

УДК 691.535

© Ю. В. Пухаренко, чл.-кор. РААСН, д-р техн. наук, профессор; главный научный сотрудник

© В. И. Ткаченко, канд. техн. наук, преподаватель-исследователь; ведущий инженер

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

НИИ строительной физики РААСН, Москва, Россия)

E-mail: tsik@yandex.ru, vikatren@gmail.com

DOI 10.23968/1999-5571-2026-23-3-122-129

© Yu. V. Pukhareno, Correspondent Member of RAACS, Dr. Sci. Tech., Professor; chief research worker

© V. I. Tkachenko, PhD in Sci. Tech., teacher-researcher; lead engineer;

(Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, St. Petersburg, Russia;

NIISF RAASN, Moscow, Russia)

E-mail: tsik@yandex.ru, vikatren@gmail.com

КОМПЛЕКСНАЯ ДОБАВКА С НАНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ¹

COMPLEX ADDITIVE WITH NANOCELLULOSE FOR CEMENT COMPOSITES

Представлены результаты исследований по получению комплексной органоминеральной добавки на основе суперпластификатора и наночастиц различной природы, обеспечивающей направленное управление структурообразованием и улучшение свойств цементного композита. Показано, что применение разработанного модификатора приводит к улучшению технологических свойств системы и повышению прочностных характеристик цементного камня, особенно в ранние сроки твердения. Установлено оптимальное сочетание наночастиц в составе комплексной добавки, обеспечивающее максимальный эффект. Рентгенофазовый анализ показал изменение в составе продуктов гидратации под влиянием наномодификаторов, которое выразилось в снижении содержания портландита и увеличении доли гидросиликатов кальция. Исследование микроструктуры модифицированного камня указывает на формирование более плотной и однородной по сравнению с исходным цементным композитом структуры, которая отличается высокой дисперсностью и уменьшением дефектных зон.

Ключевые слова: цементные композиты, наномодификация, фуллероидные углеродные наночастицы, нанокремнезем, наноцеллюлоза, структура, свойства.

The article presents the results of research on the production of a complex organo-mineral additive based on super-plasticizer and nanoparticles of various nature providing targeted control of the processes of structure formation and improvement of the properties of the cement composite. It is shown that the use of the developed modifier leads to an improvement in the technological properties of the system and an increase in the strength characteristics of cement stone, especially in the early stages of hardening. The optimal combination of nanoparticles in the composition of a complex additive has been established, ensuring maximum effect. X-ray phase analysis revealed a change in the composition of hydration products under the influence of nanomodifiers, resulting in a decrease in the content of portlandite and an increase in the proportion of calcium hydro-silicates. The study of the microstructure of the modified stone indicates the formation of a more dense and homogeneous structure, compared with the original cement composite, which is characterized with high dispersion and a reduction in defect zones.

Keywords: cement composites, nanomodification, fulleroid carbon nano-particles, nano-silicon, nano-cellulose structure, properties.

¹ Исследования выполнены в соответствии с Планом фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя РФ на 2021–2030 гг. (тема 3.1.2.4. Разработка научных и практических основ структурного модифицирования цементных композитов нановолокнистой целлюлозой).

Введение

Развитие строительной индустрии сопровождается увеличением спроса на эффективные строительные материалы и повышением требований к их эксплуатационным характеристикам. При этом рост объемов производства должен происходить с учетом повышения ресурсной целесообразности и снижения экологической нагрузки. Это в полной мере относится к производству цемента как одному из наиболее энерго- и углеродоемких процессов строительной индустрии, поэтому одной из актуальных научных задач является повышение эксплуатационных характеристик строительных композитов при минимизации расхода цемента.

Решение данной задачи связано с управлением процессами формирования структуры цементных материалов на различных масштабных уровнях, от нано- до макро-, причем именно наноуровень во многом определяет механизмы зарождения и развития продуктов гидратации цемента и, следовательно, оказывает решающее влияние на формирование структуры и свойств цементного камня в целом [1–3].

Одним из наиболее распространенных технологических инструментов управления свойствами цементных систем является применение химических добавок, прежде всего суперпластификаторов, в том числе на основе эфиров поликарбоксилатов, которые обеспечивают эффективное диспергирование цементных зерен, повышение подвижности цементных растворов и снижение водоцементного отношения. Однако применение суперпластификаторов преимущественно влияет на реологические свойства смесей и не всегда позволяет в полной мере и должным образом обеспечивать формирование структуры цементного камня, особенно в ранние сроки твердения. В связи с этим в последние годы особое внимание уделяется разработке комплексных модифицирующих добавок, способных оказывать направленное воздействие

на процессы структурообразования цементных композитов, начиная с наноуровня [4–6].

Для этих целей активно используются различные наноматериалы, обладающие развитой удельной поверхностью и способные выступать центрами гетерогенного зародышеобразования продуктов гидратации цемента. В ряду наиболее эффективных наномодификаторов чаще всего указывают углеродные фуллероидные наночастицы, нанокремнезем, а в последние годы — наноцеллюлозу [7–9]. Углеродные фуллероидные наночастицы представляют собой наноразмерные структуры с развитой поверхностью, обладают высокой некомпенсированной энергией и адсорбционными свойствами, благодаря чему способны активировать процессы гидратации цемента на ранних стадиях твердения, выступая центрами кристаллизации гидратных фаз [10]. Нанокремнезем представляет собой сверхтонкий порошок аморфного диоксида кремния, обладающий высокой химической активностью и развитой удельной поверхностью. В цементных системах нанокремнезем проявляет выраженную пуццолановую активность, вступая во взаимодействие с гидроксидом кальция и образуя дополнительное количество гидросиликатов, что способствует уплотнению и упрочнению структуры цементного камня [11]. Наноцеллюлоза является природным наноразмерным материалом, состоящим из гибких волокон с высоким отношением длины к диаметру и развитой поверхностью. Благодаря наличию гидроксильных групп и волокнистой морфологии наноцеллюлоза способна взаимодействовать с компонентами цементной системы, формируя пространственную структуру, а также выступать дополнительными центрами кристаллизации продуктов гидратации. Таким образом, наноцеллюлоза способна выполнять функцию нанодисперсного армирования цементной матрицы и ограничивать развитие микротрещин [12].

Следует отметить, что в большинстве работ, посвященных исследованию и применению различных наномодификаторов, влияние каждого из них на свойства цементных композитов рассматривается отдельно от других. Между тем очевидно, что совместное использование наноматериалов различной природы в единой комбинации представляется весьма интересным, поскольку позволяет комплексно реализовать их потенциальные возможности с получением сверхсуммарного эффекта.

Учитывая это, **целью** настоящего исследования являлась разработка комплексной добавки на основе суперпластификатора, содержащей в оптимальных количествах наноразмерные частицы различной природы, способные к физико-химическому взаимодействию с минералами и новообразованиями цементного вяжущего, обеспечивающей улучшение структуры, повышение прочности и долговечности строительных композитов.

Методы

В рамках предыдущих исследований авторами разработана 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 [13]. В настоящем исследовании данная добавка рассматривается в качестве базового модификатора, дальнейшее повышение эффективности которого может быть достигнуто путем введения в состав наноматериалов, обладающих различными дополняющими друг друга механизмами воздействия на цементный камень в процессе его твердения. В качестве таких наноматериалов в настоящей работе рассматривались углеродные фуллероидные наночастицы и нанокремнезем, объединенные с помощью специальной технологии в нанодисперсный

порошок с ранее установленным и проверенным на практике сочетанием ингредиентов [14]. Таким образом, задача данной работы состояла в определении оптимального количества нанопорошка в составе комплексной добавки (получаемой путем его введения и равномерного распределения в ранее разработанной базовой композиции), содержащей суперпластификатор и нанофибриллярную целлюлозу.

При проведении экспериментальных исследований использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства сланцевского цементного завода «Цесла».

В качестве исходных компонентов для получения нового модификатора применяли:

- суперпластификатор «„СИНТЕФЛОУ“ Мега 50» по ТУ № 2216-008-78722668–2015 в виде 30 %-ного водного раствора (ПК);
- нанофибриллярную целлюлозу в виде 2 %-ной водной суспензии (НФЦ);
- порошковую композицию из нанокремнезема и углеродных фуллероидных наночастиц, изготовленную по специально разработанной технологии (НМ).

При этом в качестве базовой модифицирующей системы использовали ранее разработанную комплексную добавку на основе суперпластификатора и nanoцеллюлозы с соотношением ПК : НФЦ = 60 : 1 в пересчете на сухое вещество, в которой равномерно распределяли порошок НМ в количестве до 0,1 % от массы сухого остатка.

Для приготовления формовочной смеси использовали лабораторный смеситель СЛ-5, в который засыпали цемент, добавляли воду с растворенной в ней добавкой и осуществляли двукратное (по 3 мин каждое) перемешивание с интервалом в 5 мин. Для этого на предварительном этапе было определено количество воды затворения, обеспечивающее требуемую подвижность цементного теста. Установлено, что применение базовой добавки способствует увеличению подвижности исходного цементного

теста на 20 % и одновременному повышению прочности цементного камня до 25 %. При этом введение наномодификатора НМ в границах принятых концентраций не оказывает существенного влияния на подвижность цементных смесей, поэтому в дальнейшем все составы (кроме исходного, не содержащего добавки) готовили при одинаковом водоцементном отношении В/Ц = 0,3. неизменным оставалось и количество базовой добавки, равное 0,4 % от массы цемента.

Из полученной смеси литьевым способом формовали образцы размером 40×40×160 мм, которые выдерживались в нормальных условиях (температура 20 ± 2 °С и относительная влажность воздуха 95 ± 5 %) в течение 28 сут с периодическим проведением испытаний.

При определении физико-механических характеристик цементных образцов использовались стандартные методы испытаний, закрепленные в нормативно-технической документации. Фазовый состав продуктов гидратации определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser. Микроструктуру цементного камня

изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

Результаты и обсуждение

Результаты определения прочности цементных образцов в возрасте 3, 7, 14 и 28 сут при различной концентрации наномодификатора НМ представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных показывает, что введение в состав базовой добавки дополнительного наномодификатора, содержащего углеродные фуллероидные наночастицы и нанокремнезем, оказывает положительное влияние на формирование прочностных характеристик цементного камня на различных стадиях твердения. Объяснением этого являются результаты ранее проведенных исследований [14], согласно которым при гидратации портландцемента в присутствии углеродного наномодификатора концентрация Ca^{2+} сначала значительно возрастает, но при достижении порогового значения начинает постепенно снижаться, что объясняется связыванием Ca^{2+} в малорастворимые соединения. Одновременно наблюдается снижение концентрации гидроксил-ионов OH^- , что определяется

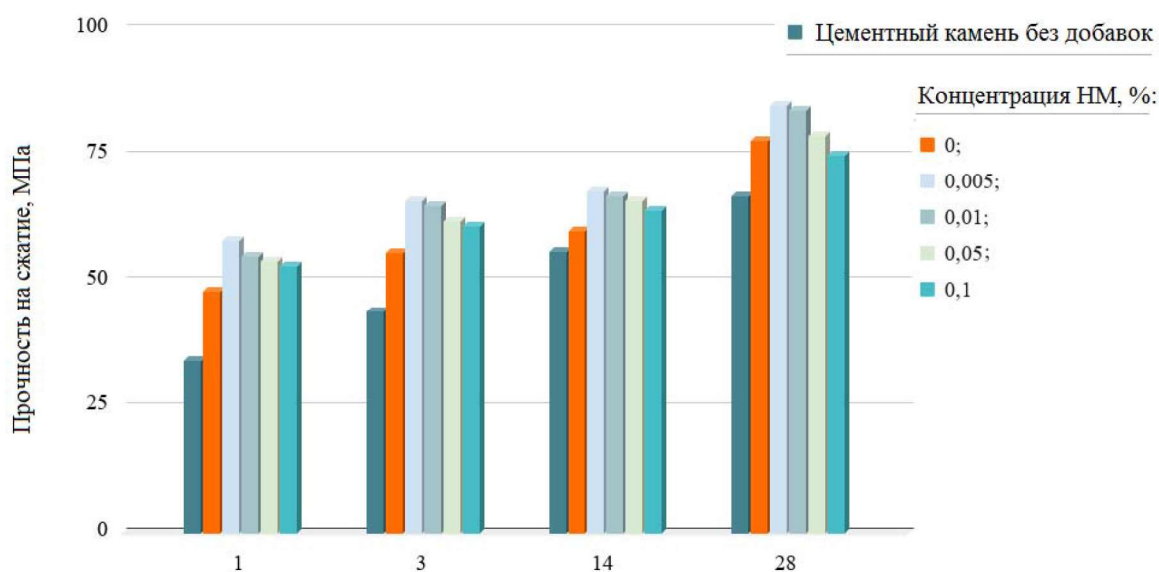


Рис. 1. Влияние концентрации наномодификатора (НМ) на прочность цементного камня

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, которое равномерно заполняется кристаллическими новообразованиями. Помимо этого, появляется возможность для ионов Ca^{2+} вступать в реакцию с гидроксильными группами на поверхности тончайших волокон НФЦ с образованием кристаллических продуктов гидратации. Связывание ионов Ca^{2+} вызывает повышение скорости гидратации C_2S и C_3S , что в дальнейшем приводит к ускорению твердения цементного камня [14]. Таким образом, введение незначительных количеств наноцеллюлозы и углеродных фуллероидных наночастиц способствует активации растворения алита на ранних стадиях твердения и последующему связыванию портландита, что приводит к образованию дополнительного количества гидросиликатов кальция и уплотнению структуры цементного кам-

ня. Ускорению и углублению этих процессов способствует нанокремнезем, входящий в состав комплексной добавки.

Подтверждением данного механизма могут служить результаты рентгенофазового анализа цементного камня из смеси исходного состава (цемент + вода) и состава, модифицированного исследуемой комплексной добавкой (рис. 2). Для состава, содержащего наномодификатор, наблюдается снижение интенсивности пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что свидетельствует о его вовлечении во вторичные реакции. Таким образом, результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о формировании более развитой системы гидратных фаз при введении комплекса наночастиц различной природы.

С целью более детального изучения особенностей структурообразования цементного камня проведен анализ микроструктуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Микроструктура цементного камня в возрасте 28 сут представлена на рис. 3.

На электронных фотографиях видны существенные изменения в структуре цемент-

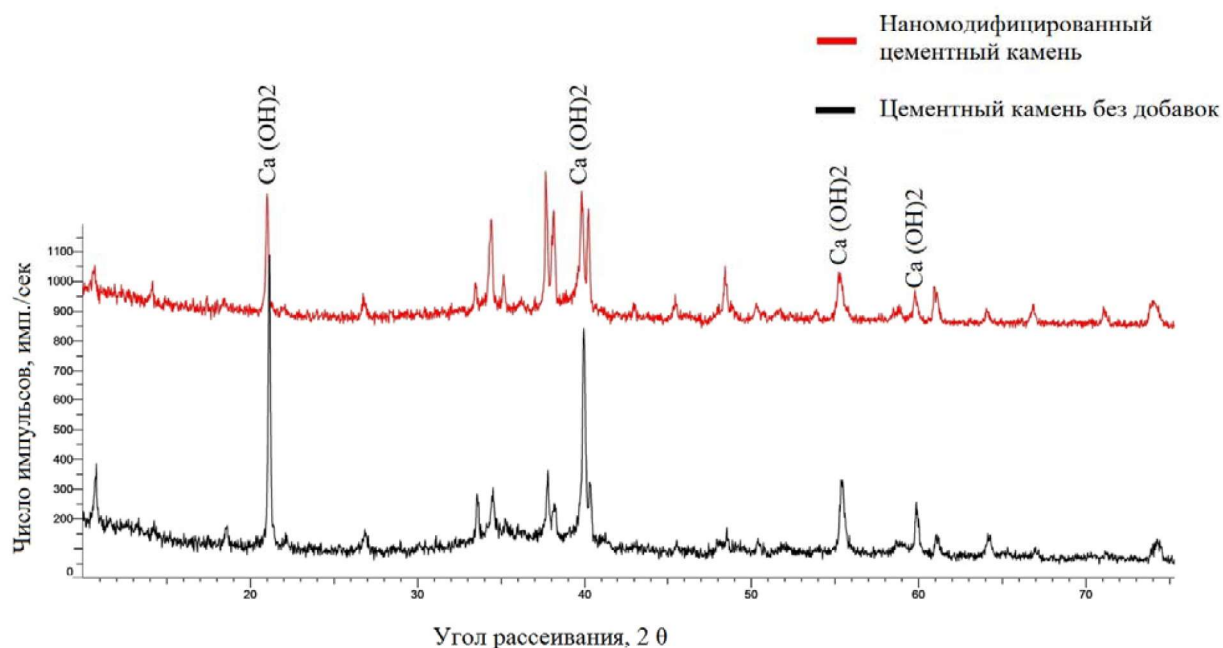


Рис. 2. Дифрактограммы цементного камня в возрасте 28 сут

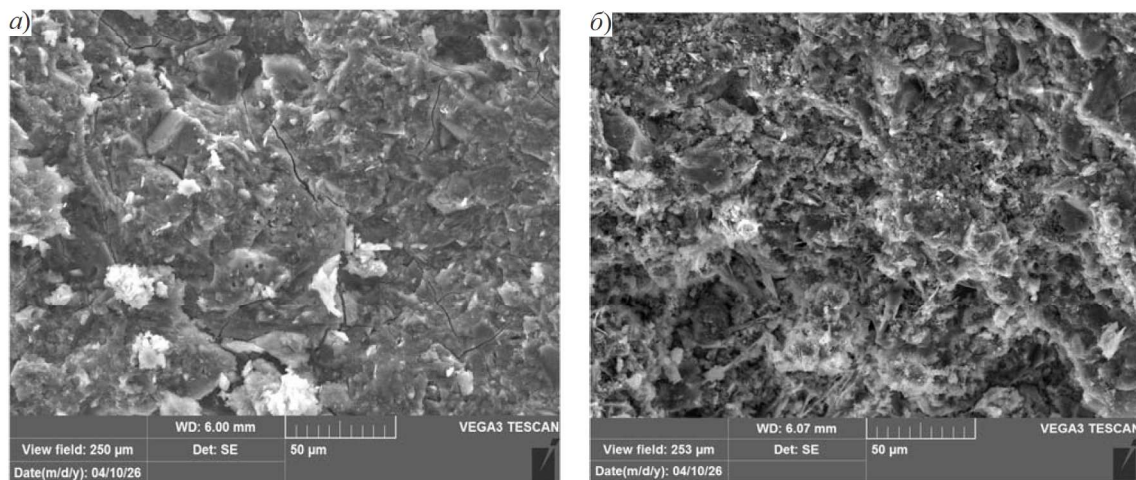


Рис. 3. Микроструктура цементного камня в возрасте 28 сут: а — цементный камень без добавок; б — цементный камень с комплексной добавкой (концентрация НМ 0,01 %)

ного камня при его модифицировании комплексной добавкой. Для образца контрольного состава (без добавок) характерна неоднородная и рыхлая структура, представленная слабо связанной системой гидратных новообразований с наличием развитого порового пространства и микротрещин. Отдельные агрегаты гидратных фаз распределены неравномерно, между ними наблюдаются разрывы и дефектные зоны. В образцах, модифицированных наночастицами, имеет место образование связанной и структурно

организованной цементной матрицы с формированием более тесных контактов между гидратными новообразованиями. На фотографиях зафиксировано более интенсивное развитие игольчатых и пластинчатых кристаллических соединений, характерных для гидросиликатов кальция, которые заполняют поровое пространство и способствуют формированию более плотной структуры. Об этом свидетельствуют и результаты определения водопоглощения образцов, представленные на рис. 4.

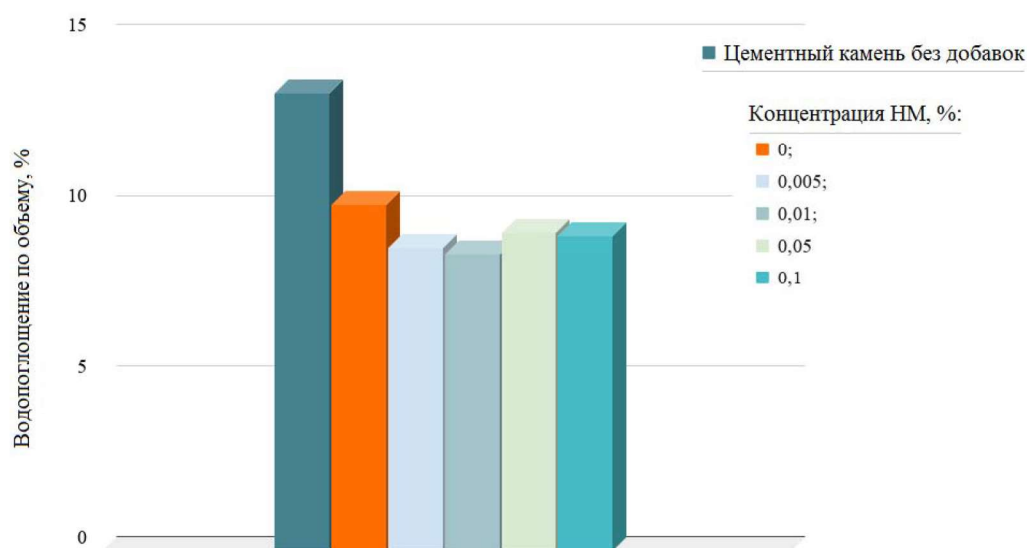


Рис. 4. Влияние концентрации наномодификатора (НМ) на водопоглощение цементного камня

Таким образом, введение комплексной добавки приводит к формированию более связанной и структурно упорядоченной системы, что обеспечивает повышение прочностных характеристик цементного камня.

Выводы

В результате проведенных исследований:

1. Разработана комплексная добавка на основе суперпластификатора, наноцеллюлозы, углеродных фуллероидных наночастиц и нанокремнезема, которая открывает новые возможности для направленного управления процессами структурообразования цементных композитов на наноуровне и может рассматриваться как эффективный инструмент повышения их прочностных и эксплуатационных характеристик.

2. Показано, что прочностные характеристики цементного камня зависят от концентрации вводимого наномодификатора. Наибольшие значения прочности достигаются при концентрациях НМ в диапазоне 0,005...0,01 %.

3. Установлено, что применение комплексной добавки приводит к изменению фазового состава продуктов гидратации, что выражается в снижении содержания портландита и увеличении доли гидросиликатов кальция.

4. Методом сканирующей электронной микроскопии доказано, что применение комплексной добавки обеспечивает формирование более плотной и однородной структуры цементного камня, сопровождающееся снижением пористости и более равномерным распределением гидратных новообразований.

Библиографический список

1. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete — A review // *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24 (11). Pp. 2060–2071. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.03.014.
2. Cut Rahmawati, Muhammad Faisal, Roslidar Fitriani, Jawad Ahmad, Intan Muliana. Extraction and characterization of nanocellulose from *bemban* fibre for cement-based composite // *Case Studies in Construction Materials*. 2025. Vol. 22. e04100. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e04100>
3. Wang Y., Zhang S., Chen Y., Zhao S., Zhu X. Nanotechnology in cement-based materials: A state-of-the-art review on performance enhancement, sustainability challenges, and future prospects // *Green Technologies and Sustainability*. 2026. Vol. 4 (3). 100389. URL: <https://doi.org/10.1016/j.grets.2026.100389>
4. Kumarawadu H., W. Law D. W., Gunasekara C., Daeneke T., Setunge S. Activated clay and nanomaterial incorporated cement composite blends: A comprehensive review on reaction mechanism and performance // *Journal of Building Engineering*. 2026. Vol. 125. 116202. DOI 10.1016/j.job.2026.116202.
5. Lahayne O., Zelaya-Lainez L., Buchner T., Eberhardsteiner J., Füssl J. Influence of nanoadditives on the Young's modulus of cement // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 62, Part 5. Pp. 2488–2494. DOI 10.1016/j.matpr.2022.02.626.
6. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Влияние углеродных наноматериалов на структуру и свойства цементных бетонов // *Бетон и железобетон — взгляд в будущее: научные труды III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону. Москва, 12–16 мая 2014 г. В 7 т. Т. 6. М.: МГСУ, 2014. С. 205–212.*
7. Zhang G., Lei Y., Zhang J., Qin L. Enhancing portland cement performance with nano-SiO₂ for low-carbon winter construction at negative temperature // *Case Studies in Construction Materials*. 2026. Vol. 24. e05899.
8. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Хирхасова (Ткаченко) В. И. Целлюлоза в бетоне — новое направление развития строительной нанотехнологии // *Строительные материалы*. 2020. № 7. С. 39–44.
9. Zeng Y., Peng L., Ma B., Sun W., Shi X., Zou Z., Chen W. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the performance of nano-silica enhanced lightweight cement-based composites under cyclic action of freeze-thaw and erosion // *Construction and Building Materials*. 2025. Vol. 493. 143132.
10. Пухаренко Ю. В., Рыжов Д. И., Староверов В. Д. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа // *Вестник МГСУ*. 2017. № 7 (106). С. 718–723.
11. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами // *Инженерно-строительный журнал*. 2009. № 1 (3). С. 40–45.
12. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Ткаченко В. И. Модификатор цементных композитов на основе наноцеллюлозы // *Промышленное и гражданское строительство*. 2025. № 3. С. 5–11.
13. Хирхасова (Ткаченко) В. И. Влияние наноцеллюлозы на процесс гидратации портландцемента

и свойства бетона // Вестник гражданских инженеров. 2020. № 5 (82). С. 155–160.

14. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Ткаченко В. И. Механизм действия нанофибриллярной целлюлозы в цементных системах и границы ее эффективной концентрации // Alitinform. 2025. № 3–4 (80). С. 53–63.

References

1. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete — A review. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24 (11), pp. 2060–2071. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.03.014.

2. Cut Rahmawati, Muhammad Faisal, Roslidar, Fitriani, Jawad Ahmad, Intan Muliana. Extraction and characterization of nanocellulose from bemban fibre for cement-based composite. *Case Studies in Construction Materials*, 2025, vol. 22. e04100. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e04100>

3. Wang Y., Zhang S., Chen Y., Zhao S., Zhu X. Nanotechnology in cement-based materials: A state-of-the-art review on performance enhancement, sustainability challenges, and future prospects. *Green Technologies and Sustainability*, 2026, vol. 4 (3). 100389. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.grets.2026.100389>

4. Kumarawadu H., W. Law D. W., Gunasekara C., Daeneke T., Setunge S. Activated clay and nanomaterial incorporated cement composite blends: A comprehensive review on reaction mechanism and performance. *Journal of Building Engineering*, 2026, vol. 125. 116202. DOI 10.1016/j.jobte.2026.116202.

5. Lahayne O., Zelaya-Lainez L., Buchner T., Eberhardsteiner J., Füssl J. Influence of nanoadditives on the Young's modulus of cement. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 62, Part 5, pp. 2488–2494. DOI 10.1016/j.matpr.2022.02.626.

6. Pukharensko Yu. V., Aubakirova I. U., Staroverov V. D. Vliyanie uglerodnykh nanomaterialov na strukturu i svoystva tsementnykh betonov [Influence of carbon nanomaterials on the structure and properties of cement concretes]. *Beton i zhelezobeton — vzglyad v budushchee: nauchnye trudy III Vseros. (II Mezhdunar.) konf. po betonu i zhelezobetonu. Moskva, 12–16 maya 2014 g.* [Concrete and reinforced concrete — a look into the future: scientific works of the III All-Russian. (II International.) conf. on the issues concerning concrete and reinforced concrete.

Moscow, May 12–16, 2014]. In 7 vols. Vol. 6. Moscow, MGSU Publ., 2014, pp. 205–212.

7. Zhang G., Lei Y., Zhang J., Qin L. Enhancing portland cement performance with nano-SiO₂ for low-carbon winter construction at negative temperature. *Case Studies in Construction Materials*, 2026, vol. 24. e05899.

8. Pukharensko Yu. V., Aubakirova I. U., Khirkhasova (Tkachenko) V. I. Tsellyuloza v betone — novoe napravlenie razvitiya stroitel'noy nanotekhnologii [Cellulose in concrete is a new direction in the development of construction nanotechnology]. *Stroitel'nye materialy — Building Materials*, 2020, no. 7, pp. 39–44.

9. Zeng Y., Peng L., Ma B., Sun W., Shi X., Zou Z., Chen W. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the performance of nano-silica enhanced lightweight cement-based composites under cyclic action of freeze-thaw and erosion. *Construction and Building Materials*, 2025, vol. 493, 143132.

10. Pukharensko Yu. V., Ryzhov D. I., Staroverov V. D. Osobennosti strukturoobrazovaniya tsementnykh kompozitov v prisutstvii uglerodnykh nanochastits fulleroidnogo tipa [Peculiarities of structure formation of cement composites in the presence of fulleroid-type carbon nanoparticles]. *Vestnik MGSU — MGSU Bulletin*, 2017, no. 7 (106), pp. 718–723.

11. Pukharensko Yu. V., Aubakirova I. U., Staroverov V. D. Effektivnost' aktivatsii vody zatvoreniya uglerodnymi nanochastitsami [Efficiency of activation of tempering water by carbon nanoparticles]. *Inzhenerno-stroitel'niy zhurnal — Civil Engineering Bulletin*, 2009, no. (3), pp. 40–45.

12. Pukharensko Yu. V., Aubakirova I. U., Tkachenko V. I. Modifikator tsementnykh kompozitov na osnove nanotsellyulozy [Modifier of cement composites based on nanocellulose]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo — Industrial and Civil Construction*, 2025, no. 3, pp. 5–11.

13. Khirkhasova (Tkachenko) V. I. Vliyanie nanotsellyulozy na protsess gidratatsii portlandtsementa i svoystva betona [Influence of nanocellulose on portland cement hydration process and concrete properties]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov — Bulletin of Civil Engineers*, 2020, no. 5 (82), pp. 155–160.

14. Pukharensko Yu. V., Aubakirova I. U., Tkachenko V. I. Mekhanizm deystviya nanofibrillyarnoy tsellyulozy v tsementnykh sistemakh i granitsy ee effektivnoy kontsentratsii [The mechanism of action of nanofibrillary cellulose in cement systems and the boundaries of its effective concentration]. *Alitinform*, 2025, no. 3–4 (80), pp. 53–63.