

*На правах рукописи*



**ТКАЧЕНКО Виктория Игоревна**

**МОДИФИКАТОР ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ  
НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**Специальность 2.1.5 – Строительные материалы и изделия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,  
член-корреспондент РААСН  
**Пухаренко Юрий Владимирович**

Официальные оппоненты: **Артамонова Ольга Владимировна**,  
доктор технических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет», кафедра  
«Химии и химической технологии  
материалов», профессор;

**Козлова Ирина Васильевна**,  
кандидат технических наук,  
ФГБОУ ВО «Национальный  
исследовательский Московский  
государственный строительный университет»,  
кафедра «Строительного материаловедения»,  
доцент.

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Петербургский  
государственный университет путей  
сообщения Императора Александра I».**

Защита диссертации состоится «15» декабря 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.380.04 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» по адресу: 190005, г. Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4, зал заседания диссертационного совета (аудитория № 220 главного корпуса).

Тел/Факс: (812) 316-58-72; e-mail: rector@spbgasu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» и на сайте: <https://dis.spbgasu.ru/specialty/personal/tkachenko-viktoriya-igorevna>

Автореферат разослан «10» ноября 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Гайдо А. Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 гг. (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 нанофибриллярной 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 нанофибриллярной целлюлозы, обладающей совокупностью

свойств, обеспечивающих улучшение технологических характеристик, прочности и долговечности цементных композитов.

#### **Задачи исследования:**

1. Обоснование эффективности применения наноцеллюлозы для модифицирования структуры цементных композитов с целью улучшения их физико-механических характеристик.

2. Изучение состава, структуры и свойств наноцеллюлозы, определение требований к наномодификатору цементных систем на ее основе.

3. Экспериментально-теоретическое исследование структуры и свойств цементного теста и камня, модифицированных добавкой наноцеллюлозы, получаемых на их основе бетонов и растворов.

4. Разработка добавки-модификатора цементных композитов на основе наноцеллюлозы 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 3,9 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 167 страницах, содержит 56 рисунков, 52 таблицы, список литературы из 151 наименования и приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы 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 nanoцеллюлозой. 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 nanoцеллюлозы на характеристики бетонных смесей и бетонов.

В четвертой главе приведены результаты по разработке комплексной добавки-модификатора цементных композитов на основе ПАВ и nanoцеллюлозы 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Обоснование эффективности применения наноцеллюлозы для модифицирования структуры цементных композитов с целью улучшения их физико-механических характеристик.

В последние годы значительное внимание уделяется возможности улучшения функциональных и технологических свойств строительных композитов ультра- и нанодисперсными добавками, в том числе углеродными фуллероидными частицами с максимальным размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, представляющими собой особую форму углерода и обеспечивающими получение промышленно значимых эффектов при содержании их в составе сырьевых смесей в микродозах. Вместе с тем, следует отметить определенные трудности с промышленным внедрением таких наноматериалов, связанные, например, со сложностью и многозвенностью химико-технологических переходов и высокой стоимостью исходного сырья при их получении, с недостатком и противоречивостью информации по вопросу влияния углеродных наночастиц, в частности нанотрубок, на здоровье человека, а с некоторых пор и на мировую экологию. В то же время существуют наноматериалы, способные составить определенную альтернативу указанным веществам. 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. Данные структуры отличаются высокими механическими характеристиками, сопоставимыми с прочностью и деформативностью углеродных нанотрубок, химической стабильностью, а стоимость их, по некоторым оценкам, в десятки, даже в сотни раз ниже стоимости углеродных фуллероидных наночастиц (табл. 1).

Таблица 1. 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

В технической литературе содержатся сведения об использовании целлюлозных микрофибрилл в сочетании с различными матрицами, та-

кими как полиуретан, полимолочная кислота и крахмал, сообщается о пленочных композитах, изготовленных методом литья. Начиная с 2015 г., учеными Китая, США, Канады, Словакии, а с 2023 г. специалистами из Бразилии, Германии, Австралии активно изучается вопрос применения nanoцеллюлозы в качестве добавки в бетоны и растворы. В России систематические исследования в данном направлении проводятся с 2018 г. в СПбГАСУ. 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 цементных материалов. Различные способы химического, физического и механического воздействия на целлюлозосодержащее сырьё приводят к получению субмикро- и наноразмерных частиц, отличающихся по структуре, размерам, свойствам и, соответственно, по названиям: нанофибриллярная, нанокристаллическая, бактериальная (табл. 2).

Таблица 2. Разновидности nanoцеллюлозы

Вид nanoцеллюлозы	Форма представления	Размер волокон, нм: – диаметр – длина
Нанофибриллярная	фибриллярная (волоконистая)	1...100 100...2000
Нанокристаллическая	стержнеобразная	2...20 50...500
Бактериальная	лентовидная	6...10 30...50

Нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ) образована совокупностью гибких фибрилл, состоящих из связанных молекул целлюлозной цепи, отличающихся запутанной конфигурацией и сложной паутиной структурой, имеет чередующиеся кристаллические и аморфные домены и содержит не менее 95 % nanoцеллюлозы и до 5 % гемицеллюлозы. НФЦ обладает низкой плотностью, высоким модулем упругости, прочностью и стабильностью при разных температурах.

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

Бактериальная nanoцеллюлоза (БЦ) производится различными штаммами микроорганизмов, и представляет собой наиболее чистую форму цел-

люлозы. По сравнению с растительной целлюлозой способ ее получения сложнее, а основной областью использования являются пищевая и медицинская промышленности.

Проведенный анализ показывает, что наиболее перспективной для использования в цементных композитах является наночеллюлоза диаметром до 100 нм и длиной до 2000 нм, полученная комбинированным (механохимическим) методом, включающим щелочную обработку, щадящий гидролиз и гомогенизацию под высоким давлением.

Природа и структурные особенности наночеллюлозы обуславливают ее технологические свойства и функциональность при создании цементных композитов. 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 наночеллюлозу в качестве упрочнителя и модификатора структуры цементного камня на наноуровне.

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 наночеллюлозы, способной к физико-химическому взаимодействию с минералами и новообразованиями цементного вяжущего, способствующему улучшению структуры, повышению прочности и долговечности строительных композитов.

## **2. Определение характера, степени и механизма влияния целлюлозных нановолокон на свойства цементного теста и камня, получаемых на их основе бетонов и растворов.**

Традиционно, определенную сложность реализации строительной нанотехнологии представляет процесс введения в смесь и равномерное распределение по ее объему нанообъектов, особенно при их добавлении в микроколичествах. Чаще всего решение проблемы достигается путем создания в композите непрерывной жидкой фазы в виде раствора или дисперсии. Именно поэтому при проведении экспериментальных исследований использовалась 1,5-2,0 %-ная водная дисперсия (суспензия) наночеллюлозы с показателем  $pH = 5,7$  единиц (рис. 1).



Рисунок 1 – Вид (слева) и электронная микрофотография (справа) суспензии нанофибриллярной целлюлозы

Гранулометрический состав суспензии, установленный путем многократного измерения в течение нескольких суток методом рассеивания света с помощью прибора Zetasizer Nano и представленный на рис. 2, показывает практически полное совпадение графических кривых распределения размеров частиц, что позволяет судить о постоянстве размерного ряда суспензии во времени.

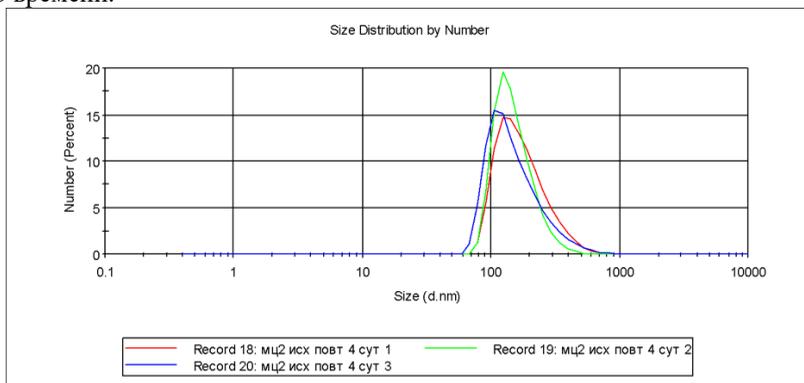


Рисунок 2 – Размерный ряд наночастиц целлюлозной суспензии

Одной из центральных задач нанотехнологии является определение минимального (критического) количества наномодификатора, при котором уровень улучшения физико-механических характеристик исходного композита становится достаточно заметным. В данном исследовании наночастицы представляют собой волокна целлюлозы, способные, благодаря своим уникальным свойствам, проявить армирующий эффект по отношению к цементному камню, который в этом случае может рассматриваться как новый самостоятельный композит или как эффективная составная часть (компонент) структуры более высокого порядка, например, цементного раствора или бетона.

Известно, что вклад армирующих волокон в увеличение прочности или в улучшение других показателей качества бетона во многом зависит от их степени дисперсности, которая в свою очередь характеризуется поверхностью контакта дисперсной арматуры с цементным камнем в единице объема материала (1):

$$F = N \cdot p \cdot l = \frac{\mu}{A \cdot l} \cdot \pi \cdot d \cdot l = \frac{4 \cdot \mu}{d}; \quad (1)$$

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

Например, расчет указанной характеристики в случае армирования цементного камня синтетическими микроволоконками диаметром 20 мкм показывает, что при минимально необходимой их концентрации в смеси степень дисперсности должна быть  $F = 1,6 \text{ мм}^{-1}$ . Для получения равного с этим показателем для наноцеллюлозы с учетом приведенных выше размеров частиц, ее минимальная доля в цементном камне должна составлять  $10^{-5}$ .

С другой стороны, минимальная концентрация волокон в цементном камне может быть определена по формуле Ю.В. Пухаренко (2):

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

где  $E_{\text{ф}}$  и  $E_{\text{кз}}$  – модули упругости волокон наноцеллюлозы (фибры) и цементного камня в контактной зоне;  $R_{\text{ф}}$ ,  $R_{\text{кз}}$  и  $R_{\text{цк}}$  – прочность волокон наноцеллюлозы (фибры), контактной зоны и цементного камня;  $K_{\text{ор}}$  – коэффициент ориентации нановолокон.

Исходя из характеристики механических и деформационных свойств цементного камня и наноцеллюлозы, минимальное количество нановолокон должно быть в пределах  $10^{-4}$  объемных единиц. Данный расчет подтверждают результаты экспериментальных исследований, опубликованные в технической литературе. В то же время, в некоторых зарубежных источниках имеются указания на попытку улучшения свойств цементного бетона путем введения в состав сырьевой смеси наноцеллюлозы в количестве от нескольких долей до нескольких процентов по объему. Возможно именно «переармирование» стало причиной получения незначительного эффекта, приведенного в этих работах.

Учитывая имеющиеся противоречия и отсутствие достоверных данных по вопросу эффективной доли наноцеллюлозы в составе композита, в экспериментальной части исследования ее содержание в цементном тесте варьировали на двух уровнях:

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

На рис. 3 отражено незначительное влияние nanoцеллюлозы при низких концентрациях на подвижность свежеприготовленного цементного теста и мощную структуризацию при высоких дозировках, вызванную влиянием волокнистого строения НФЦ и проявлением армирующего эффекта.

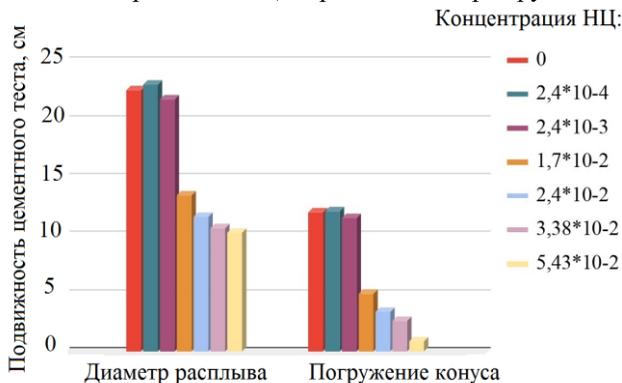


Рисунок 3 – Влияние nanoцеллюлозы на подвижность цементного теста

Подобные явления прослеживаются и при измерении вязкости цементного теста с использованием реометра Physica MCR 102, Anton Paar. (рис. 4).

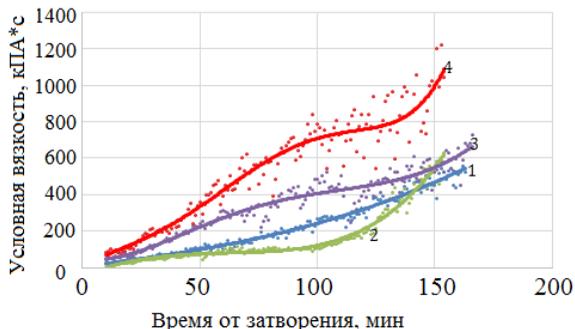


Рисунок 4 – Диаграммы кинетики схватывания цементного теста: концентрация НФЦ: 1 – без НФЦ; 2 –  $2,4 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $2,4 \times 10^{-3}$ ; 4 –  $2,4 \times 10^{-2}$

Однако уже в течении последующих часов и первых суток твердения nanoцеллюлоза в низких концентрациях приводит к ускорению структурообразования, о чем свидетельствуют графики тепловыделения, представленные на рис. 5.

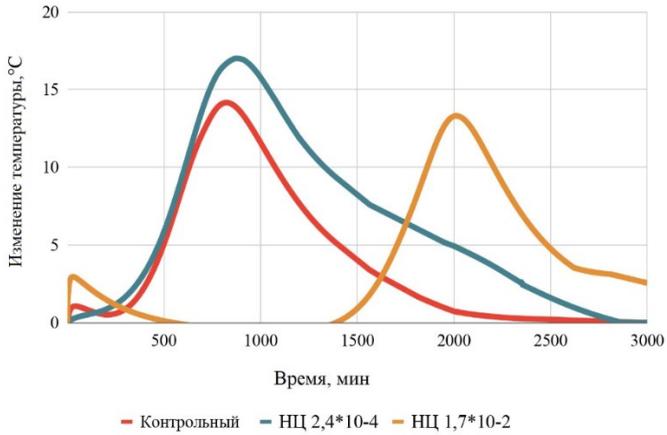


Рисунок 5 – Влияние наноцеллюлозы на процессы гидратации цементного композита в ранние сроки твердения  
Литературные данные

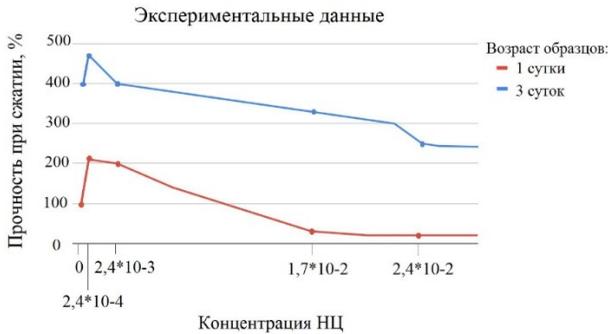
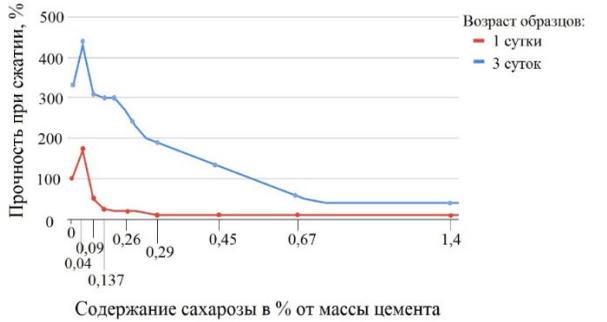


Рисунок 6 – Влияние гемицеллюлозы на прочность цементного камня в раннем возрасте

Это объясняется неоднозначным влиянием гемицеллюлозы, при гидролизе которой в щелочной среде выделяются простейшие сахара: в одном случае, при низких концентрациях НФЦ, они способствуют ускорению гидратации за счет адсорбционной пептизации – измельчения и дезагрегации зерен цемента, а в другом, при высоких концентрациях, замедляют ее, создавая на поверхности зерен слой воды, уменьшающий трение между частицами, выполняя роль своеобразной смазки и оказывая тем самым пластифицирующее действие. На рис. 6 показано влияние концентрации наноцеллюлозы на изменение прочности цементного камня в ранние сроки твердения, характер которого аналогичен отмеченному Б.Н. Кауфманом и другими учеными, которые первыми обратили внимание на то, что сахара в низких концентрациях повышают прочность цементного композита, а увеличение концентрации наоборот приводит к снижению его механических свойств.

Особенно склонны к пептизационному разрушению алюминатные минералы. Помимо этого, при введении НФЦ появляются и другие возможности ускорения и углубления процесса гидратации. Так, в соответствии с современными представлениями на начальной стадии взаимодействия цемента с водой на активных участках поверхности происходит гидролитическая диссоциация с выходом в жидкую фазу ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , способных вступать в реакцию с гидроксильными группами, расположенными на поверхности целлюлозных нановолокон, с образованием кристаллических продуктов гидратации. Таким образом, совокупность нановолокон выполняет роль даже не центров, а поверхности кристаллизации. Связывание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  вызывает повышение скорости гидратации  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$  и ускорение твердения цементного камня.

Подтверждением данного механизма является рентгенограмма на рис. 7, на которой видно, что при введении НФЦ в малых дозах гидратация системы идет опережающим темпом, о чем свидетельствуют пониженные пики трехкальциевого силиката и повышенные пики портландита и этtringита, чего не наблюдается в цементном камне при высокой концентрации наномодификатора.

Следует отметить, что со временем негативное влияние гемицеллюлозы преодолевается, гидратация выравнивается, и в контрольные сроки прочность модифицированного цементного камня с высокой концентрацией НФЦ не отстает, и даже превосходит прочность контрольных образцов (рис. 8). Тем не менее, значительный положительный эффект проявляется только при низких концентрациях нановолоконной целлюлозы. Прочность композита растет, начиная с первых суток от затворения и в возрасте 28 суток превосходит немодифицированный камень в 1,6 раз.

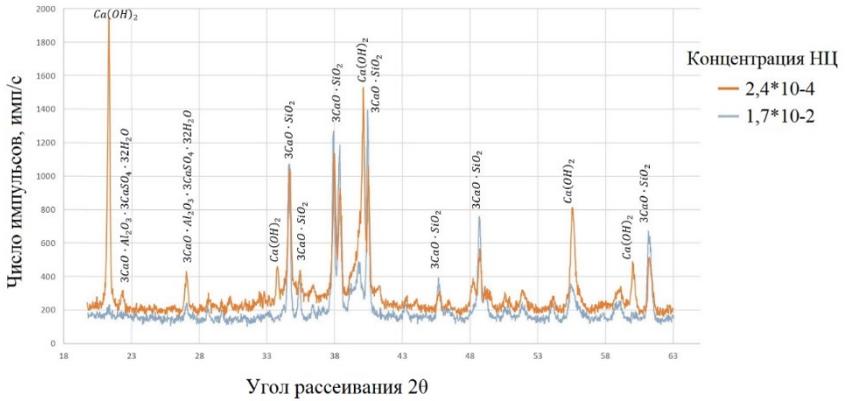


Рисунок 7 – Влияние наноцеллюлозы на фазовый состав цементного композита

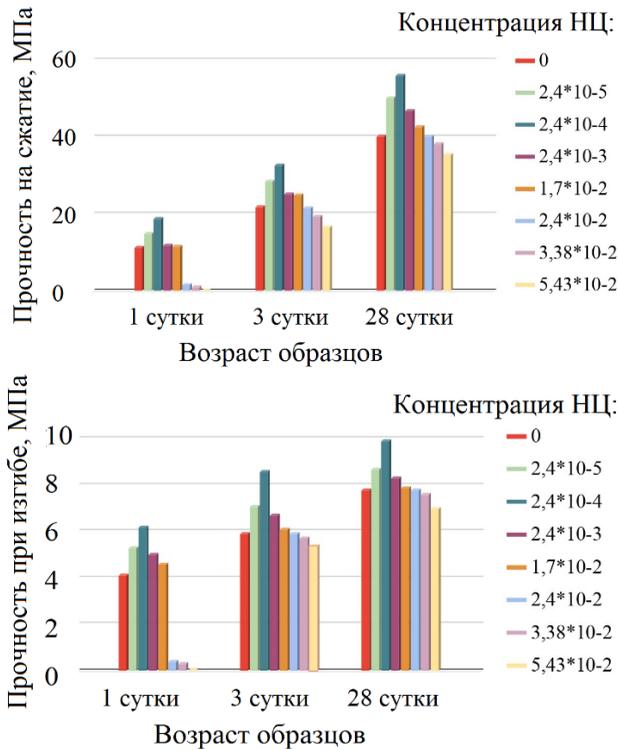


Рисунок 8 – Влияние концентрации НФЦ на прочностные характеристики цементного камня

Это связано с модифицирующим действием НФЦ на структуру камня, изменения которой в присутствии нановолокон можно наблюдать на рис. 9.

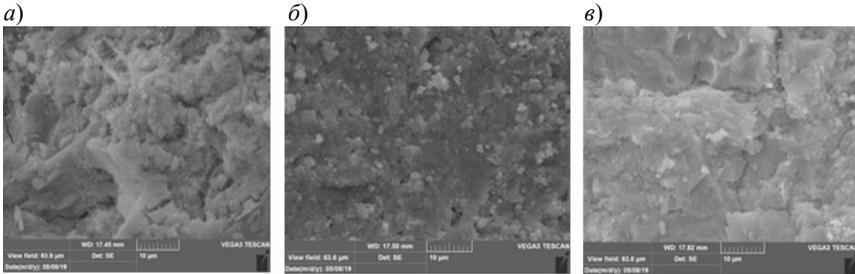


Рисунок 9 – Электронные фотографии микроструктуры цементного камня: *а* – без добавок; *б* – модифицированного НФЦ в концентрации  $2,4 \cdot 10^{-4}$ ; *в* – модифицированного НФЦ в концентрации  $5,43 \cdot 10^{-2}$

По представленным электронным фотографиям можно отчетливо наблюдать существенные различия в микроструктуре цементного камня без добавок и модифицированного наноцеллюлозой. При низких концентрациях присутствие НФЦ способствует получению цементного композита с более плотной и однородной, даже по сравнению с исходным цементным камнем, структурой, которая отличается высокой дисперсностью с характерным размером зерен 0,5 мкм. При увеличении доли наномодификатора до нескольких процентов в цементном камне возникает рыхлая структура, наблюдаются отдельные участки с размерами порядка 20–40 мкм и видимыми микротрещинами.

Аналогичным представляется влияние наноцеллюлозы на свойства цементно-песчаного бетона состава цемент : песок = 1:2 с водоцементным отношением В/Ц = 0,5. В данном случае оптимальной следует считать концентрацию НФЦ в смеси, равную  $0,84 \cdot 10^{-4}$  и обеспечивающую:

– повышение прочности цементного композита, которая значительно превосходит прочность контрольного состава (рис. 10);

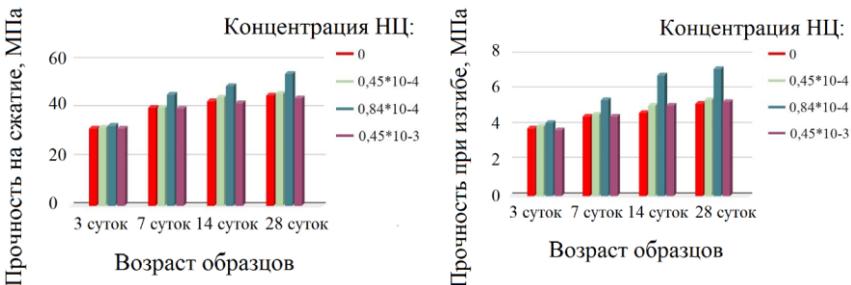


Рисунок 10 – Влияние наноцеллюлозы на прочность цементно-песчаного бетона

– снижение усадки, что свидетельствует о повышении трещиностойкости за счет эффекта армирования высокомодульными волокнами (рис. 11);

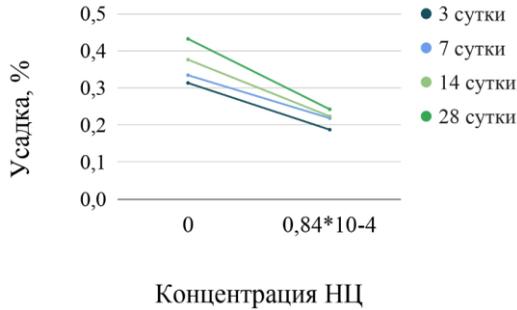


Рисунок 11 – Влияние наноцеллюлозы на усадку бетона

– положительное влияние на структуру бетона, которое проявляется в повышении показателей долговечности, в частности в увеличении морозостойкости на одну-две марки.

### 3. Разработка добавки-модификатора цементных композитов на основе наноцеллюлозы

Использование добавок ПАВ и модификаторов на их основе является наиболее прогрессивным направлением совершенствования процесса управления свойствами цементных композитов на всех структурных уровнях. При этом для получения добавок полифункционального действия необходимо создавать новые комплексы, в основе своей опирающиеся на использование нанообъектов, направленно структурирующих собственно добавки с улучшением их свойств и способных участвовать в физико-химических процессах, протекающих при гидратации вяжущих веществ.

В экспериментальной части исследования по созданию комплексной добавки-модификатора применялась нанофибриллярная целлюлоза и суперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов «Синтефлю» Мега 50. При этом, благодаря наличию в составе нанофибриллярной целлюлозы, предполагалось нивелировать один из существенных недостатков пластифицирующих добавок: замедление гидратации на ранних стадиях, что является препятствием для получения высококачественных цементных бетонов.

Для определения оптимального сочетания компонентов использовался план двухфакторного эксперимента, в котором качестве изменяемых величин приняты концентрация наноцеллюлозы (X1) и расход суперпластификатора (X2). Основной уровень и интервалы варьирования факторов назначены с учетом результатов предварительных экспериментов (табл. 3).

Таблица 3. Факторы и уровни варьирования

Фактор	Уровни варьирования			Интервал варьирования
	Нижний	Средний	Верхний	
Расход НФЦ, % по объему (X1)	0,14	0,16	0,18	0,02
Расход суперпластификатора, % от массы цемента (X2)	0,4	0,6	0,8	0,2

Матрицей для изготовления образцов размером 4x4x16 см служила цементно-песчаная смесь состава цемент : песок = 1:2 с водоцементным отношением В/Ц = 0,5. В качестве параметров оптимизации приняты подвижность цементно-песчаной смеси, прочность бетона на сжатие и изгиб в возрасте 3 и 28 суток и усадка.

Анализ поверхностей отклика (рис. 12), построенных по полученным уравнениям регрессии, показывает, что при затворении цементно-песчаной смеси водой с наномодифицированной добавкой, представленной в оптимальных количествах, имеет место увеличение ее подвижности, тенденция к увеличению прочности и снижение усадки цементно-песчаного раствора.

Во всех исследованных составах модифицирование раствора наноцеллюлозой в сочетании с суперпластификатором позволяет снизить величину усадки в два раза и более. Это связано с тем, что целлюлозные нановолокна помимо армирующего эффекта способствуют гидратации цемента и увеличивают количество этtringита в составе новообразований, проявляющего дополнительное упрочняющее действие, сдерживающее деформации твердеющего цементного камня. Таким образом, чем выше насыщение смеси нановолокнами, тем меньше величина усадочных деформаций в композите.

Максимальные эффекты от применения комплексной добавки в составе цементно-песчаного раствора, обеспечивающие увеличение прочности бетона, зафиксированы при концентрации НФЦ, равной 0,16 % и суперпластификатора в количестве 0,6 % от массы цемента.

Отдельно следует отметить ускоренный рост прочности модифицированного цементно-песчаного раствора в ранние сроки твердения, который свидетельствует об исправлении указанного выше недостатка добавки-суперпластификатора.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан наномодификатор, который представляет собой комплексную добавку, обеспечивающую 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.

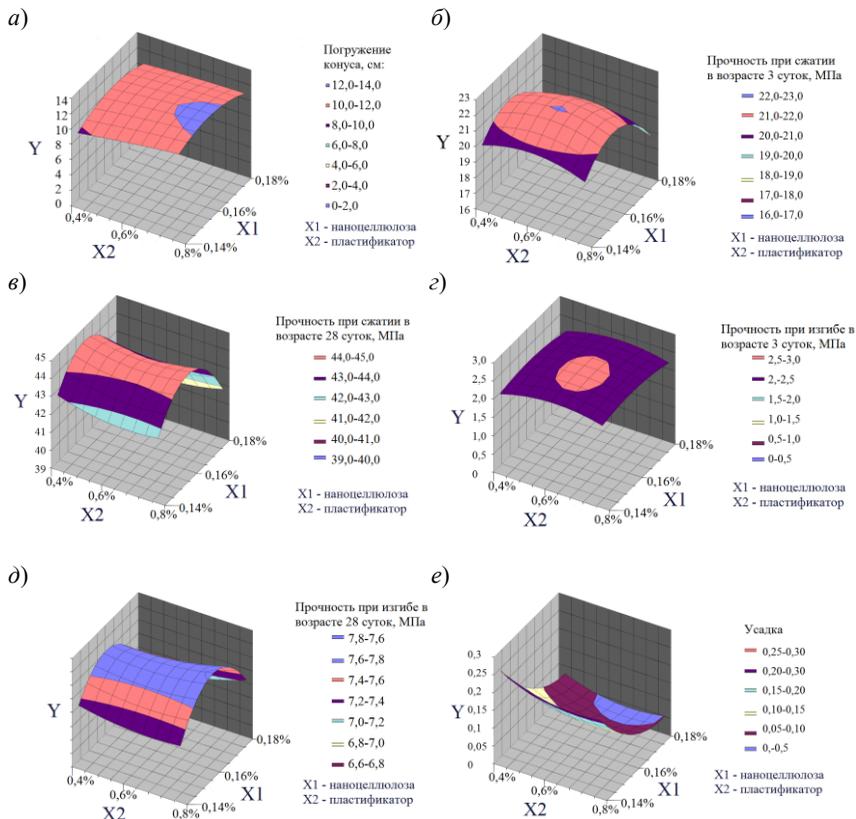


Рисунок 12 – Влияние расхода суперпластификатора и наноцеллюлозы на характеристики цементно-песчаного раствора: *а* – подвижность смеси; *б* – прочность при сжатии в возрасте 3 суток; *в* – прочность при сжатии в возрасте 28 суток; *г* – прочность при изгибе в возрасте 3 суток; *д* – прочность при изгибе в возрасте 28 суток; *е* – усадочные деформации

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

#### 4. Экспериментальная проверка результатов лабораторных исследований в производственных условиях

Под влиянием вредного воздействия атмосферных осадков, газов и пыли, содержащихся в воздухе, попеременного замораживания и оттаивания, увлажнения и высыхания, процессов выветривания сокращаются сроки службы строительных материалов и изделий, ухудшаются их эксплуатационные и декоративные свойства. Очевидно, долговечность бетона,

его эксплуатационные характеристики неразрывно связаны с получением высокой плотности и прочности. Учитывая это, проверка результатов лабораторных исследований и оценка эффективности предлагаемых в диссертации методов наноструктурного модифицирования проводилась путем разработки и испытания образцов высокопрочного мелкозернистого фибробетона, изготовленных из высокоподвижной смеси, состав которой приведен в табл. 4.

Таблица 4 – Состав наномодифицированной фибробетонной смеси

Компоненты	Расход, кг/м <sup>3</sup>
Портландцемент	812
Заполнитель (песок фр. 0-2,5 мм)	775
Наполнитель (доломитовая мука)	497
Комплексная добавка-наномодификатор	13,8
Вода	200

Для приготовления смеси использовался бетоносмеситель принудительного действия СЛ-ЦБ-10. Отформованные литьевым способом образцы твердели в нормальных условиях, после чего подвергались испытаниям, результаты которых представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты испытания образцов наномодифицированной бетонной смеси и бетона

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
	Характеристики бетонной смеси	
1	Подвижность (расплав конуса на встряхивающем столике), мм	305
2	Расслаиваемость	Водоотделение отсутствует
3	Водоудерживающая способность, %	~ 100
4	Сохраняемость смеси, мин	Не менее 60
5	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2265
6	Предел прочности при изгибе (МПа) в возрасте: – 3-х суток твердения в нормальных условиях; – 28 суток твердения в нормальных условиях	10,3
		13,0
7	Предел прочности при сжатии (МПа) в возрасте: – 3-х суток твердения в нормальных условиях; – 28 суток твердения в нормальных условиях	78,4
		91,0
8	Водостойкость	После выдержки образцов в воде в течение 1 суток прочность на изгиб увеличилась на 24 % и составила 16,1 МПа

Окончание таблицы 5

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
	Характеристики бетонной смеси	
9	Водопоглощение по массе, %	0,4
10	Усадка при высыхании, %	0,1
11	Марка по морозостойкости	F600
12	Марка по водонепроницаемости	W20

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, эксплуатационными свойствами (рис. 13).



Рисунок 13 – Декоративные изделия из наномодифицированного высокопрочного фибробетона

Согласно предварительному расчету, себестоимость изделий по сравнению с широко применяемыми стеклофибробетонными снижается на 4883,52 руб/м<sup>3</sup>, что составляет 38,2 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность получения изделий из высококачественного мелкозернистого бетона при низких значениях водоцементного отношения путем введения в состав сырьевой смеси комплексной добавки на основе ПАВ и сверхмалых количеств нанофибриллярной целлюлозы.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате диссертационных исследований:

1. Обоснована эффективность и экономическая целесообразность применения нанофибриллярной целлюлозы в сверхмалых количествах в качестве модификатора структуры цементного камня в составе бетонов с целью улучшения их эксплуатационных свойств.

2. 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.

3. На основе подробного анализа состава и свойств наноцеллюлозы, в том числе в форме водных дисперсий, а также проведения соответствующих теоретических и экспериментальных исследований определена эффективная концентрация целлюлозных нановолокон в структуре цементного камня, которая составляет интервал  $10^{-5} \dots 10^{-4}$  по объему. Показано, что выход за пределы этих значений снижает эффективность модифицирования цементного камня растворами наноцеллюлозы.

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

5. Разработаны Технические условия на комплексную добавку и состав наномодифицированного высококачественного декоративно-художественного бетона, который прошел испытания и получил высокую оценку при выпуске опытно-промышленной партии изделий в производственных условиях ООО «Фиброн» (Санкт-Петербург).

#### **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 наноровне, 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.

## **НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

1. **Пухаренко Ю.В.** Целлюлоза в бетоне – новое направление в строительной нанотехнологии / Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., **Хирхасова (Ткаченко) В.И.** // Строительные материалы. – 2020. – № 7. – С. 39-45.

2. **Хирхасова (Ткаченко) В.И.** Влияние наноцеллюлозы на процесс гидратации портландцемента и свойства бетона / Хирхасова (Ткаченко) В.И. // Вестник гражданский инженеров. – 2020. – № 58 (82). – С. 155-160.

3. **Матвеева Л.Ю.** Исследование методом оптической микроскопии высокого разрешения структуры и морфологии наноцеллюлозы – микродобавки строительных композитов / Матвеева Л.Ю., Мокрова М.В., **Хирхасова (Ткаченко) В.И.**, Баранец И.В. // Вестник гражданских инженеров. – 2021. – № 1 (84). – С. 109-116.

4. **Ткаченко В.И.** Техническая эффективность применения целлюлозных нановолокон в цементных композитах / В.И. Ткаченко // Alitinform. – 2023. – № 2 (71). – С. 2-9.

5. **Аубакирова И.У.** Применение суспензии нанофибриллированной целлюлозы для модификации цементных композитов / Аубакирова И.У., Головина В.А., **Ткаченко В.И.** // Components of scientific and technological progress. – 2023. – № 12 (90). – С. 49-55.

6. **Пухаренко Ю.В.** Модификатор цементных композитов на основе наноцеллюлозы / Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., **Ткаченко В.И.** // Промышленное и гражданское строительство. – 2025. – № 3. – С. 65-71.

### **Публикации в изданиях, индексируемых базой цитирования SCOPUS:**

7. **Пухаренко Ю.В.** Влияние нанофибриллярной целлюлозы на кинетику схватывания цементного теста / Пухаренко Ю.В., Хренов Г.М., **Ткаченко В.И.** // Nanotechnologies in construction. – 2024. – № 16 (1). – С. 1-6.

### **Публикации в других изданиях:**

8. **Аубакирова И.У.** Влияние микроцеллюлозы на свойства цементного композита / И.У. Аубакирова, Д.Г. Летенко, **В.И. Хирхасова (Тка-**

ченко) // Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019): тезисы докладов международной научной конференции 25–28 июня 2019 г. – СПб.: ПОЛИТЕХ- ПРЕСС, 2019.

9. **Аубакирова И.У.** Сравнительный анализ микро- и наноцеллюлозы / И.У. Аубакирова, **В.И. Хирхасова (Ткаченко)**, Я.И. Бинецкий // Тезисы докладов международной конференции (НМНТК-2020): сборник тезисов докладов Национальной научно-технической конференции «ПОИСК-2020» (г. Иваново, 22–24 апреля 2020 г.) – 2020. – С. 19-21.

10. **Хирхасова (Ткаченко) В.И.** Методы получения микро- и наноцеллюлозы и направления ее использования / В.И. Хирхасова (Ткаченко) // сборник материалов 73-й научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы современного строительства». – СПб.: СПбГАСУ, 2020. – С. 219-227.

11. **Пухаренко Ю.В.** Влияние наноцеллюлозы на свойства бетонов / Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., **Хирхасова (Ткаченко) В.И.** // Строительное материаловедение: настоящее и будущее [Электронный ресурс]: сборник материалов I Всероссийской научной конференции, посвящённой 90-летию выдающегося учёного-материаловеда, академика РААСН Юрия Михайловича Баженова (г. Москва, 1–2 октября 2020 г.) – М.: Издательство МИСИ – МГСУ, 2020. – С. 76-82.

Компьютерная верстка *В. С. Весниной*

Подписано к печати 09.10.2025. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 120 экз. Заказ 115.

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет.  
190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская, д. 4.

Отпечатано на МФУ. 198095, Санкт-Петербург, ул. Розенштейна, д. 32, лит. А