

Влияние нанопибриллярной целлюлозы на кинетику схватывания цементного теста

Юрий Владимирович Пухаренко , Георгий Михайлович Хренов* , Виктория Игоревна Ткаченко 

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: g.khrenov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. В статье рассматривается вопрос влияния нанопибриллярной целлюлозы (НФЦ) на процесс схватывания цементного теста в первые часы от затворения. Приведено краткое обоснование актуальности темы исследования. Отмечено, что в последние годы большой научный и практический интерес вызывают вопросы модификации цементных материалов наноразмерными добавками. НФЦ рассматривается в качестве такой добавки недавно, и в настоящее время осуществляется активный поиск возможных эффектов от ее использования в цементных системах. Целью работы является изучение влияния НФЦ на кинетику схватывания цементного теста в первые часы от затворения. **Материалы и методы.** Приводятся используемые в работе материалы и их характеристики, в частности два вида цемента, отличающиеся наличием и отсутствием ложного схватывания, а также составы цементного теста с различным расходом НФЦ (от 0 до 0,24% сух. вещ. от массы цемента). Описывается методика измерения условной вязкости во времени с помощью лабораторного реометра и специальной измерительной системы. **Результаты.** Представлены результаты испытаний цементного теста в виде диаграмм процесса схватывания. **Обсуждение.** Приводятся результаты анализа полученных экспериментальных данных. Отмечается сложный характер влияния НФЦ на кинетику схватывания цементного теста, который зависит от качества цемента и расхода добавки. Для цемента без признаков ложного схватывания наблюдается уменьшение времени начала схватывания при увеличении содержания НФЦ. Для цемента с признаками ложного схватывания, наоборот, повышение количества НФЦ приводит к увеличению времени начала схватывания. **Выводы.** НФЦ оказывает заметное влияние на кинетику схватывания цементного теста в первые 3 часа: ускоряет процесс при использовании цемента без ложного схватывания и замедляет схватывание при использовании цемента с ложным схватыванием.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементное тесто, нанопибриллярная целлюлоза, схватывание.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Пухаренко Ю.В., Хренов Г.М., Ткаченко В.И. Влияние нанопибриллярной целлюлозы на кинетику схватывания цементного теста // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 1. С. 6–11. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-1-6-11>. – EDN: QOESME.

ВВЕДЕНИЕ

Современное строительство ежегодно использует порядка 4 миллиардов тонн цемента для производства различных строительных материалов на его основе [1]. При этом наибольший объем применения приходится на выпуск бетонов и растворов, регулирование свойств которых осуществляется в том числе за счет направленного изменения структуры цементного теста и камня.

Методы управления структурой цементных систем непрерывно развиваются десятки лет и в последние годы касаются наноразмерного уровня.

За счет введения в смеси весьма незначительных количеств различных наноразмерных добавок стало возможным существенное улучшение технико-экономических показателей цементных композитов. Достигается это либо улучшением характеристик наномодифицированных материалов, таких как прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, расслаиваемость, сохраняемость и др., либо за счет сокращения расхода цемента в составе смесей с учетом обеспечения требуемых характеристик [2, 3, 4].

Опубликованные результаты исследований свидетельствуют о серьезных перспективах наноструктурирования бетонов и растворов. Сегодня глубоко

изучены и уже получили практическое применение модификаторы на основе углеродных [5, 6, 7, 8] и кремнеземистых наночастиц [9, 10, 11]. При этом продолжается поиск и исследование новых наноразмерных добавок, к числу которых относится нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ).

НФЦ является продуктом диспергирования до наноразмеров растительных целлюлозосодержащих материалов и представляет собой мельчайшие гибкие волокна с высокими прочностными и деформационными характеристиками [12, 13]. Многие исследователи отмечают положительное влияние НФЦ на свойства цементных композитов, а именно наблюдается повышение прочности [14, 15, 16, 17], снижение усадочных деформаций [18, 19], улучшение технологичности смеси (снижение расслаиваемости) [20] и другие. Поскольку результаты исследования НФЦ в качестве модификатора цементных систем проводятся относительно недавно, поиск возможных эффектов от ее применения еще далек от завершения. Учитывая это, **цель данной работы** состоит в изучении влияния НФЦ на кинетику схватывания цементного теста в первые часы от затворения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались следующие материалы: две пробы портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, отличающиеся наличием и отсутствием признаков ложного

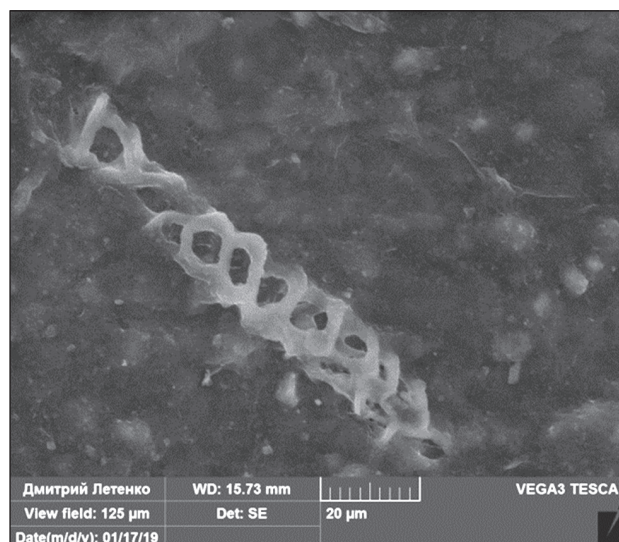


Рис. 1. Микрофотография НФЦ после диспергирования в ультразвуковой ванне

схватывания; вода техническая по ГОСТ 23732-2011; водная суспензия НФЦ *Bang&Bonsomer N-25* с концентрацией наночастиц 1,7 % по объему (рис. 1).

Для оценки кинетики схватывания использовался осцилляционно-ротационный реометр *Anton Paar MCR-102*, снабженный специальной измерительной системой, разработанной в СПбГАСУ (рис. 2). Данная система оснащена металлической иглой, которая



Рис. 2. Схема и фотографии измерительной системы для контроля кинетики схватывания минеральных вяжущих

Таблица

Характеристика цементного теста нормальной густоты

Показатель	Значение для состава №№ 1–8							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Портландцемент	Без признаков ложного схватывания				С признаками ложного схватывания			
В/Ц	0,26	0,261	0,262	0,275	0,266	0,267	0,271	0,295
Расход НФЦ, %	0	0,0024	0,024	0,24	0	0,0024	0,024	0,24

воздействует на пробу материала, двигаясь по окружности со скоростью 0,2 об/час. Проба при этом находится в одноразовой пластиковой емкости. Реометр фиксирует крутящий момент, который требуется для поддержания заданной скорости и который затем пересчитывается в условную вязкость. Рассчитать абсолютное значение вязкости не представляется возможным из-за сложного характера деформации пробы материала. Тем не менее, условной вязкости достаточно для отсаживания процесса схватывания цементного теста в ранние сроки, поскольку важно именно изменение сопротивления материала указанному воздействию, а не его абсолютное значение.

Для оценки влияния НФЦ на кинетику схватывания цементного теста было изготовлено 8 составов цементного теста нормальной густоты (см. табл.), в которых содержание целлюлозы указано по сухому веществу в процентах от массы цемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты испытания цементного теста составов №№ 1–8 приведены в графическом виде (рис. 3 и 4).

ОБСУЖДЕНИЕ

По рис. 3 видно, что условная вязкость цементного теста без НФЦ (линия 1) плавно возрастает и через 160 минут от затворения начинает схватываться, достигая значения 500 кПа·с. Введение НФЦ оказывает заметное влияние на изменение вязкости: при расходе 0,0024% она несколько замедляет процесс структурообразования в интервале от 40 до 140 минут, а затем незначительно его ускоряет (линия 2). Начало схватывания наступает на 145 минуте. Введение 0,024% НФЦ приводит к ускорению процесса структурообразования во всем интервале

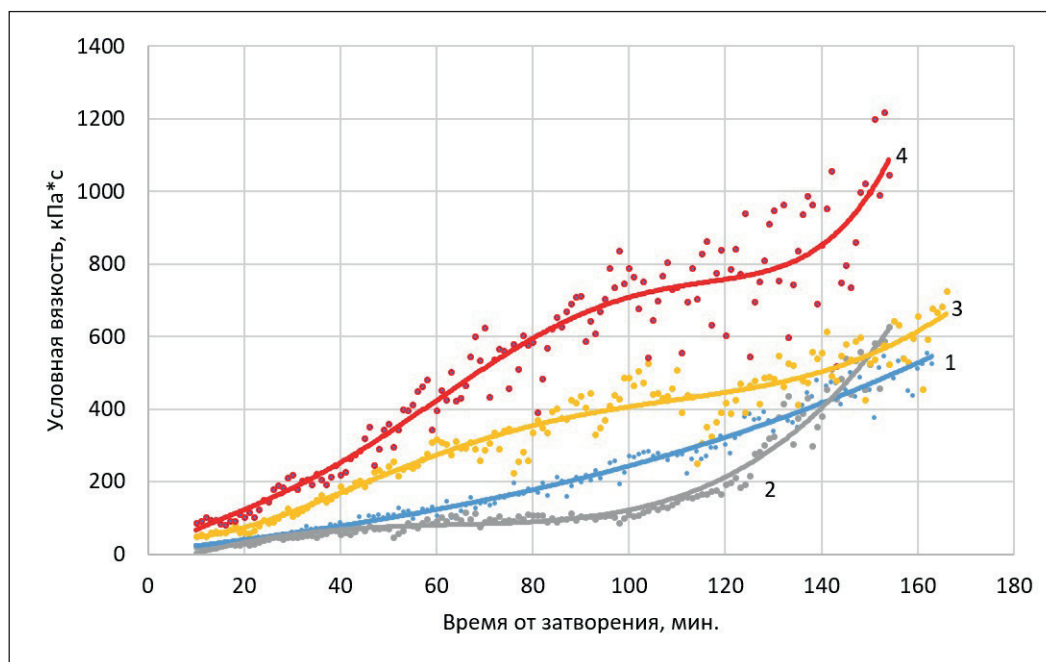


Рис. 3. Кинетика схватывания цементного теста (составы № 1–4): 1 – без НФЦ; 2 – 0,0024% НФЦ; 3 – 0,024% НФЦ; 4 – 0,24% НФЦ.

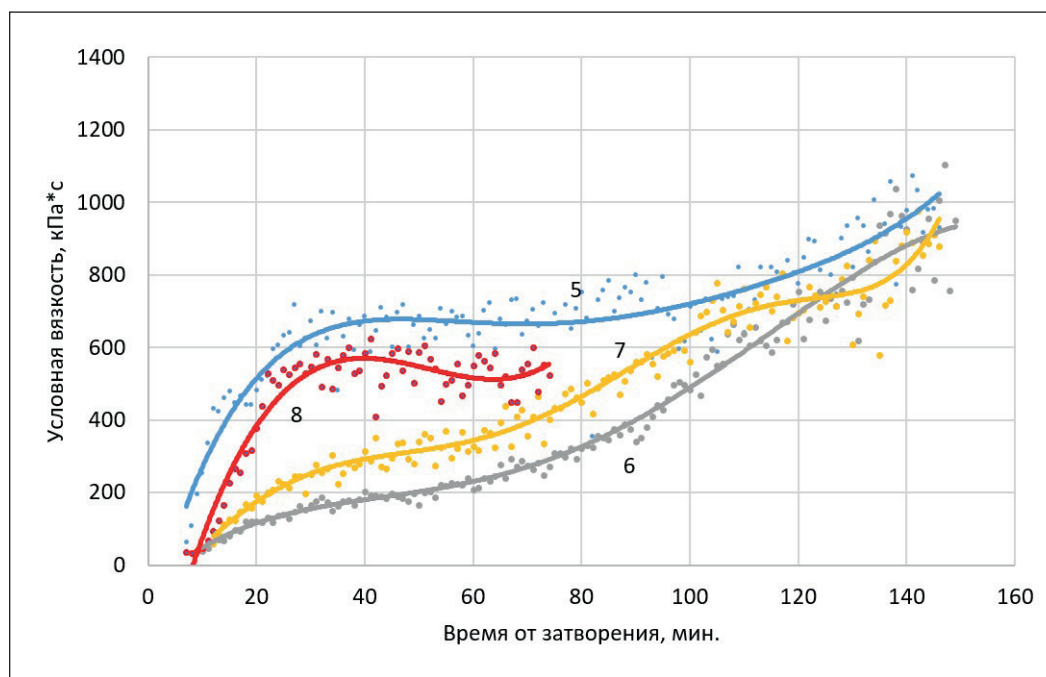


Рис. 4. Кинетика схватывания цементного теста (составы № 5–8): 5 – без НФЦ; 6 – 0,0024% НФЦ; 7 – 0,024% НФЦ; 8 – 0,24% НФЦ.

времени проведения эксперимента, начало схватывания наступает через 150 минут (линия 3). При расходе НФЦ 0,24% наблюдается значительное ускорение нарастания вязкости, и начало схватывания наступает уже через 70 минут (линия 4). Таким образом, добавка НФЦ уменьшает время начала схватывания, однако значимое ее влияние наблюдается лишь при большом расходе, равном 0,24% от массы цемента. В этом случае НФЦ можно рассматривать в качестве ускорителя схватывания цемента при отсутствии в нем признаков ложного схватывания.

На рис. 4 приведены результаты испытания составов цементного теста с признаками ложного схватывания, что отчетливо видно по резкому увеличению условной вязкости на линии 5 в первые 30 минут от затворения. Время начала схватывания (в данном случае ложного) составляет 20 минут. Введение 0,0024% НФЦ придает процессу возрастания вязкости более плавный характер (линия 6), и время начала схватывания составляет уже 105 минут. Дальнейшее увеличение расхода НФЦ до 0,024% также сдерживает время начала схватывания, но уже до 85 минут (линия 7). При введении 0,24% НФЦ заметного изменения величины вязкости по сравнению с бездобавочным цементным тестом не происходит: также наблюдается ее интенсивный рост в первые 30–35 минут, а время начала схватывания

практически не увеличилось и составляет 25 минут (состав 8).

Полученные результаты свидетельствуют о потенциально возможном применении НФЦ в качестве добавки, компенсирующей ложное схватывание при обнаружении его признаков в цементе. При этом наиболее эффективными представляются дозировки, не превышающие 0,024% от массы цемента.

ВЫВОДЫ

1. Введение нановолокнистой целлюлозы оказывает заметное влияние на кинетику схватывания цементного теста в ранние сроки от затворения, при этом степень и характер этого влияния зависит от качества портландцемента.

2. Для качественных цементов (без признаков ложного схватывания) НФЦ можно рассматривать как добавку, ускоряющую схватывание цементного теста в начальный (до 3-х часов) период твердения. Оптимальный расход НФЦ при этом составляет около 0,24% от массы цемента в пересчете на сухое вещество.

3. Для цементов с признаками ложного схватывания НФЦ можно рассматривать как добавку, компенсирующую этот эффект в цементном тесте и повышающую, таким образом, его сохраняемость. Оптимальным для этого следует считать расход НФЦ порядка 0,0024% от массы цемента.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Эргашев М.М. Применение нанотехнологий в производстве цемента // Экономика и социум. 2020. № 1(68). С. 952–955.
2. Бальмаков М.Д., Пухаренко Ю.В. Нанокпозиционное материаловедение // Вестник гражданских инженеров. 2005. № 3(4). С. 53–57.
3. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Летенко Д.Г., Староверов В.Д. Модифицирование цементных композитов смешанным нанокпозиционным материалом фуллероидного типа // Технология бетонов. 2013. № 12 (89). С. 13–15.
4. Чернышев Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12, № 3. С. 130–139. – <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>
5. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12, № 7(106). С. 718–723. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2017.7.718-723>
6. Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д., Рыжов Д.И. Фуллероидные углеродные наночастицы для модификации бетонов // Технологии бетонов. 2015. № 3-4(104-105). С. 40–43. EDN TTMPBN
7. Ковалева А.Ю., Беляева Ж.В., Аубакирова И.У., Староверов В.Д. Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей // Вестник гражданских инженеров, 2008. № 3(16). С. 74–76.
8. Рыжов Д. И. О долговечности бетонов из наномодифицированных смесей // Вестник гражданских инженеров. 2013. № 2(37). С. 146–151. EDN QZJSGZ
9. Прудков Е.Н., Закуражнов М.С. Модифицирование мелкозернистого бетона нанокремнеземом // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 1(8). С. 44–48. EDN SUFKBP.
10. Потапов В., Ефименко Ю., Михайлова Н., Кашутин А., Горев Д. Применение нанокремнезема для повышения прочности бетона // Наноиндустрия. 2014. № 7(53). С. 64–69. EDN SZIQED
11. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Бардаханов С.П. Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 52–55. EDN SJVXOJ
12. Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // Химия растительного сырья. 2021. № 4. С. 31–45. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021049186>. EDN PIMJOE
13. Revol J. F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R. H., Gray D. G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension // International Journal of Biological Macromolecules. 1992. Vol. 14. No. 3. Pp. 170–172.
14. Hiseine 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, 206, 84–96.
15. Jiao L.Su.M., Chen L., Wang Y., Zhu H., Dai H. Natural Cellulose Nanofibers As Sustainable Enhancers in Construction Cement // PLOS ONE, 11(12), e0168422.
16. Хирхасова, В. И. Влияние нанокремнеземы на процесс гидратации портландцемента и свойства бетона // Вестник гражданских инженеров. 2020. № 5(82). С. 155–160. – <https://doi.org/10.23968/1999-5571-2020-17-5-155-160>. EDN LKNNJO
17. Cao Y., Zavatteri 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.
18. 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>
19. 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).
20. Пухаренко Ю.В., Хренов Г.М., Рерих А.В. Влияние нанокремнеземы на технологичность кладочных растворных смесей // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2022. № 3(68). С. 62–68. – EDN WPYMED

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пухаренко Юрий Владимирович – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии архитектуры и строительных наук, заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов и метрологии», Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия, tsmm@spbgasu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1989-0595>

Хренов Георгий Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии строительных материалов и метрологии», Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия, g.khrenov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8888-5648>

Ткаченко Виктория Игоревна – ассистент кафедры «Технологии строительных материалов и метрологии», Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия, tsmm@spbgasu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6052-9633>

ВКЛАД АВТОРОВ:

Пухаренко Ю.В. – научное руководство, итоговые выводы.

Хренов Г.М. – проведение эксперимента, анализ результатов, подготовка текста.

Ткаченко В.И. – планирование эксперимента; подготовка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.01.2024; одобрена после рецензирования 02.02.2024; принята к публикации 07.02.2024.