

УДК 699.82

DOI: 10.46548/21vek-2020-0952-0031

КОМПОЗИТНЫЕ РАСТВОРЫ С ДОБАВКАМИ МИКРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2020

Панфилова Марина Ивановна, кандидат химических наук,
доцент кафедры «Физика и строительная аэродинамика»

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, e-mail: 012340@mail.ru)*

Зубрев Николай Иванович, кандидат технических наук,
профессор кафедры «Высшая математика и естественные науки»

*Российский университет транспорта (РУТ(МИИТ)), Российская открытая академия транспорта
(125190, Россия, Москва, Часовая ул., 22/2, e-mail: nZubrev@mail.ru)*

Леонова Данута Амброжьевна, старший преподаватель кафедры «Физика и строительная аэродинамика»
*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, e-mail: 012340@mail.ru)*

Журавлева Маргарита Анатольевна, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Высшая математика и естественные науки»
*Российский университет транспорта (МИИТ)
(125190, Россия, г. Москва, улица Часовая, 22/2, e-mail: crane_64@mail.ru)*

Андреева Валерия Юрьевна, студент
*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, e-mail: 10040699@mail.ru)*

Аннотация. Для модифицирования строительных материалов широко используются целлюлозные наноструктурные элементы. Рассмотрена возможность вовлечения микрокристаллической целлюлозы в качестве модификаторов структуры композитных растворов на этапе процесса отверждения. Исследовано структурообразование в композитных растворах с различным содержанием микроцеллюлозы в начальный период до перехода в отвержденное состояние. Установлено, что при введении микрокристаллической целлюлозы в композитный раствор структурообразование системы увеличивается. Выявлено, что добавки концентраций микроцеллюлозы ускоряют время отверждения композитного раствора в 2-4 раза по сравнению с контрольным образцом, ускоряют гидратацию клинкерных составляющих цемента, тем самым приводя к ускорению структурообразования композитных растворов и, как следствие, уменьшению сроков потери их текучести. Показано, что наибольшая скорость структурообразования достигается при использовании композитного раствора на основе бентонита марки П2Т2А с оптимальной добавкой микроцеллюлозы 0,01% к массе цемента, при которой время схватывания раствора достигает оптимального значения, и может быть рекомендована для обеспечения промышленной безопасности подземных сооружений.

Ключевые слова: композитные растворы, микрокристаллическая целлюлоза, кинетика структурообразования.

COMPOSITE SOLUTIONS WITH ADDITIVES OF MICROCELLULOSE

© 2020

Panfilova Marina Ivanovna, candidate of chemical Sciences,
associate Professor of the Department of «Physics and Building Aerodynamics»
*National research Moscow state University of civil engineering
(26 Yaroslavlshoe shosse, Moscow, 129337, Russia, e-mail: 012340@mail.ru)*

Zubrev Nikolay Ivanovich, candidate of technical Sciences, professor of the Department
«Higher mathematics and natural Sciences»

*Russian University of transport (RUT (MIIT)), Russian open Academy of transport
(22/2 chasovaya str., Moscow, 125190, Russia, e-mail: nZubrev@mail.ru)*

Leonova Danuta Ambrogiana, senior lecturer at the Department of «Physics and Building Aerodynamics»
*National research Moscow state University of civil engineering
(129337, Russia, Moscow, Yaroslavlshoe shosse, 26, e-mail: 012340@mail.ru)*

Zhuravleva Margarita Anatolyevna, candidate of technical Sciences,
associate Professor of the Department of «Higher mathematics and natural Sciences»
*Russian University of transport (RUT (MIIT)), Russian open Academy of transport
(22/2 chasovaya str., Moscow, 125190, Russia, e-mail: crane_64@mail.ru)*

Andreeva Valeria Yuryevna, student
*National research Moscow state University of civil engineering
(129337, Russia, Moscow, Yaroslavlshoe shosse, 26, e-mail: gpetrov962@gmail.com)*

Annotation. Cellulose nanostructured elements are widely used for modifying building materials. The possibility of involving microcrystalline cellulose as modifiers of the structure of composite solutions at the stage of the curing process is considered. Structure formation in composite solutions with different content of microcellulose in the initial period before the transition to the cured state is studied. It was found that when microcrystalline cellulose is introduced into the composite solution, the structure formation of the system increases. It was found that the additives of microcellulose concentrations accelerate the curing time of the composite solution by 2-4 times compared to the control sample, accelerate the hydration of the clinker components of cement, thereby leading to an acceleration of the structure formation of composite solutions and, as a result, a reduction in the time of loss of their fluidity. It is shown that the highest rate of structure formation is achieved when using a composite solution based on p2t2a bentonite with an optimal addition of 0.01% microcellulose to the mass of cement, at which the setting time of the solution reaches the optimal value, and can be recommended for industrial safety of underground structures.

Keywords: composite solutions, microcrystalline cellulose, structure formation kinetics

Введение. В настоящее время большое внимание уделяется вовлечению отходов производства в хозяйственный оборот с целью их использования в ресурсосбережении компонентов материалов и улучшения основных технологических показателей получаемых строительных материалов [1–12].

Для модифицирования строительных материалов широко используются целлюлозные наноструктурные элементы двух типов – микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) и бактериальная целлюлоза.

В строительстве МКЦ используют как наполнитель. В последнее время появились работы связанные с исследованием добавок МКЦ [13–17].

Одним из наиболее эффективных методов модифицирования композитных цементных растворов является добавка целлюлозных нановолокон [18].

Известно, что введение добавок нановолокон *Technocel* 500-1 приводит к снижению водоотделения при потере текучести строительных растворов, повышению морозостойкости и прочности [19].

Исследования, проведенные авторами работы [20] позволили найти добавку низкомолекулярной микроцеллюлозы, а именно 12×10^{-4} % от массы гипса, которая позволила сократить сроки схватывания гипсового теста и повысить прочность (на изгиб в 1,8 раза, на сжатие в 1,5 раза) гипсового камня.

Установлено, что при содержании 2,4% МКЦ от массы в ячеистом газобетоне происходит увеличение его прочности до 60% [21].

В практике использования инъекционных раство-

ров большое значение имеет исследование различных добавок на скорость структурообразования вплоть до их потери текучести.

Поэтому наряду с такими неорганическими модифицирующими добавками такими как сера, зола, УНТ было проведено исследование добавок наносоединений полученных из природной среды, к которым и относится микроцеллюлоза.

Цель исследования – изучить кинетику набора прочности композитных растворов при различном содержании целлюлозы.

Материалы и результаты исследования. Основными компонентами композитного раствора служили: бентонит марки П2Т2А, микроцеллюлоза, цемент М500 и жидкое стекло. Водоцементное соотношение в композитной системе 2:1.

Микрокристаллическая целлюлоза - представляет собой белый или почти белый порошок, практически не растворимый в воде, в кислоте и большинстве органических растворителей, а также слабо растворим в разбавленном растворе гидроксида натрия, технические характеристики которой представлены в таблицах 1 и 2 (согласно паспорта и контроля качества, номер серии: D107108466).

Изучали кинетику набора прочности композитных растворов при содержании МКЦ от 0,001% до 0,01%, от массы цемента до потери текучести раствора.

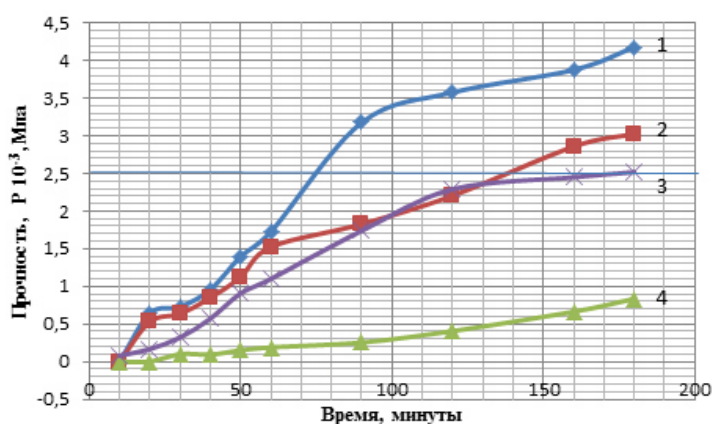
На рисунке 1 показана кинетика структурообразования композитного раствора от содержания МКЦ в смеси.

Таблица 1 – Характеристики полученные при фармакопейном тесте

Фармакопейный тест	Результаты исследования на серию
Идентификация А (Тест с цинка хлоридом)	Пройден
Идентификация В (степень полимеризации)	Соответствует
Растворимость (меди тетрамина раствор)	Соответствует
рН	6,60
Проводимость	41 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Водно-растворимое вещество	0,1315%
Эфирно-растворимое вещество	0,0283%
Потери при высушивании	3,369%
Тяжелые металлы	Соответствует
Несгораемый остаток/сульфатированная зола	0,0290 %

Таблица 2 – Физические характеристики материала

Стандарты	Результаты исследования на серию
Насыпная плотность	0,3095 г/мл
Количественное определение (сухое вещество)	99,60%
Ситовой анализ (% удержания)	
60 меш	1,010%
200 меш	59,70%
Распределение частиц по размеру:	
D10	23 μ
D50	91 μ
D90	193 μ
Черные частицы	05

Рисунок 1- Кинетика структурообразования при различном содержании целлюлозы к массе цемента, %
1-0,01 %; 2-0,05 %; 3-0,00 %; 4-0,1 %

Время схватывания композитной смеси определяли по пересечению кривых приведенных на рисунке с прямой, соответствующей прочности потери текучести, а именно $2,5 \cdot 10^{-3}$ МПа.

Наибольшее снижение времени схватывания было отмечено при введении 0,01% к массе цемента, что соответствует времени отверждения примерно 75 минут (рис. 2) (согласно ГОСТ 10178-76).

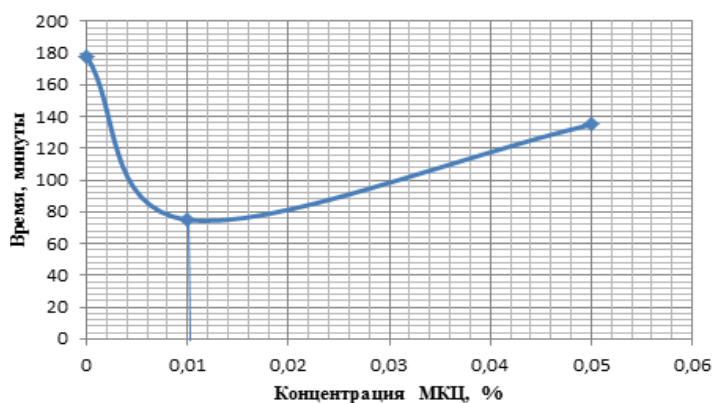


Рисунок 2 – Изменение продолжительности схватывания композитной смеси от добавок МКЦ

Увеличение скорости структурообразования при добавке МКЦ 0,01% можно объяснить соответствием наполнения оптимального соотношения ее микрочастиц в пространстве цементного камня.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что добавки МКЦ ускоряют гидратацию клинкерных составляющих цемента, что приводит к ускорению структурообразова-

ния композитных растворов и, как следствие, уменьшению сроков потери их текучести.

Определена оптимальная концентрации МКЦ, при которой скорость структурообразования достигает максимальных значений. Выявлено, что оптимальная добавка МКЦ ускоряет время отверждения композитного раствора в 2-4 раза по сравнению с нулевым образцом.

Вероятно, данный эффект можно объяснить за счет особенности их строения, обеспечивающее наибольшую адгезию при гидратации в пространстве формирования цементного камня.

Установлено, что оптимальная концентрации МКЦ 0,01% к массе цемента, при которой время схватывания раствора достигает оптимального значения, и может быть рекомендована для обеспечения промышленной безопасности подземных сооружений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Керене Я, Фишер Х.-Б., Рахимова Н.Р., Бурьянов А.Ф. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 90–95.
2. Токарев Ю.В., Гинчицкий Е.О., Гинчицкая Ю.Н., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И. Влияние комплекса добавок на свойства и структуру гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 84–89.
3. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Влияние добавок на водостойкость гипсового вяжущего // Сухие строительные смеси. 2012. № 5. С. 38–41.
4. Рамачандран В.С. Добавки в бетон [Текст]: справочное пособие / В.С. Рамачандран [и др.]. - Пер. с англ. - М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
5. Филиппова К.Е., Кулаковский В.А., Лукина Ю.Ю. Влияние цеолитсодержащей добавки на сроки схватывания и водостойкость гипсовых вяжущих веществ // Промышленное и гражданское строительство. 2016. № 8. С. 38–41.
6. Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Гайфуллин А.Р. Состав и структура камня композиционного гипсового вяжущего с добавками извести и молотой керамзитовой пыли // Вестник МГСУ. 2013. № 12. С. 109–117.
7. Сегодник Д.Н., Потапова Е.Н. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с активной минеральной добавкой метакрилатов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. № 8 (157). С. 77–79.
8. Изряднова О.В., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Фишер Х.-Б., Сеньков С.А. Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пуццолановые вяжущие // Строительные материалы. 2014. № 7. С. 25–27.
9. Чернышева Н.В. Использование техногенного сырья для повышения водостойкости композиционного гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2014. № 7. С. 53–56.
10. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. 320 с.
11. Ауглов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33–41.
12. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н.В. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмпозитов на их основе. Монография. Петрозаводск: ПетрГУ, 2014. 240 с.
13. Филипп, Б. Влияние различных параметров реакции на гетерогенный гидролитический распад целлюлозы при получении микрокристаллического целлюлозного порошка / Б. Филипп, Х.-Х. Штере // Химия древесины. 1976. №2. С. 3-9.
14. Battista, O. Microcrystalline cellulose / O. Battista, P. Smith // Industrial and Engineering Chemistry. 1962. Vol. 54. Pp. 20-29.
15. Battista, O. A. Colloidal macromolecular phenomena / O.A. Battista // American Scientists. 1965. Vol. 53. №2. Pp. 151-173.
16. Ardizzone, S. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability / Ardizzone S. et al // Springer Series: Cellulose. 1999. Vol. 6. №1. Pp. 57-69.
17. Будаева, В.В. Получение лигноцеллюлозных материалов из недревесного сырья и исследование их в качестве субстратов ферментативного гидролиза // Ползуновский вестник. №1. 2013. С. 215-219.
18. Оптимизация составов цементных композиций, наполненных цеолитами / В. П. Селяев, А. К. Осипов, Л. И. Куприяшкина [и др.] // Изв. Вузов. Серия Строительство. 1999. №4. С.36-39.
19. Сураева Е.Н. Разработка сухих строительных смесей с биоцидными свойствами: дис. канд. тех. наук. Саранск. 2015. С. 25-29.
20. Пыкин А.А., Лукутцова Н.П., Лукаш А.А. [и др]. Свойства и структура строительного гипса с микрокристаллической целлюлозой // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2017. № 12. С. 55-61.
21. Акимов А.В. Разработка ячеистого дисперсно-армированного бетона автоклавного твердения модифицированного активными минеральными добавками: диссертация канд. тех. наук: Иваново. 2016. С.122-127.

Статья поступила в редакцию 05.08.2020

Статья принята к публикации 14.09.2020