного выбора способа получения наноцеллюлозы (НЦ) – одного из наиболее перспективных природных наноматериалов. Эффективность её действия определяется не только химической природой целлюлозы, но прежде всего морфологией и метрологически контролируемые параметрами: диапазоном диаметров элементарных фибрилл (как правило, 1-100 нм), отношением длины к диаметру, удельной поверхностью, степенью кристалличности, распределением функциональных групп на поверхности и устойчивостью к агрегации в водных и щелочных средах [107, 121, 138]. От выбранной технологии напрямую зависят коллоидная стабильность (ζ -потенциал, толщина гидратной оболочки), совместимость с поликарбоксилатными суперпластификаторами, устойчивость к ионной силе порового раствора цемента, а также воспроизводимость от партии к партии. Следовательно, способ получения НЦ должен не только обеспечивать достижение целевых характеристик дисперсности и поверхностной химии, но и соответствовать технологическим и экономическим ограничениям строительного производства: быть масштабируемым, энерго- и ресурсноэффективным, экологически приемлемым с точки зрения обращения с реагентами и сточными водами. Выбор метода предопределяет и инженерию применения: требуемый режим предварительной диспергации, последовательность ввода (вода затворения/раствор добавки), допустимые концентрации при хранении, сроки стабильности суспензии, а также риски агломерации при транспортировке. В совокупности это формирует критерии отбора: достижение заданной морфологии при минимальной энергоёмкости и себестоимости, стабильность параметров во времени, совместимость с

рецептурами цементных композиций и метрологическая прослеживаемость контроля качества.

Наноцеллюлоза может существовать в трёх основных морфологических формах, каждая из которых обладает своими особенностями и областью применения [70, 73, 109].

Нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ) представляет собой совокупность длинных гибких фибрилл (волокон) диаметром от 1 до 100 нм и длиной до 2 мкм, характеризующихся высоким отношением длины к диаметру. Благодаря развитой удельной поверхности и наличию большого числа гидроксильных групп НФЦ проявляет выраженные армирующие и структурообразующие свойства, что делает её особенно перспективной для модификации цементных композитов [74, 75, 82, 114].

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) – это жёсткие стержнеобразные частицы, как правило, с диаметром 2-20 нм и длиной 50-500 нм. Высокая степень кристалличности придаёт НКЦ устойчивость к деформации и делает её удобной для применения в качестве жёсткого армирующего наполнителя или функциональной нанодобавки в композиционные материалы [77, 80, 84].

Бактериальная наноцеллюлоза (БНЦ) образуется в результате метаболизма ряда микроорганизмов и представляет собой трёхмерную сетчатую структуру с высокой степенью чистоты и уникальными физико-механическими свойствами. В отличие от растительной НЦ, для получения БНЦ не требуется стадий деструктурирования, что делает её привлекательной для ряда специализированных применений [79, 81, 125].

Методы получения наноцеллюлозы напрямую зависят от её исходного источника и целевой области применения. Для НЦ растительного происхождения ключевыми являются методы деструктурирования клеточных стенок, включающие механические подходы – гомогенизацию под высоким давлением, измельчение на коллоидных мельницах, ультразвуковую диспергацию; а также химические методы – кислотный гидролиз, щелочные обработки, окисление по ТЕМПО-методике. Часто используется их

комбинация, позволяющая снизить энергоёмкость процесса и повысить однородность получаемой дисперсии. В противоположность этому, бактериальная наноцеллюлоза формируется в процессе жизнедеятельности микроорганизмов (например, *Acetobacter xylinum*) или в бесклеточных ферментационных системах. Она не требует стадий агрессивной механохимической обработки, но процесс её биосинтеза является длительным и ограничен с точки зрения масштабирования.

Для целей модификации цементных систем наибольший практический интерес представляет нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ). Её длинные и гибкие волокна обладают высокой степенью вытянутости и значительной удельной поверхностью, что позволяет им не только равномерно распределяться в объёме цементного теста, но и выполнять функции микроармирующего каркаса. При введении в систему НФЦ способствует формированию пространственно-ориентированной сетки, которая связывает продукты гидратации цемента и препятствует развитию усадочных микротрещин. Кроме того, наличие развитой волокнистой структуры и гидрофильных –ОН-групп позволяет НФЦ удерживать дополнительное количество воды в приповерхностных слоях цементных частиц, что положительно влияет на кинетику гидратации и способствует формированию более плотной гелеобразной матрицы.

Эти свойства обуславливают перспективность применения НФЦ именно в строительных материалах: она сочетает в себе структурообразующую функцию, повышение трещиностойкости и снижение усадочных деформаций при сравнительно малых дозировках (наноконцентрации).

В связи с этим далее рассматриваются методы получения нанофибриллярной целлюлозы (НФЦ) как наиболее перспективной формы для применения в строительных материалах [74, 75, 78, 83, 103]. Особое внимание уделено сравнительному анализу их преимуществ и ограничений: от энергоёмкости и экологичности до качества конечного продукта и возможностей масштабирования технологии. Такой подход позволяет не

только выявить оптимальный путь получения НФЦ с заданными характеристиками, но и оценить его практическую применимость в условиях строительного производства.

Гомогенизация под высоким давлением (ВД-гомогенизация) [68, 69, 86, 115].

Среди механических методов получения нанофибриллярной целлюлозы (НФЦ) наиболее разработанным и промышленно применяемым является гомогенизация под высоким давлением. Принцип её заключается в том, что водная суспензия предварительно обработанного целлюлозного сырья многократно прокачивается через сопла или узкие капилляры при давлениях от 400 до 1500 бар. При этом частицы волокнистого материала подвергаются сразу нескольким видам воздействия: интенсивным сдвиговым напряжениям, ударному разрушению при соударении струй и кавитационным процессам, возникающим при резком перепаде давления. Совокупность этих факторов приводит к расклиниванию и дезинтеграции микрофибрилл на отдельные элементарные волокна нанометрового диапазона.

В зависимости от числа проходов через гомогенизатор и установленного давления можно регулировать степень диспергирования. При малом числе циклов суспензия сохраняет видимые агрегаты, состоящие из пучков микрофибрилл диаметром 50-200 нм, тогда как при 10-20 циклах при давлении выше 1000 бар удаётся получить равномерную дисперсию с диаметрами волокон 2-20 нм и длиной до нескольких микрометров. Такие характеристики обеспечивают высокое отношение длины к диаметру и формирование устойчивой нанофибриллярной сетки, что является целевым параметром для последующего применения в цементных композитах.

Ключевым преимуществом ВД-гомогенизации является возможность относительно тонко управлять структурой получаемого материала за счёт регулирования давления, числа циклов и концентрации суспензии. Однако у этого метода есть и существенные ограничения. Энергозатраты при непрерывной работе оборудования составляют от 15 до 30 МВт·ч на тонну

сухого вещества, что делает процесс экономически затратным при промышленном масштабе. Износ рабочих сопел при высоких давлениях приводит к необходимости их регулярной замены, что также увеличивает себестоимость. Дополнительным фактором является необходимость предварительной обработки сырья (удаление лигнина, частичное разрыхление структуры), так как без этой стадии расход энергии возрастает в несколько раз, а выход нановолокон резко снижается.

В литературе приводятся примеры успешного применения ВД-гомогенизации для получения НФЦ из древесной массы, хлопковой линтеры, соломы и других растительных источников [93, 94]. Так, при давлении 800-1200 бар и десяти циклах обработки удаётся получать дисперсии с содержанием волокон диаметром менее 10 нм более 80 %. Повышение числа циклов обработки до 20 позволяет достичь практически полной дезагрегации пучков и образования вязких гелеобразных дисперсий. Снижение концентрации исходной суспензии до 1-2 % масс. существенно облегчает процесс и снижает энергозатраты, хотя требует последующей стадии упаривания или сгущения.

Интересно отметить, что полученные таким образом дисперсии НФЦ обладают выраженными тиксотропными свойствами: при покое они формируют гелеобразную структуру, которая разрушается при перемешивании или сдвиге и вновь восстанавливается после прекращения нагрузки [89, 90, 111]. Для строительных материалов эта особенность является крайне важной: она обеспечивает стабильность при хранении и дозировании, но требует правильного выбора момента ввода НФЦ в цементную систему, чтобы избежать нежелательной локальной флокуляции.

С точки зрения экологичности, гомогенизация под высоким давлением не предполагает использования химических реагентов и поэтому считается «чистым» методом. Основной экологический фактор связан с высокой потребностью в электроэнергии. Именно поэтому многие исследователи рассматривают ВД-гомогенизацию в сочетании с мягкими стадиями

предварительной химической подготовки (например, щелочная обработка или TEMPO-окисление), позволяющими снизить энергоёмкость процесса до 30-40 % [91]. В этом случае метод приобретает черты комбинированного или механохимического, что расширяет его промышленную применимость.

Таким образом, ВД-гомогенизация является базовым методом получения нанофибрилярной целлюлозы, обеспечивающим получение материала с предсказуемыми морфологическими характеристиками и высокой степенью диспергирования. Несмотря на высокую энергоёмкость и износ оборудования, метод хорошо масштабируется и уже используется на пилотных линиях в Европе, Канаде и Японии [88, 104]. Для целей модификации цементных композитов именно такой подход позволяет получать НФЦ с оптимальными параметрами – диаметром 2-20 нм, длиной до нескольких микрометров, развитой поверхностью и устойчивостью в водных средах.

Микрофлюидизация

Микрофлюидизация относится к современным механическим методам получения НФЦ, основанным на прокачивании суспензии целлюлозного сырья через микроканалы особой геометрии при высоких давлениях [126]. В отличие от классической гомогенизации под высоким давлением, где основной вклад в дезинтеграцию волокон вносит кавитация и ударное разрушение при резком перепаде давления, в микрофлюидизаторах процесс организован так, чтобы материал подвергался контролируемым сдвиговым и турбулентным нагрузкам в микроканалах. Это обеспечивает более тонкое управление морфологией и однородностью получаемых нановолокон.

В работе оборудования суспензия прокачивается при давлениях 500-2000 бар через узкие каналы шириной от десятков до сотен микрометров [96]. В месте слияния каналов происходит столкновение потоков со скоростями, превышающими 200 м/с. В результате разрушаются пучки микрофибрилл, снижается степень агрегации и формируются отдельные волокна диаметром

5-30 нм. При многократных циклах (10-15) удаётся получить дисперсии, в которых более 90 % волокон имеют диаметр менее 20 нм.

Ключевым преимуществом микрофлюидизации является высокая однородность продукта. В отличие от ВД-гомогенизации, где после 10 циклов всё ещё могут сохраняться отдельные агрегаты, микрофлюидизатор обеспечивает практически полное разрушение пучков. Это особенно важно для применения в строительных материалах, где равномерное распределение НФЦ в объёме цементной матрицы является условием повторяемости свойств.

Однако метод имеет и ряд ограничений. Энергетические затраты сопоставимы или даже выше, чем у гомогенизации под высоким давлением – от 20 до 40 МВт·ч на тонну сухого вещества. Сложность конструкции аппаратов (точная геометрия каналов, устойчивость к износу, необходимость охлаждения для предотвращения перегрева суспензии) делает оборудование дорогим и требующим специализированного обслуживания. По этой причине микрофлюидизация чаще используется на пилотных установках и в лабораторных условиях, где важна максимальная однородность продукта, но не столь критична себестоимость.

В литературе приводятся данные о том, что при использовании микрофлюидизации получаемые дисперсии НФЦ демонстрируют более выраженную тиксотропность и высокий уровень механической прочности. Так, [Iwamoto et al., 2011] показали, что вязкость суспензий НФЦ, полученных микрофлюидизацией, в 1,5-2 раза выше по сравнению с дисперсиями, полученными ВД-гомогенизацией при тех же исходных условиях [93]. Это указывает на более развитую поверхность волокон и более интенсивное взаимодействие между ними.

Для строительных материалов данный метод имеет значение прежде всего, как эталонный с точки зрения качества продукта. Даже если он не будет использоваться в массовом промышленном масштабе, результаты, полученные с помощью микрофлюидизации, позволяют оценивать «верхний предел» возможных свойств НФЦ: минимальный размер волокон,

максимальную однородность и устойчивость суспензии. В дальнейшем такие данные служат ориентиром при разработке более экономичных методов.

Ультразвуковая обработка (соникация)

Ультразвуковая обработка относится к числу методов, основанных на воздействии акустических колебаний высокой интенсивности на водную суспензию целлюлозного сырья. При распространении ультразвуковых волн в жидкости возникают кавитационные процессы: образование и последующее схлопывание пузырьков приводит к возникновению локальных импульсов давления и температуры, а также микроструй, которые разрушают агрегаты и пучки микрофибрилл. В результате этого процесса удаётся получать отдельные нановолокна диаметром от 10 до 50 нм и длиной до 1-2 мкм.

Особенностью соникации является её способность снижать степень агрегации и полидисперсности в уже полученной суспензии. Поэтому чаще всего ультразвук используется как дополнительная стадия после гомогенизации или микрофлюидизации, когда необходимо «довести» морфологию волокон до более узкого распределения по размерам. Однако в ряде случаев ультразвук применяется и как самостоятельный метод диспергирования, особенно при малых объёмах или в лабораторных условиях.

Основными параметрами, определяющими эффективность метода, являются частота и мощность ультразвука, а также время воздействия. При частотах порядка 20-25 кГц и мощности 200-500 Вт в течение 5-10 минут достигается значительное уменьшение размера агрегатов и увеличение доли индивидуализированных волокон. Однако при слишком длительном воздействии или чрезмерной мощности возможно разрушение целлюлозной цепи и укорочение волокон до субмикронных фрагментов, что снижает их армирующую способность. Поэтому оптимизация режима работы является ключевой задачей.

Энергозатраты на соникацию значительно ниже, чем при гомогенизации под высоким давлением или микрофлюидизации, но метод ограничен по производительности: он подходит для суспензий объёмом до нескольких

литров. При масштабировании возникают проблемы с равномерностью воздействия – в больших реакторах кавитационные эффекты распределяются неравномерно, что приводит к образованию зон с разной степенью диспергирования.

В литературе приводятся примеры применения ультразвука для получения НФЦ из древесного и недревесного сырья. Так, по данным [Li et al., 2012], при обработке суспензии ультразвуком в течение 10 минут доля волокон диаметром менее 20 нм возрастала с 35 до 70 % [98]. В другой работе [Chinga-Carrasco, 2011] показано, что короткая ультразвуковая активация перед введением НФЦ в цементные композиты улучшает распределение нановолокон в системе и снижает склонность к агрегации [82].

С практической точки зрения ультразвук представляет интерес как вспомогательный метод подготовки суспензии НФЦ к введению в цементные системы. Он позволяет улучшить дисперсность и повысить устойчивость суспензии без значительных энергетических затрат и использования реагентов. Тем не менее, самостоятельное промышленное применение ультразвука в качестве основного метода получения НФЦ ограничено низкой производительностью и сложностью масштабирования.

Механическое измельчение (коллоидные и шаровые мельницы)

Механическое измельчение является одним из наиболее простых и доступных методов обработки целлюлозного сырья с целью получения нанофибриллярной целлюлозы (НФЦ). Суть процесса заключается в том, что исходные волокна подвергаются длительному воздействию ударных, сдвиговых и истирающих нагрузок в мельницах различного типа – коллоидных, планетарных шаровых, вибрационных. Под действием этих механических усилий происходит постепенное разрушение клеточных стенок и расщепление микрофибрилл на более мелкие фрагменты.

При использовании коллоидных мельниц суспензия целлюлозы проходит через зазор между быстро вращающимися поверхностями. Высокая скорость вращения (до 3000 об/мин) создаёт значительные сдвиговые

напряжения, которые способствуют дефибрилляции. Диаметр получаемых волокон при этом может составлять 20-100 нм, однако распределение по размерам остаётся достаточно широким, а часть волокон сохраняет микронные размеры.

Шаровые и планетарные мельницы обеспечивают механическую активацию за счёт ударов и трения шаров о частицы сырья. В результате многократных соударений происходит разрушение структуры волокон и постепенное выделение нанофибрилл. Применение планетарных мельниц позволяет достичь более интенсивного измельчения, однако из-за высокой энергии ударов существует риск частичного разрушения целлюлозной цепи и снижения степени полимеризации. Кроме того, длительное измельчение может приводить к повышению температуры системы, что требует организации охлаждения.

К преимуществам механического измельчения относится относительная простота технологии, невысокая стоимость оборудования и возможность обработки больших объёмов сырья. Однако у метода есть ряд серьёзных ограничений. Во-первых, он отличается низкой селективностью: часть волокон действительно расщепляется до нанофибрилл, но значительная доля остаётся в виде микрометровых фрагментов. Это приводит к высокой полидисперсности продукта. Во-вторых, процесс является длительным (от нескольких часов до суток), что ограничивает его производительность. В-третьих, отсутствие химической или энзимной предварительной обработки делает дефибрилляцию менее эффективной, поэтому часто механическое измельчение используется в комбинации с другими методами.

В исследованиях показано, что при использовании планетарных мельниц можно получить суспензию, где доля нанофибрилл с диаметром менее 100 нм достигает 40-50 % после 6-8 часов обработки. Однако для достижения большей однородности продукта процесс приходится дополнять ультразвуковой активацией или гомогенизацией под давлением. В работе [Wang et al., 2012] отмечено, что сочетание шарового измельчения с

последующей ультразвуковой обработкой позволяет повысить степень дефибрилляции почти в два раза по сравнению с использованием только одного метода [126].

С точки зрения применения в строительных материалах механическое измельчение может рассматриваться как дополнительный или подготовительный этап. Оно позволяет снизить размер исходных волокон и облегчить дальнейшую диспергацию более энергоёмкими методами. Однако самостоятельное использование этого подхода редко обеспечивает получение высокооднородной НФЦ, необходимой для воспроизводимого модифицирующего эффекта.

Таким образом, механическое измельчение отличается технологической простотой и невысокой стоимостью, но ограничено по эффективности и качеству продукта. Его основная роль заключается в предварительном уменьшении размера частиц и повышении доступности волокон для дальнейшей обработки – гомогенизации, микрофлюидизации или ультразвука.

Химические методы получения нанофибриллярной целлюлозы (НФЦ)

Помимо чисто механических способов, важную роль в технологии получения нанофибриллярной целлюлозы играют химические методы. Их основная задача заключается в том, чтобы разрыхлить исходную структуру целлюлозного волокна и частично разрушить аморфные области, облегчая последующую дефибрилляцию. В результате снижается потребность в энергии на механическую обработку, повышается выход целевых нановолокон, а также появляется возможность управлять поверхностными свойствами продукта.

Одним из наиболее распространённых подходов является кислотный гидролиз. Он основан на том, что аморфные области целлюлозы более чувствительны к воздействию кислот, чем кристаллические. При обработке минеральными кислотами (чаще всего серной, соляной или фосфорной) происходит выборочное разрушение аморфных областей, в результате чего высвобождаются кристаллические фрагменты. Если процесс вести до высокой

степени разложения, формируется не НФЦ, а нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ). Однако при мягких режимах кислотного гидролиза возможно сохранение более длинных волокон с диаметром 5-20 нм и длиной до 500-800 нм, которые по своим свойствам близки к НФЦ. Существенным ограничением метода является необходимость тщательной нейтрализации и промывки продукта, а также утилизации значительных объёмов кислых стоков, что повышает экологическую нагрузку.

Другим важным направлением является щелочная обработка и делигнификация. Она применяется преимущественно на стадии подготовки сырья и включает обработку растворами гидроксида натрия, кальция или их комбинациями. В ходе этой процедуры удаляются лигнин и гемицеллюлозы, волокна становятся более доступными для последующей механической обработки. Щелочная обработка сама по себе редко приводит к образованию нановолокон, но существенно облегчает их выделение, снижает энергозатраты на гомогенизацию в 2-3 раза и повышает стабильность конечной дисперсии.

Особое место среди химических методов занимает TEMPO-окисление (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил). Это селективный метод функционализации, при котором первичные гидроксильные группы целлюлозы окисляются до карбоксильных. В результате на поверхности волокон появляются отрицательно заряженные группы, что обеспечивает высокую коллоидную устойчивость получаемой дисперсии. При последующей механической обработке (например, при гомогенизации) такие волокна легче расщепляются на отдельные нановолокна диаметром 2-5 нм, обладающие высокой степенью однородности. TEMPO-метод позволяет получать НФЦ с узким распределением размеров и повышенной стабильностью, однако требует использования дорогостоящих реагентов и сложной системы утилизации отходов, что ограничивает его широкое промышленное применение.

В последние годы внимание исследователей привлекает применение ионных жидкостей как растворителей и реагентов для модификации

целлюлозы. Эти соли органических катионов и неорганических анионов способны растворять целлюлозу, разрушая межмолекулярные водородные связи. После обработки в ионных жидкостях последующая механическая дефибриляция идёт значительно легче, а полученные волокна характеризуются повышенной степенью индивидуализации. Преимуществом метода является его универсальность, однако высокая стоимость и трудности с регенерацией растворителя пока препятствуют промышленному внедрению.

Интерес вызывает и использование энзимных обработок, которые частично расщепляют целлюлозную матрицу и облегчают выделение нановолокон. Преимущество такого подхода заключается в экологичности и мягкости условий. Однако энзимные методы требуют длительного времени (несколько часов или даже суток) и хорошо работают только в сочетании с механической обработкой.

В целом, химические методы можно рассматривать как подготовительный этап, повышающий эффективность и воспроизводимость выделения НФЦ. Они позволяют контролировать заряд и функциональность поверхности волокон, влиять на степень кристалличности и гидрофильность материала. С другой стороны, высокая стоимость реагентов, необходимость очистки и утилизации отходов существенно ограничивают самостоятельное использование химических методов в промышленности.

Комбинированные (механохимические) методы получения нановолокнистой целлюлозы (НФЦ)

Современное развитие технологий всё чаще ориентируется не на использование одного метода, а на сочетание химической и механической обработки. Такой подход получил название механохимического или комбинированного [119]. Его сущность заключается в том, что исходное сырьё предварительно подвергается мягкой химической модификации, а затем проходит интенсивную механическую дефибриляцию. В результате достигается синергетический эффект: снижаются энергозатраты на механическую стадию и повышается однородность конечного продукта.

Наиболее распространённым вариантом является комбинация щелочной делигнификации и кислотной или окислительной обработки с последующей гомогенизацией под высоким давлением. В ходе щелочной стадии удаляются лигнин и гемицеллюлозы, что «раскрывает» структуру волокон. Дополнительная кислотная или ТЕМРО-окислительная обработка частично разрушает аморфные участки и придаёт поверхности волокон отрицательный заряд. Благодаря этому последующая гомогенизация проходит значительно эффективнее: нановолокна отделяются при меньшем числе циклов и более низких давлениях. В ряде работ показано, что энергозатраты на гомогенизацию снижаются в 2-3 раза по сравнению с обработкой «чистого» сырья без химической подготовки [116].

Другим вариантом комбинированного подхода является использование ферментативной обработки в качестве подготовительного этапа. Целлюлазы и гемицеллюлазы частично гидролизуют полисахаридную матрицу, делая волокна более податливыми к механическому воздействию. При этом сохраняется высокая степень полимеризации целлюлозных цепей, а значит – механическая прочность получаемых нанофибрилл. После энзимной стадии достаточно 5-10 циклов гомогенизации при давлениях около 600-800 бар для получения однородной суспензии, в то время как без ферментов требовалось бы вдвое больше энергии и циклов.

Интересным направлением являются также сочетания ультразвука с химической модификацией. Например, предварительное ТЕМРО-окисление в комбинации с ультразвуковой обработкой позволяет получать волокна диаметром 3-5 нм с очень узким распределением по размерам. Такая НФЦ проявляет исключительную коллоидную стабильность и образует гели с высокими тиксотропными свойствами. Недостатком является высокая стоимость реагентов и ограниченные объёмы производства, однако для исследовательских целей и получения эталонных образцов этот метод широко используется.

С точки зрения промышленного внедрения, механохимические методы обладают рядом важных преимуществ:

- снижение энергоёмкости механической стадии;
- повышение выхода целевых нановолокон за счёт разрушения аморфных областей ещё на химическом этапе;
- возможность управления поверхностными свойствами (заряд, функциональные группы, гидрофильность);
- более высокая воспроизводимость качества между партиями.

Ограничениями остаются: необходимость утилизации химических реагентов, повышение стоимости оборудования (совмещение нескольких стадий в одном технологическом цикле) и усложнение технологической схемы. Тем не менее, именно комбинированный подход сегодня считается наиболее перспективным. Он обеспечивает оптимальный баланс между качеством, себестоимостью и масштабируемостью.

В ряде исследований подтверждено, что использование механохимических методов позволяет получать НФЦ с диаметрами до 2-20 нм и длиной до 1-2 мкм более при энергозатратах, сниженных на 30-50 % по сравнению с классической ВД-гомогенизацией [117, 118]. Кроме того, такие волокна проявляют более высокую устойчивость в щелочных растворах, что особенно важно при их введении в цементные системы.

Таким образом, комбинированные методы являются наиболее рациональным выбором для промышленного производства НФЦ, предназначенной для модификации цементных композитов. Они позволяют учитывать одновременно требования к морфологии, энергетике процесса, экологичности и стабильности конечного продукта.

С учетом вышеизложенного в качестве промышленного образца для диссертационного исследования принята нанофибриллярная целлюлоза MFC Betulium N-25 ООО «Банг и бонсомер».

2.2 Исследование структуры и свойств нанопибриллярной целлюлозы

2.2.1 Методы исследований и применяемое оборудование

Диссертационные исследования выполнены в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» на кафедре Технологии строительных материалов и метрологии.

Электронно-микроскопический анализ

Микроструктурный и химический анализы образцов нанопибриллярной целлюлозы и продуктов на её основе проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в сочетании с электронно-зондовым рентгеновским микроанализом (EDS) на микроскопе Tescan VEGA 3 SBH. Данный метод основан на взаимодействии сфокусированного пучка электронов с атомами твёрдого образца, представленного в виде сколов или порошков, нанесённых на проводящую подложку. В процессе взаимодействия формируется целый спектр сигналов (вторичные и отражённые электроны, рентгеновское излучение), которые регистрируются системой детекторов и преобразуются в визуальное изображение или спектральные данные. Основное достоинство метода заключается в том, что он позволяет получать чёткие изображения поверхности материала с увеличением от сотен до десятков тысяч раз, фиксируя как общую морфологию, так и отдельные детали рельефа на уровне десятков нанометров. Это делает возможным прямое наблюдение формы, размера и степени диспергирования волокон, наличия агрегатов и пористых структур. Дополнительно применение микроанализа EDS позволяет проводить качественную и количественную оценку элементного состава исследуемого материала, выявляя как основные элементы (углерод и кислород в целлюлозе), так и минорные примеси (Mg, Ca, Si и др.), которые могут отражать природу исходного сырья или особенности обработки.

Таким образом, РЭМ является ключевым инструментом при изучении наноструктурированных материалов, обеспечивая одновременно визуализацию морфологии и локальный химический анализ. Его применение в работе позволило зафиксировать характерную волокнистую структуру НФЦ, выявить диапазон размеров и подтвердить однородность распределения, что является важным критерием качества полученной дисперсии.

Рентгенофазовый анализ

Рентгеновская дифрактометрия является стандартным методом, позволяющим определять кристаллические фазы, их относительное содержание и степень кристалличности материалов. Она широко применяется для исследования вяжущих и бетонов, где присутствует сложная смесь соединений. Наиболее распространённый вариант – порошковая дифрактометрия, основанная на дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке вещества. Интенсивность дифракционного пика пропорциональна количеству фазы, которой он соответствует, что обеспечивает возможность как качественной, так и количественной оценки. В данной работе анализ выполнялся на дифрактометре D2 PHASER, для чего образцы готовили в порошкообразной форме. Полученные рентгенограммы были расшифрованы путём сопоставления экспериментальных данных с эталонными картами. Это позволило установить фазовый состав исследуемых материалов и подтвердить структурные изменения, происходящие в процессе модификации.

Гранулометрический анализ

Для оценки размеров частиц и устойчивости водной суспензии нанофибриллярной целлюлозы использовался метод динамического светорассеяния (DLS), реализованный на приборе Zetasizer Nano. Метод основан на регистрации флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения, вызванных броуновским движением частиц в жидкости. По величине коэффициента диффузии рассчитываются гидродинамические диаметры, что позволяет построить распределение частиц по размерам в коллоидной системе. Основным достоинством метода является возможность

исследования дисперсий с очень низкими концентрациями и в реальных условиях водной среды, без необходимости дополнительной подготовки или высушивания образца. Это особенно важно для нанофибриллярной целлюлозы, где сохранение нативной структуры волокон и их гидратной оболочки напрямую влияет на результаты.

В ходе работы были получены распределения размеров, позволяющие судить о степени диспергирования НФЦ и наличии агрегированных форм. Анализ показал, что после предварительной обработки суспензии формируется узкопиковое распределение с преобладанием частиц нанометрового диапазона, что свидетельствует об удовлетворительной коллоидной стабильности. Таким образом, гранулометрический анализ с использованием Zetasizer Nano обеспечил количественную характеристику размеров частиц и позволил дополнить микроскопические данные сведениями о поведении дисперсии НФЦ в жидкой среде. Это стало важным элементом для комплексной оценки её пригодности в качестве модификатора цементных композитов.

Используемый комплекс методов исследования и применяемое оборудование, характеристики которого подробно приведены в Приложении 1, позволили всесторонне охарактеризовать морфологию, фазовый состав и поверхностные свойства нанофибриллярной целлюлозы.

Электронная микроскопия позволила не только визуализировать морфологию материала, но и определить форму, характерные размеры волокон, их распределение и степень агрегации. На полученных изображениях отчётливо фиксировались вытянутые фибриллы с высоким отношением длины к диаметру, что подтверждает их потенциал к пространственному армированию цементной матрицы.

Рентгенофазовый анализ дал возможность количественно оценить кристалличность образцов и уточнить фазовый состав, что особенно важно для характеристики степени упорядоченности целлюлозных цепей и выявления аморфных областей. Интерпретация дифрактограмм показала преобладание

модификации целлюлозы Iβ в структуре материала, что косвенно подтверждает высокую стабильность его кристаллической решётки.

Гранулометрический анализ методом динамического светорассеяния охарактеризовал распределение частиц по размерам в дисперсии, позволил определить средний диаметр фибрилл и выявить наличие мелких фрагментов или агрегатов. Сохранение стабильности распределения во времени подтвердило отсутствие выраженной седиментации и агрегации, что имеет принципиальное значение для равномерного распределения НФЦ в объёме цементной матрицы.

Комплексная интерпретация результатов всех применённых методов обеспечила целостное представление о структуре и свойствах НФЦ, включая её морфологические параметры, степень кристалличности, дисперсность и стабильность суспензии. Эти данные стали научно обоснованной основой для анализа влияния НФЦ на процессы структурообразования и формирование эксплуатационных свойств цементных композитов.

2.2.2 Результаты исследований

Нанофибриллярная целлюлоза представляет собой длинные фибриллярные пучки диаметром 2 нм с примесью крупных структур очевидно растительного происхождения с размером в среднем 100 нм (рис.2.1).

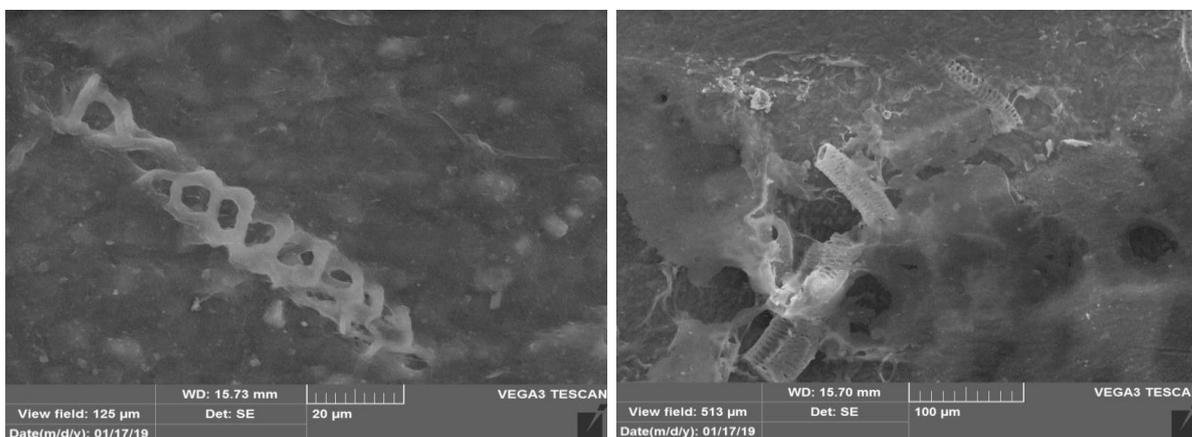


Рисунок 2.1 – Микроструктура наноцеллюлозы

Механические характеристики приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Свойства наноцеллюлозы

Наименование показателя	Оценка
Средняя плотность	1,6
Прочность, ГПа	ок 10
Модуль упругости, ГПа	ок 150
Размер волокон:	
-диаметр, нм	(2-5) ... 100
-длина, нм	10 ... 5000

Традиционно, определенную сложность реализации строительной нанотехнологии представляет процесс введения в смесь и равномерное распределение по ее объему нанообъектов, особенно при их добавлении в микроколичествах. В подобных случаях решение проблемы достигается путем создания в композите непрерывной жидкой фазы в виде раствора или дисперсии [42]. Именно поэтому в ходе основной экспериментальной части работы использовалась водная дисперсия (суспензия) наноцеллюлозы (рис. 2.2)., рН которой равна 5,7 единиц [47].

Когда суспензия наноцеллюлозы вводится в матрицу, нанофибриллы равномерно распределяются и прикрепляются к поверхности частиц цемента, молекулам воды легче диффундировать через продукт гидратации для достижения негидратированных частиц, вследствие чего диффузия воды происходит быстрее в местах с повышенным содержанием наноцеллюлозы [43]. Данный процесс облегчает гидратацию, в результате общая пористость уменьшается и формируется более уплотненная матрица.

Методом разбавления готовились растворы наноцеллюлозы различных концентраций.



Рисунок 2.2 – Суспензия нанофибриллярной целлюлозы

Целесообразная по совокупности признаков концентрация сухого вещества в целлюлозной суспензии была определена при помощи влагомера Элвиз-2 и составила 1,7 % по массе (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Анализатор влажности Элвиз-2

Истинная плотность наноцеллюлозы определялась методом Лешатель-Кандло и составила $1,56 \text{ г/см}^3$. Целлюлозная суспензия предварительно была высушена в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы.

Рентгено-спектрометрическим анализом был определен элементный состав суспензии наноцеллюлозы. На рис. 2.4 указаны зоны (спектры) измерений вещественного состава, результаты приведены в табл. 2.2.

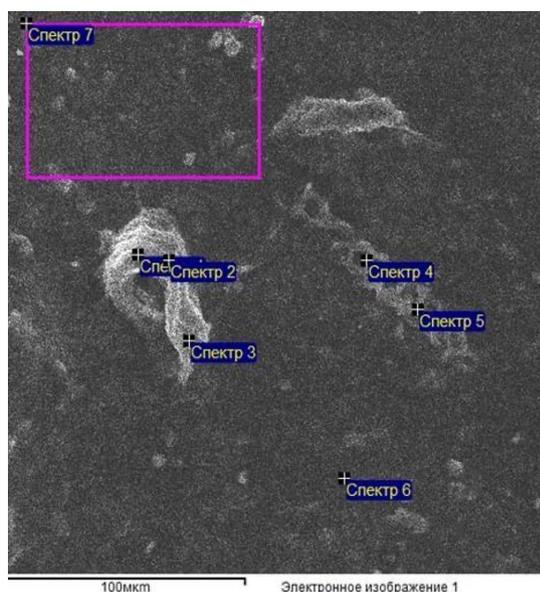


Рисунок 2.4 – Области рентгено-спектрометрического анализа суспензии нанофибриллярной целлюлозы

Таблица 2.2. Элементный состав суспензии наночеллюлозы

№ спектра	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Fe	Итого
Спектр 1	57,63	40,26	0,19	0,32	0,14	0,14	-	-	1,32	-	100
Спектр 2	53,52	40,73	-	0,33	0,38	0,58	0,31	0,27	3,53	0,34	100
Спектр 3	58,89	37,97	-	0,37	0,28	0,45	-	0,18	1,84	-	100
Спектр 4	66,73	22,22	-	0,93	1,13	1,30	-	0,71	6,98	-	100
Спектр 5	60,19	34,97	0,41	0,7	0,40	-	-	-	3,46	-	100
Спектр 6	53,58	41,46	0,40	0,30	-	-	-	-	4,25	-	100
Спектр 7	44,61	48,28	-	0,19	-	5,92	-	-	1,00	-	100
Макс.	66,73	48,28	0,41	0,93	1,13	5,92	0,31	0,71	6,98	0,34	-
Мин.	44,61	22,22	0,19	0,19	0,14	0,14	0,31	0,18	1,00	0,34	-

Как видно из представленных данных, основными элементами состава образцов являются углерод и кислород, которые отражают органическую природу целлюлозы. Наряду с ними фиксируются следы кремния, кальция, магния и ряда других элементов, происходящих из минеральных включений растительного сырья и не полностью удалённых на стадии подготовки. Наличие этих элементов не искажает органическую основу материала, но может оказывать дополнительное влияние на его свойства, в частности на поверхностный заряд и устойчивость дисперсии.

Для последующего применения в цементных системах присутствие кальция и кремния может быть положительным фактором, так как такие компоненты близки по химической природе к продуктам гидратации цемента и способны улучшать адгезионное взаимодействие между НФЦ и минеральной матрицей.

На рис. 2.5 приведены результаты гранулометрического анализа суспензии наночеллюлозы после обработки ультразвуком (1кВт на 0,1 дм³, 22кГц, 1 мин.) в суточном, двух- и трехсуточном возрастах.

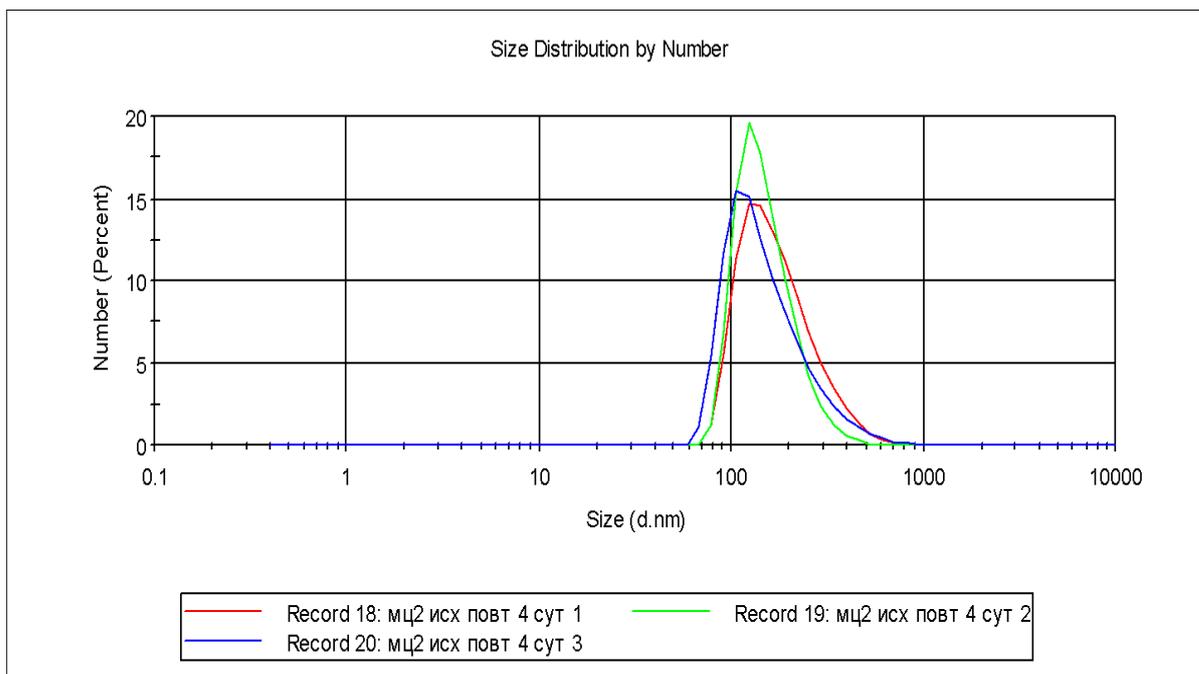


Рисунок 2.5 – Размерный ряд наночастиц целлюлозной суспензии

Гранулометрический анализ методом динамического светорассеяния, выполненный с использованием прибора Zetasizer Nano, показал, что частицы нанофибриллярной целлюлозы в исследуемой суспензии сохраняют стабильные размеры во времени. При повторных измерениях в течение нескольких суток наблюдаемая размерность дисперсии оставалась неизменной, что свидетельствует об отсутствии выраженной агрегации или осаждения наночастиц.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Проведён комплексный анализ существующих методов получения различных форм наноцеллюлозы: нанофибриллярной, нанокристаллической и бактериальной. Установлено, что с точки зрения технологичности, экономической доступности, экологической безопасности и эффективности взаимодействия с цементной матрицей, наибольшее практическое значение для строительных композитов имеет нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ).

2. Обоснован выбор комбинированного (механохимического) метода получения НФЦ, включающего щелочную обработку, щадящий гидролиз и

гомогенизацию под высоким давлением. Данный подход обеспечивает формирование волокон с диаметром 2-20 нм и длиной до 2000 нм, что позволяет получать устойчивую водную суспензию с концентрацией 1,5-2 %, пригодную для равномерного распределения в объёме цементных смесей.

3. Методами растровой электронной микроскопии и рентгено-спектрометрического анализа установлен элементный состав суспензии НФЦ, в том числе наличие сопутствующих элементов (Mg, Ca, Si и др.). Проведенный гранулометрический анализ показал стабильность дисперсии НФЦ во времени, что подтверждает её пригодность для промышленного применения.

4. Показано, что для равномерного распределения нанообъектов в смеси, особенно при их введении в микроколичествах, необходимо использование непрерывной жидкой фазы в виде раствора или дисперсии. Перспективные для проведения дальнейших исследований и последующего применения параметры подготовки и стабилизации суспензии определены как $\text{pH} = 5,7$, концентрация сухого вещества в пределах 1,5-2,0 %, что обеспечивает отсутствие агрегации при хранении и воспроизводимость свойств при введении в цементные системы

5. На основании совокупности экспериментальных данных подтверждена возможность масштабного производства НФЦ из древесного сырья для использования в строительной отрасли без необходимости радикальной перестройки существующих технологических линий. Это открывает перспективы промышленного внедрения целлюлозных наномодификаторов и создания строительных смесей с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ РАСТВОРАМИ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Проведённый в главе 1 анализ показал, что среди различных форм целлюлозных наноматериалов наибольший интерес для применения в цементных композитах представляет именно нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ). Её природа и уникальные структурные особенности – высокая удельная поверхность, значительное отношение длины к диаметру, наличие чередующихся кристаллических и аморфных доменов – напрямую определяют технологические свойства и функциональность при модифицировании цементных систем.

Целлюлозные нановолокна целесообразно рассматривать в качестве эффективной нанодисперсной арматуры, способной препятствовать развитию микротрещин и стабилизировать их размеры на ранних стадиях нагружения. Это явление объясняется тем, что при достаточной дисперсности и равномерном распределении НФЦ в объёме композита формируется пространственная сеть из фибрилл, создающая дополнительные пути передачи напряжений и повышающая трещиностойкость материала.

Ключевым фактором, усиливающим данный эффект, является наличие на поверхности волокон реакционноспособных гидроксильных групп и связанных ионов, которые участвуют в физико-химических взаимодействиях с продуктами гидратации цемента. Это обеспечивает прочную адгезионную связь между нановолокнами и цементной матрицей, а при оптимальной концентрации приводит к образованию сетчатых структур, пронизывающих объём материала.

Одной из важнейших научно-практических задач является определение минимального (критического) содержания целлюлозных наночастиц, при котором достигается выраженный эффект модифицирования – повышение прочности при сжатии и изгибе, уменьшение усадочных деформаций и рост трещиностойкости. Установление этого порога позволяет не только

обеспечить техническую эффективность применения НФЦ, но и обосновать экономическую целесообразность её использования в промышленности, минимизируя расход добавки без потери эксплуатационных преимуществ.

3.1 Теоретическое обоснование границ насыщения цементного теста целлюлозными нановолокнами

В данном исследовании наночастицы представляют собой тончайшие волокна, способные проявить армирующий эффект по отношению к цементному камню, который в этом случае может рассматриваться как составная часть нижнего уровня композитной структуры более высокого порядка, например, цементного раствора или бетона. Для такого материала важно установить диапазон объемного содержания армирующих волокон (фибр), в пределах которого исключается его хрупкое разрушение.

В данном случае минимально допустимый уровень армирования соответствует содержанию фибр, при котором в момент возникновения трещины в матрице они способны воспринять нагрузку, которую испытывал до того композит. Если бы фиброцемент представлял собой композицию на основе статичной структурно неизменной матрицы, то вся нагрузка в соответствии с «правилом смесей» распределялась бы между этой матрицей и дисперсной арматурой пропорционально их модулям упругости и объемному соотношению фаз, а общее напряжение в материале равнялось бы сумме напряжений в матрице и волокнах согласно выражению

$$\sigma_f \mu_{min} + R_{цк}(1 - \mu_{min}) \leq R_f \mu_{min}, \quad (3.1)$$

исходя из которого

$$\mu_{min} = \frac{R_{цк}}{R_f - \sigma_f + R_{цк}},$$

где: σ_f – напряжение в фибрах в момент трещинообразования в цементном камне; R_f и $R_{цк}$ – прочность фибр и цементного камня; μ_{min} –

минимальная объемная доля фибр в цементном камне (коэффициент армирования).

В реальных условиях структурообразования в композите, а именно на поверхности армирующих волокон формируется контактная зона, свойства которой отличны от свойств цементного камня в остальном объеме, и таким образом, в фиброцементе возникает третий структурный элемент, воспринимающий часть нагрузки. Исходя из этого, можно записать аналогично (3.1)

$$\sigma_f \mu_{min} + R_{кз} \eta + R_{цк} (1 - \eta - \mu_{min}) \leq R_f \mu_{min}, \quad (3.2)$$

где: $R_{кз}$ – прочность контактной зоны, равная $1,4R_{цк}$ [50]; η - объемная доля контактных зон в цементном камне.

Учитывая, что в момент образования трещины в цементном камне, а затем в контактной зоне деформация пересекающих ее волокон равна $\varepsilon_f = 2\varepsilon_{кз}$, можно записать

$$2 \frac{E_f}{E_{кз}} \cdot R_{кз} \cdot \mu_{min} + R_{кз} \eta + R_{цк} (1 - \eta - \mu_{min}) \leq R_f \mu_{min}, \quad (3.3)$$

где: E_f , и $E_{кз}$ – модули упругости волокон и цементного камня в контактной зоне.

Отсюда минимальное содержание волокон в фиброцементе составляет

$$\mu_{min} = \frac{R_{цк} + (R_{кз} - R_{цк}) \eta}{R_f - 2 \cdot \frac{E_f}{E_{кз}} \cdot R_{кз} + R_{цк}} \quad (3.4)$$

Из равенства (3.4) следует, что минимальная доля волокон возрастает с увеличением прочности цементного камня и модуля упругости армирующих волокон (фибр).

Расчетное количество (объемную долю) контактных зон, входящее в формулу (3.4), может быть получено с учетом выражения (3.5), согласно которому соотношение между их объемом и объемом фибр такое же, как и

соотношение площадей их поперечных сечений, а толщина контактной зоны цементного камня δ_ϕ , связанная с фиброй, согласно [41], составляет $\delta_\phi = 1,12r_\phi$:

$$\frac{V_\phi}{V_{кз}} = \frac{F_\phi}{F_{кз}} = \frac{\pi r_\phi^2}{\pi(r_\phi + \delta_\phi)^2 - \pi r_\phi^2} = \frac{r_\phi^2}{(r_\phi + 1,12r_\phi)^2 - r_\phi^2} = \frac{1}{3,5}, \quad (3.5)$$

где: V_ϕ и $V_{кз}$ - объемы фибр и контактных зон; F_ϕ и $F_{кз}$ — площади поперечных сечений фибры и контактной зоны; r_ϕ – радиус фибры.

Отсюда

$$V_\phi = \frac{V_{кз}}{3,5} \quad \text{или в объемных долях } \mu_{min} = \frac{\eta}{3,5} \quad (3.6)$$

Учитывая это, выражение (3.4) преобразуется в формулу для определения минимальной концентрации волокон в цементном камне

$$\mu_{min} = \frac{R_{цк}}{\left[R_\phi - \left(2 \frac{E_\phi}{E_{кз}} + 3,5 \right) R_{кз} + 4,5 R_{цк} \right]} \quad (3.7)$$

С учетом коэффициента ориентации нановолокон (K_{op}), которые хаотично располагаются в объеме матрицы, окончательно имеем формулу (3.8) для определения минимальной концентрации волокон в цементном камне

$$\mu_{min} = \frac{R_{цк}}{K_{op} \left[R_\phi - \left(2 \frac{E_\phi}{E_{кз}} + 3,5 \right) R_{кз} + 4,5 R_{цк} \right]}. \quad (3.8)$$

Прочностные и деформативные характеристики цементного камня и армирующих волокон в формуле (3.8) являются справочными величинами или могут быть установлены в результате испытаний и предварительных расчетов. Так, прочность цементного камня можно определить по формуле (3.9)

$$R_{\text{цк}} = \frac{K_c}{\sqrt{\pi l_T}}, \quad (3.9)$$

полученной путем преобразования выражения (3.10), учитывающего взаимосвязь прочности с критической длиной трещины как одной из основных характеристик трещиностойкости [17, 18]

$$l_T = \frac{K_c^2}{\pi R_{\text{цк}}^2}, \quad (3.10)$$

где: K_c – критический коэффициент интенсивности напряжений в соответствии с ГОСТ 29167-202; l_T – критическая длина трещины.

В данном случае волокна с учетом их размеров располагаются на наноструктурном уровне и, очевидно, блокируют усадочные контракционные трещины, длина которых согласно [7] может достигать 40-50 мкм.

Для конструкционных материалов, кроме предела прочности и упругих свойств, имеют важное значение сопротивление усталостному разрушению, циклическая прочность и достаточная вязкость разрушения, необходимые для повышения их эксплуатационной надежности. В этой связи следует отметить, что помимо прямого участия в восприятии нагрузки целлюлозные нановолокна выполняют роль энергетических барьеров на пути растущих трещин, оказывая диссипативное действие и препятствуя их распространению. В данном случае механизм действия волокон объясняется с позиций энергетического подхода А.Гриффитса, согласно которому вязкость разрушения может быть охарактеризована с помощью критерия G , представляющего собой скорость освобождения упругой энергии при раскрытии трещины

$$G = \frac{\pi \sigma^2 l_T}{E},$$

где: σ - приложенное напряжение; l_T - длина трещины; E - модуль Юнга.

Анализ приведенного уравнения показывает, что величина G -критерия достигает критического значения, когда произведение $(\sigma^2 a)$ становится критическим. Начиная с этого момента, трещина растет самопроизвольно,

затраты энергии для ее дальнейшего роста не нужны, освобождающаяся при раскрытии трещины упругая энергия превышает поверхностную энергию, необходимую для образования новой поверхности разрушения, трещина становится неустойчивой и, распространяясь в объеме хрупкого гомогенного материала, приводит к его разрушению.

В отличие от этого в композиционном материале, благодаря наличию волокон, образуется огромное число поверхностей раздела, которые могут стать тормозом на пути распространения трещин. Задача состоит в том, чтобы не допустить увеличения длины растущих трещин до критической величины, что во многом определяется расстоянием между армирующими волокнами (рис. 3.1).

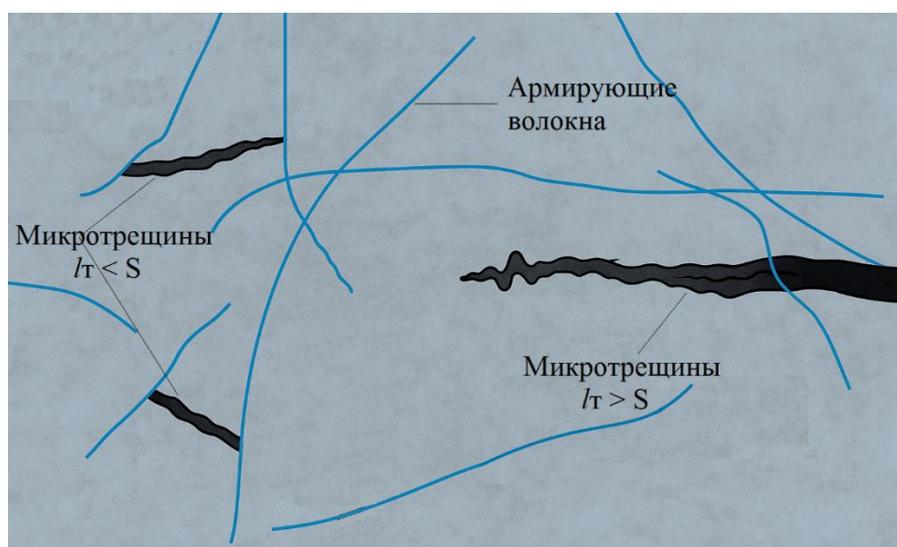


Рисунок 3.1- Схематичное изображение возможного взаимодействия армирующих волокон и растущих трещин

Таким образом, расстояние между волокнами является одним из параметров эффективности дисперсного армирования, которое может быть рассчитано по формуле (3.11) [50]

$$S = K_{op} \frac{d}{\sqrt{\mu_{min}}} \leq l_T \quad , \quad (3.11)$$

где: d – диаметр армирующих волокон.

Отсюда, минимальная концентрация волокон в цементном камне, обеспечивающая необходимое расстояние между ними в структуре цементного камня, составляет

$$\mu_{min} = \left(K_{op} \frac{d}{l_r} \right)^2. \quad (3.12)$$

Еще одним критерием эффективности применения волокон следует считать степень дисперсности армирования, которая характеризуется поверхностью контакта дисперсной арматуры с цементным камнем в единице объема материала (3.13)

$$F = N \cdot p \cdot l = \frac{\mu}{A \cdot l} \cdot \pi \cdot d \cdot l = \frac{4 \cdot \mu}{d}, \quad (3.13)$$

где: μ , A , d , N , p , l –соответственно объемное содержание, площадь поперечного сечения, диаметр, число штук, периметр поперечного сечения, длина армирующих волокон.

Из уравнения (3.13) следует, что повышения дисперсности армирования следует добиваться увеличением количества волокон в объеме смеси или уменьшением их диаметра, что очевидно предпочтительнее, так как позволяет без изменения объемной доли волокон увеличивать площадь их взаимодействия с матрицей и, таким образом, увеличивать прочность и трещиностойкость композита.

Например, расчет указанной характеристики в случае армирования цементного камня синтетическими микроволокнами диаметром 20 мкм, широко применяемых в современных строительных технологиях, показывает, что при минимально необходимой их концентрации в смеси степень дисперсности должна быть $F=1,6 \text{ мм}^{-1}$. Для получения равного с этим показателя для наноцеллюлозы с учетом приведенных в главе 2 размеров частиц (см. табл. 2.1), ее минимальная доля в цементном камне должна составлять $\mu = 2 \times 10^{-5}$.

Расчет минимальной концентрации нанофибриллярной целлюлозы в составе цементного камня в зависимости от критериев оценки ее эффективности представлен в таблице 3.1, из которой следует, что для удовлетворения всех требований необходимо введение в смесь нановолокон в

количестве не менее $\mu_{min} = 2,0 \times 10^{-4}$ или $\mu_{min} = 0,02\%$ по объему в пересчете на сухое вещество.

Таблица 3.1. Результаты расчета минимальной концентрации целлюлозных нановолокон в цементном камне

№ п/п	Критерии эффективности	Расчетные формулы	Исходные данные и результаты промежуточных вычислений	Расчетные характеристики
1	Прочность и трещиностойкость (минимально допустимый уровень армирования должен обеспечивать восприятие волокнами нагрузки в момент возникновения трещины в матрице)	$\mu_{min} = \frac{R_{цк}}{K_{op}} [R_{ф} - (2 \frac{E_{ф}}{E_{кз}} + 3,5) R_{кз} + 4,5 R_{цк}]$ <p>где: $E_{ф}$ и $E_{кз}$ – модули упругости волокон и контактной зоны;</p> $E_{кз} = 1,5 E_{цк} [18];$ <p>$R_{ф}$, $R_{цк}$ и $R_{кз}$ – прочность волокон, цементного камня и контактной зоны: $R_{кз} = 1,4 R_{цк}$;</p> $R_{цк} = \frac{K_c}{\sqrt{\pi l_T}}, [18]$ <p>где: $E_{цк}$ – модуль упругости цементного камня; K_c – критический коэффициент интенсивности напряжений; l_T – критические ширина и длина трещины</p>	<p>Исходные данные: $E_{ф} = 10000$ МПа $E_{цк} = 30000$ МПа $b_T = 5 - 10$ нм $l_T = 40 - 50$ мкм $K_{op} = 1,25$ $K_c = 0,9$ МПа*м^{0,5}</p> <p>Результаты промежуточных вычислений: $R_{цк} = 2,4$ МПа $R_{кз} = 3,4$ МПа $E_{кз} = 30000$ МПа</p>	$\mu_{min} = 2,0 \times 10^{-4}$
2	Расстояние между волокнами (минимально допустимый уровень армирования должен обеспечивать блокирование трещин на соответствующем масштабном уровне и сдерживать их рост)	<p>Расстояние между волокнами [50]</p> $S = K_{op} \frac{d}{\sqrt{\mu_{min}}} \leq l_T$ <p>Отсюда</p> $\mu_{min} = \left(K_{op} \frac{d}{l_T} \right)^2$	<p>Исходные данные: $K_{op} = 1,25$ [50] $d = 0,05 \times 10^{-3}$ мм $l_T = 40 - 50$ мкм</p>	$\mu_{min} = 2 \times 10^{-6}$
3	Степень дисперсности армирования (при равной концентрации волокон в смеси эффективность армирования повышается при уменьшении их диаметра)	<p>Степень дисперсности армирования (площадь поверхности контакта волокон с цементным камнем в единице объема материала)</p> $F = N \cdot p \cdot l = \frac{\mu_{min}}{A \cdot l} \cdot \pi \cdot d \cdot l = \frac{4 \cdot \mu_{min}}{d},$ <p>где: μ_{min}, A, d, N, p, l – соответственно объемное содержание, площадь сечения, диаметр, число штук, периметр сечения, длина армирующих волокон.</p>	<p>Исходные данные: $d = 0,05 \times 10^{-3}$ мм $\mu_{min} = 2 \times 10^{-4}$</p>	$F = 16$ мм ²

В то же время, во многих известных зарубежных источниках концентрация ниже 10^{-2} никогда не была рассмотрена и имеются указания на попытку улучшения свойств цементного бетона путем введения в состав сырьевой смеси наноцеллюлозы в количестве от нескольких долей до нескольких процентов. Возможно именно «переармирование» стало причиной получения незначительного эффекта, приведенного в этих работах. Также анализ литературных данных позволяет сделать вывод о нецелесообразности использования наноцеллюлозы более двух процентов в цементных композитах.

Следует подчеркнуть особое значение дисперсности нанофибриллярной целлюлозы, которая характеризуется удельной поверхностью, в 400 раз превышающей удельную поверхность широко известной полипропиленовой микрофибры, что обеспечивает весьма протяженный тесный контакт с твердеющим цементным камнем в структуре композита. В данном случае это взаимодействие на границах раздела фаз усиливается наличием на поверхности НФЦ свободных радикалов в виде гидроксильных и других реакционно способных групп, что позволяет считать нановолокна даже не центрами, а активными поверхностями кристаллизации.

3.2 Исследование влияния наноцеллюлозы на структуру и свойства цементных композитов

3.2.1 Применяемые материалы и методы исследования

В рамках данного исследования в качестве основного компонента для создания модификатора нового поколения для цементных композитов была использована нанофибриллярная целлюлоза в форме суспензии из невысушенной отбеленной сульфитной целлюлозы, подробное описание, характеристики и свойства приведены в пункте 2.2 настоящей работы – «Исследование структуры и свойств нанофибриллярной целлюлозы».

Для регулирования подвижности бетонных смесей применялся наномодифицированный суперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов «СИНТЕФЛОУ» Мега 50» по ТУ № 2216-008-78722668-2015. В качестве наномодификатора использовались углеродные фуллероидные частицы в количестве 0,01% по массе.

Для изготовления образцов в качестве вяжущего вещества применялся отечественный портландцемент ЦЕМ 1 42,5Н производства ООО «Петербургцемент». Продукция ООО «Петербургцемент» сертифицирована на соответствие ГОСТ 31108–2016, а также соответствие европейскому стандарту EN-197:2011.

Физико-механические свойства портландцемента приведены в табл. 3.2.

Химико-минералогический состав клинкера, выпускаемого ООО «Петербургцемент» ЦЕМ 1 42,5Н отражен в табл. 3.3.

Таблица 3.2. Характеристики портландцемента ООО «Петербургцемент»

Удельная поверхность, м ² /кг	Равномерность изменения объема (расширения), мм	Средняя активность (МПа) в возрасте		Нормальная густота цементного теста, %
		2 суток	28 суток	
419	0,2	29,9	49,4	29,8

Таблица 3.3. Минеральный и химический составы портландцемента ООО «Петербургцемент»

Марка цемента	Минеральный состав, %				Химический состав, %		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	Cl
ЦЕМ-I 42,5 Н	62,81	12,87	4,56	11,94	2,79	1,22	0,055

В качестве мелкого заполнителя использовался кварцевый песок с наибольшей крупностью зерен 5 мм и модулем крупности $M_k = 2,01$ по ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ. Технические условия». Песок имеет следующие характеристики: $\rho_{нас} = 1578$ кг/м³; $\rho_{ист} = 2676$ кг/м³, пустотность $\Pi = 41$ %, водопотребность $V_p = 9,0$ %.

Химический состав песка приведен в табл. 3.4.

Гранулометрический состав представлен в табл. 3.5.

Таблица 3.4. Химический состав песка

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	ППП
Содержание масс., %	67,53	7,83	3,83	0,47	9,59	1,88	0,11	1,31	1,65	5,80

Таблица 3.5. Гранулометрический состав песка

Остатки на ситах	Гр10	Гр5	Размер ячеек, мм					Прошло через сито 0,14	Σ
			2,5	1,25	0,63	0,315	0,14		
Частные, г	2,6	5,1	78	61	143	309	329	80	1000
Частные, %			7,8	6,1	14,3	30,9	32,9	8	100
Полные, %			7,8	13,9	28,2	59,1	92	100	-

Вода затворения, применяемая для приготовления образцов цементных композитов, соответствовала требованиям ГОСТ 23732–2011 «Вода для бетонов и растворов», что обеспечивает стабильность протекания процессов гидратации и формирование прогнозируемых свойств цементного камня.

В экспериментальной части диссертационного исследования применялось следующее лабораторное оборудование:

1. Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3 SBH;
2. Порошковый дифрактометр D2PHASER;
3. Комплекс оборудования для исследования субмикросистем Maivern Zetasizer Nano ZSP;
4. Оптический бинокулярный микроскоп Leiz ;
5. Многофункциональный термогигрометр Testo 635–2;
6. Анализатор влажности Элвиз-2;
7. Шкаф сушильный объёмом камеры 240 л, габаритными размерами 1034×822×745 мм, температурой от +2 до +300 0С, цифровым терморегулятором, программатором, вентилятором, таймером: 0...100 ч, семью полками, двумя дверями;
8. Прибор Ле Шателье (колба Ле Шателье);
9. Электронные весы МК-32.2-А20 с верхним пределом нагружения 32 кг и дискретностью измерения 5 г;
10. Электронные весы ВЛТЭ-2100 с максимальной нагрузкой 1,2 кг и точностью до 0,01 г;
11. Бетоносмеситель лабораторный БЛ-10, принудительного действия, предназначен для приготовления бетона;
12. Лабораторный гравитационный смеситель «Вибротехник» С 2,0 для приготовления цементных растворов;

13. Встряхивающий ручной столик EN 1015–3, диаметром 254 мм, высотой падения 12,7 мм;

14. Прибор для определения нормальной густоты раствора и подвижности растворной смеси «Конус ПГР»;

15. Комплект для измерения подвижности бетонной смеси КА, состоящий из конуса, штыковки, основания, совка;

16. Реометр ротационный RheolabQC Anton Paar;

17. Виброплощадка лабораторная Matest, модель C282. Предназначена для уплотнения бетонных образцов (ГОСТ 10180). Частота вибрации 3000 кол/мин, габариты 400*300*200 мм;

18. Шкаф нормального твердения Matest (стандарты: EN 196/1- ASTM C87, C109, C190, C191- UNE 80102, ГОСТ 10180, ГОСТ 30744) мощностью 230В, 50Гц, 2000Вт, габаритными размерами 1350×570×1600 с компрессором 290 л/мин, 8 атм., ресивером 100л и комплектом для подключения компрессора к шкафу для хранения образцов, позволяющий в автоматическом режиме поддерживать нормальные условия для набора бетоном прочности;

19. Пресс 500/15 кН для испытания на сжатие и изгиб мощностью 230В, 50Гц, 750Вт, массой не более 340кг, 1 класс, просветом не менее 185 мм, оснащен встраиваемым принтером к прессу;

20. Установка для испытания на водонепроницаемость Matest C430;

21. Дилатометр ДОД-100К

Подробные характеристики использованного лабораторного оборудования приведены в Приложении 1.

3.2.2 Влияния наноцеллюлозы на структурообразование и свойства цементного композита в раннем возрасте

Одним из основных качественных показателей цементных композитов является удобоукладываемость смеси. Учитывая имеющиеся противоречия и отсутствие достоверных данных по вопросу эффективной доли НФЦ в составе композита, в экспериментальной части исследования готовили цементное

тесто при постоянном водоцементном отношении В/Ц = 0,35 и варьировании содержания наноцеллюлозы на двух уровнях:

- при концентрации 10^{-5} ... 10^{-4} по объему, что соответствует приведенному выше расчету, а также представлению о нанотехнологии и ее основополагающим принципам;
- в интервале 1,0 ... 5,0 % в соответствии с информацией, приведенной в технической литературе.

Реологические свойства цементного теста оценивались по расплыву конуса на встряхивающем столике по ГОСТ 310.4 и по погружению конуса СтройЦНИЛ. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 3.6 и на рис. 3.2.

Таблица 3.6. Влияние наноцеллюлозы на реологические характеристики цементного теста

Концентрация НФЦ по объему	D расплыва, см	Погружение конуса, см
0	21,6	12,0
$2,4 \cdot 10^{-4}$	22,0	12,1
$2,4 \cdot 10^{-3}$	21,8	11,5
$1,7 \cdot 10^{-2}$	19,5	7,0
$2,4 \cdot 10^{-2}$	12,6	3,5
$3,38 \cdot 10^{-2}$	11,7	2,7
$5,43 \cdot 10^{-2}$	10,3	0,9

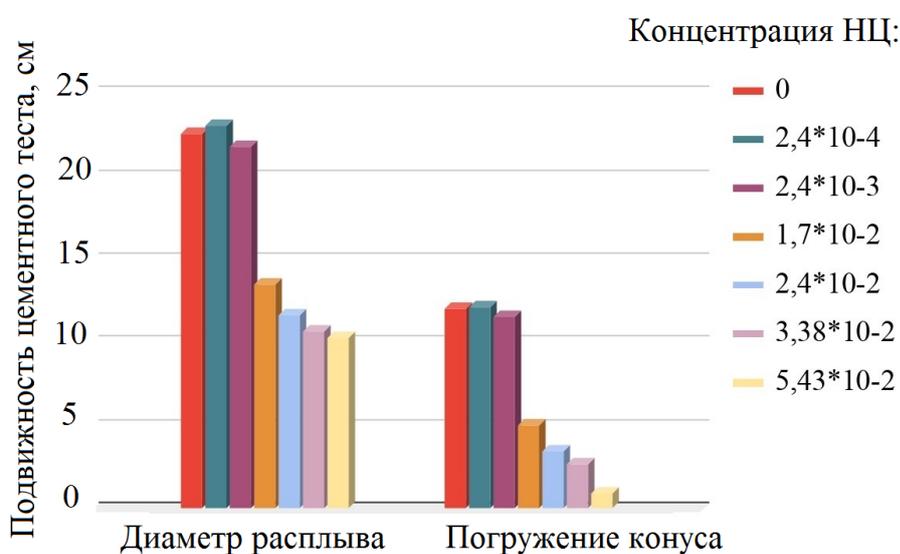


Рисунок 3.2 – Влияние наноцеллюлозы на подвижность цементного теста

Приведенные на рисунке 3.2 данные отчетливо показывают незначительное влияние nanoцеллюлозы на подвижность цементного теста при низких концентрациях и мощную структуризацию при высоких дозировках, вызванную влиянием волокнистого строения nanoцеллюлозы и проявлением армирующего эффекта. Эффект снижения подвижности начинает проявляться при объемной концентрации НФЦ порядка $1,7 \cdot 10^{-2}$, и при содержании нановолокон, равном $5,43 \cdot 10^{-2}$ по объему, зафиксирована практически полная потеря подвижности (см.табл. 3.6): диаметр расплыва цементного теста на встряхивающем столике составил 10,3 см, тогда как у контрольного образца — 21,6 см, глубина погружения стандартного конуса СТРОЙЦНИЛ в модифицированное тесто составила 0,9 см, в то время как в тесто контрольного состава — 12,0 см. Таким образом, nanoцеллюлоза в микроколичестве не оказывает существенного влияния на реологические свойства цементных систем. Однако при увеличении содержания нановолокон до нескольких процентов происходит резкое снижение подвижности, обусловленное формированием пространственной сетчатой структуры, блокирующей движение частиц цемента в растворе.

Подобные явления прослеживаются и при измерении вязкости цементного теста прибором RheolabQC Anton Paar, результаты которого представлены на рис. 3.3, где синим цветом выделен контрольный состав, а серым – цементное тесто, модифицированное нановолокнами в низкой концентрации.

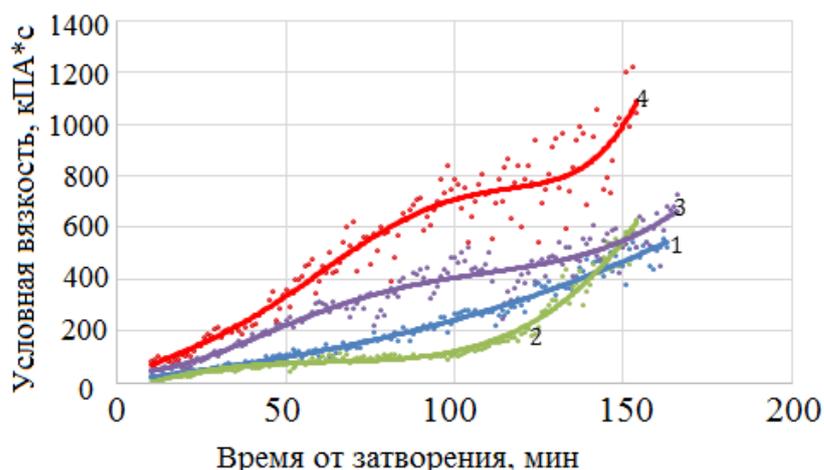


Рисунок 3.3 – Диаграммы кинетики схватывания цементного теста: концентрация НФЦ: 1 – без НФЦ; 2 – $2,4 \cdot 10^{-4}$; 3 – $2,4 \cdot 10^{-3}$; 4 – $2,4 \cdot 10^{-2}$

По рисунку видно, что введение небольшого количества нановолокон позволяет сохранить, или даже несколько увеличить подвижность цементного теста относительно контрольного состава, на протяжении довольно длительного времени. В тех же условиях увеличение содержания НФЦ до концентрации 10^{-3} и особенно до 10^{-2} очень быстро приводит к повышению вязкости смеси.

Однако уже в течении последующих часов и первых суток твердения ситуация кординально изменяется, о чем свидетельствуют результаты комплексного исследования кинетики твердения цементного композита по методике, основанной на непрерывной фиксации температуры саморазогрева образцов, помещенных в термоизолированную кассету (рис. 3.4).



Рисунок 3.4 – Устройство для исследования кинетики твердения цементного теста

Экспериментальное исследование кинетики твердения цементного композита осуществлялось с использованием термогигрометра Testo 635-2 в течение трёх суток. Согласно требованиям ГОСТ 310.5-88, регистрация данных проводилась с интервалом в одну минуту. Для обеспечения точности измерений в программное обеспечение ComSoft были внесены характеристики исследуемых материалов, что позволило оперативно отображать на приборе динамику изменения точки росы, отражающей влажностное состояние

исследуемой системы. Устройство также позволяло измерять точку росы при пониженном давлении в системах сжатого воздуха с применением высокоточных зондов до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Особенности протекания процессов в системе цемент-вода обусловлены высокой чувствительностью системы к воздействию внешних факторов в процессе перехода от начального состояния с неустойчивой коагуляционной структурой к кристаллизационно закреплённой структуре с повышенным уровнем организации и прочности.

Одним из ключевых термодинамических проявлений процессов твердения является тепловыделение, параметры которого используются для оценки интенсивности и полноты гидратационных реакций. Температурная чувствительность цементных систем при гидратации служит важным диагностическим показателем качества цементных композитов.

Динамика тепловыделения коррелирует с изменением прочностных характеристик цементных систем, отражая влияние комплекса технологических и климатических факторов. Анализ литературных источников [36, 44, 66] показывает наличие устойчивой взаимосвязи между кинетикой тепловыделения и развитием прочности, что позволяет использовать данные калориметрического контроля в качестве косвенного индикатора структурообразования и прогноза эксплуатационных характеристик цементного камня.

Как следует из анализа температурных кривых, полученных в результате испытания и представленных на рис. 3.5, концентрация нанопибриллярной целлюлозы оказывает выраженное влияние на кинетику тепловыделения в процессе гидратации цементного камня на ранних стадиях твердения.

Добавление нанопибриллярной целлюлозы в концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ по объему способствует интенсификации процессов структурообразования: максимальный температурный прирост в модифицированных составах превышает значения контрольных образцов в среднем на $6\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом отмечается смещение теплового пика в сторону более ранних сроков, что указывает на ускорение реакций гидратации.

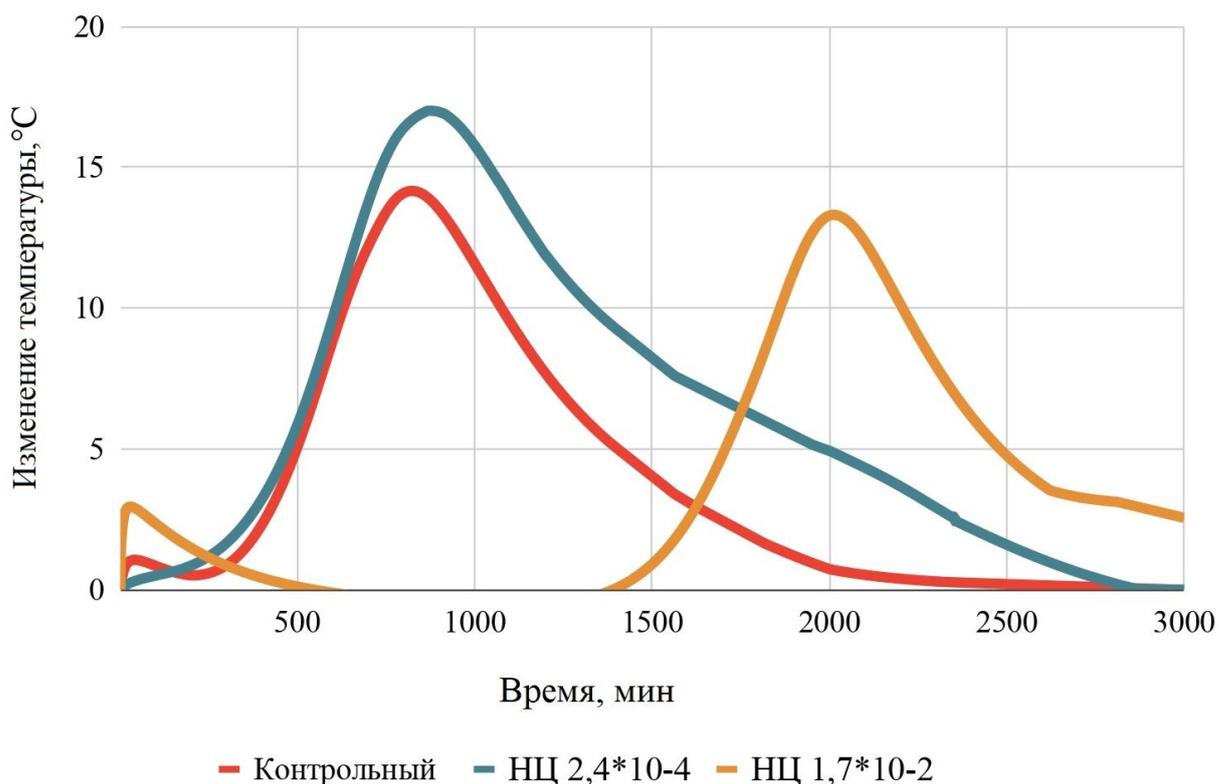


Рисунок 3.5 – Влияние nanoцеллюлозы на кинетику тепловыделения цементного композита в ранние сроки твердения

В противоположность этому, использование целлюлозного наномодификатора в концентрации $1,7 \cdot 10^{-2}$ по объему приводит к замедлению гидратационных процессов. Пик тепловыделения в таких системах регистрируется спустя значительное время по сравнению с контрольным составом, а прирост температуры оказывается ниже на $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученные термодимические данные подтверждают наличие зависимости между эффективностью модификации цементного вяжущего и концентрацией nanoцеллюлозы: наибольший положительный эффект достигается при использовании низких дозировок, что согласуется с литературными данными [81]. Из [88, 97, 100, 126] следует, что наноразмерные частицы, каковыми безусловно являются волокна НФЦ могут участвовать в тепловом движении, накапливаться на границе раздела фаз и понижать поверхностное натяжение. Указывается, что само по себе присутствие наноразмерных частиц в оптимальных количествах, являющихся слабыми концентраторами напряжений, определяет характер взаимодействия между

суспензией и цементной основой в бетонной смеси, вызывает уплотнение и упрочнение материала [130-133]. В работах [120, 134, 135] отмечается, что снижение поверхностного натяжения на межфазных границах приводит дисперсионную систему к повышению активности, способствующей уплотнению и, соответственно, упрочнению структуры.

Таким образом, анализ тепловых характеристик позволяет количественно оценить скорость протекания реакций гидратации и подтвердить оптимальность применения нанопибриллярной целлюлозы в пределах наноконцентраций для интенсификации процессов твердения.

Кроме того, следует напомнить, что НФЦ обладает огромной удельной поверхностью и, благодаря наличию свободных радикалов, нескомпенсированной энергией. При введении в цементный раствор наномодификатора в виде кислой суспензии НФЦ имеет место изменение свойств воды, в частности снижение водородного показателя pH, что свидетельствуют об изменении ионного произведения воды, которое можно объяснить наличием гидроксильных групп OH^- на поверхности введенных в систему целлюлозных наночастиц. Отрицательный заряд изменяет ориентацию дипольных молекул воды, в результате чего нарушается равновесие в диссоциации кислотных и основных групп, приводящее к разрушению близкодействующих связей между молекулами воды и образованию избыточного количества активных ионов H_3O^+ , H^+ . Таким образом, при наноструктурном модифицировании цементного раствора происходит ориентационное взаимодействие молекул воды с целлюлозными наночастицами, переводящее систему в активированное состояние.

Подобные явления наблюдались при введении в состав цементных смесей наномодификаторов в виде углеродных фуллероидных наночастиц, описанные в [48, 51]. Согласно приведенным данным были проведены исследования наномодифицированной цементно-водной суспензии состава цемент : вода =1:8. Суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 6 часов, через определенные промежутки времени (30 мин., 1, 2, 3, 4, 5, 6 часов) отбирали пробы и отделяли жидкую фазу. В составе жидкой фазы определяли

концентрацию ионов кальция и гидроксил-ионов. Результаты определения изменения состава жидкой фазы при гидратации цементов представлены на рис. 3.6 и 3.7.

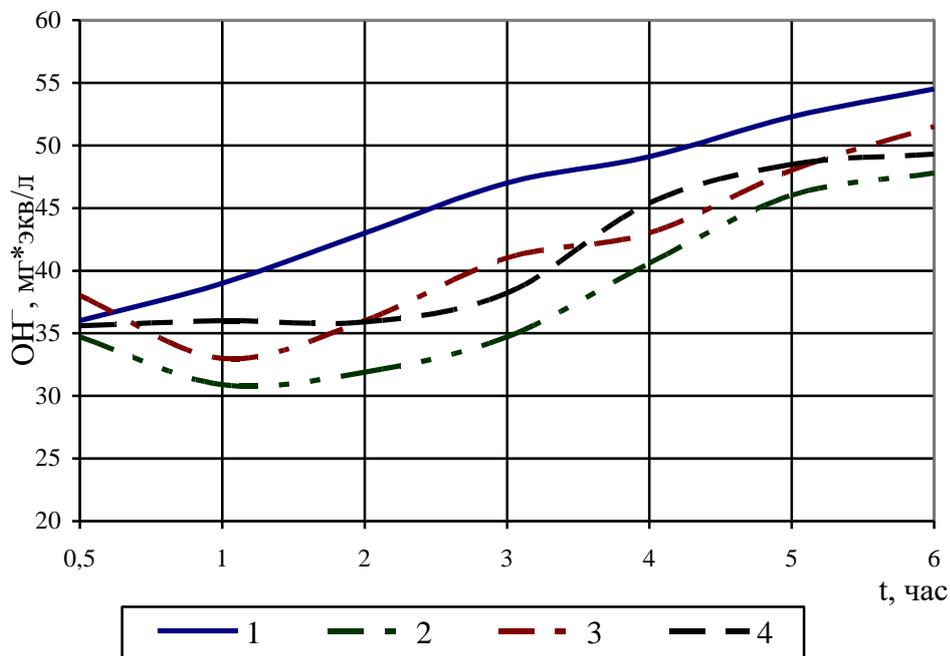


Рисунок 3.6 – Изменение концентрации иона OH^- в составе жидкой фазы при гидратации цементно-водной суспензии: 1 – суспензия без наномодификатора; 2, 3, 4 – суспензия с наномодификатором в количестве $10^{-6}\%$, $10^{-5}\%$, $10^{-4}\%$ соответственно

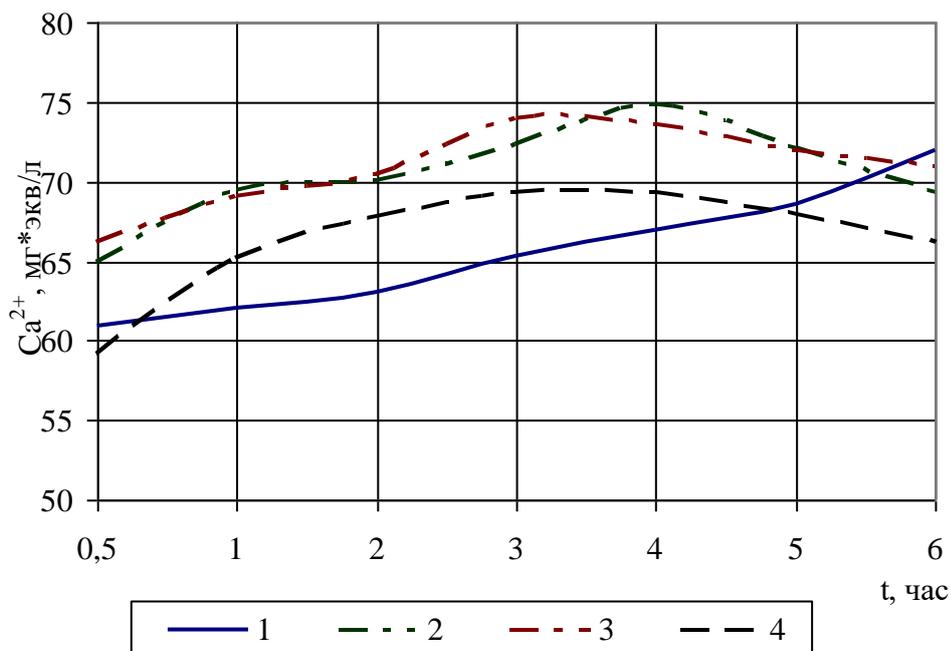


Рисунок - 3.7 – Изменение концентрации иона Ca^{2+} в составе жидкой фазы при гидратации цементно-водной суспензии: 1, 2, 3, 4 – то же, что на рис.3.6

Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что при гидратации портландцемента в присутствии углеродного наномодификатора концентрация Ca^{2+} значительно возрастает в начальный период, и при достижении порогового значения начинает постепенно снижаться, что объясняется связыванием Ca^{2+} в малорастворимые соединения. Одновременно наблюдается снижение концентрации гидроксил-ионов OH^- , что определяется их возможной дополнительной сорбцией на поверхностях углеродных наночастиц. Снижение скорости пересыщения Ca^{2+} в жидкой фазе определяет возможность образования кристаллогидратов не только вблизи поверхности цементных зерен, но и в объеме межзернового пространства, который равномерно заполняется кристаллическими новообразованиями. Тем самым изменяется поровая структура цементного камня: количество крупных пор сокращается вследствие их перехода в микропоры. Помимо этого, появляется возможность для ионов Ca^{2+} вступать в реакцию с гидроксильными группами сольватных оболочек углеродных наночастиц с образованием кристаллических продуктов гидратации. Таким образом, фуллероидные наночастицы выполняют роль центров кристаллизации.

Возвращаясь к наноцеллюлозе, напомним, что условия для связывания Ca^{2+} изначально обеспечены наличием гидроксил-ионов OH^- на тончайших волокнах НФЦ, которую следует рассматривать в качестве поверхности кристаллизации. Связывание ионов Ca^{2+} вызывает повышение скорости гидратации C_2S и C_3S . Следовательно, в дальнейшем твердение цементного камня должно ускориться.

Так как состав жидкой фазы в значительной степени определяет условия формирования, фазовые и морфологические особенности кристаллогидратов, отмеченные изменения при наноструктурном модифицировании воды затворения способны влиять на формирование структуры и, как следствие, физико-механические характеристики цементного камня. Безусловно, скорость и глубина происходящих процессов и явлений во многом зависит от количества вводимой в смесь наноцеллюлозы.

Подтверждением этого является рентгенограмма на рис. 3.8, из которой следует, что в цементном композите, модифицированном небольшим количеством НФЦ, гидратация протекает с большей интенсивностью по сравнению с контрольным составом, о чем свидетельствуют пониженные пики трехкальциевого силиката и повышенные пики портландита и этtringита, чего не наблюдается в цементном камне при высокой концентрации наномодификатора.

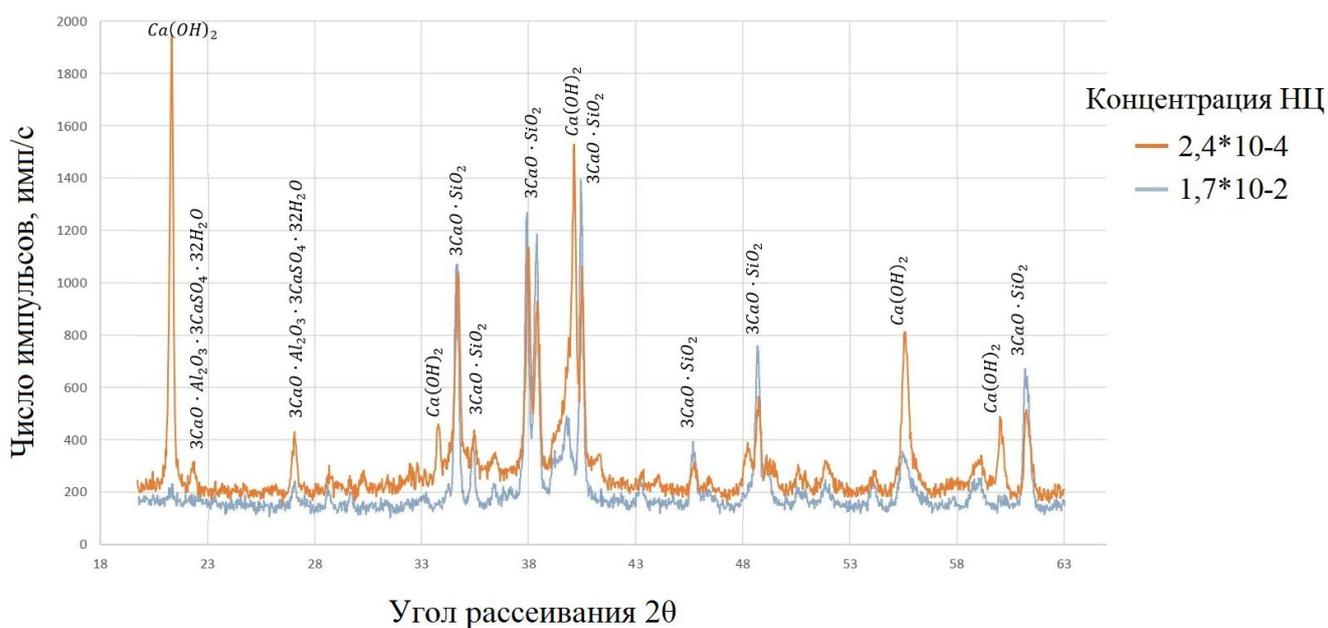


Рисунок 3.8 – Влияние наноцеллюлозы на фазовый состав цементного композита

Таким образом, рентгенофазовый анализ подтверждает, что применение нановолокнистой целлюлозы в оптимальных, и при этом сверхнизких, концентрациях способствует активации процессов гидратации, тогда как превышение эффективной дозировки приводит к снижению интенсивности гидратационных реакций и образованию менее зрелой структуры цементного камня на начальном этапе твердения. Это объясняется высокой гидрофильностью наноцеллюлозы и способностью удерживать вблизи поверхности волокон толстые прослойки воды, для наполнения которых продуктами гидратации требуется значительное время.

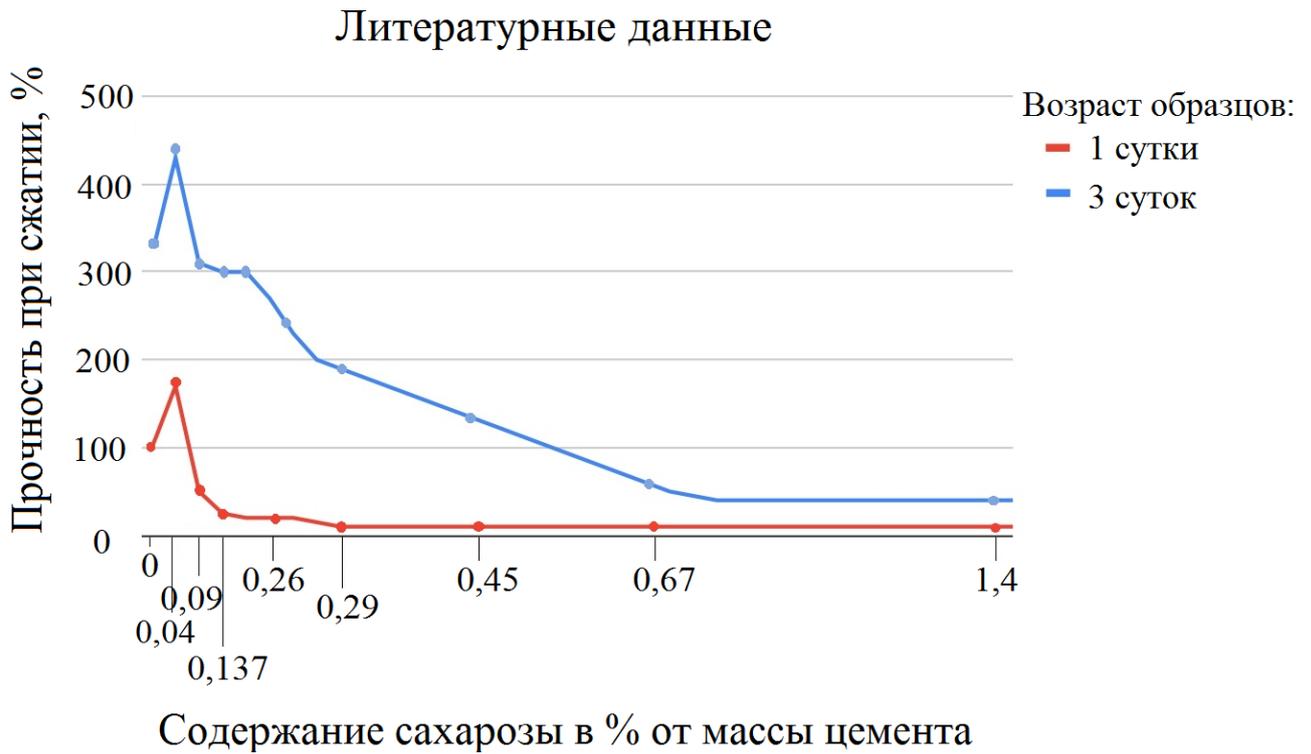
Другой причиной отставания во времени гидратации цементного теста с высоким содержанием НФЦ может быть неоднозначное влияние

содержащейся в ее составе гемицеллюлозы, при гидролизе которой выделяются простейшие сахара: в одном случае при низких концентрациях они способствуют ускорению гидратации за счет адсорбционной пептизации – измельчению и дезагрегации зерен цемента, а в другом случае – при высоких концентрациях, замедляют ее, создавая на поверхности зерен тончайшую пленку, тем самым купируя зерна, и блокируя временно доступ к ним воды. Академики Кауфман Л. М., Шмидт Д. А. и Скоблов А. С. в 1961 году были первыми, кто обратил внимание на сахара, выщелачиваемые при гидролизе гемицеллюлозы, которые в низких концентрациях повышают прочность цементного композита, а увеличение концентрации, наоборот, приводит к снижению механических свойств. Было установлено, что особенно склонны к такому пептизационному разрушению алюминатные минералы. При некоторых сочетаниях добавок гипса и вышеперечисленных органических веществ происходит такое интенсивное диспергирование в цементном тесте, что наступает весьма быстрое схватывание цемента.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы были изготовлены образцы из цементного теста с водоцементным отношением В/Ц = 0,35. Образцы имели стандартные размеры 40×40×160 мм и формовались в металлических формах с уплотнением вибрированием. Твердение проводилось в камере нормального твердения при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(95 \pm 5 \%)$ в течение 1 и 3 суток. По завершении каждого периода твердения определялась прочность образцов на сжатие и изгиб, что позволило оценить влияние условий твердения на раннее развитие прочности и подтвердить правильность исходных предположений.

На рис. 3.9 сопоставлены результаты влияния нанофибриллярной целлюлозы на прочность в ранние сроки твердения на цементный камень, которые вполне коррелируются с результатами, полученными ранее Б.Н. Кауфманом и другими учеными [18].

а)



б)

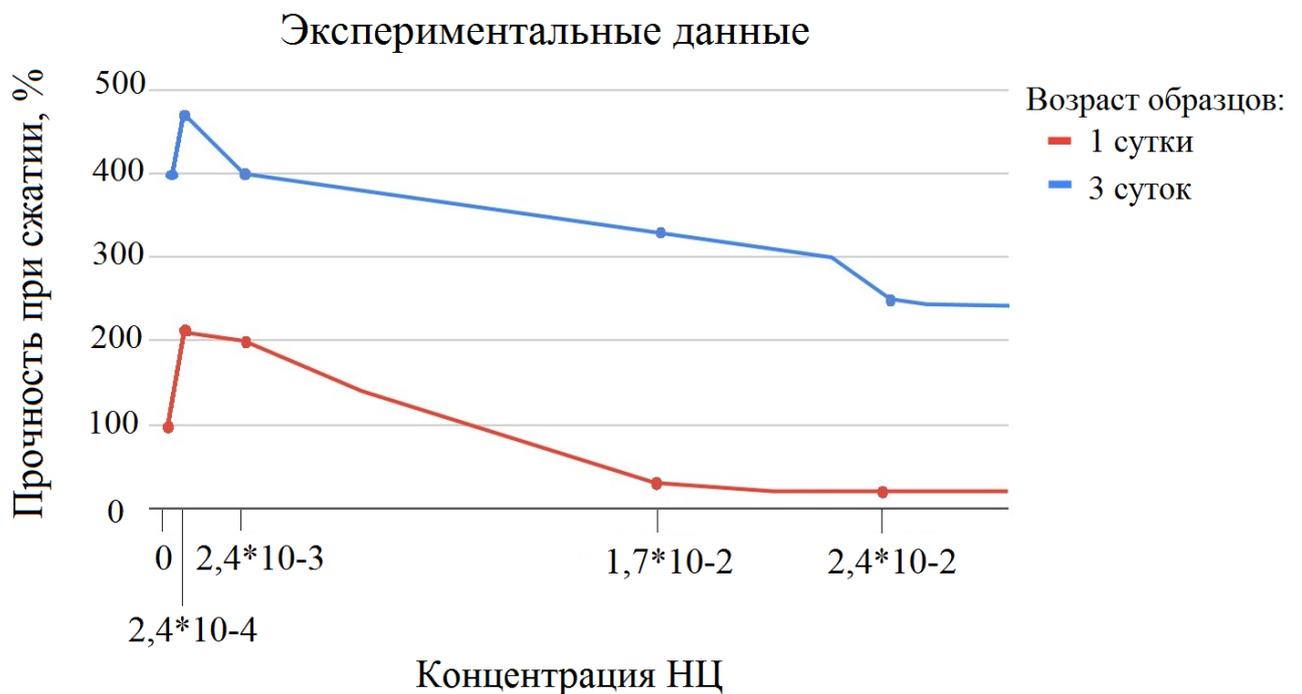


Рисунок 3.9 – Влияние НФЦ на прочность цементного камня в раннем возрасте:

- а) литературные данные;
- б) экспериментальные данные

3.2.3 Влияния nanoцеллюлозы на структуру и прочность цементного камня

Дальнейшие испытания лабораторных образцов показали, что со временем негативное влияние гемицеллюлозы преодолевается, гидратация выравнивается, и набор прочности превосходит или не отстает, относительно контрольных образцов (рисунок 3.10 и 3.11). Тем не менее, при низкой концентрации целлюлозные нановолокна выступают в роли поверхностей кристаллизации, на которых, благодаря наличию гидроксильных групп, вступающих в реакцию с ионами кальция, образуется дополнительный объем кристаллических новообразований, увеличивающих прочность. Таким образом, чем меньше насыщение смеси нановолокнами, тем больше прочность композита, которая растет опережающим темпом, начиная с первых суток затворения и в возрасте 28 суток превосходит немодифицированный камень в 1,6 раз.

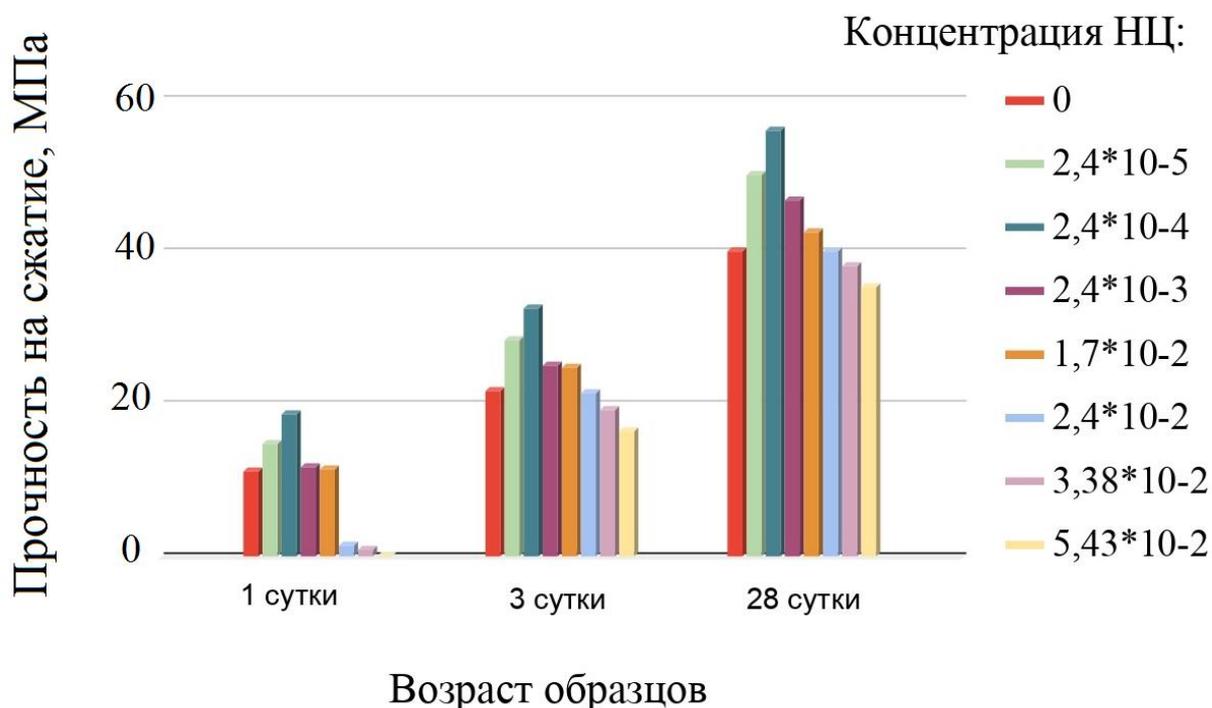


Рисунок 3.10 – Влияние nanoцеллюлозы на прочность цементного камня при сжатии

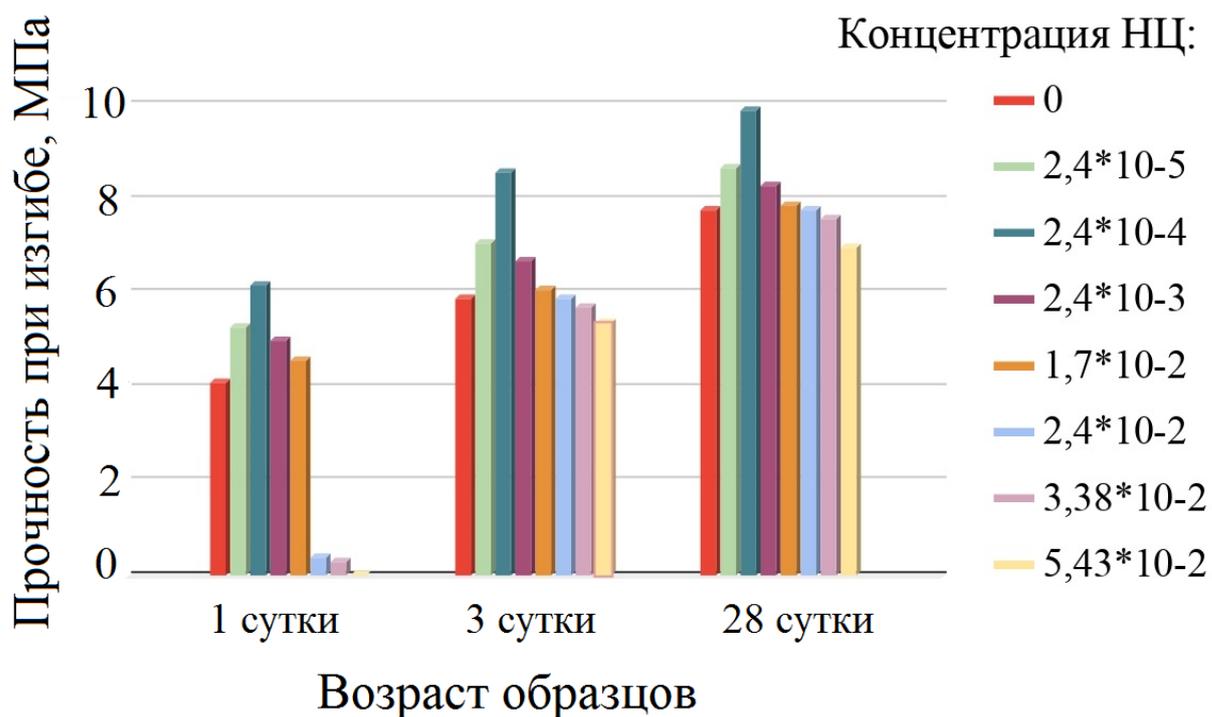


Рисунок 3.11 – Влияние наноцеллюлозы на прочность цементного камня при изгибе

При повышении концентрации вклад наноцеллюлозы снижается, что объясняется анализом микроструктуры – рисунок 3.12-3.15.

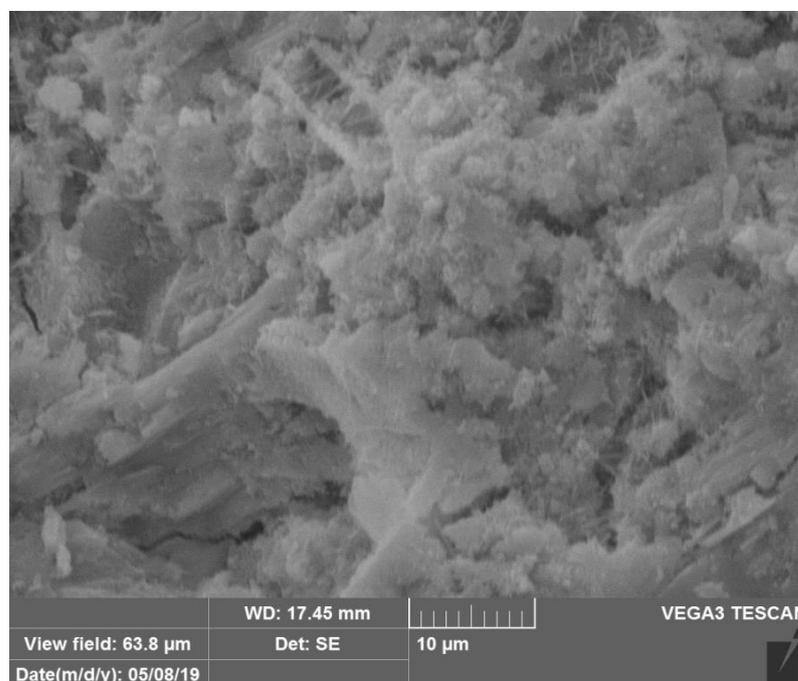


Рисунок 3.12 – Микроструктура цементного камня без добавок

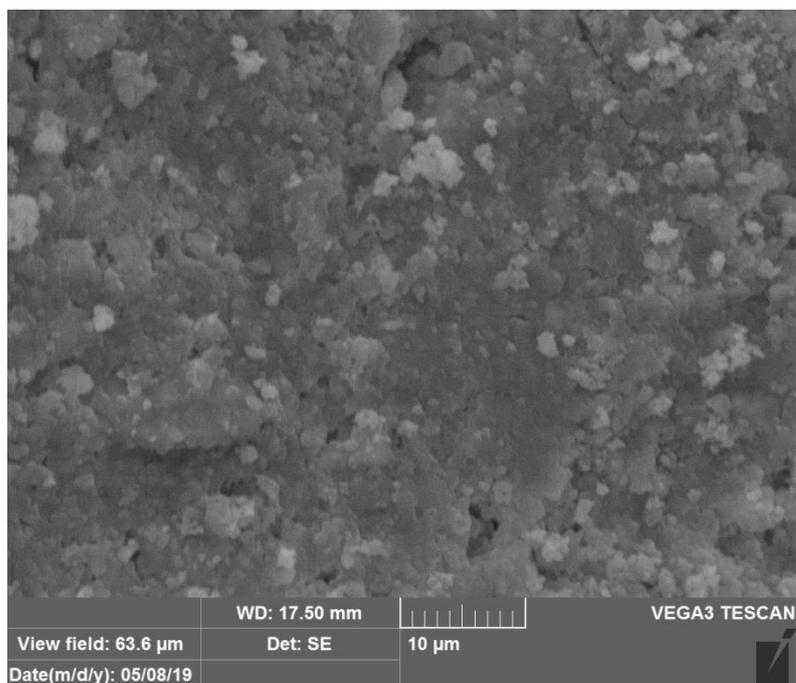


Рисунок 3.13 – Микроструктура цементного камня, модифицированного наноцеллюлозой в концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$

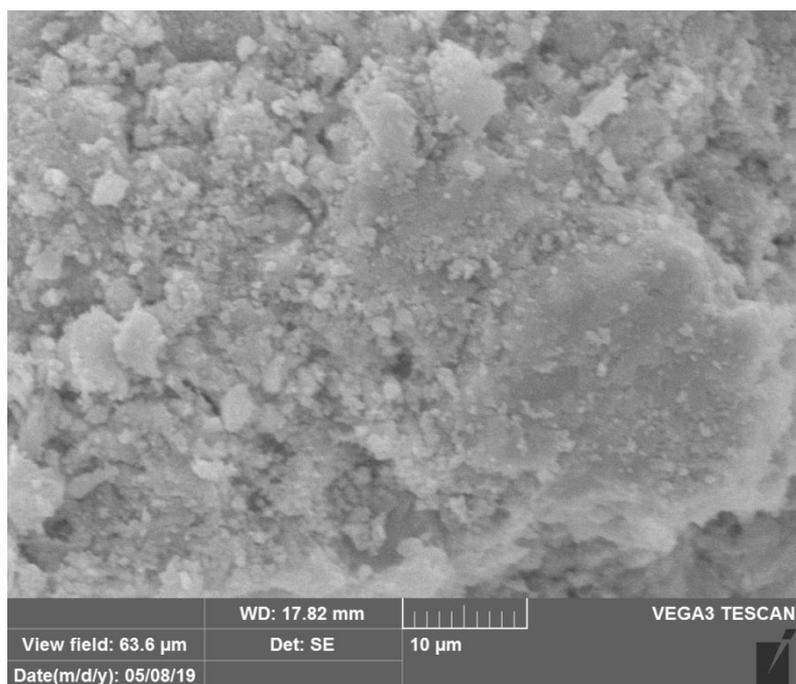


Рисунок 3.14 – Микроструктура цементного камня, модифицированного наноцеллюлозой в концентрации $1,7 \cdot 10^{-2}$

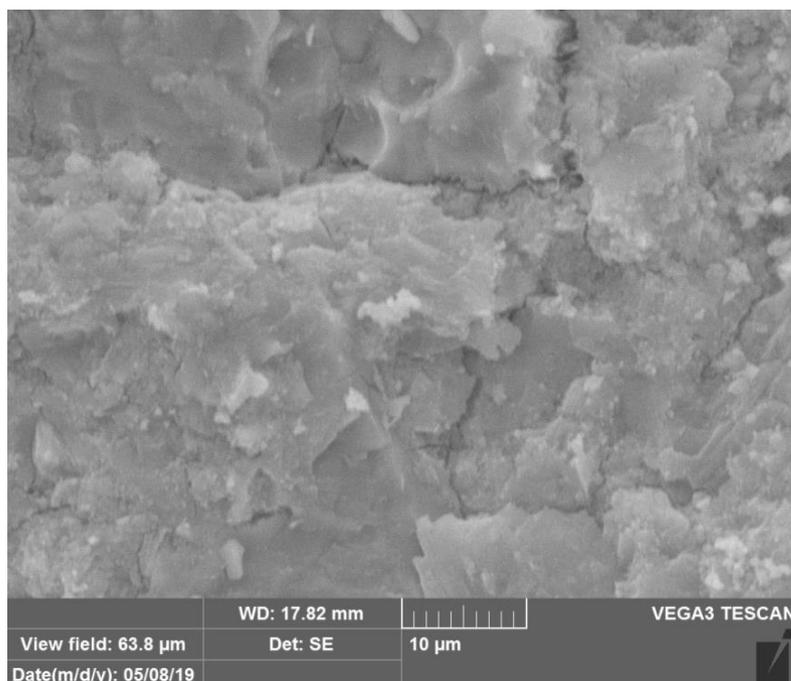


Рисунок 3.15 – Микроструктура цементного камня, модифицированного наноцеллюлозой в концентрации $5,43 \cdot 10^{-2}$

В результате анализа представленных электронных микрофотографий установлены существенные различия в морфологии цементного камня, модифицированного нановолокнистой целлюлозой, по сравнению с контрольным составом. Введение целлюлозных нановолокон оказывает выраженное влияние на характер структурообразования и степень уплотнения цементной матрицы.

При использовании НФЦ в концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ по объему наблюдается формирование мелкозернистой, равномерно уплотнённой структуры. Отмечено наличие отдельных крупных кристаллов, а также зарастание пор капиллярного типа нитевидными образованиями, вероятно относящимися к фазе этtringита или C–S–H-геля (рис. 3.13). Это указывает на активное участие наноцеллюлозы в иницировании кристаллизации и формировании плотной микроструктуры цементного композита. В таких условиях НФЦ выполняет роль поверхности кристаллизации, способствуя равномерному распределению гидратных фаз и снижению пористости материала [67].

Повышение концентрации НЦ до $1,7 \cdot 10^{-2}$ сопровождается образованием обособленных уплотнённых блоков размером около 20 мкм. Между ними

сохраняется менее уплотнённая, рыхлая структура (рис. 3.14), что свидетельствует о нарушении равномерности кристаллов. Подобное распределение может быть обусловлено локальной агломерацией волокон и затруднением процессов ионного транспорта и диффузии воды.

При дальнейшем увеличении дозировки до $5,43 \cdot 10^{-2}$ формируются крупные кристаллические образования размером 20-40 мкм (рис. 3.15), разделённые рыхлой матрицей. Вероятно, такая концентрация инициирует неравномерное и ускоренное протекание кристаллизационных процессов, что приводит к возникновению внутренних напряжений и последующему растрескиванию цементного камня.

Таким образом, микроструктурный анализ позволяет заключить, что наибольший положительный эффект достигается при введении нанопибриллярной целлюлозы в низких концентрациях (10^{-4} по объёму), обеспечивающих оптимальные условия для направленного регулирования структуры. В этом случае наблюдается формирование плотной, однородной матрицы с минимальной пористостью и равномерным распределением гидратных фаз.

Полученные экспериментальные данные коррелируются с результатами зарубежных исследований, согласно которым при добавлении наноцеллюлозы в количестве, превышающем несколько процентов, её модифицирующее воздействие снижается или даже становится отрицательным. Следовательно, рациональный подбор дозировки целлюлозных нановолокон представляет собой ключевое условие реализации их потенциала при модификации цементных композитов и открывает новые перспективы управления их свойствами на наноуровне.

3.2.4 Влияния наноцеллюлозы на свойства цементно-песчаного раствора

С целью подтверждения выявленных закономерностей и механизма влияния нанопибриллярной целлюлозы на структуру и свойства цементного

камня были проведены экспериментальные исследования на цементно-песчаном растворе, которые подтвердили положительное влияние НФЦ, зафиксированное в ходе экспериментов с цементным тестом и камнем. Установлено, что введение nanoцеллюлозы в низких концентрациях (10^{-4} по объему) практически не оказывает влияния на подвижность цементно-песчаной смеси, что свидетельствует об отсутствии негативного воздействия на ее реологические свойства (рис. 3.16).

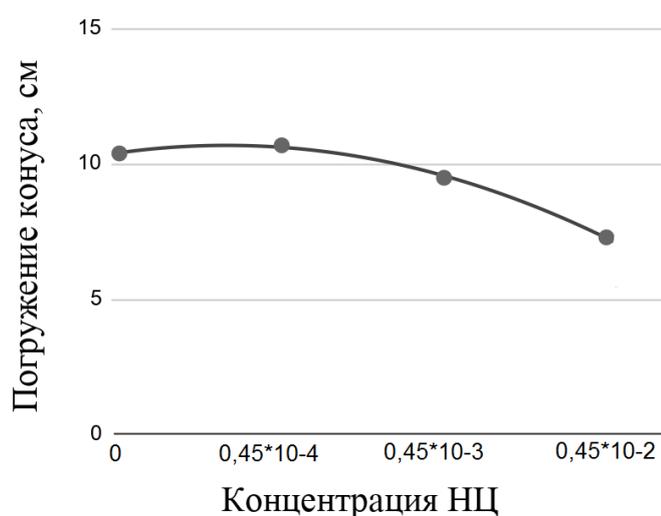


Рисунок 3.16 – Влияние nanoцеллюлозы на подвижность цементно-песчаной смеси

На фоне стабильных реологических характеристик при малых дозировках наблюдается выраженное улучшение физико-механических свойств цементно-песчаного раствора. Прочность на сжатие и изгиб возрастает как на ранних, так и на более поздних сроках твердения (рис. 3.17, 3.18).

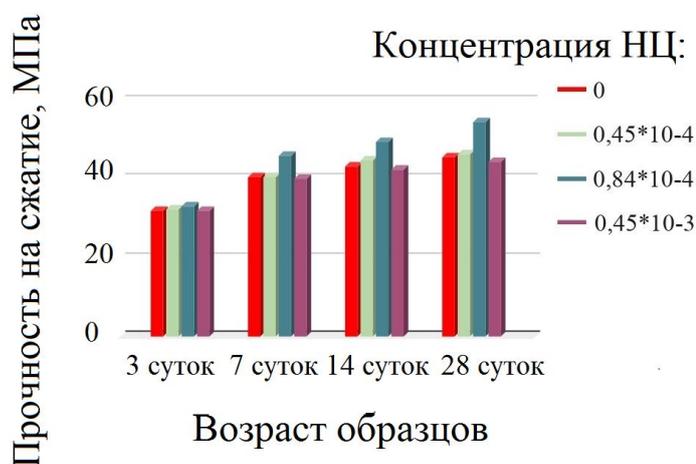


Рисунок 3.17 – Влияние nanoцеллюлозы на прочность раствора при сжатии

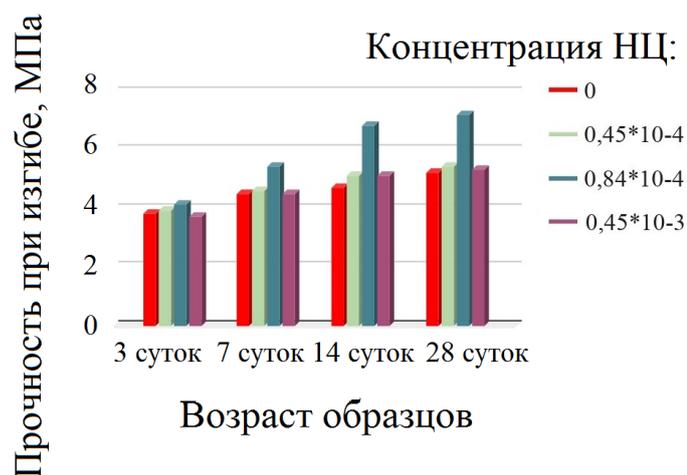


Рисунок 3.18 – Влияние nanoцеллюлозы на прочность раствора при изгибе

Это обусловлено влиянием нанофибриллярной целлюлозы на процессы структурообразования цементного камня. Присутствие целлюлозных волокон способствует направленной кристаллизации гидратных фаз, что приводит к формированию более упорядоченной и однородной структуры. В результате повышается плотность материала (см. табл. 3.7), уменьшается количество дефектов и пор, а микроструктура становится более равномерной, что благоприятно сказывается на прочностных и эксплуатационных характеристиках цементного композита.

Таблица 3.7. Влияние nanoцеллюлозы на плотность раствора

Возраст образцов	Средняя плотность образцов, кг/м ³	
	Без НФЦ	с НФЦ (0,84*10 ⁻⁴)
1 сутки	1875	1868
3 сутки	1877	1905
14 сутки	1883	1905
28 сутки	1875	1983

Установлено повышение морозостойкости наномодифицированных цементно-песчаных растворов на одну-две марки по сравнению с контрольным составом (табл. 3.8), что объясняется уменьшением пористости и повышением плотности материала.

Таблица 3.8. Влияние nanoцеллюлозы на морозостойкость раствора

Концентрация НЦ по объему	Марка по морозостойкости
0	F50
0,45*10 ⁻⁴	F75
0,84*10 ⁻⁴	F75
0,45*10 ⁻³	F50

Отдельно необходимо отметить влияние наноцеллюлозы на усадку цементно-песчаного раствора. Введение наномодификатора даже в низких концентрациях приводит к значительному снижению усадки (рис. 3.19), что указывает на его эффективность как армирующего компонента структуры композита на наноуровне, сдерживающего напряжения, развивающиеся при твердении и дальнейшей эксплуатации.

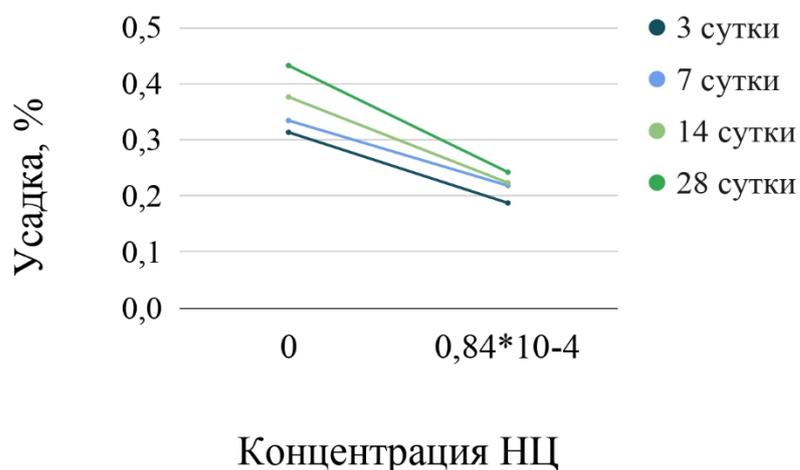


Рисунок 3.19 – Влияние наноцеллюлозы на усадку раствора

Отсюда становится понятным усиление действия целлюлозных нановолокон при повышении их количества в смеси.

Выводы по главе 3

1. Теоретически обоснована эффективная концентрация нанофибриллярной целлюлозы (НФЦ) в цементных композитах с учетом её состава, размеров, структуры и свойств. Расчёт показал, что минимально необходимое содержание целлюлозных нановолокон должно находиться в пределах 10^{-4} объемных единиц. Концентрации, превышающие 10^{-2} по объему, могут приводить к «переармированию» и не обеспечивают положительного эффекта.

2. Комплексные исследования показали, что введение НЦ в сверхмалых концентрациях ($10^{-5} \dots 10^{-4}$) не оказывает негативного влияния на подвижность цементного теста и даже способствует сохранению её во времени, в то время

как при повышенных дозировках ($1,7 \cdot 10^{-2} \dots 5,43 \cdot 10^{-2}$) происходит резкое снижение удобоукладываемости. Это связано с агломерацией нановолокон и формированием неравномерной сетчатой структуры, блокирующей движение частиц цемента в растворе.

3. Установлено, что введение НЦ в концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ по объему ускоряет процессы гидратации цемента в ранние сроки твердения, при этом в образцах с высокой концентрацией НЦ наблюдается обратное действие – замедление гидратации и понижение температуры. Механизм такого действия НФЦ, помимо армирующего действия, объясняется сложным и неоднозначным влиянием содержащейся в ее составе гемицеллюлозы, в процессе гидролиза которой в щелочной среде выделяются простейшие сахара, способствующие при низких концентрациях ускорению гидратации цемента, а при высоких замедляют ее, создавая на поверхности зерен тончайшую пленку, тем самым купируя зерна и временно блокируя доступ к ним воды. Кроме того, установлено, что нанофибриллярная целлюлоза обладает огромной реакционной поверхностью, наличие на которой гидроксил-ионов создает условия для связывания Ca^{2+} в растворе с образованием кристаллических новообразований, что вызывает повышение скорости гидратации C_2S и C_3S . Рентгенофазовый анализ подтверждает, что применение нанофибриллярной целлюлозы в оптимальных, и при этом сверхнизких, концентрациях действительно способствует активации процессов гидратации, тогда как превышение эффективной дозировки приводит к снижению интенсивности гидратационных реакций и образованию менее зрелой структуры цементного камня на начальном этапе твердения. Это объясняется высокой гидрофильностью наноцеллюлозы и способностью удерживать вблизи поверхности волокон толстые прослойки воды, для наполнения которых продуктами гидратации требуется значительное время.

4. Установлено, что с течением времени в процессе дальнейшего твердения сдерживающее действие гемицеллюлозы и избыточной воды вблизи поверхности нановолокон нивелируется, процессы гидратации стабилизируются, темпы образования гидратных фаз выравниваются, а набор

прочности модифицированных составов не уступает, а в ряде случаев превышает значения контрольных образцов. Тем не менее, анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что чем меньше насыщение смеси нановолокнами, тем больше прочность композита, которая растет опережающим темпом, начиная с первых суток затворения и в возрасте 28 суток превосходит прочность немодифицированного камня. Микроструктурный анализ позволяет заключить, что наибольший положительный эффект достигается при введении нанофибриллярной целлюлозы в низких концентрациях (10^{-4} по объему), обеспечивающих оптимальные условия для направленного регулирования структуры. В этом случае наблюдается формирование плотной, однородной матрицы с минимальной пористостью и равномерным распределением гидратных фаз.

5. В результате проведенных испытаний установлено комплексное положительное действие нанофибриллярной целлюлозы на свойства цементно-песчаных растворов. При введении в состав смеси наномодификатора в оптимальных количествах наблюдается улучшение технологических характеристик, а также повышение средней плотности, прочности и морозостойкости цементного композита.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют рассматривать НФЦ как эффективный наномодификатор цементных систем, способствующий получению строительных материалов с улучшенными свойствами.

4. РАЗРАБОТКА МОДИФИКАТОРА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА

4.1 Разработка комплексной добавки-модификатора на основе наноцеллюлозы

С каждым годом к железобетонным изделиям и конструкциям предъявляются все более жесткие требования по долговечности и эксплуатационной надежности, что в свою очередь отражается на составах бетонных смесей, приводит к их усложнению, подразумевает обязательное использование функциональных добавок с возможностью их дальнейшего улучшения путем модификации наноматериалами различной природы с целью повышения эффективности или снижения расхода. Таким образом, в составе цементных растворов появляется еще одна реологическая матрица, требующая пристального внимания: вода и водные растворы добавок, активность которых может быть увеличена введением нанодисперсных частиц, являющихся по сути кластерами. За счет активирующих воздействий наночастиц, вызванных их способностью к сильным поляризационным взаимодействиям на гетерогенных границах контактных зон, происходит улучшение реологических и физико-механических свойств цементного композита. Активация системы основывается на так называемых размерно-зависимых эффектах, отличающих нанообъекты, когда вклад поверхностных явлений становится преобладающим ввиду отсутствия компенсации за счет взаимодействия с себе подобными, а избыточная поверхностная энергия может сохранять свою интенсивность на расстояниях, значительно превышающие молекулярные. Из этого следует, что использование добавок поверхностно-активных веществ и модификаторов на их основе является наиболее прогрессивным направлением совершенствования процесса управления свойствами цементных композитов на всех структурных уровнях

и проявляется в цементном камне, заполнителе и контактном слое между ними. Очевидно, что для получения добавок полифункционального действия необходимо создавать новые комплексы, в основе своей опирающиеся на использование нанообъектов, направленно структурирующих собственно добавки и способных участвовать в химико-физических процессах, протекающих при гидратации вяжущих веществ.

Известно, что увеличение подвижности бетонных смесей связано с понижением поверхностного натяжения воды в присутствии пластификаторов и их глубоким адсорбционным взаимодействием с цементом, в результате чего наблюдается снижение вязкости смеси. Однако наряду с положительным эффектом введение таких ПАВ часто приводит к увеличению времени схватывания цементного теста и снижению ранней прочности бетона. Установлено, что эффективным способом регулирования адсорбции ПАВ на поверхности клинкерных минералов, высокодисперсных наполнителей и мелкого заполнителя в композитах является их модификация углеродными наноструктурами фуллероидного типа [53]. Эффективность введения углеродных наночастиц в цементные композиции в целом объясняется понижением энергетического порога начала образования кристаллогидратов из водного раствора, насыщенного ионами клинкерных минералов цемента, как результата его взаимодействия с водой затворения. Очевидно, в этом случае используется высокий уровень поверхностной энергии наночастиц, которые могут служить центрами кристаллизации, ускоряющими процесс образования кристаллогидратов и обеспечивающими повышение темпа набора прочности цементного камня. Таким образом устраняется один из наиболее существенных недостатков пластифицирующих добавок: замедление гидратации на ранних стадиях, что является препятствием для получения высококачественных цементных бетонов.

Комплексные исследования, результаты которых представлены в главе 3 диссертации, показали, что подобным образом проявляет себя и нанофибриллярная целлюлоза при ее введении в цементные растворы в сверхмалых концентрациях:

- не оказывает негативного влияния на подвижность смесей и даже способствует сохранению её во времени;

- выполняя роль активной и весьма протяженной подложки, ускоряет процессы гидратации цемента в ранние сроки твердения, инициируя начало кристаллизации и формирования плотной микроструктуры цементного композита;

- повышает прочность композита, которая растет опережающим темпом, начиная с первых суток затворения и в возрасте 28 суток значительно превосходит немодифицированный камень аналогичного состава.

Таким образом, результаты проведенных исследований указывают на реальную возможность исправления свойств индивидуальных ПАВ и максимального использования их положительных качеств путем модифицирования нанофибриллярной целлюлозой с получением комплексных добавок полифункционального действия.

В связи с тем, что в последнее время широкое распространение в технологии бетона находят добавки на основе эфиров поликарбоксилатов, создание наномодифицированных комплексов целесообразно осуществлять на их основе.

В ходе экспериментальной части исследования по получению комплексной добавки применялась 2%-ная суспензия нанофибриллярной целлюлозы в сочетании с суперпластификатором на основе эфиров поликарбоксилатов «СИНТЕФЛОУ» Мега 50».

Для получения достоверных и практически значимых результатов экспериментальные исследования многофакторных систем рекомендуется проводить с применением статистических методов планирования эксперимента при одновременном варьировании всеми факторами. Под объектом исследования обычно понимается система, в которой происходят внутренние процессы и подразумевается наличие внешних воздействий и отклика на эти воздействия. То есть входные и выходные величины.

В диссертационном исследовании объектом являлся – цементно-песчаный композит с соотношением цемент : песок = 1 : 2 и постоянным водоцементным отношением В/Ц= 0,5.

Цель эксперимента заключалась в определении оптимального соотношения компонентов комплексной добавки, обеспечивающего достижение наилучших значений реологических и прочностных характеристик, а также минимальных усадочных деформаций.

Входные физические величины (исследуемые факторы) X1 – расход суспензии наноцеллюлозы и X2 – расход суперпластификатора в процентах от массы цемента, уровни и интервалы варьирования приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Исследуемые факторы

Факторы	Уровень варьирования			Интервал варьирования
	Нижний	Средний	Верхний	
Расход суспензии наноцеллюлозы (НФЦ), % от массы цемента	0,14	0,16	0,18	0,02
Расход суперпластификатора (Пл), % от массы цемента	0,4	0,6	0,8	0,2

Выходные величины (параметры оптимизации) Y представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Параметры выходных величин

Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
Подвижность смеси (погружение конуса), см	Рсж в возрасте 3 суток, МПа	Ризг в возрасте 3 суток, МПа	Рсж в возрасте 28 суток, МПа	Ризг в возрасте 28 суток, МПа	Усадка, %

В рамках исследования варьирование факторов осуществлялось на трёх уровнях – нижнем, среднем и верхнем, что позволило проследить характер изменения отклика системы в заданных пределах.

План проведения эксперимента и распределение уровней факторов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Матрица планирования эксперимента

№	X1 (НФЦ), %	X2 (Пл), %
1	0,14	0,4
2	0,16	0,4
3	0,18	0,4
4	0,14	0,6
5	0,16	0,6
6	0,18	0,6
7	0,14	0,8
8	0,16	0,8
9	0,18	0,8

Кроме указанных в табл. 4.3 при изготовлении образцов предусматривался состав исходной смеси (контрольный) без добавок.

В ходе реализации плана-матрицы эксперимента изготавливали образцы размером 40x40x160 мм, которые твердели в камере нормального твердения при температуре (20 ± 2) °С и относительной влажности воздуха (95 ± 5) в течение заданного времени, после чего определялась их прочность. Параллельно фиксировалось влияние количества добавок на подвижность смесей и величину усадки в процессе твердения.

На основе полученных экспериментальных данных построены регрессионные модели вида: $Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2$, где Y – исследуемый показатель (подвижность, прочность и т.д.), X_1 и X_2 – варьируемые факторы, $b_0 \dots b_{22}$ – коэффициенты регрессии, определённые с использованием метода наименьших квадратов.

Для каждого параметра оптимизации была получена индивидуальная модель, адекватность которой проверялась по критерию Фишера и значимости коэффициентов.

По результатам эксперимента были построены графики поверхностей отклика, отражающие влияние расхода нанопибриллярной целлюлозы (X_1) и

суперпластификатора (X_2) на основные технические характеристики цементно-песчаного раствора.

Влияние комплексной добавки на подвижность цементно-песчаной смеси

Влияние комплексной добавки на реологические характеристики цементно-песчаной смеси отражено рис. 4.1.

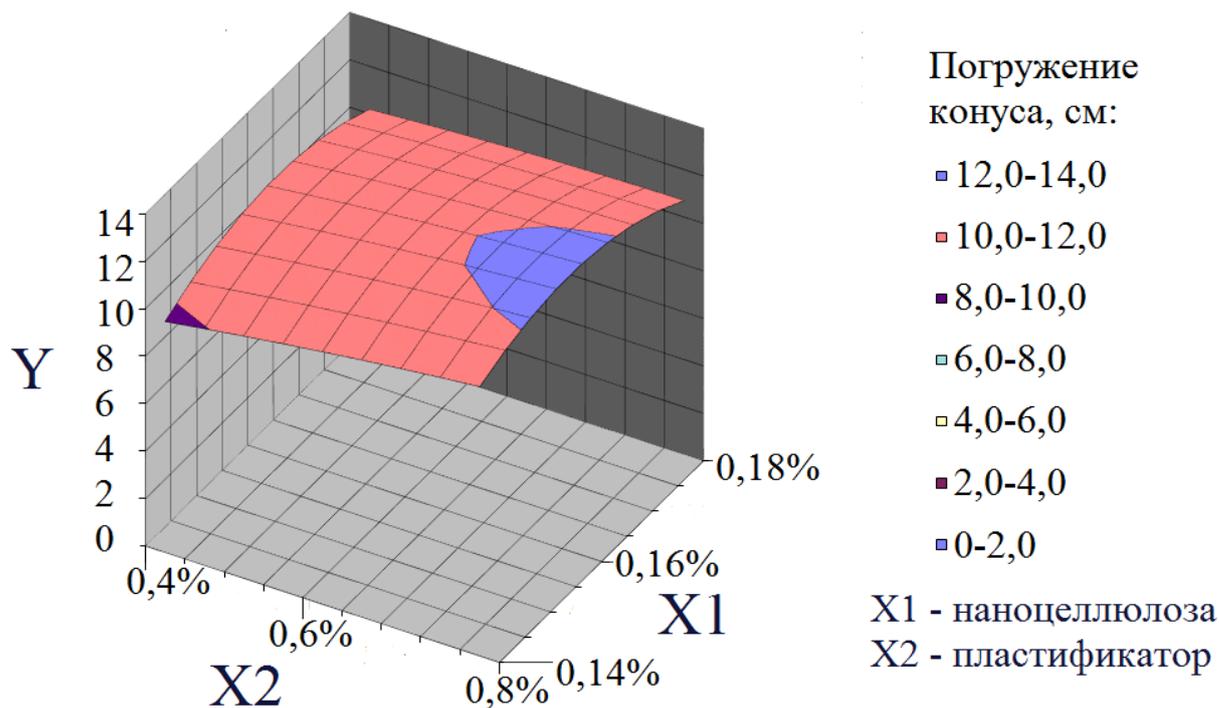


Рисунок 4.1 – Влияние модификатора на подвижность смеси

Анализ поверхности отклика показывает, что введение комплексной наномодифицированной добавки, содержащей нановолокнистую целлюлозу (НФЦ) и суперпластификатор, оказывает заметное влияние на реологические свойства цементно-песчаной смеси. Относительно контрольного состава, не содержащего добавок, подвижность модифицированных смесей увеличивалась в пределах от 19 до 51 %, что обусловлено действием суперпластификатора и отчасти положительным влиянием НФЦ, способной в виду своих индивидуальных свойств способствовать проявлению пластифицирующего эффекта.

Наибольшее значение погружения стандартного конуса зафиксировано для составов с содержанием суспензии НФЦ в смеси, равном 0,16 %, и

суперпластификатора в количестве 0,6-0,8 % от массы цемента, при этом глубина погружения конуса составила 12,0 см (состав № 5) и 13,1 см (состав № 8) соответственно. Таким образом, применение наномодифицированной добавки позволяет достичь значительного увеличения подвижности смеси без повышения водоцементного отношения, что имеет принципиальное значение для обеспечения высокой плотности и прочности цементных композитов, а также устойчивости к усадочным деформациям на ранних этапах твердения.

Влияние комплексной добавки на прочность цементно-песчаного раствора в раннем возрасте

Влияние комплексной добавки на прочностные характеристики цементно-песчаного раствора в раннем возрасте отражено на рис. 4.2 и 4.3.

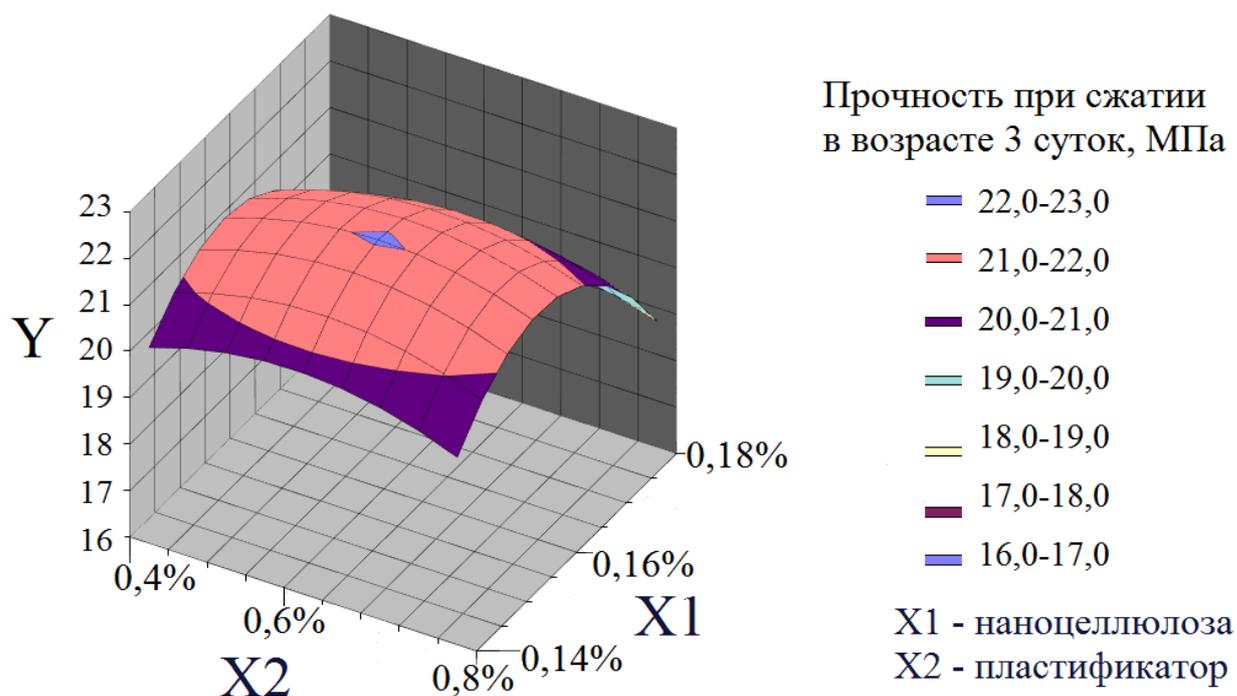


Рисунок 4.2 – Влияние модификатора на прочность при сжатии в возрасте 3 суток

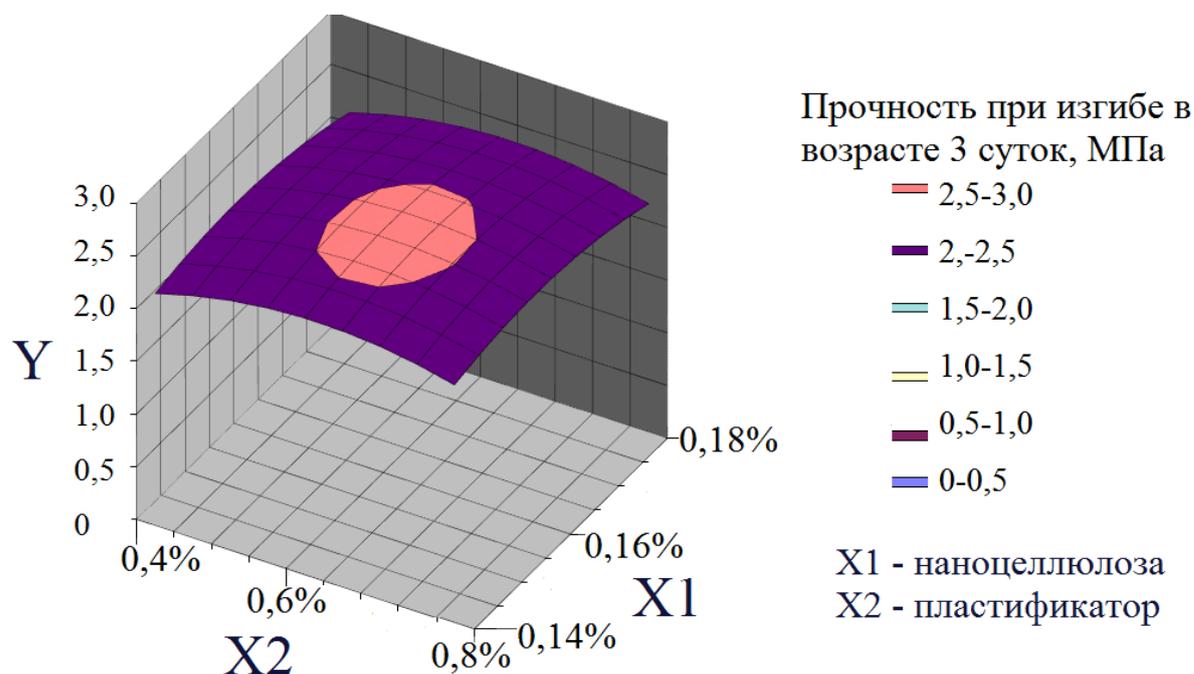


Рисунок 4.3 – Влияние модификатора на прочность при изгибе в возрасте 3 суток

Несмотря на значительное увеличение подвижности цементно-песчаной смеси при введении комплексной добавки, включающей нанофибриллярную целлюлозу и суперпластификатор, прочностные характеристики модифицированного бетона не только не ухудшились, но и продемонстрировали прирост. Так, при использовании наноцеллюлозы в концентрации 0,16 % в сочетании с суперпластификатором в дозировке 0,6 % от массы цемента, прочность на сжатие в проектном возрасте увеличилась на 15 % и на 18 % при изгибе по сравнению с контрольным составом

Полученный эффект объясняется синергетическим действием компонентов добавки: суперпластификатор способствует диспергированию цементных частиц и снижению водопотребности, а нанофибриллярная целлюлоза выполняет роль центров кристаллизации, способствуя уплотнению структуры и более полному использованию воды затворения в гидратационных процессах. Таким образом, повышение подвижности не сопровождается снижением прочности, а напротив — реализуется как признак улучшенной структуры и равномерного распределения гидратных фаз в объеме материала.

При этом, отдельно следует отметить очевидный ускоренный рост прочности модифицированного цементно-песчаного раствора, включающего суспензию НФЦ, в ранние сроки твердения, что свидетельствует об исправлении указанного выше недостатка добавки-суперпластификатора – замедление гидратации на ранних стадиях.

Влияние комплексной добавки на прочность цементно-песчаного раствора в проектном возрасте

Влияние комплексной добавки на прочностные характеристики цементно-песчаного раствора в возрасте 28 суток отражено на рис. 4.4 и 4,5.

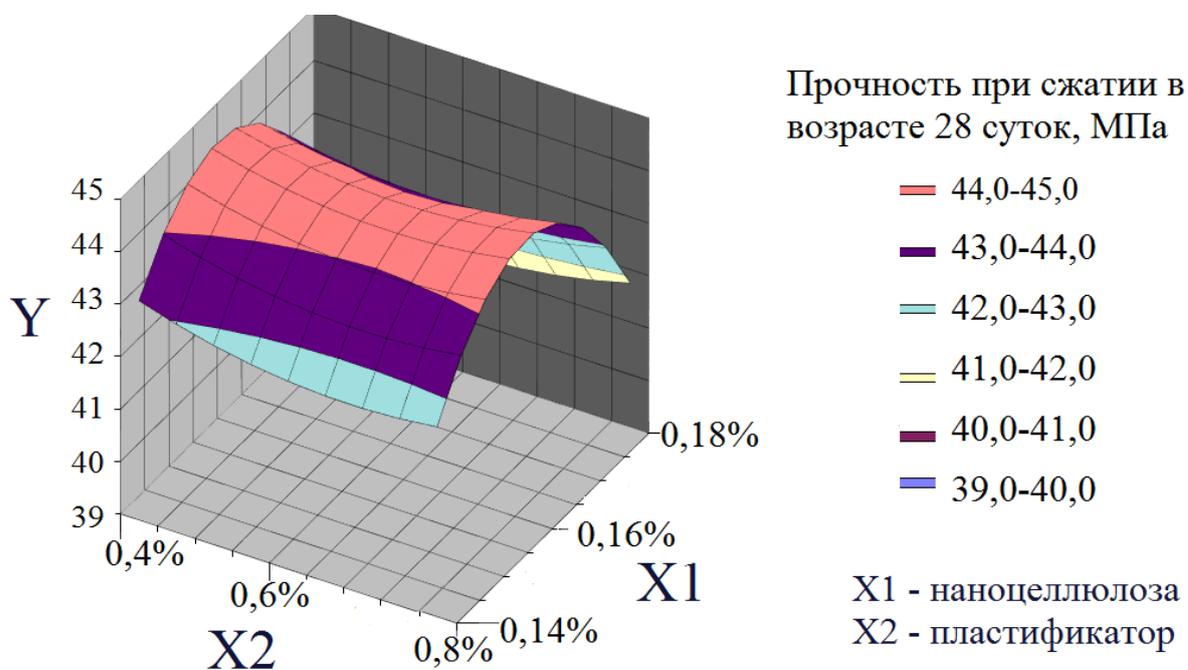


Рисунок 4.4 – Влияние модификатора на прочность при сжатии в возрасте 28 суток

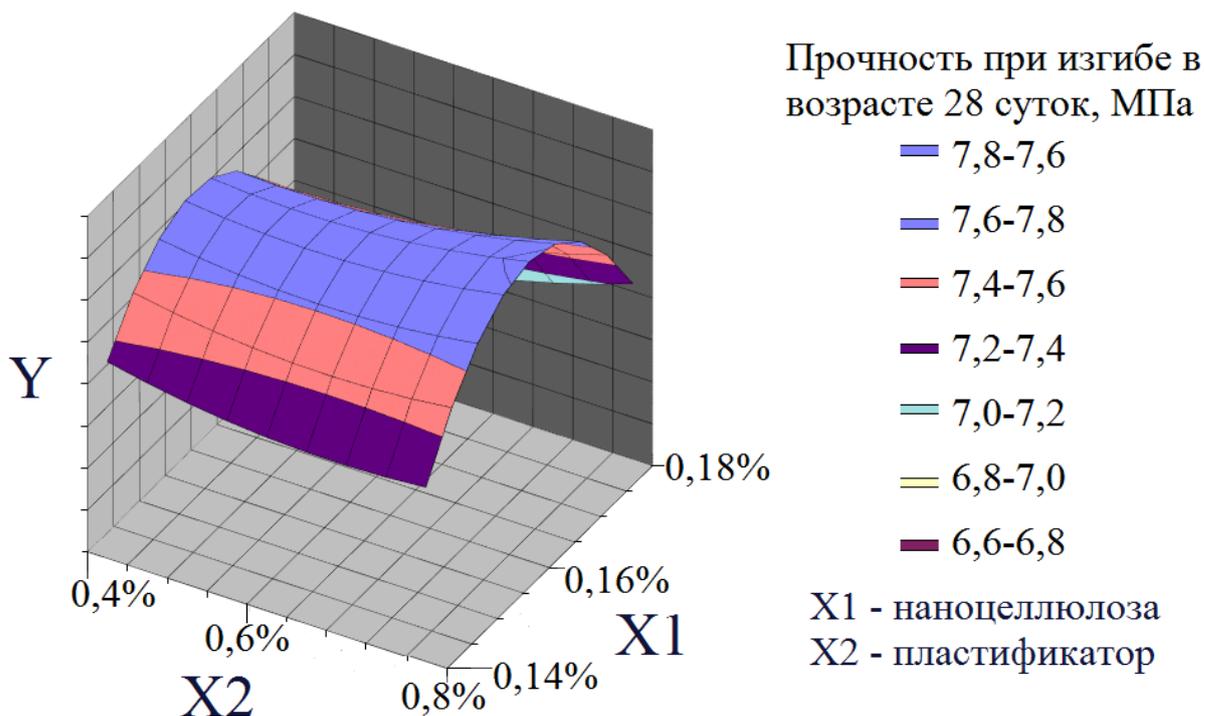


Рисунок 4.5 – Влияние модификатора на прочность при изгибе в возрасте 28 суток

Проведённый сравнительный анализ результатов испытаний прочности при сжатии в проектном возрасте (28 суток) показал, что наилучшие показатели достигаются при использовании комплексной добавки с концентрацией нанофибриллярной целлюлозы 0,16 % и суперпластификатора в дозировке 0,6 % от массы цемента. Прочность на сжатие данного состава составила 46 МПа, что превышает значения контрольного состава на 13 % при одинаковом водоцементном отношении.

Похожий результат продемонстрировал состав с тем же расходом суспензии наноцеллюлозы (0,16 %), но с увеличением концентрации суперпластификатора до 0,8 %. В этом случае прочность на сжатие составила 44,1 МПа, что на 8 % выше по сравнению с контрольным образцом. Таким образом, оптимальное соотношение компонентов наномодифицированной добавки наблюдается при использовании суспензии НФЦ в количестве 0,16 % и суперпластификатора в пределах 0,6-0,8 %, при этом наибольшая эффективность достигается в нижней границе интервала.

Аналогичная зависимость установлена и для предела прочности при изгибе. Максимальные значения зафиксированы для состава № 5 — 8,0 МПа,

что на 14 % выше контрольного. Состав № 8 показал прочность на изгиб 7,8 МПа, что на 12 % выше по сравнению с немодифицированным композитом. Все остальные составы также превосходили по данному показателю контрольный, демонстрируя его прирост до 7 %.

Таким образом, полученные данные подтверждают, что введение наночеллюлярной целлюлозы в малых дозировках совместно с суперпластификатором способствует значительному улучшению прочностных характеристик цементно-песчаных композитов, в том числе при изгибе, что критично для повышения трещиностойкости и долговечности изделий. Оптимальным режимом модифицирования следует признать концентрацию суспензии НЦ в смеси, равную 0,16 % в сочетании с суперпластификатором в количестве 0,6 % от массы цемента.

Влияние комплексной добавки на усадку цементно-песчаного раствора

Влияние комплексной добавки на усадочные деформации цементно-песчаного раствора представлено на рис. 4.6.

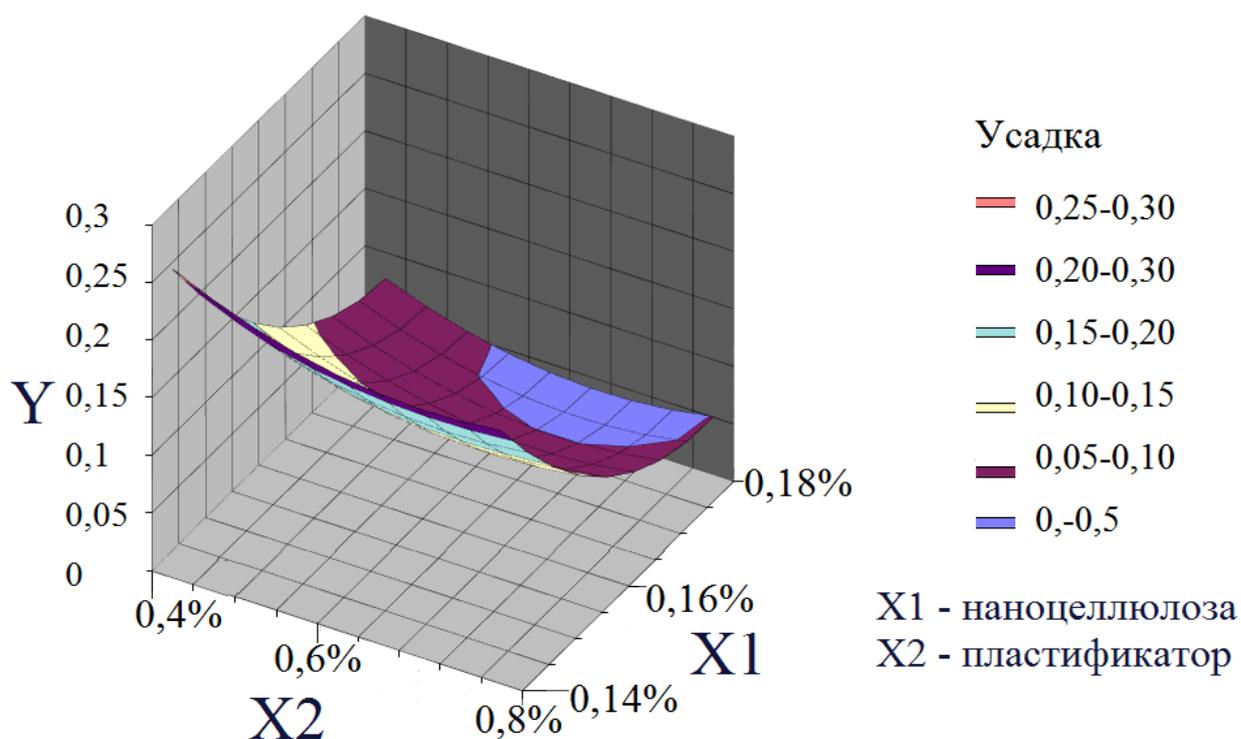


Рисунок 4.6 – Влияние модификатора на усадку цементно-песчаного раствора

Анализ экспериментальных данных показал, что введение комплексной добавки позволяет существенно снизить величину усадочных деформаций — в отдельных случаях более чем в два раза по сравнению с контрольным составом.

При этом, наиболее выраженный эффект снижения усадки наблюдается при увеличении содержания целлюлозных нановолокон. Так, при повышении концентрации НФЦ в эксперименте до 0,18 % наблюдается минимальное значение усадки.

Снижение усадочных деформаций объясняется эффектом армирования цементной матрицы за счёт включения гибких волокон наноцеллюлозы, которые формируют пространственный каркас в объёме раствора, ограничивая развитие усадочных трещин. Кроме того, способность НЦ удерживать воду на своей поверхности способствует более равномерному распределению влаги и замедлению процессов испарения, что также положительно сказывается на снижении усадочных деформаций.

Таким образом, в результате проведенных исследований получена комплексная добавка, обеспечивающая улучшение технологических характеристик, прочности и трещиностойкости цементных композитов и представляющая собой сочетание нанофибриллярной целлюлозы и суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов в соотношении 1: (50 - 60) по массе в пересчете на сухое вещество.

Модифицирование цементно-песчаного раствора комплексной добавкой обеспечивает существенное улучшение физико-механических характеристик, в том числе, снижение усадочных деформаций и может быть рекомендовано для применения в изделиях и конструкциях с повышенными требованиями к трещиностойкости и геометрической стабильности при твердении и последующей эксплуатации.

С учетом полученных результатов разработаны Технические условия ТУ 23.99.19-002-02068150-2025 «Модификатор строительных смесей на основе нанофибриллярной целлюлозы» (см. Приложение 2).

4.2 Выпуск опытно-промышленной партии изделий с применением добавки-наномодификатора и технико-экономическая оценка предложенных решений

Бетон является одним из самых массово используемых видов строительных материалов. Достижение требуемых, порой уникальных, свойств на практически неограниченной сырьевой базе при сравнительно невысокой стоимости делает его приоритетным материалом в строительной индустрии. Долговечность бетона, его эксплуатационные характеристики неразрывно связаны с получением высокой плотности и прочности. Благодаря замечательным свойствам цементных бетонов, большинство зданий и сооружений, построенные более пятидесяти и даже ста лет назад успешно эксплуатируются по настоящее время, и их несущие конструкции не подвержены каким-либо существенным изменениям. В большей степени изнашивается поверхностный, декоративный слой. Под влиянием вредного воздействия атмосферных осадков, газов, пыли, содержащихся в воздухе, попеременного увлажнения и высыхания, резких перепадов температур, сильных морозов, солнечного нагрева, процессов выветривания сокращаются сроки службы строительных материалов и изделий, ухудшаются их эксплуатационные и декоративные свойства. В связи с этим сохранение архитектурного облика исторических зданий с каждым годом требует всё больших материальных затрат и времени на их реконструкцию реставрацию. Кроме этого, нельзя оставлять без внимания внешнюю декоративную отделку многоквартирных домов и объектов инфраструктуры, образующих новые городские кварталы, а также процесс расширения города за счёт новых жилых комплексов и коттеджных поселков, которые, не имея архитектурной выразительности, угнетают своей серостью. Решение проблемы заключается в разработке и использовании долговечных, надежных в эксплуатации, обладающих архитектурной выразительностью материалов, позволяющих сократить сроки и объем работ по строительству и реконструкции объектов. Таким образом, определенную актуальность приобретает разработка

эффективного материала для достижения выразительности строительных конструкций с учётом повышенных требований по прочности и долговечности. Опыт показывает, что получению такого материала способствует введение фибры, позволяющей сократить рабочие сечения конструкций, в ряде случаев уменьшить расход или полностью отказаться от использования стержневой арматуры. Доказано, что введение армирующих волокон обеспечивает улучшение прочностных характеристик – повышение трещиностойкости, ударо- и износостойкости, статической прочности при различных силовых воздействиях, повышение эксплуатационной надежности конструкций при воздействии агрессивной среды за счёт улучшения структуры бетона [55, 56]. При этом достигается так называемый отложенный экономический эффект за счёт более высокой долговечности и эксплуатационной надежности, увеличения межремонтного ресурса и повышения безопасности сооружений.

Учитывая это, проверка результатов лабораторных исследований и оценка эффективности использования предлагаемых в диссертации методов наноструктурного модифицирования проводилась путем разработки и испытания состава высокопрочного мелкозернистого фибробетона, предназначенного для изготовления декоративных изделий и малых архитектурных форм.

Методология настоящей работы основана на использовании данных, полученных при изучении литературных источников и наработанного опыта применения современных теорий дисперсно-армированных бетонов, стандартных метрологически аттестованных методов и методик исследований и испытаний, лабораторного аттестованного в установленном порядке испытательного оборудования и средств измерений, планирования и обработки результатов экспериментов статистическими методами. В соответствии с этим сформулирован ряд задач исследования:

- анализ имеющихся результатов получения высококачественного бетона за последние 30 лет в России и за рубежом, на основании которого

определены концептуальные требования к разработке состава фибробетона для декоративных изделий и малых архитектурных форм;

- определение эффективных сырьевых компонентов, включая армирующие волокна и целевые добавки;
- разработка состава и исследование физико-механических свойств высокопрочных мелкодисперсных фибробетонов;
- оценка результатов лабораторных исследований путем выпуска опытных изделий в производственных условиях.

Анализ литературных источников показывает, что одним из решений указанной проблемы является разработка и применение для изготовления декоративных изделий стеклофибробетона, который, благодаря повышенной прочности, трещиностойкости, непроницаемости и другим замечательным свойствам, приобретают все большую популярность. Вместе с тем, стеклофибробетон наряду с достоинствами имеет ряд недостатков, ограничивающих область его применения и побуждающих к продолжению исследований по получению новых цементных композитов. К числу таких недостатков относятся:

- недостаточная коррозионная стойкость в цементном камне: установлено, что даже щелочестойкая стеклофибра постепенно разрушается в бетоне, хотя процесс небыстрый и носит затухающий характер. В связи с этим, расход фибры в составе стеклокомпозита порой достигает $75-100 \text{ кг/м}^3$, что значительно превышает количество, обусловленное конструктивными соображениями и необходимое по расчету;
- недостаточная технологичность: как правило изделия выпускаются по технологии набрызга, что само по себе приводит к перерасходу стеклофибры и ограничению ее конструктивных возможностей из-за невозможности разделения отрезков комплексных нитей на отдельные волокна;

Вместе с тем, существуют и другие разновидности армирующих волокон, способные в сочетании с эффективной бетонной матрицей обеспечить все необходимые технические требования к изделиям, а также их долговечность и технологичность.

Учитывая это, целью исследования являлось получение фиброармированного наномодифицированного цементного композита, не уступающего по своим физико-механическим характеристикам стеклофибробетону, но по сравнению с ним более технологичного и надежного при эксплуатации.

4.2.1 Основные исходные материалы для проведения исследований

В соответствии с концептуальными положениями, установленными на первом этапе проведения исследований, осуществлен выбор исходных компонентов для разработки состава декоративно-художественного бетона и определены их характеристики. При этом учитывалось, что помимо общеконструктивных характеристик, декоративно-художественная бетон должен обладать определенной выразительностью и для этого чаще всего обладает тонкодисперсной структурой.

Заполнители и наполнители

В качестве мелкого заполнителя в работе использовался кварцевый песок, отличающийся стабильным гранулометрическим составом и химической инертностью по отношению к цементной матрице. Такой заполнитель обеспечивает получение воспроизводимых результатов при исследовании влияния модифицирующих добавок. Зерновой состав применённого песка приведён в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Гранулометрический состав песка

№ сита	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	<0,16
Частные остатки, %	0	3,5	11,08	30,75	41,72	3,42	9,530
Полные остатки, %	0	3,5	14,58	45,33	87,05	90,47	100

Модуль крупности песка $M_k=2,4$, насыпная плотность песка 1457 кг/м^3 .

В качестве тонкодисперсного минерального наполнителя использовалась доломитовая мука Сланцевского завода «Цесла». Данный

материал представляет собой побочный продукт производства цемента и характеризуется высокой дисперсностью, химической однородностью и стабильностью гранулометрического состава. Применение доломитовой муки в составе цементных композитов позволяет не только утилизировать техногенное сырьё, но и улучшить физико-механические свойства системы за счёт эффекта микрофиллера, способствующего уплотнению структуры и снижению пористости цементного камня.

Характеристики доломитовой муки:

- удельная поверхность 4800 см²/г;
- плотность истинная $\rho_{ист} = 2,0$ г/см³;
- плотность насыпная $\rho_{н} = 1,3$ г/см³;
- средний размер частиц 32,5 мкм.

Цемент

В качестве вяжущего вещества использовались цементы, характеристики которых представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Характеристики цементов

Вид цемента	Удельная поверхность (Блейн), м ² /кг	Начало схватывания, мин	Нормальная густота цементного теста, %	Предел прочности при изгибе в возрасте 2 суток, МПа	Предел прочности на сжатие в возрасте 2 суток, МПа	Предел прочности при изгибе в возрасте 28 суток, МПа	Предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток, МПа
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (производитель ОАО «Цесла»)	349	215	25,2	4,6	24,3	8,12	52,48
Портландцемент белый Omsa Super White (производитель компания Cimsa, Турция)	480	100	30,0	-	37,0	-	60,0

Минеральный состав портландцементного клинкера, приведённый в документе о качестве на цементы, представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Характеристики клинкера

Вид цемента	Минеральный состав		
	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF+C ₃ A
ЦЕМ I 42,5 Н	62,4	6,4	17,7
Omsa Super White	64,1	5,8	17,2

Добавки

1. Суперпластификатор «СИНТЕФЛОУ» Мега 50», представляющий собой водный раствор эфиров поликарбоксилатов, предназначенный для улучшения формовочных свойств бетонных и растворных смесей, прочности и эксплуатационной надежности бетона строительных конструкций зданий и сооружений различного назначения.

Физико-химические свойства суперпластификатора «СИНТЕФЛОУ» Мега 50» по ТУ № 2216-008-78722668-2015 приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Свойства суперпластификатора «СИНТЕФЛОУ» Мега 50»

Наименование показателя	Значения
Внешний вид	Прозрачные жидкости от бесцветного до желтого цвета
Плотность при 25°C, г/см ³ , в пределах	1,1 ± 0,1
pH 10%-го раствора, ед.	2,0 - 4,0
Содержание сухих веществ, %	50,0
Содержание хлора, %	< 0,1

Благодаря двойному диспергирующему эффекту введение добавки позволяет уменьшить водопоглощение, улучшить удобоукладываемость и повысить сохраняемость смеси, а также прочность, морозостойкость и водонепроницаемость бетона. Практическое отсутствие хлоридов в добавке позволяет исключить высолы на поверхности конструкций.

2. Комплексная добавка-наномодификатор (**предмет диссертационного исследования**), представляющая собой водную суспензию, сочетающую нанофибрилярную целлюлозу и суперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов в соотношении 1:50 по массе в пересчете на сухое вещество и предназначенную для регулирования процессов формирования структуры цементного камня, способствующую увеличению плотности и

прочности (в том числе в раннем возрасте), снижению водопоглощения и усадки.

Фибра

Среди неметаллических волокон в строительстве наиболее часто используются хризотилловые (асбестовые), базальтовые и стеклянные. Хризотилловые волокна имеют модуль упругости около 70 000 МПа и сравнимые со стальной фиброй характеристики прочности на растяжение. В результате применения этих волокон можно повысить прочность, морозостойкость, непроницаемость цементного композита, а также его стойкость к воздействию высоких температур. Хризотилловые волокна обычно применяются при изготовлении кровельных мелкоштучных и крупноразмерных листовых материалов.

Фибра из базальта и стекла чаще всего используется для регулирования реологических и технологических характеристик бетонных смесей, а также прочностных и деформационных свойств бетона в широких пределах. При этом, особенностью стеклянных (даже щелочестойких) и базальтовых волокон является их недостаточная коррозионная стойкость в бетоне, что приводит к постепенному растворению фибры в изделиях через определённый промежуток времени.

Низкомодульные синтетические волокна, незначительно увеличивая прочность цементного бетона, могут обеспечить значительное повышение ударостойкости. Установлено, что при определенной концентрации в объеме тяжелого бетона, применение низкомодульных полимерных волокон обеспечивает получение композита, не уступающего по ударостойкости сталефибробетону и при этом более экономичного. Однако главным эффектом применения таких волокон является их вклад в увеличение показателей долговечности фибробетонных изделий. Исследования показали, что армирование композита 2-3 кг/м³ синтетических микроволокон повышает водонепроницаемость бетона на 2-3 марки и морозостойкость композита на 1-2 марки, что позволяет использовать такие фибробетоны, в том числе, в сложных гидрогеологических условиях.

Исходя из этого, для дисперсного армирования бетонов выбраны синтетические микроволокна Fibrin XT.

Геометрические и физико-механические характеристики волокон, представленные в технической документации, приведены в таблицах 4.8.

Таблица 4.8. Характеристики микросинтетического волокна Fibrin XT

Характеристика	Значение
Материал	Модифицированный полипропилен
Истинная плотность	0,905 кг/м ³
Точка плавления	165 °С
Длина	19 мм
Эквивалентный диаметр	22 мкм
l/d	864
Прочность на растяжение	380 МПа

При этом, в качестве альтернативного варианта дисперсной арматуры рассматривались щелочестойкие стеклянные волокна, свойства которых приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.1. Физико-механические свойства стекловолокон

Характеристика	Значение
Тип волокон	AR-стекло
Плотность, г/см ³	2,6-2,7
Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ С ⁻¹	7,5
Длина волокон, мм	18-20
Диаметр, мкм	12-14
Щелочестойкость, масс. %	6-7
Прочность, МПа	1500-1700
Модуль упругости, ГПа	72-74
Удлинение до разрыва, %	2-2,4
Температура плавления, °С	1180-1200

Эффективность выбранных сырьевых компонентов подтверждена положительными результатами, полученными в ходе предварительных испытаний фибробетонных смесей и фибробетонов.

4.2.2 Разработка состава экспериментальных смесей

Учитывая необходимость формирования плотной мелкозернистой структуры бетона, важно не только ограничить размеры частиц мелкого заполнителя, но и обеспечить их оптимальную укладку в объеме смеси. Для этого применяется двухкомпонентная система заполнителей, которая позволяет минимизировать пустотность уже на этапе смешивания сухих компонентов. Такое решение способствует более плотной упаковке зерен, уменьшению количества требуемого вяжущего для заполнения межзерновых пространств и, как следствие, снижению водопотребности и улучшению реологических свойств смеси. В результате повышается прочность и долговечность цементного композита, а также уменьшается его усадка.

Согласно [50] явный эффект повышения плотности упаковки при бимодальной системе замечен при соотношении диаметров крупной и мелкой фракций заполнителя/наполнителя $d_{\max}/d_{\min} > 10$. Так как размер зерен доломитовой муки составляет 32,5 мкм (0,0325 мм), требуемый размер песка должен составлять более 0,325 мм. Таким образом, в стандартном наборе сит соответствующий оптимальный размер зерен песка находится в диапазоне размеров отверстий, равном 0,63-1,25 мм.

Ахмедшиной А.А. при участии автора диссертации опытным путем определена минимальная пустотность бимодальной системы сухих компонентов. Для этого использовалась навеска смешенного материала постоянной массы 100 г, принятая за 100%, в которой соотношение крупной (песок) к мелкой (доломитовая мука) фракции изменялось с шагом 10%. После тщательного перемешивания сухая смесь засыпалась в стальной толстостенный цилиндр диаметром 50 мм с пуансоном и подвергалась прессованию постепенно возрастающей нагрузкой до достижения максимального уплотнения. После извлечения полученного цилиндрического образца из формы измерялась его высота и вычислялась величина средней плотности и пустотности материала (табл.4.10).

Из таблицы следует, что минимальное значение пустотности и максимальное значение плотности смеси достигается при сочетании песка и доломитовой муки в соотношении (% мас) 60 : 40.

Таблица 4.10. Зависимость пустотности смеси от соотношения заполнителя и наполнителя

Состав сухой смеси				Характеристики	
Доломитовая мука		Песок		Плотность	Пустотность
%	м, г	%	м, г	ρ, г/см ³	%
100	90	0	0	1,432	40%
90	90	10	10	-	-
80	80	20	20	-	-
70	70	30	30	1,886	24%
60	60	40	40	1,922	24%
50	50	50	50	1,959	23%
40	40	60	60	2,037	21%
30	30	70	70	1,959	25%
20	20	80	80	1,886	29%
10	10	90	90	1,819	32%
0	0	100	100	1,698	38%

При разработке состава исходной бетонной смеси (матрицы) учитывались результаты многочисленных исследований, изложенные в литературных источниках [15, 19, 25, 37, 39], согласно которым при получении мелкозернистых высокопрочных бетонов целесообразно различать «водоцементное» (В/Ц) и «водовяжущее» (В/ВВ) отношения. При этом, при использовании в составе значительного количества суперпластификатора на основе поликарбоксилатов рекомендуется минимальное значение водовяжущего отношения принимать не более 0,15, а минимальное значение водоцементного отношения - равным 0,24 и менее. С учетом приведенных рекомендаций и считая, что цемент (Ц) вместе с тонкодисперсным наполнителем (Н) представляют собой активное вяжущее вещество (ВВ), для трёхкомпонентной системы «цемент – активный наполнитель – вода» выведены следующие соотношения составляющих в массовых долях:

$$\frac{В}{ВВ} = \frac{В}{Ц+Н} = \frac{1-(Ц+Н)}{Ц+Н} = 0,15,$$

Отсюда после преобразований получаем долю воды (В) в составе раствора вяжущего вещества:

$$1 - (Ц + Н) = 0,15 \cdot (Ц + Н);$$

$$1 = 1,15 \cdot (Ц + Н);$$

$$Ц + Н = 0,87;$$

$$В = 1 - 0,87 = 0,13.$$

С учетом $В/Ц = 0,24$ можно рассчитать содержание компонентов в растворе вяжущего вещества (табл.4.11).

Таблица 4.11. Относительное содержание компонентов в системе «цемент – активный наполнитель – вода»

Компоненты вяжущего	Относительное содержание компонентов растворе вяжущего вещества при $В/ВВ=0,15$, кг/кг
портландцемент	0,54
наполнитель (доломитовая мука)	0,33
вода	0,13

При выбранном соотношении кварцевого песка и доломитовой муки, равном 60:40 % по массе, формируется оптимальный состав мелкодисперсной части матрицы фибробетона, обеспечивающий требуемую плотность упаковки зернового состава. Итоговое содержание всех компонентов бетонной смеси представлено в таблице 4.12, где отражено соотношение вяжущего, заполнителя, воды и модифицирующих добавок.

Таблица 4.12. Состав бетонной смеси в массовых долях

Компоненты	Относительная доля отдельных компонентов в составе бетонной смеси при $В/ВВ=0,15$, кг/кг
портландцемент	0,36
заполнитель (песок)	0,22
наполнитель (доломитовая мука)	0,33
вода	0,09

Исходя из условий производства изделий, при определении оптимального количества суперпластификатора на реологические и прочностные характеристики композита учитывалась необходимость получения пластичной саморастекающейся смеси. Цемент при затворении

водой обеспечивает требуемые характеристики при высоком (в пределах нескольких процентов) содержании в смеси пластифицирующей добавки. При этом, присутствие тонкодисперсного наполнителя в цементных бетонах с применением пластификаторов требует особого внимания, так как тонкодисперсный порошок, в данном случае доломитовая мука с удельной поверхностью $4800 \text{ см}^2/\text{г}$, не взаимодействует с добавкой, но отвлекает на себя часть воды. Кроме того, следует напомнить, что при добавлении суперпластификатора в количестве 2,5% и 3% имеет место заметное замедление схватывания смеси и набора прочности в ранние сроки твердения.

В диссертационной работе исправление ситуации решалось путем использования в качестве пластификатора представленной выше комплексной добавки-наномодификатора, представляющей собой комбинацию нанофибрилярной целлюлозы и суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов и предназначенной для регулирования структуры и свойств бетонных смесей и бетонов, способствующей увеличению их плотности и прочности (в том числе в раннем возрасте), снижению водопоглощения и усадки.

При проведении экспериментальных исследований приготавливались тонкозернистые смеси при соотношении компонентов, приведенном в табл. 4.12. Количество пластифицирующих добавок изменялось в диапазоне 0,5- 3% от массы цемента.

Учитывая вид и способ изготовления смесей, предусматривающий сначала тщательное перемешивание в лабораторном гравитационном смесителе «Вибротехник» С 2,0 сухих компонентов, а затем затворение водой с добавками и окончательное перемешивание, для определения их подвижности принят ГОСТ Р 58277 – Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний.

Одновременно из полученных смесей изготавливались образцы-кубы размером $7 \times 7 \times 7 \text{ см}$, которые испытывались на сжатие по ГОСТ 5802- Растворы строительные. Методы испытаний.

Вид тонкодисперсной смеси в процессе испытаний представлен на рисунке 4.7.



Рисунок 4.7 – Саморастекающаяся бетонная смесь

Результаты испытаний приведены в табл. 4.13 – 4.14 и на рис. 4.8-4.10.

Таблица 4.13. Распływ бетонных смесей в зависимости от количества пластификатора

Расход добавки, % от массы цемента	Распływ смеси, мм	
	с добавкой суперпластификатора «СИНТЕФЛОУ» Мера 50»	с комплексной добавкой- наномодификатором «СИНТЕФЛОУ» Мера 50 НФЦ»
3,0	316	317
2,5	315	316
2,0	303	306
1,5	290	301
1,0	240	261
0,5	194	200

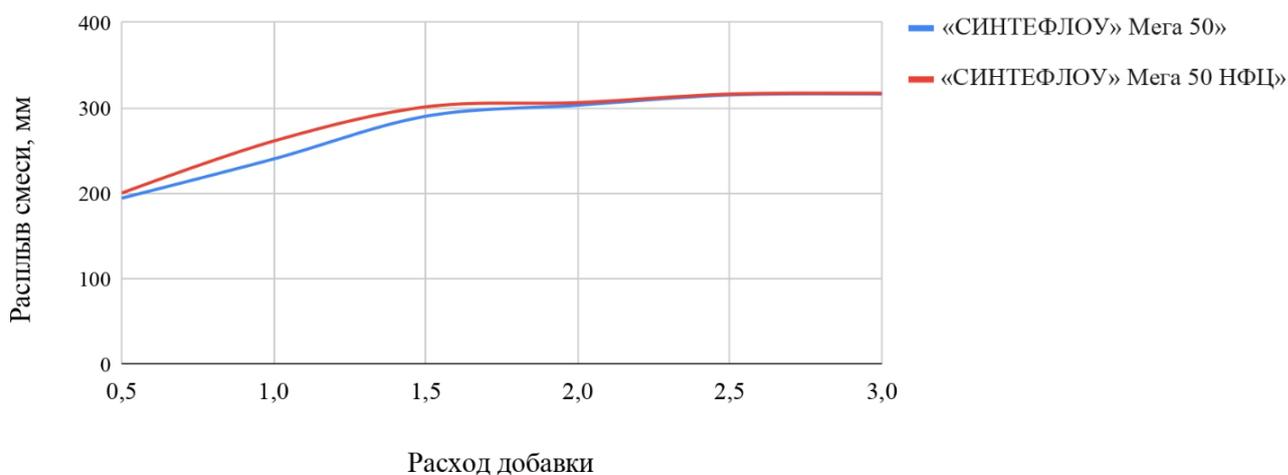


Рисунок 4.8 – Зависимость расплыва смеси от количества пластифицирующей добавки

Таблица 4.14. Прочность на сжатие бетонных образцов в зависимости от количества пластификатора

Расход суперпластификатора, % от массы цемента	Прочность на сжатие бетонных образцов, МПа			
	с добавкой «СИНТЕФЛОУ» Мера 50»		с комплексной добавкой «СИНТЕФЛОУ» Мера 50 нано»	
	3 сут	28 сут	3 сут	28 сут
3,0	31,0	81,0	61,6	85,4
2,5	37,5	82,9	53,5	83,1
2,0	43,7	79,3	49,8	81,5
1,5	40,2	74,8	44,2	77,6
1,0	35,8	62,6	40,1	70,5
0,5	32,5	56,8	35,7	64,2

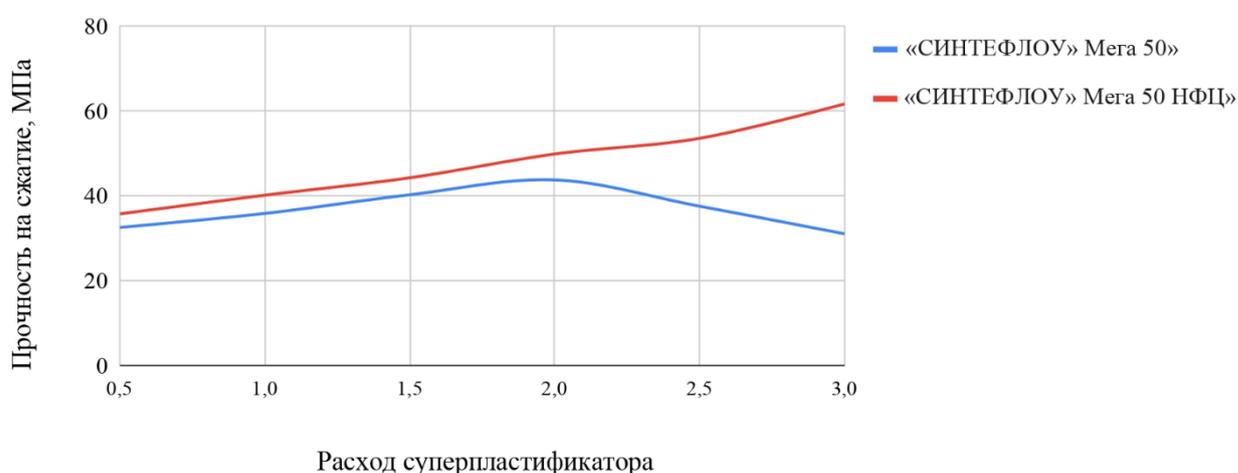


Рисунок 4.9 – Зависимость предела прочности на сжатие образцов в возрасте 3-х суток от количества пластифицирующей добавки

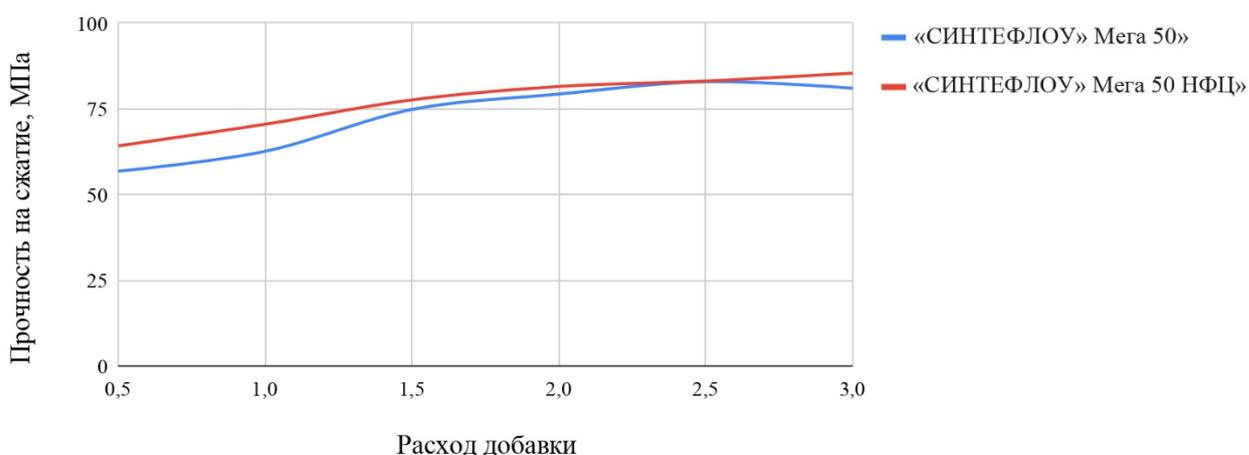


Рисунок 4.10 – Зависимость предела прочности на сжатие образцов в возрасте 28 суток от количества пластифицирующей добавки

Исходя из полученных данных с учетом стоимости, оптимальный расход комплексной добавки следует искать в диапазоне от 1,5% до 2,0 % от массы цемента. В этом случае имеет место улучшение реологических характеристик смеси и повышение прочности бетона без эффекта замедления твердения.

Дальнейшие эксперименты путем движения в направлении градиента линейного приближения, позволили определить оптимальный состав матрицы для дальнейшей разработки фиброармированного бетона с заданными характеристиками (табл. 4.15).

Таблица 4.15. Состав исходной бетонной смеси (матрицы)

Компоненты	Расход, кг/м ³
Портландцемент	812
Заполнитель (песок фр. -1,25 мм)	775
Наполнитель (доломитовая мука)	497
Вода	200
Суперпластификатор «СИНТЕФЛОУ» Мега 50 нано»	13,8

С учетом данных предварительных экспериментов, в качестве дисперсной арматуры для разработанной бетонной матрицы использовались синтетические микроволокна Fibrin ХТ. При этом, рациональной степенью насыщения следует считать их количество, равное 0,4 % по объему, то есть 3,6 кг на 1 м³. В контрольных составах для армирования традиционно приняты стеклянные волокна при насыщении смесей, равном 0,8 % по объему.

4.2.3 Выпуск опытных изделий в производственных условиях

Изготовление опытных изделий и элементов для благоустройства территорий осуществлялся на предприятии ООО «Фиброн» (г. Санкт-Петербург). Для этого на специализированном заводе ООО «Гидроцем» производилась сухая строительная смесь разработанного состава, включающая портландцемент, песок и доломитовую муку. Готовая сухая смесь доставлялась на производственную площадку ООО «Фиброн» (д. Агалатово, Всеволожский р-н, Лен. обл.), где в процессе производства изделий

в нее вводились добавки и армирующие волокна. Общий объем выпуска составил 40 тонн.

В процессе приготовления взвешенная смесь сухих компонентов (цемент, доломитовая мука, песок) засыпалась в работающий смеситель БЛ-10 и перемешивалась в течение 1 минуты. Приготовленные рабочие растворы добавок отмеривались (взвешивались) и смешивались с водой затворения до однородного состояния. Полученная дисперсия вводилась в сухую смесь в процессе перемешивания в течение 2-х минут. В приготовленный таким образом раствор постепенно небольшими порциями добавлялись армирующие волокна, после чего перемешивание продолжалось не более 45 секунд. Формование изделий из полученной фибробетонной смеси осуществлялось литьевым способом, после чего они выдерживались в формальных условиях в закрытой камере для набора прочности и формирования других необходимых свойств. Изготовленные таким образом изделия (рис. 4.11) в дальнейшем доставлялись на строительные площадки.

Для проведения контрольных испытаний одновременно с изготовлением опытных изделий была сформирована серия стандартных образцов. Испытания проводились по методике ГОСТ 5802 «Растворы строительные. Методы испытаний» с соблюдением всех регламентированных условий. В рамках эксперимента определялись прочность при сжатии и изгибе, а также показатели усадки и морозостойкости, что позволило комплексно оценить влияние модификатора на свойства цементной матрицы.

Результаты испытаний сведены в таблицы 4.16 и 4.17, где они сопоставлены с контрольными значениями, что подтвердило эффективность разработанного состава и воспроизводимость полученного эффекта.

Таблица 4.16. Результаты испытания фибробетонных смесей

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя	
		Фибробетон с синтетической микрофиброй	Стеклофибробетон
1	Средняя плотность, кг/м ³	2301	2316
2	Подвижность (расплыв конуса на встряхивающем столике), мм	305	290

Продолжение табл. 4.16.

3	Расслаиваемость	Водоотделение отсутствует	Водоотделение отсутствует
4	Водоудерживающая способность, %	Ок.100	Ок.100
5	Сохраняемость смеси, мин	Не менее 60	Не менее 60



Рисунок 4.11 – Элементы благоустройства из наномодифицированных фиброармированных смесей



Рисунок 4.12 – Примеры применения изделий из наномодифицированного высокопрочного фибробетона

Таблица 4.17. Результаты испытания фибробетонных образцов

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя	
		Фибробетон с синтетической микрофиброй	Стеклофибробетон
1	Средняя плотность, кг/м ³	2265	2270
2	Предел прочности при изгибе (МПа) в возрасте: - 3-х суток твердения в нормальных условиях; - 28 суток твердения в нормальных условиях;	10,3 13,0	8,5 9,3
3	Предел прочности при сжатии (МПа) в возрасте: - 3-х суток твердения в нормальных условиях; - 28 суток твердения в нормальных условиях;	78,4 91,0	74,2 82,4
4	Водостойкость	После выдержки образцов в воде в течение 1 суток прочность на изгиб увеличилась на 24 % и составила 16,1 МПа	0,95
5	Водопоглощение по массе, %	0,4	0,4
6	Усадка при высыхании, %	0,1	0,3
7	Марка по морозостойкости	F600	F600
8	Марка по водонепроницаемости	W 20	W 20

Экономическая целесообразность применения разработанной комплексной добавки-модификатора в составе фибробетонных смесей оценивалась на основе сравнительного анализа стоимости исходных компонентов. Для этого была выполнена калькуляция материальных затрат на приготовление предложенного состава и сопоставлена со стоимостью традиционно применяемого стеклофибробетона, предназначенного для решения аналогичных задач. Сравнение проводилось при условии идентичных технологических параметров изготовления образцов (дозировка компонентов,

режимы перемешивания, формования и твердения). Результаты расчёта приведены в таблице 4.18 и позволяют оценить экономический эффект от применения новой добавки в пересчёте на 1 м³ смеси.

Таблица 4.18. Сравнительная стоимость основных компонентов в 1 м³ фибробетонных смесей в текущих (усредненных) ценах

№ п/п	Наименование компонента	Цена руб/кг	Фибробетон с синтетической микрофиброй		Стеклофибробетон	
			Расход, кг	Стоимость, руб	Расход, кг	Стоимость, руб
1	Портландцемент белый	9,3	812	7551,6	812	7551,6
2	Заполнитель (песок фр. -1,25 мм)	1,1	775	852,5	775	852,5
3	Наполнитель (доломитовая мука)	5,2	497	2584,4	497	2584,4
4	Суперпластификатор «СИНТЕФЛОУ»	32,0	-	-	13,8	441,6
5	Суперпластификатор «СИНТЕФЛОУ» Мега 50 нано»	41,6	13,8	574,08	-	-
6	Микрофибра полипропиленовая	340	3,6	1224,0	-	-
7	Стеклофибра щелочестойкая	300	-	-	20,8	6240,0
10	ИТОГО			12786,58		17670,10

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность получения и технико-экономическая эффективность изделий из высококачественного высокопрочного бетона при низких водоцементных и водовяжущих значениях путем введения в состав сырьевой смеси комплексной добавки на основе ПАВ и сверхмалых количеств нанофибриллярной целлюлозы.

Выводы по главе 4

1. Разработана комплексная добавка-модификатор, представляющая собой сочетание нанофибриллярной целлюлозы и суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов в соотношении 1:(50-60) по массе в

пересчете на сухое вещество и обеспечивающая направленное регулирование и улучшение структуры цементных композитов на наноуровне, приводящее к повышению их технологичности, прочности и трещиностойкости.

2. Промышленное использование комплексной добавки не требует перестройки технологии приготовления смесей и переналадки бетоносмесительных узлов.

3. Предложен состав высокопрочного высококачественного фибробетона, армированного синтетической микрофиброй, с улучшенными эксплуатационными свойствами, включающий в качестве целевой добавки предложенный модификатор на основе суперпластификатора и нанофибриллярной целлюлозы.

4. Разработанный состав прошел успешную проверку в производственных условиях путем выпуска опытно-промышленной партии сухой смеси в количестве 40 тонн, из которой на предприятии ООО «Фиброн» (Санкт-Петербург) изготовлены высоко художественные изделия с улучшенными, по сравнению с аналогами, физико-механическими характеристиками. Согласно предварительному расчету, себестоимость изделий по сравнению с широко применяемыми стеклофибробетонными, снижается на 4883,52 руб/м³, что составляет 38,2 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современном строительном материаловедении цементный бетон рассматривается как многоуровневая композиционная система, в которой эксплуатационные характеристики формируются в результате сложного взаимодействия компонентов на макро-, мезо-, микро- и наноуровнях. Управление структурой на каждом из них позволяет целенаправленно формировать свойства композитов в соответствии с заданными эксплуатационными требованиями. В последнее время весьма востребованными и перспективными, но в то же время довольно сложными и потому недостаточно изученными среди них, являются методы управления структурой на наноуровне. Путем введения в состав смесей различных наноразмерных материалов становится возможным существенное улучшение важнейших показателей качества цементных композитов, таких как прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, усадка и многих других. Учитывая это, в диссертационном исследовании разработано научно обоснованное технологическое решение, связанное с получением комплексной добавки-модификатора, представляющей собой сочетание водной дисперсии ПАВ и нанофибриллярной целлюлозы, обладающей совокупностью свойств, обеспечивающих улучшение технологических характеристик, прочности и долговечности цементных композитов.

При этом получены следующие научно-технические результаты:

1. Обоснована эффективность и экономическая целесообразность применения наноцеллюлозы как экологически безопасного и возобновляемого компонента в качестве модификатора структуры цементного камня в составе бетонов с целью улучшения их эксплуатационных свойств. Установлено, что с точки зрения технологичности и доступности наибольшее практическое значение для строительных композитов имеет нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ) с характерной волокнистой структурой, обладающая высокой удельной поверхностью, развитой системой реакционно способных групп,

выраженными армирующими свойствами и способностью к равномерному распределению в жидкой фазе цементного теста.

2. Обоснован выбор комбинированного (механохимического) метода получения НФЦ, включающего щелочную обработку, щадящий гидролиз и гомогенизацию под высоким давлением. Такая технология обеспечивает формирование волокон с диаметром до 2-20 нм и длиной 1000-2000 нм и более, что позволяет получать устойчивую водную суспензию с $\text{pH}=5,7$ и концентрацией 1,5-2 %, обеспечивающую равномерное распределение НФЦ по объему, отсутствие агрегации наночастиц при хранении и воспроизводимость свойств при дальнейшем введении в цементные системы.

3. Установлен механизм положительного влияния нанофибриллярной целлюлозы на структурообразование цементных систем, который заключается во взаимодействии нановолокон с высокой концентрацией на поверхности гидроксильных групп с клинкерными минералами и новообразованиями цементного вяжущего, проявляется в повышении сцепления на гетерофазных границах раздела, в том числе за счет адсорбционной пептизации цементных зерен в присутствии гемицеллюлозы, и выражается в значительном изменении кинетики схватывания и твердения. Установлено, что введение НФЦ в концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ по объему ускоряет процессы гидратации цемента в ранние сроки твердения, при этом в образцах с высокой концентрацией нановолокон (порядка $1,7 \cdot 10^{-2}$) наблюдается обратное действие – замедление гидратации и понижение температуры.

4. В результате проведения комплекса теоретических и экспериментальных исследований определена эффективная концентрация целлюлозных нановолокон в структуре цементного камня, которая составляет интервал $10^{-5} \dots 10^{-3}$ по объему. Показано, что выход за пределы этих значений снижает эффективность модифицирования цементного камня растворами наноцеллюлозы. Концентрации НФЦ, превышающие 10^{-2} по объему, могут приводить к «переармированию» и не обеспечивают положительного эффекта.

5. Установлено, что введение НФЦ в сверхмалых концентрациях (не выше 10^{-3}) не оказывает негативного влияния на подвижность цементного теста и даже способствует сохранению её во времени, в то время как при повышенных дозировках происходит резкое снижение удобоукладываемости. Это связано с агломерацией нановолокон и формированием неравномерной сетчатой структуры, блокирующей движение частиц цемента в растворе. Наибольший положительный эффект достигается при введении нанофибриллярной целлюлозы в концентрациях 10^{-4} по объему, обеспечивающих оптимальные условия для направленного регулирования структуры. В этом случае наблюдается формирование плотной, однородной матрицы с минимальной пористостью и равномерным распределением гидратных фаз. Прочность композита формируется опережающим темпом, начиная с первых суток от начала затворения, и в возрасте 28 суток превышает прочность исходного цементного камня в 1,6 раза.

6. В результате проведенных испытаний установлено комплексное положительное действие нанофибриллярной целлюлозы на свойства цементно-песчаных растворов. При введении в состав смеси наномодификатора в оптимальных количествах наблюдается улучшение технологических характеристик, а также повышение средней плотности, прочности и морозостойкости цементного композита, а также снижение усадки.

7. Разработана комплексная добавка-модификатор, представляющая собой сочетание нанофибриллярной целлюлозы и суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов в соотношении 1:(50-60) по массе в пересчете на сухое вещество и обеспечивающая направленное регулирование и улучшение структуры цементных композитов на наноуровне, приводящее к повышению их технологичности, прочности и трещиностойкости.

8. Предложен состав высокопрочного высококачественного фибробетона, армированного синтетической микрофиброй, с улучшенными эксплуатационными свойствами, включающий в качестве целевой добавки

предложенный модификатор на основе суперпластификатора и нанофибриллярной целлюлозы. Разработанный состав прошел успешную проверку в производственных условиях путем выпуска опытно-промышленной партии сухой смеси в количестве 40 тонн, из которой на предприятии ООО «Фиброн» (С-Петербург) изготовлены высокохудожественные изделия с улучшенными, по сравнению с аналогами, физико-механическими характеристиками. Промышленное использование комплексной добавки не требует перестройки технологии приготовления смесей и переналадки бетоносмесительных узлов. Согласно предварительному расчету, себестоимость изделий по сравнению с широко применяемыми стеклофибробетонными, снижается на 4883,52 руб/м³, что составляет 38,2 %.

Перспективы дальнейших исследований:

Полученные результаты связаны с повышением эксплуатационной надежности изделий и конструкций зданий и сооружений за счет улучшения качества бетонов путем модифицирования их структуры на наноуровне, что соответствует современному уровню развития строительного материаловедения и строительных технологий. Дальнейшие исследования следует направить на определение эффективности разработанной комплексной добавки в составе различных бетонов, а также на разработку других целевых модификаторов структуры и свойств цементных композитов с использованием наноцеллюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов, П. А. Нанотехнологии в строительстве: концепции, теория, практика / П.А. Акимов. – М.: Изд-во АСВ, 2012. – 368 с.
2. Алексеев, С. Н. Применение нанодисперсных модификаторов для повышения долговечности бетона / С. Н. Алексеев, О. В. Григорьев // Бетон и железобетон. – 2019. – № 4. – С. 22-26.
3. Андреев, В. М. Прочностные характеристики цементных композитов с наномодификаторами / В. М. Андреев, А. А. Крылов // Строительные материалы. – 2020. – № 12. – С. 56-60.
4. Аубакирова, И. У. Применение суспензии наноприлизированной целлюлозы для модификации цементных композитов / И. У. Аубакирова, В. А. Головина, В. И. Ткаченко // Components of Scientific and Technological Progress. – 2023. – № 12(90). – С. 51-55.
5. Аубакирова, И. У. Формирование структуры фибропенобетона на макроуровне / И. У. Аубакирова, Ю. В. Пухаренко // Вестник гражданских инженеров. – 2023. – № 4 (99). – С. 77-82.
6. Аубакирова, И. У. Фибропенобетон для тепловой изоляции трубопроводов бесканальной прокладки / И. У. Аубакирова, Ю. В. Пухаренко // Components of scientific and technological progress. – 2023. – № 8 (86). – С. 23-30.
7. Батяновский, Э. И. Первичная защита твердеющего бетона / Э. И. Батяновский, С. М. Эгбалник. – Минск : БНТУ, 2024. – 180 с. – ISBN 978-985-31-0072-3.
8. Борисов, Ю. С. Влияние органических нанодобавок на морозостойкость бетонов / Ю. С. Борисов, А. Г. Михайлов // Цемент и его применение. – 2020. – № 6. – С. 17-22.
9. Васильев, В. Г. Долговечность наномодифицированных бетонов / В. Г. Васильев, И. Н. Яковлев // Цемент и его применение. – 2018. – № 4. – С. 12-18.

10. Власов, С. А. Влияние модификаторов на гидратацию цемента / С. А. Власов, П. Н. Мартынов // Цемент и его применение. – 2019. – № 4. – С. 27-32.
11. Воронов, М. С. Механические свойства цементных композитов с нанодобавками / М. С. Воронов, Н. К. Романов // Строительные материалы. – 2021. – № 7. – С. 22-26.
12. Гушин, А. А. Нанодисперсные модификаторы в строительных смесях / А. А. Гушин, П. М. Рогов // Строительные материалы. – 2020. – № 8. – С. 36-41.
13. Езерский, В.А. Перспективы применения наномодифицированного бетона / В.А. Езерский, П.В. Монастырев, Н.В. Кузнецова, И.И. Стерхов // Строительные материалы. – 2011. – № 9. – С. 70-71.
14. Жаворонков, М. И. Диаграммы деформирования цементных композитов, армированных стальной проволоочной фиброй / М. И. Жаворонков, Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев // Academia. Архитектура и строительство. – 2018. – № 2. – С. 143-147.
15. Жаворонков, М. И. Методика определения энергетических и силовых характеристик разрушения фибробетона / М.И. Жаворонков // Вестник гражданских инженеров. – 2014. – № 6 (47). – С. 155-160.
16. Жаворонков, М. И. Определение характеристик разрушения и модуля упругости фибробетона / М. И. Жаворонков // Известия КГАСУ. – 2015. – № 3 (33). – С. 114-120.
17. Зайцев, Ю. В. Механика разрушения для строителей / Ю. В. Зайцев, Г. Э. Окольников, В. В. Доркин. – М. : ИНФРА-М, 2023. – 216 с.
18. Зайцев, О. Н. Прочностные характеристики цементных растворов с нанодобавками / О. Н. Зайцев, П. В. Лаптев // Бетон и железобетон. – 2019. – № 6. – С. 30-35.
19. Иноземцев, А. С. Высокопрочные лёгкие бетоны / А. С. Иноземцев, Е. В. Королев. – Санкт-Петербург: СПбГАСУ, 2022. – 192 с.

20. Иноземцев, А.С. Модель высокопрочного бетона / А.С. Иноземцев, Е.В. Королёв // Строительные материалы. – 2024. – № 12. – С. 34-41.
21. Иноземцев, А. С. Реологические особенности цементно-минеральных систем, пластифицированных поликарбонатным пластификатором / А. С. Иноземцев, Е. В. Королев, Т. К. Зыонг // Региональная архитектура и строительство. – 2019. – № 3 (40). – С. 24-34
22. Иванова, Л. П. Органические нанодобавки для строительных смесей / Л. П. Иванова, Н. К. Романов // Строительные материалы. – 2021. – № 7. – С. 14-20.
23. Кауфман, Б. К. Цементный фибролит / Б. К. Кауфман, Л. М. Шмидт. – М. : Стройиздат, 1961. – 165 с.
24. Ковалёва, А. Ю. Влияние качества крупного заполнителя на однородность свойств бетонной смеси и бетона / А. Ю. Ковалёва, И. У. Аубакирова // Жилищное строительство. – 2024. – № 1. – С.109-113.
25. Ковалева, А. Ю. Влияние нанодобавок на свойства цементных бетонов / А. Ю. Ковалева, В. Д. Староверов // Цемент и его применение. – 2022. – № 5. – С. 30-35.
26. Ковалёва, А. Ю. Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей / А. Ю. Ковалёва, В. Д. Староверов, И. У. Аубакирова // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – № 3 (16). – С. 74–76.
27. Королев, Е. В. Введение в нанотехнологию: курс лекций / Е. В. Королев, В. И. Логанина. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 78 с.
28. Королёв, Е. В. Нанотехнологии в строительном материаловедении / Е. В. Королёв // Вестник МГУСУ. – 2017. – Т. 12. № 7. – С. 711-717.
29. Королёв, Е. В. Применение фуллероидных частиц в цементных композитах / Е. В. Королёв, Д. А. Пантелеев // Цемент и его применение. – 2023. – № 2. – С. 22-27.

30. Королёв, Е.В. Проблемы и ограничения диспергирования наноразмерных углеродных модификаторов (часть 1) / Е.В. Королёв, И.С. Иноземцев, А.Н. Гришина // Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности. Современные задачи инженерных наук. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума и III Международного Косыгинского Форума. – Москва, 2021. – С. 115-119.

31. Королёв, Е. В. Проблемы и ограничения диспергирования наноразмерных углеродных модификаторов (часть 2) / Е. В. Королёв, И. С. Иноземцев // Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности. Современные задачи инженерных наук. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума и III Международного Косыгинского Форума. – Москва, 2021. – С. 119-124.

32. Королев, Е. В. Фрактальная размерность как универсальная характеристика параметров структуры и прочности материала / Е. В. Королев, А. Н. Гришина // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 4 (37). – С. 5-15.

33. Крылов, А. А. Прочностные характеристики цементных композитов / А. А. Крылов, В. М. Андреев // Строительные материалы. – 2020. – № 12. – С. 56-60.

34. Кузьмина, В. П. Модификация композиционных материалов на основе вяжущих материалов / В. П. Кузьмина // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – Т. 3, № 1. – С. 70-77.

35. Логинов, В. И. Долговечность бетонов с наномодификаторами / В. И. Логинов, С. П. Баранов // Строительные материалы. – 2018. – № 6. – С. 31-36.

36. Мчедлов-Петросян, О. П. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов / О. П. Мчедлов-Петросян, А. В. Ушеров-Маршак, А. М. Урженко. – М. : Стройиздат, 1984. – 224 с.

37. Пантелеев, Д. А. Влияние вида фибры и состава матрицы на их сцепление в фибробетоне / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, М. И. Жаворонков // Вестник СибАДИ. – 2022. – Т. 19, № 3 (85). – С. 436-445.

38. Пантелеев, Д. А. Оценка эффективности дисперсного армирования бетонов по показателям прочности и трещиностойкости / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, М. И. Жаворонков // Вестник СибАДИ. – 2022. – Т. 19, № 5 (87). – С. 752-761.

39. Пантелеев, Д. А. Фиброармированные бетоны для трубопроводов бесканальной прокладки / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, М. И. Жаворонков // Промышленное и гражданское строительство. – 2024. – № 3. – С. 57-62.

40. Пухаренко, Ю. В. Анализ поведения фибробетона, армированного различными видами фибры, под нагрузкой / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, М. И. Жаворонков // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2021 году: сборник научных трудов РААСН; Российская академия архитектуры и строительных наук. Т. 2. – Москва: Издательство АСВ, 2022. – С. 358-363.

41. Пухаренко, Ю. В. Армирование цементных композитов дисперсными волокнами: закономерности и расчёты / Ю. В. Пухаренко, М. И. Жаворонков, Д. А. Пантелеев // Вестник МГСУ. – 2019. – № 7. – С. 45–53.

42. Пухаренко, Ю. В. Влияние нанофибриллярной целлюлозы на процесс схватывания цементного теста / Ю. В. Пухаренко, В. И. Ткаченко, В. И. Хирхасова // Нанотехнологии в строительстве. – 2024. – №1. – С. 6-11.

43. Пухаренко, Ю.В. Влияние наноцеллюлозы на процесс гидратации портландцемента и свойства бетона / Ю.В. Пухаренко, И.У., Аубакирова В.И. Хирхасова // Вестник гражданских инженеров. – 2020. – Т. 17, №5(82). – С. 155-160.

44. Пухаренко, Ю. В. Влияние нанофибриллярной целлюлозы на процесс схватывания цементного теста / Ю. В. Пухаренко, Г. М. Хренов, В. И. Ткаченко // Нанотехнологии в строительстве. – 2024. – № 1. – С. 6-11.

45. Пухаренко, Ю. В. Влияние углеродных наноматериалов на структуры и свойства цементных бетонов / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов // Бетон и железобетон – взгляд в будущее: научные труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону (Москва, 12–16 мая 2014 г.): в 7 т. –Т. 6. – Москва: МГСУ, 2014. – С. 205-211.

46. Пухаренко, Ю. В. Гармонизация методов испытаний прочности и трещиностойкости фибробетона / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, М. И. Жаворонков // Инновации и инвестиции. – 2023. – № 9. – С. 338-343.

47. Пухаренко, Ю. В. Модификатор цементных композитов на основе nanoцеллюлозы / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. И. Ткаченко // Промышленное и гражданское строительство. – 2025. – № 3. – С. 5-11. DOI: 10.33622/0869-7019.2025.03.05-11.

48. Пухаренко, Ю. В. Модифицирование цементных композитов смешанным nanoуглеродным материалом фуллероидного типа / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко, В. Д. Староверов // Технология бетонов. – 2013. – № 12 (89). – С. 13–15.

49. Пухаренко, Ю. В. Наномодифицированные добавки в бетоны для транспортного строительства / Ю. В. Пухаренко, В. Д. Староверов, Д. И. Рыжов // Транспорт Российской Федерации: журнал о науке, экономике, практике. – 2014. – № 5 (54). – С. 48-52.

50. Пухаренко, Ю. В. Научные и практические основы формирования структуры и свойств фибробетонов : дис. ... д-ра техн. наук. – СПб., 2004. – 365 с.

51. Пухаренко, Ю. В. О влиянии углеродных фуллероидных наночастиц на тепловыделение цементного теста / Ю. В. Пухаренко, Д. И. Рыжов // Вестник гражданских инженеров. – 2013. – № 4 (39). – С. 156-161.

52. Пухаренко, Ю. В. Определение вклада фибры в формирование прочности сталефибробетона / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, М. И. Жаворонков // Вестник гражданских инженеров. – 2017. – № 1 (60). – С. 172-176.

53. Пухаренко, Ю. В. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа / Ю. В. Пухаренко, Д. И. Рыжов, В. Д. Староверов // Вестник МГСУ. – 2017. – № 7. – С. 718–723.

54. Пухаренко, Ю.В. Применение наносистем при получении сталефибробетона / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – № 3 (28). – С. 77-81.

55. Пухаренко, Ю. В. Принципы формирования структуры и прогнозирование прочности фибробетонов / Ю. В. Пухаренко // Строительные материалы. – 2004. – № 10. – С. 47-50.

56. Пухаренко, Ю. В. Прочность и деформативность полиармированного фибробетона с применением аморфной металлической фибры / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, В. И. Морозов, У. Х. Магдеев // Архитектура и строительство. – 2016. – № 1. – С. 107-111.

57. Пухаренко, Ю. В. Развитие метода испытания трещиностойкости сталефибробетона / Ю. В. Пухаренко, Д. А. Пантелеев, М. И. Жаворонков // Экономика строительства. – 2023. – № 9. – С. 132-137.

58. Пухаренко, Ю.В. Целлюлоза в бетоне: новое направление развития строительной нанотехнологии / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. И. Хирхасова // Строительные материалы. – 2020. – № 7. – С. 39-44.

59. Пухаренко, Ю. В. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов // Инженерно-строительный журнал. – 2009. – № 1. – С. 40-45.

60. Романов, Н. К. Механические свойства цементных композитов с нанодобавками / Н. К. Романов, М. С. Воронов // Строительные материалы. – 2021. – № 7. – С. 22-26.

61. Семёнов, И. В. Механизмы упрочнения цементного камня при введении наноразмерных добавок / И. В. Семёнов // Цемент и его применение. – 2018. – № 6. – С. 24-28.
62. Соколова, Ю. В. Влияние nanoцеллюлозы на свойства бетонов / Ю. В. Соколова // Строительное материаловедение: настоящее и будущее: сб. материалов II Всерос. науч. конф. – М.: НИУ МГСУ, 2021. – С. 76-82.
63. Смирнов, В. А. Иерархическое моделирование строительных материалов как дисперсных систем: специализированная программная реализация / В. А. Смирнов, Е. В. Королев // Строительные материалы. – 2019. – № 1-2. – С. 43-53.
64. Староверов, В. Д. Особенности зимнего бетонирования / В. Д. Староверов, Соколов И. И., Попов Д.О., Шваб Д.М. // Технологии бетонов. – 2019 – № 1-2 (150-151). – С. 38-41.
65. Староверов, В. Д. Повышение морозостойкости бетона с нанодобавками / В. Д. Староверов, А. Ю. Ковалева // Цемент и его применение. – 2020. – № 5. – С. 42-46.
66. Ушеров-Маршак, А. В. Калориметрия цемента и бетона / А. В. Ушеров-Маршак. – Харьков : Факт, 2002. – 183 с. – ISBN 966-637-066-2.
67. Хирхасова (Ткаченко) В.И. Влияние nanoцеллюлозы на процесс гидратации портландцемента и свойства бетона / Хирхасова (Ткаченко) В.И. // Вестник гражданский инженеров. – 2020. – № 58 (82). – С. 155-160.
68. Abhilash, P.; Nayak, D.K.; Sangoju, B.; Kumar, R.; Kumar, V. Effect of nano-silica in concrete; a review / P. Abhilash, D.K. Nayak, B. Sangoju, R. Kumar, V. Kumar // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 278. – Art. 122347.
69. Al-Dahawi, A. Effect of cellulose nanocrystals on the properties of cement paste / A. Al-Dahawi, E. El-Fadaly, Y. Senouci // Cement and Concrete Composites. – 2021. – Vol. 122. – P. 104-148.

70. Alghamdi, H. Influence of nanocellulose on hydration and microstructure of cement pastes / H. Alghamdi, M. John, M. Nair // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 18. – P. 14501460.
71. Andrade, F.A. Impact of cellulose nanofibers on the shrinkage of cement-based mortars / F.A. Andrade, M.C. Gomes, A.L. da Costa // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 132. – P. 106040.
72. Ardanuy, M. Cellulose nanofibers as reinforcement for cement-based composites / M. Ardanuy, J. Claramunt, R. Tolêdo Filho // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 193. – P. 435-442.
73. Ashori, A. Nano-cellulose reinforced cement composites: A review / A. Ashori, S. Bahrami, M. Asadpour // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 327. – P. 126963.
74. Balamurugan, K. Sustainable cement composites with nanocellulose / K. Balamurugan, S. Muthupriya // *Journal of Building Engineering*. – 2021. – Vol. 43. – P. 102506.
75. Bentz, D.P. Influence of nanocellulose on cement hydration kinetics / D.P. Bentz, M.R. Geiker // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 131. – P. 106016.
76. Cao, Y. Effect of cellulose nanofibrils on the mechanical properties of cement composites / Y. Cao, H. Zuo, L. Wang // *Composites Part B: Engineering*. – 2021. – Vol. 207. – P. 108564.
77. Cao, Y. The relationship between dispersion of cellulose nanocrystals and mechanical properties / Y. Cao, P. Zavattieri, J. Youngblood, R. Moon, J. Weiss // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 119. – P. 71-79.
78. Cao, Y. The effect of cellulose nanocrystals on the properties of cement paste / Y. Cao, P. Zavaterra, J. Youngblood, R. Moon, J. Weiss // *Cement and Concrete Composites*. – 2015. – Vol. 56. – P. 73-83.
79. Chen, W. Hydration and microstructure of cement pastes modified with cellulose nanocrystals / W. Chen, X. Li, S. Zhang // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol. 114. – P. 103778.

80. Claramunt, J. Improvement of cement mortars with cellulose nanofibers / J. Claramunt, M. Ardanuy, R. Tolêdo Filho // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – Vol. 143. – P. 106391.
81. Claramunt, J. On the Path to a New Generation of Cement-Based Composites through the Use of Lignocellulosic Micro/Nanofibres / R. Reixach, J. Claramunt, M. A. Chamorro, J. Llorens, M. Merce Pareta, Q. Tarres, M. Delgado-Aguilar // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – P. 1–14. – MDPI.
82. Chinga-Carrasco, G. Pretreatment-dependent surface chemistry of wood nanocellulose for pH-sensitive hydrogels // *Cellulose*. – 2014. – Vol. 21, Issue 3. – P. 1593–1605.
83. Dhandapani, Y. Influence of nanocellulose on the workability and strength of cement mortar / Y. Dhandapani, P. Sakthivel // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 247. – P. 118580.
84. El-Fadaly, E. Effect of cellulose nanocrystals on properties of blended cement pastes / E. El-Fadaly, A. Al-Dahawi // *Cement and Concrete Composites*. – 2022. – Vol. 125. – P. 104309.
85. Faghihmaleki, H.; Nazari, H. Laboratory study of metakaolin and microsilica effect on the performance of high-strength concrete containing Forta fibers / H. Faghihmaleki, H. Nazari // *Advances in Bridge Engineering*. – 2023. – Vol. 4. – Article 11.
86. Flores, A. Cement mortars reinforced with nanocellulose fibers / A. Flores, P. López, S. Pérez // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 214. – P. 269-277.
87. Gao, K. Dispersion and performance of nanocellulose in cement-based composites / K. Gao, Z. Xu, Q. Li // *Cement and Concrete Composites*. – 2021. – Vol. 120. – P. 104046.
88. Gonçalves, J.P. Cement paste reinforcement with nanocellulose / J.P. Gonçalves, R. Silva, M. Lima // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 252. – P. 119052.

89. Habibi, Y. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications / Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110, No. 6. – P. 3479-3500.
90. Hakamy, A. Mechanical properties of cementitious composites reinforced with nanocellulose / A. Hakamy, A. Shaaban, M. Ali // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 324. – P. 126682.
91. Hisseine, O.A. Nanocellulose for improved concrete performance: a macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems / O.A. Hisseine, W. Wilson, L. Sorelli, B. Tolnai, A. Tagnit-Hamou // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 206. – P. 84-96.
92. Ho, M.P. Effect of cellulose nanofibers on shrinkage of cement mortars / M.P. Ho, H. Wang, C. Chan // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 137. – P. 106199.
93. Iwamoto S., Kai W., Isogai A., Iwata T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy // *Biomacromolecules*. – 2009. – Vol. 10, № 9. – P. 2571–2576.
94. Jaradat, Y.; et al. Effects of micro silica on the compressive strength and sorptivity performance / Y. Jaradat, et al. // [journal name] – 2023. – (Paper).
95. Jiao, L. Natural cellulose nanofibers as sustainable enhancers in construction cement / L. Jiao, M. Su, L. Chen, Y. Wang, H. Zhu, H. Dai // *PLoS ONE*. – 2016. – Vol. 11 (12). – P. 0168422.
96. Jiang, F. Nanocellulose for sustainable cement composites / F. Jiang, Y. Hsieh // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 264. – P. 121718.
97. Kim, J.Y. Influence of cellulose nanocrystals on the properties of cement mortar / J.Y. Kim, H.J. Park // *Cement and Concrete Composites*. – 2022. – Vol. 126. * P. 104319.
98. Kono, H. Nanocellulose application in cement composites / H. Kono, T. Erata // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 256. – P. 119450.

99. Li, Q. Nanocellulose-modified cement pastes: microstructure and properties / Q. Li, L. Huang, J. Yu // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – Vol. 147. – P. 106513.
100. Liu, K. Dispersion of nanocellulose in cementitious composites / K. Liu, J. Zhang, W. Li // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 327. – P. 126904.
101. Lu, Y. Enhancement of cement mortar by nanocellulose fibers / Y. Lu, S. Zhang, H. Chen // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 284. – P. 122836.
102. Ma, H. Effect of cellulose nanocrystals on hydration of cement / H. Ma, X. Gao, L. Zhang // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 137. – P. 106209.
103. Mohd, N. Durability of cement composites reinforced with nanocellulose / N. Mohd, R. Aziz // *Journal of Building Engineering*. – 2021. – Vol. 44. – P. 102968.
104. Nair, M. Nanocellulose for high-performance cementitious composites / M. Nair, H. Alghamdi // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 18. – P. 1450-1460.
105. Nasehi Ghashouieh, M.; Malekinejad, M.; Amiri, M. Microstructural analysis of the effect of nano-silica on mechanical properties of sand–cement mortar under heat / M. Nasehi Ghashouieh, M. Malekinejad, M. Amiri // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2024. – Art. 74.
106. Onuaguluchi, O. Effect of nanocellulose on mechanical performance of cement paste / O. Onuaguluchi, D. Banthia // *Cement and Concrete Composites*. – 2019. – Vol. 97. – P. 226-235.
107. Ortega, Z. Effect of nanocellulose on drying shrinkage and mechanical properties of cement mortars / Z. Ortega, M. Ardanuy // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 252. – P. 119060.
108. Pacheco-Torgal, F. Nanocellulose in eco-efficient cementitious materials / F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 302. – P. 124196.

109. Panesar, D.K. Influence of cellulose nanofibers on air-void system of cement paste / D.K. Panesar, C. Amrhein // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol. 112. – P. 103674.
110. Pereira, C.L. Cement pastes reinforced with cellulose nanofibrils / C.L. Pereira, M.C. Gomes // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 229. – P. 116862.
111. Phong, N.T. Mechanical performance of cellulose nanofiber reinforced cement mortar / N.T. Phong, H.T. Nguyen // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 310. – P. 125260.
112. Raza, S.S.; et al. Effect of micro-silica on the physical, tensile, and load behaviour of micro-carbon fiber reinforced high performance concrete / S.S. Raza, et al. // [journal name] – 2022.
113. Rocha, J.H.A. Cellulose nanofibers (CNF) as reinforcement for cementitious matrices: a systematic literature review / J.H.A. Rocha, L. do N. Farias, T.P.L. Siqueira // *Revista ALCONPAT*. – 2023. – Vol. 12, No. 3. – P. 311-327
114. Rojas, O.J. Nanocellulose in cement composites: opportunities and challenges / O.J. Rojas, Y. Habibi // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – Vol. 143. – P. 106392.
115. Saito, T. Production of cellulose nanofibers and their application in cementitious materials / T. Saito, A. Isogai // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – Vol. 250. – P. 116940.
116. Sanna, V. Cellulose nanocrystals for sustainable cement-based materials / V. Sanna, P. Ferrara // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 290. – P. 125803.
117. Senouci, Y. Role of nanocellulose in crack control of cement composites / Y. Senouci, E. El-Fadaly // *Cement and Concrete Composites*. – 2022. – Vol. 128. – P. 104401.
118. Shafiq, H. Nanocellulose-modified cement pastes: mechanical properties and microstructure / H. Shafiq, F. Farooq // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 287. – P. 123057.

119. Shao, Y. Durability of cement mortars reinforced with nanocellulose / Y. Shao, C. Pan // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 328. – P. 127064.

120. Silvani, F. Mechanical and microstructural performance of cement composites with cellulose nanocrystals / F. Silvani, L. Borsellino // *Cement and Concrete Composites*. – 2021. – Vol. 122. – P. 104138.

121. Souza, F. Mechanical properties of mortars with cellulose nanofibers / F. Souza, J. Silva // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 247. – P. 118582.

122. Tanimola, J.O.; et al. Recent advances in nano-modified concrete: enhancing performance by nano-silica / J.O. Tanimola et al. // *Journal* / year 2024.

123. Tolêdo Filho, R. Enhancement of cementitious composites using nanocellulose / R. Tolêdo Filho, M. Ardanuy // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol. 110. – P. 103589.

124. Torres, F.G. Effect of cellulose nanofibrils on fresh and hardened properties of cement mortars / F.G. Torres, J. Arroyo // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 305. – P. 124764.

125. Trindade, M.J. Improvement of cement mortars with cellulose nanocrystals / M.J. Trindade, L. Borsellino // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol. 113. – P. 103753.

126. Wang, H. Influence of nanocellulose on shrinkage behavior of cement-based materials / H. Wang, M.P. Ho // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 259. – P. 119796.

127. Wang, Y. Morphological, microstructural, and mechanical properties of C–S–H with cellulose nanocrystals / Y. Wang, H. Feng, J. Liu // *Cement and Concrete Composites*. – 2023. – Vol. 140. – P. 105123.

128. Withana, H. Effect of nanocellulose on mechanical properties of cementitious composites – A review / H. Withana, S. Rawat, Y.X. Zhang // *Advanced Nanocomposites*. – 2024. – Vol. 1, №1. – P. 201–216.

129. Wu, J. Synergistic effects of nano-silica and cellulose nanofibrils on strength and durability of concrete / J. Wu, L. Zhang, Q. Yang // *Construction and Building Materials*. – 2025. – Vol. 431. – P. 138947.
130. Wu, L. Effects of cellulose nanocrystals on the acid resistance of cementitious composites / L. Wu, G. Huang, C. Hu, W.V. Liu // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2021. – Vol. 28. – P. 1745–1758.
131. Wu, Y.; Li, T. Effects of nano-silica doped with cellulose nanocrystals on hydration kinetics and mechanical performance of cement paste / Y. Wu, T. Li, G. Chen // *Cement and Concrete Composites*. – 2024. – Vol. 159. – P. 107658.
132. Wu, Y. Properties of cement mortars reinforced with cellulose nanocrystals / Y. Wu, Z. Xu // *Cement and Concrete Composites*. – 2019. – Vol. 104. – P. 103346.
133. Xu, Z. Dispersion of nanocellulose in cement pastes / Z. Xu, K. Gao // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol. 110. – P. 103598.
134. Xu, K. Influences of additives on the rheological properties of cement-based materials: a review (with nanomaterials incl. nanocellulose) / K. Xu, J. Liu, J. Wang // *Materials*. – 2025. – Vol. 18, №4. – P. 283.
135. Xu, Q. Cellulose nanocrystals lime mortar based on biomimetic mineralization: properties and mechanism / Q. Xu, Y. Li, Y. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 363. – P. 129873.
136. Yang, X. A preliminary investigation of incorporating cellulose nanocrystals into engineered cementitious composites / X. Yang, J.-G. Ren, L.-X. Li, Z. Wang, Q.-H. Zhang, Q.-L. Liu // *Frontiers in Materials*. – 2024. – Vol. 11. – P. 1443517.
137. Yang, J. Nanocellulose for cement composites: an overview / J. Yang, L. Li, X. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 300. – P. 124028.
138. Yao, X. Microstructure of cement pastes modified with cellulose nanofibrils / X. Yao, W. Chen // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 135. – P. 106108.

139. Yu, F.F. Full-Component Utilization of Cellulose Nanofibrils and Alkali-Activated Slag Waste for High-Performance Cementitious Composites / F.F. Yu, Y. Li, L. Wang // *Advanced Engineering Materials*. – 2024. – Vol. 26. – P. 2401511.
140. Yu, J. Hydration characteristics of cement paste with nanocellulose / J. Yu, Q. Li // *Cement and Concrete Composites*. – 2021. – Vol. 123. – P. 104183.
141. Zhang, H. Effect of cellulose nanofibers on strength development of cement mortar / H. Zhang, X. Wang // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 258. – P. 119604.
142. Zhang, J. Nanocellulose-modified cement mortars: durability assessment / J. Zhang, K. Liu // *Cement and Concrete Composites*. – 2022. – Vol. 127. – P. 104367.
143. Zhang, Z. Measuring chemical shrinkage of ordinary Portland cement pastes with high water-to-cement ratios by adding cellulose nanofibrils / Z. Zhang, G.W. Scherer // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol. 111. – P. 103625.
144. Zhang, X. Effect of cellulose nanofibrils on the physical properties of pervious concrete / X. Zhang, H. Li, J. Zhao // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, №22. – P. 7906.
145. Zhang, X. Rheological properties of cement paste with cellulose nanocrystals / X. Zhang, W. Chen // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – Vol. 142. – P. 106363.
146. Zhao, M. Nanocellulose for enhancing cement paste microstructure / M. Zhao, J. Li // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 294. – P. 123637.
147. Zheng, X. Influence of cellulose nanocrystals on mechanical properties of cement mortar / X. Zheng, S. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 245. – P. 118372.
148. Zhong, T. Interfacial interactions and reinforcing mechanisms of nanocellulose in cementitious materials – a review / T. Zhong, X. Liu, Y. Chen // *Nano-Micro Letters (Nano Today Reviews)*. – 2022. – Vol. 14. – P. 149.

149. Zhou, Y. Effect of cellulose nanofibrils on the hydration of cement paste / Y. Zhou, Q. Li // Cement and Concrete Composites. – 2021. – Vol. 123. – P. 104198.

150. Zhu, H. Nanocellulose for cement-based materials: mechanical and durability performance / H. Zhu, M. Li // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 250. – P. 119430.

151. Zuo, H. Cement mortars reinforced with cellulose nanofibers / H. Zuo, Y. Cao // Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 207. – P. 108564.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**к диссертации Ткаченко В.И. на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 2.1.4. – Строительные материалы и
изделия на тему:**

**МОДИФИКАТОР ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
НАНОЦЕЛЛЮЛОЗ**

Применяемое оборудование

А. Оборудование для исследования свойств наноцеллюлозы

А.1. Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH

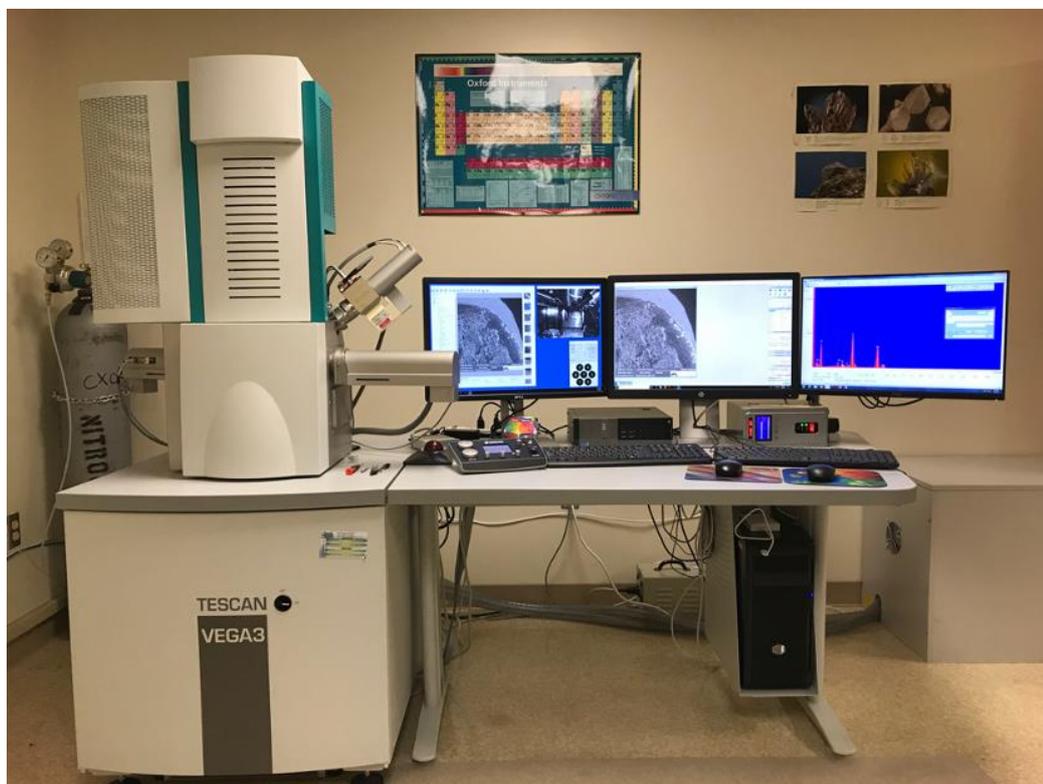


Рисунок А.1 – Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH

Общий вид прибора – см. рис. А.1.

Назначение: проведение высококонтрастной микроскопии для исследования морфологии и топографии поверхности образцов; регистрация SE- и BSE-изображений для анализа микроструктурных особенностей; выполнение энергодисперсионного анализа (EDS) с целью качественного и количественного определения элементного состава исследуемого материала.

Применяемые режимы. Исследования проводились как в высоком, так и в низком вакууме, что позволило анализировать как проводящие, так и непроводящие образцы без дополнительного покрытия. Диапазон увеличений варьировался от нескольких десятков до $\sim 10^6\times$, что обеспечивало возможность

наблюдения как общей морфологии поверхности, так и наноразмерных деталей структуры, включая отдельные фибриллы и продукты гидратации.

Таблица А.1. Основные технические характеристики TESCAN VEGA 3 SBH

Параметр	Значение
Разрешение	до ~3 нм (30 кВ); ~8 нм (3 кВ)
Электронная пушка	Вольфрамовый катод
Рабочие режимы	High vacuum / Low vacuum
Детекторы	SE, BSE; EDS (совместимый)
Поле зрения/увеличения	от ~4,5× до ~1 000 000×
Запись изображений	512×512 ... 8192×8192 пикс. (BMP, TIFF, JPEG и др.)

Методика/условия работы.

Подготовка: осушка образцов, при необходимости — напыление токопроводящего слоя (Au/Pd).

Съёмка: выбор напряжения 5-20 кВ для баланса контраста/разрешения; рабочая дистанция 10-20 мм; калибровка масштаба по эталону.

EDS: настройка «dead time» 20-40 %, накопление 30-120 с.

Применение в диссертации. Метод использовался для исследования морфологии нанофибриллярной целлюлозы, включая определение формы, размеров и степени диспергирования волокон. С его помощью выполнялся анализ контактной зоны между цементным камнем и целлюлозными фибриллами, что позволило визуализировать характер их взаимодействия, выявить наличие адгезионных связей и оценить равномерность распределения модификатора в матрице. Дополнительно метод применялся для изучения плотности и характера кристаллизации гидросиликатов кальция на ранних и поздних стадиях твердения, что позволило сделать выводы о влиянии наномодификатора на процессы структурообразования и уплотнения цементного камня.

Комплектация/оснастка. Камера образцов, держатели, графитовые столики, набор стандартизованных калибровочных решёток.

Требования/безопасность. Работа в ВВК; соблюдение правил обращения с высоковольтным оборудованием, горячими нитями катода, вакуумом.

А.2. Порошковый дифрактометр Bruker D2 PHASER



Рисунок А.2 – Порошковый дифрактометр Bruker D2 PHASER

Общий вид – см. рис. А.2.

Назначение. Рентгенофазовый анализ (XRD) для качественно-количественной оценки фазового состава цементов, заполнителей, продуктов гидратации.

Таблица А.2. Основные технические характеристики D2 PHASER

Параметр	Значение
Геометрия	Брегг–Брентано, настольный гониометр
Анод трубки	CoK α (K α 1 = 1,78897 Å)
Номинальный режим	30 кВ / 10 мА
Радиус гониометра	140 мм
Диапазон 2 θ	3°-160°
Шаг сканирования	0,02°
Детектор	Твердотельный линейный LYNXEYE (~190 каналов)
ПО	Diffra.Suite / TOPAS (Rietveld)

Методика/условия работы.

Подготовка порошков: измельчение до <63 мкм, равномерная засыпка ванночки.

Сканирование: 2 θ \approx 5–80°, скорость 0,02–0,05°/шаг, время 1–5 с/шаг.

Обработка: фоновая коррекция, сглаживание, индексация, Rietveld-рефайнмент.

Применение в диссертации. Контроль алит/белит/гидроалюминатов; отслеживание появления портландита/этtringита; подтверждение изменений фазового состава при введении НЦ.

Комплектация. Автосменщик образцов (при наличии), набор ванночек, эталон Si.

Требования/безопасность. Экранирование рентген-лучей; допуск к работе, журнал учета.

А.3. Комплекс для исследования субмикросистем Malvern (Panalytical) Zetasizer Nano ZSP.



Рисунок А.3 – Комплекс для исследования субмикросистем Malvern Zetasizer Nano ZSP

Общий вид – см. рис. А.3.

Назначение. DLS/ELS/SLS-измерения размера частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы в водных/неводных системах (суспензии НЦ, цементные фильтраты и др.).

Таблица А.3. Основные технические характеристики D2 PHASER

Параметр	Значение
Геометрия	Брегг–Брентано, настольный гониометр
Анод трубки	CoK α (K α 1 = 1,78897 Å)
Номинальный режим	30 кВ / 10 мА
Радиус гониометра	140 мм
Диапазон 2 θ	3°-160°
Шаг сканирования	0,02°
Детектор	Твердотельный линейный LYNXEYE (~190 каналов)
ПО	Difffrac.Suite / TOPAS (Rietveld)

Методика/условия работы.

Подготовка: фильтрация/дегазация, подбор кюветы, контроль температуры.

- DLS: 3–5 повторов, отчёт по Z-average и PDI.
- ELS: буфер, ионная сила, устойчивость к электролизу (защита электродов).

Применение в диссертации. Метод использовался для детальной характеристики нанопибрилл, включая определение их гидродинамических диаметров и полидисперсности. С его помощью проводилась оценка устойчивости дисперсий нанопибриллярной целлюлозы во времени, что позволило подтвердить отсутствие агрегации и седиментации при оптимальных концентрациях. Полученные данные сопоставлялись с результатами реологических испытаний цементных суспензий, что обеспечило комплексное понимание влияния НФЦ на вязкость и тиксотропные свойства системы.

Комплектация. Кюветы (однораз./кварцевые), держатели, микропипетки.

Требования/безопасность. Аккуратная работа с лазерным излучением класса 1; чистота кювет.

А.4. Оптический бинокулярный микроскоп (лабораторный).



Рисунок А.4 – Оптический бинокулярный микроскоп (лабораторный)

Общий вид – см. рис. А.4.

Назначение. Морфология частиц/волокон в проходящем свете; фотофиксация.

Таблица А.4. Основные технические характеристики

Параметр	Значение
Диапазон увеличений	~32× – 1000/1200×
Режимы освещения	светлое поле / тёмное поле (опц.), поляризация (опц.)
Фотофиксация	адаптер для камеры/смартфона (опц.)

Методика. Подбор иммерсии при $\geq 1000\times$; калибровка окуляр-микрометром.

Применение. Оценка дисперсности, длин фибрилл, грубая морфология шлифов.

А.5. Сканирующий двухлучевой спектрофотометр ПЭ-6100УФ.



Рисунок А.5 – Сканирующий двухлучевой спектрофотометр ПЭ-6100УФ

Общий вид – см. рис. А.5.

Назначение: проведение фотометрических измерений и сканирования спектров в ультрафиолетовой и видимой областях спектра; контроль оптической плотности суспензий и растворов на различных стадиях подготовки; оценка прозрачности и фильтратов после разделения дисперсий;

определение концентрации компонентов по оптическим характеристикам для контроля стабильности и воспроизводимости экспериментальных серий.

Таблица А.5. Основные характеристики

Параметр	Значение
Спектральный диапазон	~200-1000 нм
Оптическая схема	двухлучевая
Источники	дейтериевая + галогенная лампы
Интерфейсы	USB/принтер (в зависимости от модификации)

Методика. Предварительная установка нулевой линии прибора с использованием дистиллированной воды в кюветах толщиной 10 мм (кварцевых или стеклянных, в зависимости от диапазона измерений). Для каждого образца выполнялось измерение оптической плотности при выбранных длинах волн, а также контроль мутности суспензий с целью оценки стабильности и степени диспергирования.

А.6. Анализатор влажности «Элвиз-2».



Рисунок А.6 – Анализатор влажности «Элвиз-2»

Общий вид – см. рис. А.6.

Назначение. Определение массовой доли влаги методом нагрева до постоянной массы.

Применение. Контроль влажности песка/порошков.

Таблица А.6. Основные характеристики

Параметр	Значение
Принцип	термогравиметрический
Режим	автоматический расчёт % влажности

А.7. Прибор Ле Шателье (колба).

Назначение. Определение истинной плотности порошков (цемент, НЦ, минпорошки).

Таблица А.7. Ключевые параметры

Параметр	Значение
Метод	вытеснение жидкости (керосин/этанол и т. п.)
Погрешность	в пределах норм ГОСТ при температурной стабилизации

А.8. Сушильный шкаф (лабораторный).

Назначение. Сушка до постоянной массы; термостатирование образцов.

Таблица А.8. Основные характеристики

Параметр	Значение
Рабочая температура	до $\sim +300$ °С (в работе: 105 °С)
Тип	естественная/принудительная конвекция (в зависимости от модели)

А.9. Многофункциональный термогигрометр Testo 635-2.



Рисунок А.7 – Термогигрометр Testo 635–2

Назначение. Контроль температуры/влажности воздуха, материалов; регистрация параметров окружающей среды при измерениях.

Таблица А.9. Основные характеристики

Параметр	Значение
Влажность	0–100 % RH (по зонду)
Температура	от ~–200 до +1370 °С (в зависимости от зонда)
Интерфейсы	память, ПК-ПО/USB (в зависимости от комплектации)
Габариты	~220×74×46 мм

А.10. Электронные весы.

Назначение. Дозирование и взвешивание навесок.

Таблица А.10. Основные характеристики

Модель	Предел взвешивания	Дискретность
МК-32.2-А20	до 32 кг	5 г
ВЛТЭ-2100	до 1,2 кг	0,01 г

Б. Оборудование для экспериментальных испытаний цементных композитов

Б.1. Лабораторный бетоносмеситель БЛ-10 (принудительного действия).



Рисунок Б.1 – Лабораторный бетоносмеситель БЛ-10

Общий вид — рис. Б.1 (типовой).

Назначение. Приготовление однородных смесей цементных растворов/бетонов лабораторного объёма.

Таблица Б.1. – Основные технические характеристики

Параметр	Значение
Геометрический объём	~23 л
Объём замеса	~10 л
Обороты активатора	~47 об/мин
Время перемешивания	~40-60 с
Габариты	~220×74×46 мм

Методика. Последовательность загрузки: вода/СП → вяжущее → заполнители → НЦ-суспензия (по схеме исследования). Скребок — очистка стенок через равные интервалы.

Б.2. Лабораторный гравитационный смеситель «Вибротехник» С 2,0. Общий вид прибора представлен на рисунке Б.2. Технические характеристики прибора представлены в таблице Б.2.

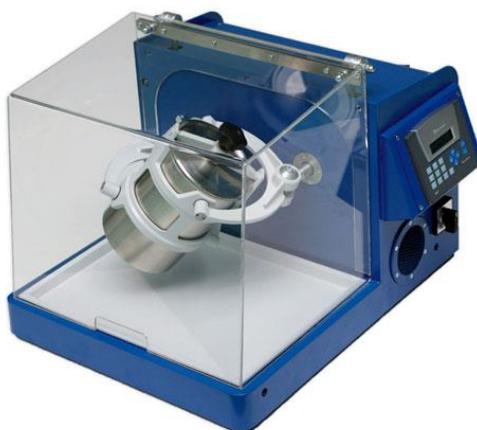


Рисунок Б.2 Лабораторный гравитационный смеситель «Вибротехник» С 2,0

Таблица Б.2. Параметры гравитационного смесителя Вибротехник С 2,0

Параметры	Описание
Объем чаши, дм ³	2,6
Частота вращения чаши, об/мин	10-75
Напряжение питания, 50 Гц, В	220
Мощность электродвигателя, кВт	0,18
Габаритные размеры, мм (длина x ширина x высота)	580x535x435
Масса, кг	120
Материал чаши	нержавеющая сталь 12Х18Н10Т

Б.3. Встряхивающий ручной столик (EN 1015-3).

Назначение. Определение распыла растворной смеси (распыл конуса).

Таблица Б.3. Основные характеристики

Параметр	Значение
Диаметр плиты	~254 мм
Высота падения	~12,7 мм
Частота ударов	по стандарту (60 уд./мин, при наличии счётчика)

Б.4. Прибор «Конус ПГР» и комплект КА.

Назначение. Нормальная густота и подвижность (осадка конуса).

Методика. Формование, подъём конуса, измерение осадки/расплыва; три параллели.

Б.5. Ротационный реометр Anton Paar RheolabQC.



Рисунок Б.5 – Ротационный реометр Anton Paar RheolabQC
Общий вид – рис. Б.5.

Назначение. Реологические испытания цементных суспензий или растворов: кривые течения, предел текучести, тиксотропия.

Таблица Б.5. – Основные характеристики

Параметр	Значение
Тип	ротационный реометр (CSR/CSS)
Диапазоны	от низких до высоких вязкостей (в зависимости от системы измерения)
Режимы	постоянная скорость сдвига, постоянное напряжение, циклы вверх/вниз
Оснастка	цилиндр Коэтта, СС-системы, температурные камеры (опц.)

Методика. Дегазация/термостабилизация пробы; предистория сдвига; съём кривой $0 \rightarrow \dot{\gamma}_{\max} \rightarrow 0$; оценка гистерезиса (AUC).

Б.6. Лабораторная виброплощадка Matest, модель С282.



Рисунок Б.6 – Лабораторная виброплощадка Matest, модель С282

Общий вид – рис. Б.6.

Назначение. Уплотнение образцов при формовании по ГОСТ 10180/EN 12390.

Таблица Б.6. — Основные характеристики

Параметр	Значение
Частота вибрации	~3000 кол/мин
Плита	стационарная/с прижимной рамой (опц.)
Габариты	~400×300×200 мм (типичные)
Питание	~230 В, 1-фаза

Методика. Крепление формы прижимной рамой; цикл виброуплотнения по методике серии образцов.

Б.7. Шкаф нормального твердения Matest.

Назначение. Автоматизированное выдерживание образцов при нормальных условиях (соответствие EN 196-1, ASTM, ГОСТ 10180/30744).

Таблица Б.7. — Основные характеристики

Параметр	Значение
Питание	~230 В, ~2000 Вт
Компрессор	~290 л/мин, 8 атм; ресивер ~100 л
Габариты	не менее ~1350×570×1600 мм
Контроль	температура/влажность с регуляцией

Б.8. Пресс 500/15 кН для сжатия/изгиба.



Рисунок Б.8 – Пресс 500/15 кН для сжатия/изгиба

Общий вид — рис. Б.8 (типовой).

Назначение. Испытания прочности при сжатии и изгибе цементных/бетонных образцов; протоколирование результатов (встроенный принтер).

Таблица Б.8. — Основные характеристики

Параметр	Значение
Диапазон нагрузок	500 кН (сжатие) / 15 кН (изгиб)
Класс точности	1
Просвет	≥ 185 мм
Питание/мощность	~ 230 В; ~ 750 Вт
Масса	$\leq \sim 340$ кг
Оснастка	балки 40×40×160 мм; плиты для кубов 70×70×70 мм (BS 4550)

Методика. Выравнивание, центрирование, скорость нагружения по стандарту; три параллели; фиксация максимума.

Б.9. Установка для испытания на водонепроницаемость Matest C430



Рисунок Б.9 – Установка Matest C430

Таблица Б.9. Характеристики установки Matest C430

Характеристика	Величина
Электропитание	230 В / 50 Гц
Габариты	2500x500x1300 мм
Масса	240 кг
Максимальное давление	30 bar
Размер испытываемых образцов, мм	100x100 150x150 Цилиндры диаметром 150

Б.10. Дилатометр ДОД-100К

Морозостойкость исследуемых образцов определялась по ускоренному дилатометрическому методу в соответствии с требованиями ГОСТ 10060.3–95. Метод основан на однократном замораживании предварительно водонасыщенных образцов, помещённых в специальную камеру, заполненную керосином и оснащённую датчиками уровня. В процессе испытания фиксируются изменения объёма образца, вызванные фазовым переходом воды в порах цементного камня.

Присвоение бетону марки по морозостойкости осуществляется на основании измеренной величины дифференциальных объёмных деформаций в момент замерзания воды. Такой подход позволяет объективно оценить сопротивляемость материала разрушению при циклическом замораживании и

оттаивании, а также сравнить эффективность различных модифицирующих добавок по их влиянию на долговечность композита.

Таблица Б.10 - Технические характеристики дилатометра ДОД-100К

Характеристика	Величина
Внутренние размеры камер, мм	105x105x105
Габариты камерного блока с кронштейном (длина, ширина, высота), мм	112x112x233
Вес пустого камерного блока, кг	не более 3
Размер испытываемых образцов, мм	100x100x100
Продолжительность цикла измерения, часов	3 ÷ 4
Диапазон температур, °С	+20 ÷ -20
Диапазон измерения относительных объемных температурных деформаций	$(0,05 \div 6,0) \times 10^{-3}$
Погрешность измерения объемных деформаций, %	не более 5
Погрешность измерения температуры, °С	±0,5
Питание датчиков деформации	Элемент CR123
Время работы датчика без замены элемента питания, ч	200
Несущая частота радиоканала, ГГц	2,4
Максимальное расстояние от датчика до ПЭВМ, м	30
Питание приемника	от USB

ОКПД 2 23.99.19

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной деятельности
СПбГАСУ



Е.В. Королев

_____ 2025 г

**МОДИФИКАТОР ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Технические условия

ТУ 23.99.19-002-02068150-2025

СОГЛАСОВАНО
Ген. директор ООО «Фиброн»



Н.В. Фролов

_____ 2025 г

РАЗРАБОТАНО:
Директор СИСМиИ ИЦ СПбГАСУ

Ю.В. Пухаренко

«01» _____ 09 2025 г.

Ассистент
кафедры Л с м и

В.И. Ткаченко

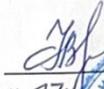
«01» _____ 09 2025 г.

Санкт-Петербург

2025

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ООО «Фиброн»


Н.В. Фролов
«07» 09 2021 г.



АКТ

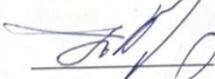
Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО «СПбГАСУ»: заведующий кафедрой ТСМиМ д.т.н. профессор Пухаренко Ю. В., аспирант кафедры ТСМиМ Ткаченко В. И., с одной стороны, и представитель ООО «Фиброн»: начальник производства Гончаров В.В., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период с февраля по август 2021 года на производственной площадке ООО «Фиброн» (д. Агалатово, Всеволожский р-н, Лен. обл.) была изготовлена и испытана с положительным результатом опытно-промышленная партия декоративных изделий для объектов инфраструктуры новых жилых комплексов и коттеджных поселков.

Изделия изготавливались из бетонной смеси, модифицированной комплексной добавкой на основе нанофибриллярной целлюлозы, разработанной в СПбГАСУ аспирантом Ткаченко В.И. под руководством д.т.н., профессора Пухаренко Ю.В., принимавших непосредственное участие в проведении заводских экспериментов.

В результате испытаний установлена возможность получения и технико-экономическая эффективность изделий из высококачественного высокопрочного фибробетона путем введения в состав сырьевой смеси комплексной добавки на основе ПАВ и сверхмалых количеств нанофибриллярной целлюлозы. Согласно предварительному расчету, себестоимость изделий по сравнению с широко применяемыми стеклофибробетонными, снижается на 38,2 %.

Результаты испытаний оформлены совместным отчетом.

От ФГБОУ ВО «СПбГАСУ»:


Ю. В. Пухаренко

В. И. Ткаченко

От ООО «Фиброн»:


Гончаров В.В.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра технологии строительных материалов и метрологии

Отчёт

**по результатам выпуска опытно-промышленной партии
декоративных изделий из фиброармированных бетонов,
модифицированных комплексной добавкой на основе
нанофибриллярной целлюлозы**

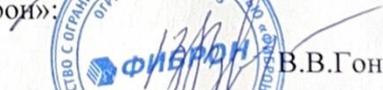
Руководитель темы:

Директор СИСМиИ ИЦ СПбГАСУ
д.т.н., профессор

 Ю. В. Пухаренко

Руководитель со стороны ООО «Фиброн»:
Начальник производства



 В. В. Гончаров

Исполнитель со стороны СПбГАСУ:
аспирант кафедры ТСМиМ

 В. И. Ткаченко

Санкт-Петербург

2021 г.