УДК 691.535

© В. И. Хирхасова, аспирант
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет,
Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: vikatren@gmail.com

DOI 10.23968/1999-5571-2020-17-5-155-160

© V. I. Khirkhasova, post-graduate student
(Saint Petersburg State University
of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg, Russia)
E-mail: vikatren@gmail.com

ВЛИЯНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И СВОЙСТВА БЕТОНА

INFLUENCE OF NANOCELLULOSE ON THE HYDRATION PROCESS OF PORTLAND CEMENT AND CONCRETE PROPERTIES

Рассматривается модификация цементного композита и бетона наноцеллюлозой в низкой и высокой концентрациях. Представлены результаты влияния наноцеллюлозы на процесс твердения цементного композита, а также на физико-механические свойства тяжелого бетона. Выявлено влияние используемой добавки на реологические и прочностные характеристики бетона. Предложен новый метод, позволяющий повысить эксплуатационные характеристики материала.

Ключевые слова: наноцеллюлоза, концентрация, композит, тепловыделение, структура, свойства.

The paper deals with modification of cement composite and concrete with nanocellulose in low and high density. The author presents the study results of the influence of nanocellulose on the cement composite hardening process, as well as the physical and mechanical properties of heavy concrete. The influence of the used additive on the rheological and strength characteristics of concrete is revealed. A new method is proposed to improve the material performance.

Keywords: nanocellulose, concentration, composite, heat release, structure, properties.

В последнее десятилетие во всем мире идет борьба с негативным воздействием на внешнюю среду. Ученые активно ведут исследования влияния возобновляемых ресурсов на свойства цементов и бетонов с целью улучшения их показателей. Особые успехи в данном направлении связаны с такими понятиями, как наноматериалы, наночастицы, наномодифицирование, нанок композиционное материаловедение [1].

Результаты исследований зарубежных ученых за последние пять лет показывают, что применение наноцеллюлозы позволяет значительно улучшить эксплуатационные характеристики цементных композитов и имеет большие перспективы в строительной отрасли [2–6].

Натуральные целлюлозные волокна обладают высокими механическими свойствами и экологичностью, а их использование позволяет сократить отходы агропромышленного комплекса.

Так, один из первых экспериментов модифицирования наноцеллюлозой цементных ком-

позитов был реализован учеными США. Y. Cao, P. Zavaterri, J. Yongblood, R. Moon, J. Weiss добились в 2015 году повышения прочности на изгиб в сравнении с контрольным составом на 20–30 % и определили наиболее оптимальную концентрацию наноцеллюлозы — 0,2 % [2]. При большей концентрации прочность падала. Они использовали наноцеллюлозу в виде раствора суспензии с концентрацией 5,38 %, произведенную в лаборатории USDA Forest Service-Forest Products.

Исследования, посвященные данной теме, были проведены в Китае в 2016 году, в которых L. Jiao, M. Su, L. Chel, Y. Wang, H. Zhu, H. Dai уделили внимание механическим свойствам цементных композитов с наноцеллюлозой в различных концентрациях (0,05–0,4 % по массе) [3]. Были получены следующие результаты: прочность на сжатие выросла на 15 %, на изгиб — на 20 % (при добавлении наноцеллюлозы в количестве 0,15 % по массе). Время схватывания увеличивалось прямо пропорционально с концентрацией на-

ноцеллюлозы. 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.

В этом же году (2016 г.) испанские ученые университетов Жироны и Каталонии повторили эксперимент китайских исследователей, получив прирост прочности на изгиб 28,6 % по сравнению с контрольным составом [4].

В 2019 году ученые из Канады O. Hisseine, W. Wilson, L. Sorelli, B. Tolnai и A. Tagnit-Hamou добились повышения прочностных показателей благодаря модифицированию цементных композитов наноцеллюлозой на сжатие до 26 %, а на изгиб до 21 % (максимальное значение было получено при дозировке целлюлозы 0,05 % по массе) [5]. 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 древесных бревен компании Kruger Biomaterials Inc.

Также в 2019 году в Китае было проведено исследование, посвященное показателям усадки бетонных образцов с добавлением наноцеллюлозы 0,8 % по массе [6], которое показало, что при использовании наноцеллюлозы усадка снижается на 55 %.

На кафедре технологии строительных материалов и метрологии СПбГАСУ в течение многих лет ведутся исследования, посвященные наноконпозиционному материаловедению [7–9]. В 2020 году были получены следующие свидетельства эффективности применения наноцеллюлозы в качестве модификатора в цементных композитах: повышение прочности на сжатие и изгиб более чем в полтора раза, снижение усадки в среднем на 50 % с увеличением концентрации наноцеллюлозы в составе смеси [10, 11]. Микроструктурный анализ показал, что наноцеллюлоза делает структуру цементного камня более плотной и однородной.

Для подтверждения описанных результатов были проведены калориметрические исследования влияния наноцеллюлозы на свойства цементных композитов.

Тепловыделение — фундаментальное явление, сопровождающее процессы твердения: параметры тепловыделения, широко используемые в химии и технологии цемента и бетона, характеризуют скорость и полноту реакций гидратации [12]. Способность цементов воспринимать при гидратации температурные воздействия различной интенсивности и продолжительности — важный показатель качества композитов. Располагая данными о скорости тепловыделения, можно судить о прочностных свойствах вяжущих веществ и бетонов. Прочность и тепловыделение являются результатом комплекса процессов твердения и сопровождающих явлений, они отражают влияние многих технологических, климатических и других факторов [12]. Поиску взаимосвязи между прочностью и тепловыделением на формальном или концептуальном уровнях посвящено значительное количество работ [13]. Установленные закономерности развития тепловыделения и прочности свидетельствуют о прямой зависимости между их показателями.

В ходе экспериментальной части исследования использовались портландцемент ЦЕМ I 52,5 Н (ЗАО «Осколцемент»), цемент со шлаком ЦЕМ-II/A-III 42,5 Н ДП ОАО (Сланцевский цементный завод «ЦЕСЛА») и портландцемент марки СЕМ I 42,5 N (Исламская республика Иран).

В ходе работы готовилось цементное тесто при постоянном водоцементном отношении В/Ц = 0,35 и варьированном по объему расходе наноцеллюлозы.

Для оценки влияния наноцеллюлозы на процесс твердения цементного композита определялась разница между тепловыделением контрольного состава и составов, модифицированных наноцеллюлозой в концентрациях $0,84 \cdot 10^{-4}$ и 1,7 % по объему. Кинетика тепловыделения образцов определялась по ГОСТ 310.5–88 с использованием многофункционального термогигрометра Testo 635-2. Измерения проводились 1 раз в минуту.

Графики измерения теплового потока представлены на рис. 1–3. На рисунках приведены температурные кривые гидратации портландцемента без добавления наноцеллюлозы и модифицированного наноцеллюлозой в низкой ($0,84 \cdot 10^{-4}$ %) и в высокой (1,7 %) концентрациях.

Как следует из рисунков, концентрация наноцеллюлозы оказывает значительное влияние

Рис. 1. Тепловыделение при гидратации портландцемента отечественного производства ЦЕМ I 52,5 Н

Рис. 2. Тепловыделение при гидратации портландцемента отечественного производства ЦЕМ-II/A-Ш 42,5 Н

Рис. 3. Тепловыделение при гидратации портландцемента импортного производства CEM I 42,5 N

на кинетику тепловыделения при гидратации цементного камня в ранние сроки набора прочности. Модифицирование цементных композитов наноцеллюлозой в низкой концентрации ($0,84 \cdot 10^{-4}$ процента по объему) приводит

к ускорению процессов структурообразования в ранние сроки твердения для всех видов цемента, и температурный градиент повышается на 2–6 град по сравнению с контрольным составом. Использование наноцеллюлозы в высоких дозировках (1,7 % по объему) замедляет процесс гидратации цементного теста. Достижение максимума тепловыделения наступает значительно позднее (на 20–24 ч) контрольного состава и состава с малой концентрацией, и прирост температуры меньше, чем у контрольного состава, на 1–3 град.

Полученные термохимические данные подтверждают сведения о большей эффективности модификации цемента наноцеллюлозой в низких концентрациях.

Таким образом, по скорости тепловыделения цемента и по интервалу температур можно составить представление о скорости протекания реакций гидратации и об эффективности модификации вяжущего.

Исследования цементных композитов позволили предположить, что введение наноцеллюлозы в малых концентрациях даст положительный эффект на реологические и механические характеристики тяжелого бетона.

Для изготовления образцов бетона использовались:

- кварцевый песок с наибольшей крупностью зерен 5 мм и модулем крупности $M_k = 2,3$ по ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ. Технические условия»;
- гранитный щебень фракцией 5–20 мм по ГОСТ 8267–93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия»;
- портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108–2016 «Цементы общестроительные. Технические условия»;
- суспензия наноцеллюлозы BETULIUM MFC N-25 с истинной плотностью 1,56 г/см³ и сухим остатком целлюлозы в суспензии 1,7 % производства компании BANG and BONSOMER.

Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси представлен в табл. 1.

Приготовление бетонных смесей осуществлялось в лабораторном бетоносмесителе при следующей очередности загрузки компонентов: щебень, песок, портландцемент и вода с раство-

Таблица 1

Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси

Концентрация nanoцеллюлозы, об. доли	Расход материалов, кг/м ³				
	Цемент	Щебень	Песок	Вода	Nanoцеллюлоза
0	340	1040	800	190	0
$0,84 \cdot 10^{-4}$	340	1040	800	190	0,476

ренной в ней nanoцеллюлозой. Перемешивание продолжалось до обеспечения равномерного распределения всех компонентов в бетонной смеси.

Из полученных бетонных смесей изготавливались образцы размерами 70×70×280 мм и 100×100×100 мм.

Для уплотнения бетонных смесей в процессе формирования образцов применялась виброплотщадка. Время вибрирования составляло 20 с.

Процесс твердения и набор прочности изготовленных образцов происходил в камере нормального твердения при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(95 \pm 5) \%$ и составлял 28 суток.

Испытания по определению прочности бетона при сжатии и на растяжение при изгибе выполнялись в соответствии с ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Результаты влияния nanoцеллюлозы на реологические свойства бетонной смеси отражены в табл. 2.

Влияние nanoцеллюлозы на механические характеристики тяжелого бетона отражено в табл. 3.

Из таблиц видно, что подвижность смеси с применением nanoцеллюлозы увеличивается на одну марку, а показатели прочности модифицированного бетона выше, чем у контрольного состава: прочность на сжатие больше на 11 % в проектном возрасте, прочность при изгибе — на 23 %.

Результаты влияния концентрации волокон nanoцеллюлозы на усадку бетона в процессе твердения представлены на рис. 4 и показывают ее снижение на 26 % по сравнению с бездобавочным составом.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Применение nanoцеллюлозы в низкой концентрации ($0,84 \cdot 10^{-4}$ процента по объему) приводит к ускорению процессов структурообразования в ранние сроки твердения цементных композитов.

2. Использование nanoцеллюлозы в высоких дозировках (1,7 % по объему) замедляет процесс

Таблица 2

Реологические характеристики бетонной смеси

Концентрация nanoцеллюлозы, об. доли	Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³	Подвижность по осадке конуса, см	Марка по подвижности
0	2340	4,5	П1
$0,84 \cdot 10^{-4}$	2355	9,0	П2

Таблица 3

Влияние nanoцеллюлозы на предел прочности при сжатии и изгибе

Возраст образцов	Концентрация nanoцеллюлозы, об. доли					
	0			$0,84 \cdot 10^{-4}$		
	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	$E \cdot 10^3$, МПа	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	$E \cdot 10^3$, МПа
14 суток	38,5	5,2	34377	43,1	5,5	43425
28 суток	42,0	5,6	42890	47,6	6,9	46737

Рис. 4. Влияние количества наноцеллюлозы на усадку бетона в процессе твердения

гидратации портландцемента. Достижение максимума наступает позднее на 20–24 ч.

3. При введении наноцеллюлозы в концентрации $0,84 \cdot 10^{-4}$ процента по объему в состав тяжелого бетона подвижность смеси увеличивается.

4. Волокна наноцеллюлозы в низкой концентрации выполняют роль упрочнителя в бетоне и способствуют повышению прочности при сжатии на 11 % и прочности при изгибе на 23 %.

5. Усадка тяжелого бетона в процессе твердения снижается благодаря использованию наноцеллюлозы на 26 % по сравнению с контрольным составом.

6. Итоги исследования подтверждают результаты, полученные иностранными учеными.

Библиографический список

1. Бальмаков М. Д., Пухаренко Ю. В. Нанокomпозиционное материаловедение // Вестник гражданских инженеров. 2005. № 3 (4). С. 53–57.
2. Cao Y., Zavaterra P., Youngblood J., Moon R., Weiss J. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste // Cement and Concrete Composites. 2015. Vol. 56. Pp. 73–83.
3. Jiao L., Su M., Chen L., Wang Y., Zhu H., Dai H. Natural Cellulose Nanofibers as Sustainable Enhancers in Construction Cement // PLoS ONE. 2016. Vol. 11 (12), e0168422.
4. Hospodarova V., Stevulova N., Sicakova A. Possibilities of Using Cellulose Fibres in Building Materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 96 (1), 012025.
5. Hisseine O. A., Wilson W., Sorelli L., Tolnai B., Tagnit-Hamou A. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of

cement systems // Construction and Building Materials. 2019. Vol. 206. Pp. 84–96.

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

7. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Никутин В. А., Староверов В. Д. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем // Международный конгресс «Наука и инновации в строительстве SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. Воронеж, 2008. Т. 1. Кн. 2. С. 424–429.

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

9. Ковалева А. Ю., Беляева Ж. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей // Популярное бетоноведение. 2008. № 3 (23). С. 28–29.

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

11. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Хирхасова В. И. Целлюлоза в бетоне: новое направление развития строительной нанотехнологии // Строительные материалы. 2020. № 7. С. 39–44. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-782-7-39-44>.

12. Ушеров-Маршак А. В. Калориметрия цемента и бетона. Харьков: Факт, 2002. 183 с. ISBN 966-637-066-2.

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

References

1. Bal'makov M. D., Pukharenko Yu. V. Nanokompozitsionnoe materialovedenie [Nanocomposite materials science]. Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil engineers, 2005, no. 3 (4), pp. 53–57.
2. Cao Y., et al. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. Cement and Concrete Composites, 2015, vol. 56, pp. 73–83.
3. Jiao L., et al. Natural cellulose nanofibers as sustainable enhancers in construction cement. PLoS ONE, 2016, vol. 11 (12), e0168422.

4. Hospodarova V., Stevulova N., Sicakova A. Possibilities of using cellulose fibres in building materials. *Proc. of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 96 (1), 012025.
5. Hisseine O. A., et al. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 206, pp. 84–96.
6. Lee H.-J., Kim S.-K., Lee H.-S., Kim W. A study on the drying shrinkage and mechanical properties of fiber reinforced cement composites using cellulose nanocrystals. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2019, vol. 13 (39). <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0351-2>.
7. Pukharensko Yu. V., Aubakirova I. U., Nikitin V. A., Staroverov V. D. *Struktura i svoystva nanomodifitsirovannykh tsementnykh sistem* [Structure and properties of nanomodified cement systems]. *Trudy Mezhdunarodnogo kongressa «Nauka i innovatsii v stroitel'stve SIB-2008. Sovremennye problemy stroitel'nogo materialovedeniya i tekhnologii»* [Proc. of the International Congress "Science and innovation in construction SIB-2008. Modern problems of construction materials science and technology"]. Voronezh, 2008, vol. 1, Pt. 2, pp. 424–429.
8. Pukharensko Yu. V., et al. *Modifitsirovanie tsementnykh kompozitov smeshannym nanouglerodnym materialom fulleroidnogo tipa* [Modification of cement composites with a mixed fulleroid-type nanocarbon material]. *Tekhnologiya betonov – Technology of concrete*, 2013, no. 12 (89), pp. 13–15.
9. Kovaleva A. Yu., Belyaeva Zh. V., Aubakirova I. U., Staroverov V. D. *Opyt promyshlennogo primeneniya nanomodifitsirovannykh betonnykh smesei* [Experience of industrial application of nanomodified concrete mixes]. *Populyarnoe betonovedenie – Popular concrete science*, 2008, no. 3 (23), pp. 28–29.
10. Aubakirova I. U., Letenko D. G., Khirkhasova V. I. *Vliyanie mikrotsellyulozy na svoystva tsementnogo kompozita* [Influence of microcellulose on the properties of cement composites]. *Trudy mezhdunar. nauch. konf. «Sovremennye materialy i peredovye proizvodstvennye tekhnologii (SMPPT-2019)» 25–28 iyunya 2019 g.* [Proc. of the International scientific conf. "Modern materials and advanced production technologies (SMPPT-2019)" June 25–28, 2019]. St. Petersburg, POLITEKH-PRESS Publ., 2019, pp. 15–17.
11. Pukharensko Yu. V., Aubakirova I. U., Khirkhasova V. I. *Tsellyuloza v betone: novoe napravlenie razvitiya stroitel'noy nanotekhnologii* [Cellulose in concrete: a new direction of development of construction nanotechnology]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2020, no. 7, pp. 39–44. Available at: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-782-7-39-44>.
12. Usharov-Marshak A. V. *Kalorimetriya tsementa i betona* [Calorimetry of cement and concrete]. Xar'kov: Fakt Publ., 2002, 183 p. ISBN 966-637-066-2.
13. Mchedlov-Petrosyan O. P., Usharov-Marshak A. V., Urzhenko A. M. *Teplovydelenie pri tverdenii vyazhushchikh veshchestv i betonov* [Heat release during hardening of binders and concrete]. Moscow, Stroyzdat Publ., 1984, 224 p.