

**УДК 06.54.31:666.97:666.9.015+019.3**

*Пухаренко Юрий Владимирович,*

*доктор техн. наук, профессор, член-корр. РААСН*

*Староверов Вадим Дмитриевич,*

*канд. техн. наук, доцент кафедры СМиТ СПбГАСУ*

## **РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК В ПОЛУЧЕНИИ ДОЛГОВЕЧНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Современный этап развития строительного материаловедения требует использования многокомпонентных, многослойных, многоуровневых материалов с заданным набором свойств, отличающихся структурной и функциональной организацией для получения высокоэффективных строительных композитов. Реализация такого подхода может базироваться на современных принципах формирования структуры, включая наноразмерный масштабный уровень, характеризующийся наличием нанообъектов, которые в силу своей природы отвечают за дисперсионное упрочнение и релаксацию внутренних напряжений, избыточной величиной которых отличаются композиционные материалы.

На сегодня нанотехнологии – это базовый приоритет для ведущих отраслей науки и техники. В настоящее время происходит формирование новой парадигмы в материаловедении, связанной с переходом от моно- и многокомпонентных систем к поликомпонентным композициям, от принципов равновесного – к принципам неравновесного материаловедения, от аддитивности к синергетике создания и функционирования целого.

Бурное внедрение синергетики во все фундаментальные и прикладные науки, безусловно, стимулировало поиск и разработку более эффективных технологий создания материалов нового поколения. Принципы равновесного материаловедения отвечают концепции устойчивого (стабильного) существования материалов, основанных на сохранении их эксплуатационных свойств как можно дольше во времени. Долговечность материалов достигается путем обеспечения инертности (пассивности) материала по отношению к переменным факторам окружающей среды. Равновесные материалы полностью отвечают методологии: «состав – структура – свойства». Стабильность последних поддерживается устойчивостью состава и структуры материала к воздействию совокупности различных агрессивных факторов.

За относительно небольшой период в современной физической химии и материаловедении большее внимание стало уделяться неравновесным состояниям систем. Знания о таких системах необходимы как для понимания фундаментальных закономерностей образования химических соединений, возникающих при воздействии концентрированных потоков энергии на вещество, так и для технического освоения.

Неравновесные системы возникают, как правило, в результате физических воздействий, сообщаящих системе в целом или ее части избыточную энергию по сравнению с энергией равновесной системы. Например, создание в

системе предпосылок к кристаллизации в условиях интенсивных потоков вещества или энергии из внешней среды в систему или из фазы в фазу может привести ее в состояние хаоса, когда создаются условия для получения фаз с разнообразным набором свойств.

Большую роль в изучении неравновесных физико-химических систем играют представления о критических явлениях в веществе. Термин «критические явления» применяется ко всем тем фазовым переходам, характер которых определяется крупномасштабными периодическими изменениями (флуктуациями), которые, в свою очередь, приводят к изменению реакционной способности веществ.

Именно на неравновесном принципе и основывается применение нанотехнологических подходов в материаловедении. С углублением знаний о строении и функционировании природных объектов на молекулярном уровне наметилась тенденция разработки общетеоретического подхода получения и использования искусственных материалов с наноразмерной структурой.

Очевидно, что в интервале наноразмеров задаются основные характеристики веществ, явлений и процессов, при этом нанотехнологический подход позволяет управлять свойствами объектов на молекулярном уровне, определяя в дальнейшем их основные параметры и свойства. В связи с этим актуальной является разработка физико-химических и технологических принципов создания новых строительных материалов на основе нанотехнологического подхода путем направленного формирования их структуры и оптимизации условий и режимов технологии производства.

В настоящее время строительная практика характеризуется появлением и расширяющимся применением так называемых высокотехнологичных (эффективных) бетонов нового поколения, подразумевающих использование при их изготовлении различных компонентов: вяжущих низкой водопотребности, наполненных и тонкомолотых, быстротвердеющих и особобистротвердеющих цементов, суперпластификаторов, воздухововлекающих и поризующих добавок, армирующих волокон, высокодисперсных порошков, получаемых с применением микро- и наноразмерных структурных составляющих.

Переход на новый уровень строительно-технических свойств и возможностей таких бетонов является следствием принципиального преобразования, модифицирования их структуры по сравнению с традиционными видами бетонов прежних поколений. Специфическими признаками структуры высокотехнологичных бетонов является возрастающая на несколько порядков протяженность поверхности раздела фаз, числа физических и физико-химических контактов в единице объема материала, изменение размерно-геометрических и энергетических характеристик пор и проч.

Очевидно, что наиболее рациональным подходом в создании бетонов нового поколения является модификация структуры. Учитывая, что основными компонентами бетонов, отвечающими за формирование структуры и свойств, являются цемент и заполнители, вопросы оптимизации гранулометрического состава, гидратации цементов, регулирования свойств жидкой фазы и гидратных новообразований путем изменения их минерального и гранулометрическо-

го состава, применения минеральных добавок, электролитов и пластификаторов, формирования рациональной поровой структуры цементной матрицы занимают особое место в технологии бетона.

Можно выделить основные факторы, влияющие на эффективность модификации:

1. Тонкость помола, водопотребность и соответствие заявленной активности цемента и повышение ее различными методами, динамика набора прочности, применение минеральных добавок;

2. Гранулометрический состав заполнителей, оптимальная форма зерен, поверхностная активность;

3. тонкость помола, реакционная способность, водопотребность, форма зерен наполнителей;

4. Эффективность действия химических добавок в соответствии с назначением, совместимость их как с компонентами цементной системы, так и с другими добавками для достижения комплексного эффекта, содержание щелочи и хлорида;

5. Применение наномодификаторов (экономическая обоснованность применения, совместимость с компонентами цементной системы, методика введения и равномерного распределения в системе, необходимость исследования структуры и свойств модифицированного углеродными наночастицами цементного камня, разработка теоретических основ и методов наномодифицирования композитов и их отдельных компонентов, исследование физико-химических процессов формирования структуры и свойств получаемых материалов, разработка рекомендаций по составам и технологии изготовления изделий и конструкций с применением методов наномодифицирования);

6. Технологические параметры (точность дозирования компонентов, способы перемешивания, транспортировки, укладки и уплотнения бетонной смеси, условия и режимы последующего твердения бетона, модифицирующие воздействия на каждой стадии производства);

7. Оптимизация состава с учетом технологических и нормативных ограничений.

Что касается применения наномодификаторов, то необходимо отметить следующее. В последние годы сформировалось новое научно-технологическое направление, связанное с получением и применением углеродных наноструктур, обладающих аномально высокой поверхностной энергией и мощным дисперсионным воздействием. Это открывает новые возможности для создания широкого спектра наноструктурированных строительных композитов, в том числе и бетонов, с улучшенными функциональными характеристиками. Данное направление является приоритетом в развитии науки и техники.

Так, предполагается вывести производственный уровень национальной промышленности на качественно иной уровень, создав уникальную конкурентоспособную продукцию, востребованную не только на внутреннем рынке.

Наиболее четко концепция наноматериалов была сформулирована Г. Глейтером, который ввел в научный обиход и сам термин (сначала как нанокристаллические материалы, потом наноструктурные, а также нанофазные,

нанокompозитные и т. д.). Основной акцент был смещен в сторону многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для существенного изменения свойств твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также в результате новых возможностей легирования элементами независимо от их химической природы и атомных размеров. В качестве факторов, определяющих свойства наноматериалов, кроме первоначальных посылок, связанных с определяющей ролью границ раздела, отмечаются также размерные эффекты и совпадение размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Считается также, что верхний размерный предел составляет не несколько нанометров, как предполагалось ранее, а по чисто условным соображениям принимается равным примерно 100 нм. Это связано с тем, что многочисленные исследования выявили значительные и технически интересные изменения физико-механических свойств наноматериалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) в интервале размеров зерен от нескольких нанометров до 100 нм. Исследование размерных эффектов в наноматериалах выявило наличие особых точек на некоторых зависимостях типа свойство – размер зерна. В принципиальном плане показано, что, изменяя зарядность многочисленных межграницных областей, можно влиять на электронную структуру в целом, т. е. на магнитные, оптические, электрические и другие свойства, а также на взаимную растворимость и образование новых фаз. Таким образом, первоначальные концепции получают новые перспективные импульсы развития.

Итак, практически все типы наноматериалов в силу условий получения и особенностей структуры являются неравновесными. В самом общем виде удаление от равновесия и соответственно избыточная свободная энергия Гиббса могут быть связаны с характерным для наноматериалов обилием поверхностей раздела (межзеренные и межфазные границы, тройные стыки), наличием неравновесных фаз и пограничных сегрегаций, остаточных напряжений и повышенного содержания дефектов кристаллического строения. К сожалению, уровень нашего понимания основных явлений, характерных для наноструктурного состояния, пока явно недостаточен для однозначных ответов, в связи с чем необходимо интенсивно развивать исследовательскую работу в заданном нами направлении. При этом строительное материаловедение также целесообразно включать в систему нанотехнологических исследований в силу применения отдельных элементов и совокупности процессов нанотехнологии при создании новых материалов.

В частности, на основе использования фуллереноподобных кластеров и нанотрубок, совокупно называемых фуллероидным материалом, обладающим в силу специфического строения рядом особых характеристик, предполагается осуществление целенаправленного воздействия на процессы, протекающие в период формирования структуры цементных композитов. Эффективное управление структурными изменениями в цементных системах позволит оптимизировать расходы сырьевых компонентов, что должно сказаться на значительном снижении издержек при производстве новых строительных материалов. В соответствии с этим очевидно, что в настоящее время сформировалась новая кон-

цепция развития строительного материаловедения, предусматривающая направленное формирование структуры композитов, инициируемое введением специальных модификаторов в виде частиц сверхмалых размеров при сравнительно малых их концентрациях.

Обобщая накопленный опыт совершенствования технологии бетонов, можно предположить, что оптимизация свойств таких композитов возможна при повышении вяжущего потенциала цемента и химической эффективности ультра- и нанодисперсного компонента совместно с развитием высокого пластифицирующего эффекта в модифицированной цементной матрице. В результате возможно направленное изменение механизма гидратации клинкерных минералов.

В настоящее время предложен новый подход в решении вопроса повышения прочности, морозостойкости и водонепроницаемости цементных композитов путем модифицирования бетонов углеродными наноструктурами через водные объекты (воду затворения и водные растворы добавок различной химической природы). В этом случае особое внимание уделяется разработке составов модифицированных бетонов с уменьшенным расходом цемента без снижения физико-механических характеристик по сравнению с традиционными составами бетонов. Так как к основной проблеме современного строительного материаловедения относят получение высококачественных бетонов, то решение этой проблемы может быть осуществлено, в первую очередь, за счет модифицирования структуры цементного камня, обеспечения в большей степени использования заложенного потенциала прочности кристаллогидратов, повышения качества совместной работы всех компонентов композита.

По нашему мнению, модификация цементных систем поверхностно-активными веществами является одним из самых эффективных и перспективных направлений химизации в современном строительстве.

Эффективность влияния поверхностно-активных веществ на свойства цементных композиций определяется природой активных групп. Пластифицирующий эффект при введении в минеральные вяжущие органических соединений нужно ожидать при сочетании следующих факторов: наличия большого углеводородного радикала и функциональных групп, способных реагировать с минералами вяжущего или продуктами его гидратации. Функциональные группы в свою очередь могут обладать электронодонорными (анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами или электроноакцепторными свойствами (катионы)). Соответственно заместители первой группы способны отдавать электронную пару для образования новой связи, а второй группы – использовать чужую пару электронов и создавать донорно-акцепторные комплексы с минералами цемента и продуктами его гидратации. При этом однозарядные ионогенные группы оказывают меньшее влияние на пластификацию и твердение по сравнению с многозарядными группами.

Известно, что ПАВ, благоприятным образом влияющие на формирование структуры и улучшающие технологические свойства: прочность, деформативность, долговечность, – именуется модификаторами цементных композитов.

Модифицирующий эффект добавок проявляется через химические процессы на границе раздела фаз «цементный камень – зерно заполнителя», «цементный камень – поровая структура», также модифицирующий эффект может проявляться и в результате различных физических процессов, протекающих в твердеющей системе.

Непосредственно модификация обусловлена наличием в молекулах ПАВ реакционно-способной группы и гидрофобного радикала, а их эффективность зависит от структуры, наличия и вида функционально активных групп, их расположения в молекулах, длины и формы цепей, а также молекулярной массы.

В результате реакции возникает наиболее выгодное энергетическое состояние цементной системы: гидрофильные группы хемосорбционно связываются с гидратирующей поверхностью цемента, а гидрофобные углеводородные радикалы, обращенные к воде, вследствие взаимного отталкивания влияют на формирование структуры цементного камня.

Ориентация молекул ПАВ связана с действием сил притяжения и отталкивания между частицами цемента. Эффективность действия ПАВ во многом определяется хемосорбционными связями, которые образуются на поверхности твердой фазы. Хемосорбционный слой продуктов взаимодействия изменяет свойства поверхности на границе раздела фаз «гидратирующийся цемент – жидкость».

Модификация цементных систем в зависимости от типа ПАВ может осуществляться по «объемно-адсорбционному» (соединения адсорбируются на поверхности гидратов клинкерных минералов, вызывая их флокуляцию с образованием на поверхности гидратирующейся фазы продуктов взаимодействия, тормозящих процессы гидратации) или «адсорбционному» механизму действия (поверхностная активность в этом случае определяется образованием в растворе органических ионов). Адсорбционный механизм характеризуется дефлокуляцией цементных частиц с высвобождением иммобилизованной воды при адсорбции молекул ПАВ и изменением электрокинетического потенциала.

Очевидно, что для получения добавок полифункционального действия необходимо создавать новые комплексы, в основе своей опирающиеся на использование нанобъектов, направленно структурирующие собственно добавки и способные участвовать в химико-физических процессах при гидратации вяжущих веществ с целью их управления.

Общепризнанной теории модификации бетонов нанобъектами все еще не создано по причине отличия механизмов действия наноразмерных модификаторов структуры бетонов, которые могут быть объяснены с разных позиций физико-химических явлений. Характеризуя механизмы модифицирующего влияния наноразмерных частиц на структурообразование цементного камня и бетона, следует в общем случае иметь в виду пространственно-геометрический аспект: систему сложения дисперсных частиц, плотность упаковки, пористость и структуру пористости, зонирование образования новой фазы; термодинамический и кинетический аспект: устранение избыточных энергетических препятствий протекания процессов гидратации и твердения, их ускорение; кристаллохимический аспект: использование специальных веществ как кристаллических

затравок, как фактор зонирования аморфно-кристаллической структуры, участие таких частиц в химико-минералогических процессах фазообразования, и, наконец, технологический аспект: влияние на водопотребность, изменение реологических характеристик формовочных смесей.

В целом, при управлении процессами гидратации и структурообразования цементных систем введением добавок ПАВ недостаточно изученным является вопрос установления закономерностей между свойствами твердеющей цементной системы и бетона, с одной стороны, и физико-химическими свойствами добавок – с другой. При этом учитывая, что эти процессы протекают на наноуровне, становится очевидным решение задач по расширению спектра применяемых добавок-модификаторов дисперсностью от микро- до наноуровня с целью получения большего эффекта от их применения в виде получения новых высоких свойств материалов.

Влияние добавок ПАВ проявляется на всех структурных уровнях бетона: цементном камне, заполнителе и контактном слое между ними. Оптимизация структуры и свойств бетона, его технологии введением добавок ПАВ и модификаторов на их основе – наиболее прогрессивное направление совершенствования процесса управления свойствами цементных композитов с высокоразвитой пространственной мелкогабаритной и малодефектной структуры.

Известно, что образование и развитие пространственных структур – это наиболее характерные явления, наблюдаемые в дисперсных системах. В основе их лежит термодинамическая неустойчивость микрогетерогенных дисперсных систем – следствие избыточной свободной энергии развитых межфазных поверхностей раздела. Взаимодействие микрообъектов в значительной степени определяет протекание процессов пептизации, коагуляции, структурообразования и т.д.

Возможность управления этими процессами лежит в основе направленного изменения вязкости цементно-водных систем, регулирования таких важных технологических свойств бетонной (растворной) смеси, как разжижение и сохранение ее подвижности во времени, расслаиваемость и водоотделение. Сравнительно полное изложение теории взаимодействия и устойчивости дисперсных частиц дано Вервеем и Овербеком, дальнейшее ее развитие нашло отражение в работах В.М. Барбоя, Ю.М. Глазмана, В.М. Муллера. В настоящее время развитие исследований в области физико-химии поверхностных явлений и теории контактных взаимодействий идет в нескольких направлениях. Особое место среди них занимает разработка проблемы устойчивости коллоидов, коагуляции, а также поиск путей регулирования этих явлений, так как характер взаимодействия частиц в конечном итоге обуславливает поведение коллоидно-химических дисперсных систем и формирование физико-механических свойств образующихся структур.

Введение в систему ПАВ затрудняет образование фазовых контактов между кристаллами, что связано с появлением на поверхности тел (в результате адсорбции) двухмерных структур, состоящих из дифильных молекул ПАВ, ориентированных полярными группами к гидрофильным поверхностям. Наблюдаемый эффект уменьшения прочности контактов между частицами це-

мента в присутствии ПАВ дифильного строения обусловлен, в основном, слоем, непосредственно связанным с гидратирующей поверхностью. Прочностные характеристики адсорбционных слоев дифильного строения на твердых поверхностях, обнаруживаемые при граничном трении, зависят как от характера полярной группы, так и от длины углеводородной цепи. Без разрушения поверхностного слоя ПАВ при определенных предельных напряжениях невозможно когезионное сцепление кристаллов, т.е. образование фазовых контактов гидратирующей цементной системы.

Изменяя дисперсность кристаллов-зародышей посредством адсорбционного модифицирования, прекращения дальнейшего их роста, блокировки адсорбционными слоями, а также изменения условий дальнейшего роста кристаллов и обрастания каркаса, можно управлять стадией возникновения и развития новой фазы в индукционный период структурообразования, а значит и прочностью индукционных структур. В этом случае реализуется решение основной проблемы технологии бетона – получению материалов с заданными структурой и свойствами.

Одним из основных перспективных направлений исследований в области направленного регулирования свойств цементных систем является установление закономерностей их модифицирования в зависимости от строения ПАВ, дополнительного их модифицирования наноструктурами для получения добавок полифункционального действия и прогнозирование возможности получения на этой основе бетонов высоких строительно-технических свойств.

В связи с тем, что в последнее время широкое распространение находят комплексные добавки на основе эфиров поликарбоксилатов, то создание наномодифицированных добавок целесообразно осуществлять на их основе.

Специфической особенностью влияния комплексной добавки на микроструктуру цементного камня является тот факт, что в ее присутствии в цементном камне формируются кристаллические новообразования значительно меньшей дисперсности, чем без нее.

Недостаточность исследований по выявлению влияния комплексных добавок на основе поликарбоксилатов на особенности структурообразования и процессы гидратации цементных систем и их роли в долговечности цементных бетонов определяет актуальность работ по проектированию новых комплексов добавок с применением наночастиц фуллероидного типа. При этом особое затруднение вызывает выбор поликарбоксилатного пластификатора, отличающегося большим разнообразием дизайна молекул, и возможность совмещения его с наночастицей.

Как было сказано выше, высококачественные цементные композиты получают на основе современных принципов модифицирования структуры и свойств. В наибольшей мере при модифицировании используется регулирование химических и физико-химических процессов, протекающих при твердении цементного камня. Такие способы модифицирования, как снижение водоцементного отношения при введении суперпластификаторов, использование ультрадисперсных высокоактивных минеральных добавок, применение полифункциональных добавок наиболее широко известны, высокоэффективны и позво-

ляют в первую очередь уплотнить гидратную структуру цементного камня и, как следствие, структуру композита в целом.

Вместе с тем, дальнейшее развитие теории модифицирования цементных систем и прогнозирования свойств цементных композитов невозможно без исследования влияния поверхностных явлений в композициях, являющихся основой формирования структуры композитов.

С позиций эффективного воздействия углеродного наноматериала фуллероидного типа на процессы структурообразования, твердения и прочность цемента (соответственно цементного бетона как базового строительного материала) особую значимость имеют его высочайшая потенциальная энергия.

Эффективность введения углеродных наночастиц в цементные композиции в целом основывается на понижении энергетического порога начала образования кристаллогидратов из водного раствора, насыщенного ионами клинкерных минералов цемента, как результата его взаимодействия с водой затворения. То есть в этом случае используется высокий уровень энергии поверхности наночастиц, которые могут служить центрами кристаллизации, ускоряя процесс образования кристаллогидратов и обеспечивая повышение темпа роста прочности цементного камня.

Таким образом, рассматривая суперпластификаторы как полиэлектролиты органического происхождения, основная функция которых заключается в диспергировании химической среды в гетерогенных системах, и, опираясь на адсорбционный механизм их действия на продуктах гидратации клинкерных минералов, многими исследователями определено, что адсорбция добавок ПАВ на первичных продуктах гидратации является обязательной стадией в процессе пластификации цементных систем, определяющей во многом их свойства. Известно, что адсорбция органических соединений из водных растворов на активных центрах поверхности полярных адсорбентов характеризуется высокой избирательностью, что обусловлено проявлением специфических взаимодействий – образованием поверхностных водородных, координационных или ковалентных связей, электростатическим ионным или дипольным притяжением. Так, эффективным способом регулирования адсорбции ПАВ на поверхности клинкерных минералов, высокодисперсных наполнителей и мелкого заполнителя в композитах является их модификация углеродными наноструктурами фуллероидного типа.

В этом случае может быть устранен наиболее существенный недостаток пластифицирующих добавок: замедление гидратации на ранних стадиях, что является основным препятствием для получения высококачественных (эффективных) цементных бетонов. Устранить отрицательные свойства индивидуальных добавок и максимально использовать их положительные свойства возможно при их модификации наноструктурами с целью получения комплексных добавок полифункционального действия. Рационально сочетая типы и количественные соотношения добавок и наноструктур в составе комплексных, возможно целенаправленно регулировать структуру и физико-механические свойства строительных композитов.

Также при введении наноструктур возможно изменять количество функциональных групп в молекуле добавки, что должно привести к изменению энергии взаимодействия добавок с гидратирующимися частицами цемента и, соответственно, в целом влиять на формирование структуры цементного композита.

С целью выявления наиболее перспективных для использования в цементных композитах наномодифицированных добавок предварительно были проведены экспериментальные исследования по принципиальной возможности совмещения углеродных фуллероидных наночастиц с водными растворами добавок различной химической природы.

Ранее нами были приведены результаты исследований влияния наноструктуризации воды затворения на эффективность пластифицирующих добавок применительно к изменению реологических свойств бетонных растворов. Анализ физико-химических свойств водных дисперсий фуллероидных наноструктур, показал, что наиболее чувствительной характеристикой к возникновению объемной фрактальной сетки является электропроводность. Учитывая, что современные пластификаторы на основе поликарбоксилатов являются сильными полиэлектролитами измерение электропроводности их водных растворов положено в основу разработки методики по оценке совместимости фуллероидных наноструктур с ионногенными ПАВ, к разряду которых относятся большинство пластификаторов растворных и бетонных смесей.

Растворы электролитов обладают ионной проводимостью (являются проводниками второго рода), т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле (в отличие от электронной проводимости проводников первого рода).

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно удельную электропроводность  $\kappa$  (каппа) – величину, обратную удельному сопротивлению.

Методика оценки совместимости углеродных фуллероидных наночастиц с добавками различной химической природы подразумевает последовательное выполнение определенных исследований и оценку результатов на каждом этапе. На предварительном этапе работы необходимо в обязательном порядке проводить анализ используемого вяжущего стандартными методами. Так, определяется гранулометрический состав, нормальная густота цементного теста, сроки схватывания. При выявлении ложного схватывания необходимо дополнительно корректировать расход модифицированной добавки. При удельной поверхности более  $4500 \text{ м}^2/\text{г}$  также необходимо корректировать расход добавки.

Далее в соответствии с методикой измерения электропроводности производится выявление т.н. аномальных отклонений параметров в водных растворах модифицированной наночастицами при разных концентрациях добавок. Одновременно оценивается и агрегативная устойчивость суспензий во времени по отклонениям от первоначальных измеренных параметров.

После определения предпочтительной концентрации наномодификатора (при этом концентрация наномодификатора в добавке определяется, исходя из вида цемента и типа добавки и предварительно назначается в диапазоне от  $10^{-5}$

до  $10^{-2}$  % масс.) проводятся сравнительные исследования по выявлению его модифицирующей роли в добавке. Для этого определяют водопотребность и сроки схватывания цементного теста, изготовленного с применением немодифицированной добавки (основной состав) и модифицированной добавки (контрольный состав). Критерием эффективности наномодифицированной добавки является снижение водопотребности более 5% и увеличение времени начала схватывания более 15 мин, конца схватывания – более 25 мин.

После этого осуществляется сравнительная оценка сохранения времени первоначальной подвижности цементного теста. Так, определяется первоначальная подвижность цементного теста нормальной густоты по распылу конуса на встряхивающей столике, а затем через каждые 15 минут определяется изменение подвижности цементного теста.

За показатель увеличения сохраняемости подвижности принимают время (мин), в течение которого тесто в процессе своего выдерживания после окончания перемешивания теряет подвижность в нормируемых пределах.

Показатель эффективности должен быть более 1 и рассчитывается по формуле:

$$\Pi = (t_{\text{осн}}/t_{\text{контр}}) > 1,75$$

где  $t_{\text{осн}}$  и  $t_{\text{контр}}$  – время сохраняемости подвижности основных и контрольного составов смесей, мин.

На заключительном этапе оценки определяется прирост прочности цементного камня основного состава на изгиб и сжатие в возрасте 28 суток по отношению к прочности цементного камня, изготовленного из цементного теста контрольного состава

На настоящий момент предложенная методика показала свою эффективность, однако в ходе дальнейших исследований возможна дополнительная ее корректировка.

Работа выполнена по государственному контракту № 16.740.11.0648.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский, Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI, №5. – С. 50–56.
2. Бабков, В. В. Рациональные области применения модифицированных бетонов в современном строительстве / В. В. Бабков и др. // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 2–4.
3. Бальмаков, М. Д. Нанокomпозиционное материаловедение / М.Д. Бальмаков, Ю.В. Пухаренко // Вестник гражданских инженеров. – 2005. – №3(4). – С. 53–57.
4. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В. Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1998. – 768 с.
5. Жданюк, С. А. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы / С. А. Жданюк и др. // Вестник БНТУ. – 2009. – №3. – С. 5–22.
6. Калашников, В. И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / В. И. Калашников. – Воронеж, 1996. – 89 с.
7. Королев, Е. В. Модифицирование строительных материалов нанокремнекислотными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Береговой // Строительные ма-

териалы – Наука. – 2006. – №8 [приложение к научно-техническому журналу «Строительные материалы». – 2006. – №9]. – С. 2–4.

8. Пухаренко, Ю. В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю. В. Пухаренко, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко // Строительные материалы – Наука. – 2006. – №8 – С. 11–13.

9. Пухаренко, Ю. В. Роль комплексных добавок в получении долговечных цементных композитов / Ю. В. Пухаренко, В. Д. Староверов // Научно-исследовательская работа студентов, аспирантов и молодых ученых СПбГАСУ: сб. научных трудов студентов, аспирантов и молодых ученых победителей конкурсов 2011 г. Вып. 7. – СПб.: СПбГАСУ, 2012. – С. 129–141.

10. Тарасов, Р. В. Выбор технологии получения наноразмерных модификаторов для строительных композитов / Р. В. Тарасов и др. // Известия вузов. Строительство. – 2010. – №10 (622). – С. 18–22.

11. Фаликман, В. Р. Новое поколение суперпластификаторов / В. Р. Фаликман, А. Я. Вайнер, Н. Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. – 2000. – № 5. – С. 5–7.

12. Чернышов, Е. М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты / Е. М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – № 1. – С. 45–59.

13. Юхневский, П. И. О механизме пластификации цементных композиций / П. И. Юхневский // Строительная наука и техника. – 2010. – № 1–2. – С. 64–69.