

Paweł Łukowski¹

DLACZEGO DOMIESZKI POLIMEROWE PCE MAJĄ PRZYSZŁOŚĆ

1. Wprowadzenie; znaczenie domieszek upłynniających w technologii betonu

Zgodnie z definicją sformułowaną w Normie Europejskiej PN-EN 934-2 [1], domieszka to materiał dodawany do mieszanki betonowej, w ilości nieprzekraczającej 5 % masy cementu w betonie. Spośród produktów chemii budowlanej, to właśnie domieszki wywarły najbardziej spektakularny wpływ na rozwój technologii betonu. Wynika to z faktu, że w ich przypadku bardzo niewielka ilość modyfikatora może być przyczyną istotnej zmiany właściwości technicznych betonu.

Najbardziej rozpowszechnione modyfikatory betonu to obecnie domieszki uplastyczniające i upłynniające mieszankę betonową (plastyfikatory i superplastyfikatory). Według różnych oszacowań, stanowią one od 70 do 75 % wszystkich oferowanych na rynku domieszek [2, 3]. Wprowadzenie superplastyfikatorów w latach sześćdziesiątych XX wieku spowodowało przełom w technologii betonu, pozwalając na szerokie stosowanie betonu towarowego oraz rozwój prefabrykacji betonowej. Współczesne zastosowanie domieszek upłynniających w budownictwie jest bardzo szerokie i obejmuje między innymi beton sprężony, natryskiwany, pompowany, architektoniczny, fibrobeton, beton wysokiej i bardzo wysokiej wytrzymałości. Szczególnym osiągnięciem technologii betonu wykorzystującej superplastyfikatory są mieszanki samozagęszczalne.

Do ciekawych spostrzeżeń prowadzi analiza zapisów w dokumentach normalizacyjnych dotyczących betonu. Z jednej strony, wyraźna jest tendencja do

¹dr hab. inż., prof. PW, Politechnika Warszawska, p.lukowski@il.pw.edu.pl

zmniejszania ilości wody w mieszance betonowej: zakres minimalnego współczynnika woda/cement, zalecanego w wycofanej Normie Polskiej PN-88/B-06250 [4], wynosił 0,55-0,75, podczas gdy w obecnej Normie Europejskiej PN-EN 206:2014 [5] wynosi on 0,45-0,65. Jednocześnie zaleca się stosowanie mieszanek betonowych o coraz większej ciekłości (tabl.1). W poprzedniej wersji Normy Europejskiej dotyczącej betonu, PN-EN 206-1:2003 [6], nie klasyfikowano już konsystencji wilgotnej (ang. earthmoistconcrete), a w obecnie wprowadzanej PN-EN 206:2014 wśród zalecanych metod oceny konsystencji mieszanki nie ma metody Vebe, odpowiedniej w przypadku mieszanek o gęstszej konsystencji. Zastąpiła ją metoda rozplywu stożka (Abramsa) – dotychczas stosowana tylko w odniesieniu do mieszanek samozagęszczalnych, a więc z definicji wykazujących szczególnie dużą ciekłość. Dominującą tendencją w technologii betonu jest więc trend ku bardziej ciekłym mieszankom, zawierającym jednak mniej wody zarobowej (przy zwiększonej zawartości cementu!). Jednoczesne osiągnięcie tych rozbieżnych celów jest możliwe przez zastosowanie coraz skuteczniejszych domieszek upłynniających.

Tablica 1. Najbardziej ciekła konsystencja, jaką można oznaczać daną metodą

Wg PN-88/B-06250			Wg PN-EN 206-1:2003			Wg PN-EN 206:2014		
Vebe, s	Opad stożka, mm	Rozplyw stożka, mm	Vebe, s	Opad stożka, mm	Rozplyw stożka, mm	Vebe, s	Opad stożka, mm	Rozplyw stożka, mm
≤ 6	120-150	Nie stosuje się	5-3	≥ 220	Nie stosuje się	Nie stosuje się	≥ 220	760-850

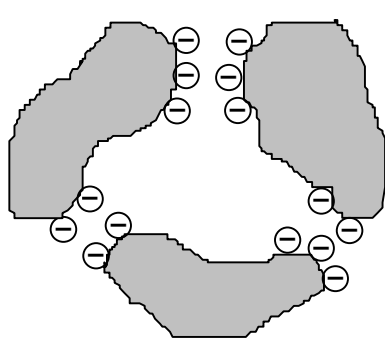
2. Mechanizmy działania i natura chemiczna domieszek upłynniających

Domieszki upłynniające wykorzystują dwa podstawowe mechanizmy upłynniania (rys. 1):

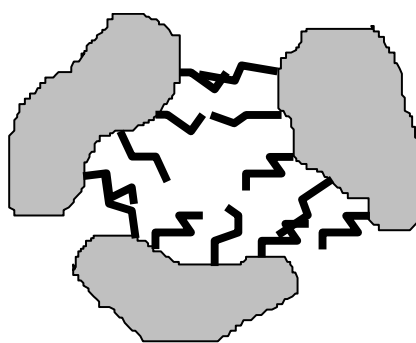
- elektrostatyczny – odpychanie jednoimiennych ładunków elektrycznych, indukowanych na ziarnach cementu,
- steryczny – blokowanie możliwości aglomeracji ziaren cementu na skutek zawady

przestrzennej w postaci łańcuchów polimeru; efekt steryczny wynika z faktu, że atomy i cząsteczki nie są punktami, lecz mają kształt zbliżony do sfery i zajmują określoną objętość w przestrzeni.

Mechanizmy te są wspomagane ewentualnymi dodatkowymi oddziaływaniami (hydrofilowym, smarnym, itp.).



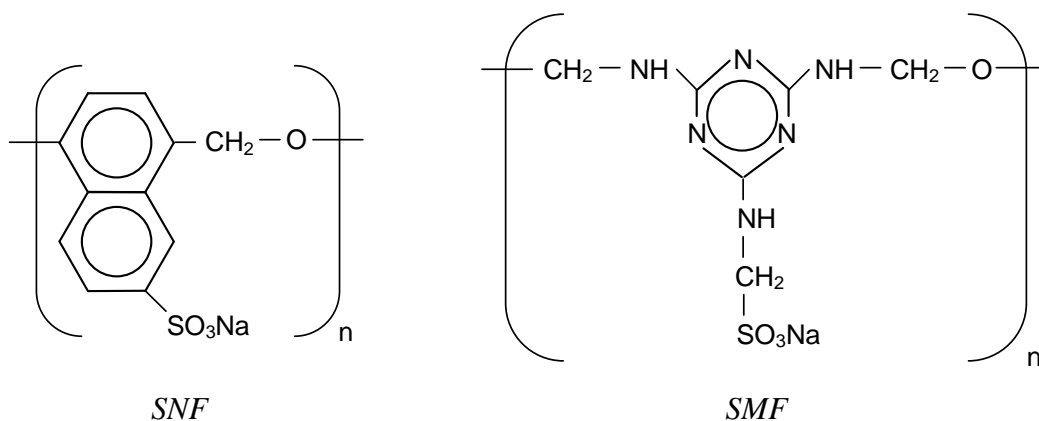
mechanizm elektrostatyczny



mechanizm steryczny

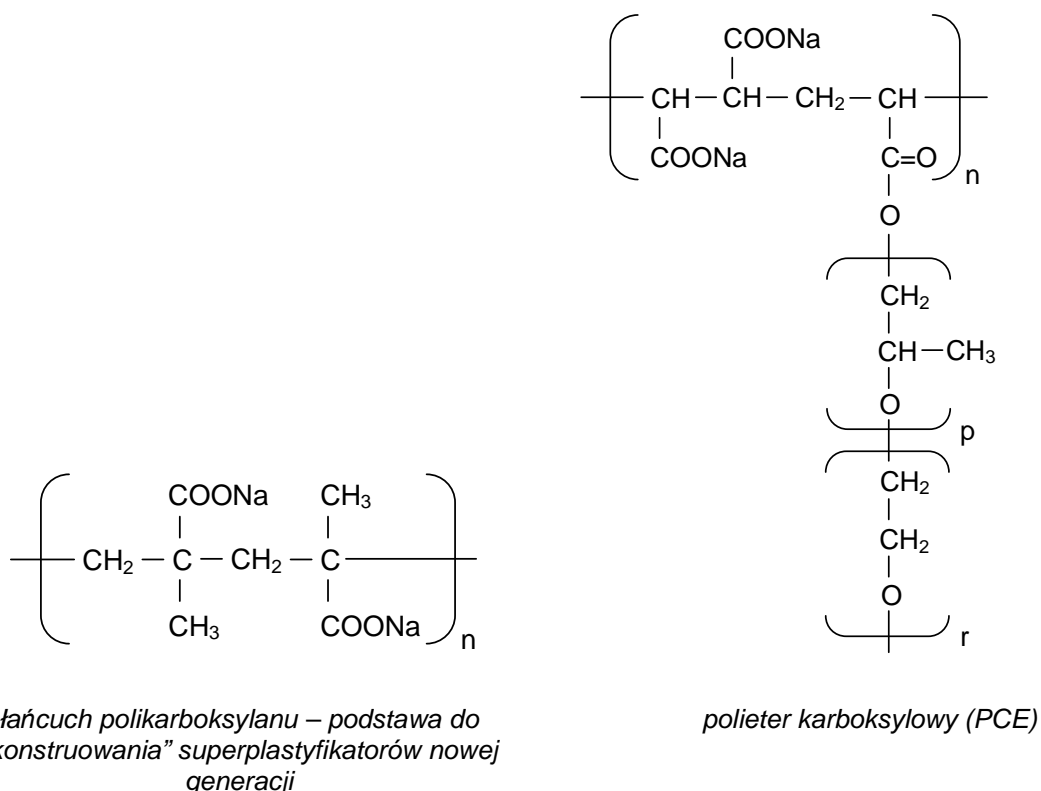
Rys. 1. Podstawowe mechanizmy upłynnienia mieszanki betonowej przez domieszki

Współcześnie stosowane domieszki upłynniające to wyłącznie polimery – związki wielkocząsteczkowe, o makrocząsteczkach w postaci długich, zwykle rozbudowanych łańcuchów. Domieszki upłynniające, wykorzystujące efekt elektrostatyczny, to przede wszystkim sulfonowane żywice naftalenowo-formaldehadowe (SNF) i sulfonowane żywice melaminowo-formaldehadowe (SMF)(rys. 2).



Rys. 2. Struktura cząsteczkowa sulfonowanej żywicy naftalenowo-formaldehadowej (SNF) i sulfonowanej żywicy melaminowo-formaldehadowej (SMF)

Mechanizm steryczny jest wykorzystywany przez nową generację domieszek upłynniających, która pojawiła się na rynku w ostatniej dekadzie ubiegłego stulecia. Są to różne pochodne polikarboksylianów, często określane ogólnie mianem domieszek polikarboksylianowych (PC). Skuteczność superplastyfikatorów tego rodzaju zależy w znacznej mierze od ukształtowania tworzących je makrocząstek – łańcuchów polimerowych. Cząsteczki polikarboksylianów mają strukturę grzebieniową, tzn. składają się z łańcucha głównego, którego funkcją jest adsorpcja na ziarnie cementu, oraz dołączonych do niego łańcuchów bocznych, których zadaniem jest steryczne przeciwdziałanie zbrylaniu się ziaren cementu i w efekcie upłynnienie mieszanki betonowej (rys. 3). Do tej grupy superplastyfikatorów należą kopolimery kwasu akrylowego z estrami akrylowymi (CAE), usieciowane żywice akrylowe (CLAP) oraz polieter karboksylowe (PCE), związki polikarboksylianowe zawierające szczególnie długie łańcuchy boczne. Długość tych łańcuchów wynika z liczby powtarzających się jednostek tlenu etylenu i/lub propylenu; w przypadku PCE liczba ta może wynosić ponad 100, podczas gdy w typowej domieszce z grupy PC zwykle 10 do 30[7].



Rys. 3. Struktura cząsteczkowa domieszki polikarboksylianowej

Występowanie efektu sterycznego w zaczynach cementowych z domieszkami upłynniającymi wykryto dopiero w latach dziewięćdziesiątych XX wieku, gdy stwierdzono, że niektóre polimery bardzo efektywnie upłynniają mieszankę betonową, mimo że nie powodują wyraźnych zmian potencjału zeta [8], a zatem nie występuje w ich przypadku odpychanie elektrostatyczne. Od tej pory obserwuje się intensywny rozwój tej grupy modyfikatorów; obecnie zdobyły one dominującą, choć dalece nie wyłączną pozycję wśród domieszek upłynniających i uważane są za jeden z najnowocześniejszych produktów chemii budowlanej.

Efekt steryczny jest najbardziej skutecznym mechanizmem upłynniania mieszanki betonowej (tabl. 2).

Tablica 2. Orientacyjne możliwości zmniejszenia ilości wody zarobowej przez różne rodzaje domieszek wg [9]

Rodzaj domieszki (podstawowy składnik)	Możliwe zmniejszenie ilości wody, %
Modyfikowane lignosulfoniany, LS	5-15
Sulfonowane żywice melaminowo-formaldehydowe, SMF	5-25
Sulfonowane żywice naftalenowo-formaldehydowe, SNF	15-25
Polikarboksylany, PC	20-30
Polieter karboksylowe, PCE	25-40

Szczególnie imponujące osiągnięcia w zakresie upłynniania mieszanki betonowej są związane z domieszkami, które dzięki odpowiedniej budowie łańcuchów polimerowych, zawierających specjalnie dobrane podstawniki, wykorzystują jednocześnie oba podstawowe mechanizmy upłynniania – steryczny i elektrostatyczny; dotyczy to zwłaszcza polieterów [10]. Dzięki takim modyfikatorom stało się możliwe wykonanie urabialnej mieszanki betonowej zawierającej zaledwie stechiometryczną – niezbędną do reakcji chemicznej uwodnienia składników cementu – ilość wody: $w/c < 0,25$, bądź też projektowanie systemów typu „zero energy” w produkcji prefabrykatów betonowych (produkcja bez energochłonnego naparzenia i zagęszczania mechanicznego).

3. Możliwości kształtowania struktury domieszek upłynniających typu PCE

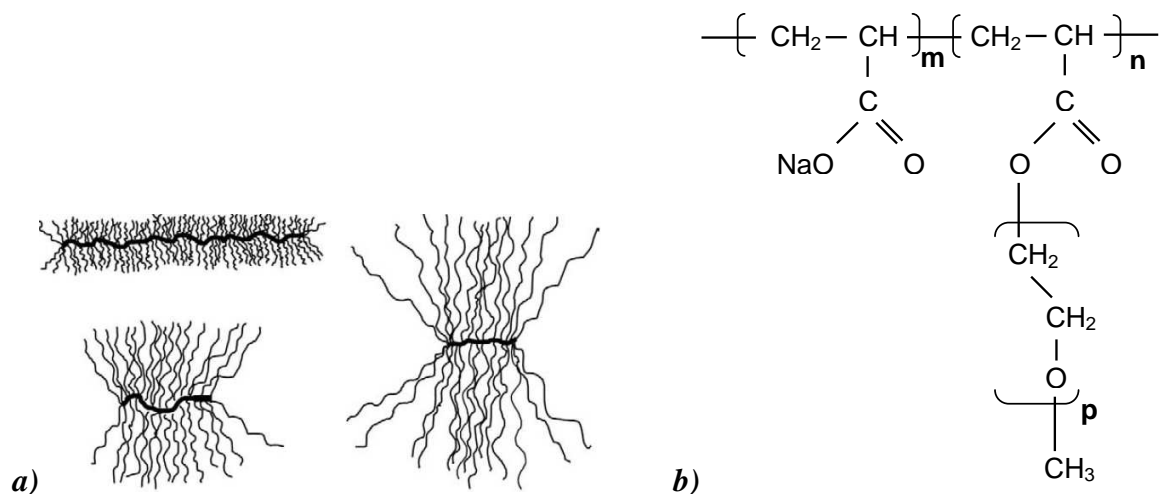
Domieszki upłynniające stanowią produkt zaawansowanej technologii w zakresie syntezy chemicznej. O ile jednak mechanizm odpychania elektrostatycznego, wykorzystywany przez tradycyjne superplastyfikatory z grupy sulfonowanych żywic, zależy przede wszystkim od składu roztworu i adsorpcji polimeru na ziarnach cementu, o tyle efekt steryczny, dominujący w przypadku domieszek nowej generacji, w większym stopniu zależy od budowy makrocząsteczki. Dlatego też domieszki z grupy polikarboksylianów są przedmiotem szczególnego zainteresowania z uwagi na możliwości kształtowania ich struktury i, tym samym, wpływania na efektywność działania upłynniającego

Warunkiem skutecznego działania superplastyfikatorów PCE jest ukształtowanie odpowiedniej struktury makrocząsteczek, tzw. struktury grzebieniowej (łańcuchy boczne dołączone do łańcucha głównego). Sprawą kluczową z punktu widzenia działania domieszki jest właściwy dobór trzech podstawowych parametrów strukturalnych polimeru:

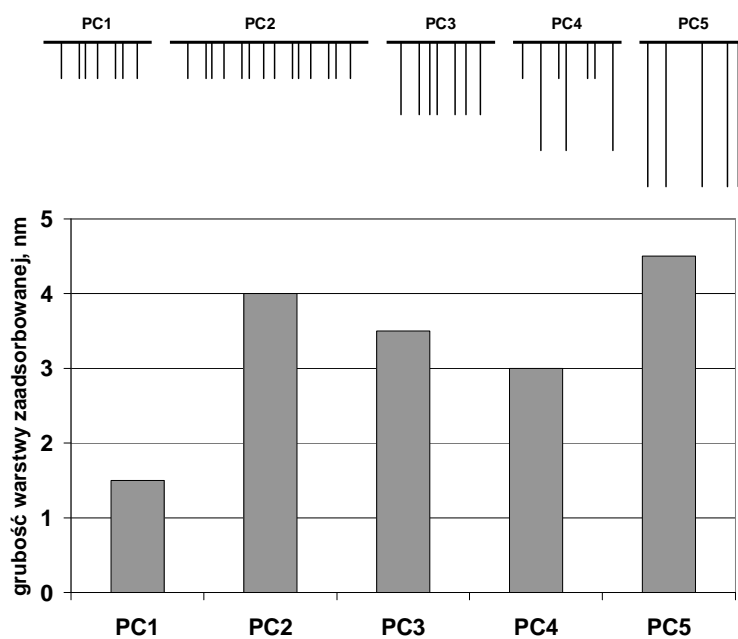
- długości łańcucha głównego (m),
- długości łańcuchów bocznych (p),
- częstotliwości występowania łańcuchów bocznych (n/m).

Dzięki osiągnięciom współczesnej chemii polimerów (nanotechnologia), parametry te mogą być w dużym zakresie kształtowane [11, 12] (rys. 4).

Trzeba tu zauważyć, że obecne możliwości praktyczne, stwarzane przez nanotechnologię, wyprzedzają nieco zrozumienie zależności między strukturą a skutecznością domieszki; jak dotąd nie sformułowano w pełni wiarygodnego i powszechnie przyjętego modelu. Generalnie, za korzystne ze względu na skuteczność upłynnienia uważa się długie łańcuchy boczne, dołączone do krótkiego łańcucha głównego [13, 14]. Natomiast częstość występowania łańcuchów może być czynnikiem działającym ambiwalentnie (rys. 5) – mniejsza prowadzi do intensywniejszego upłynnienia, a większa do dłuższego czasu utrzymania konsystencji [13]. Zagadnienia te są przedmiotem intensywnych badań i studiów w wielu ośrodkach.



Rys. 4. Możliwości kształtowania grzebieniowej struktury polikarboksylianów: a) różne warianty struktury makrocząsteczek wg [15]; b) parametry decydujące o długości łańcuchów bocznych (p) i częstości ich występowania (n/m) mogą być w dużym zakresie kontrolowane

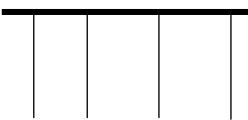



Rys. 5. Grubość warstwy polimeru zaadsorbowanego na powierzchni cementu przy różnych strukturach łańcuchów wg [12]

Pewne wnioski praktyczne mogą być wyciągnięte z rozważań teoretycznych, uwzględniających termodynamikę procesów zachodzących w układzie zaczyn cementowy – domieszka. Dla skutecznego upłynnienia mieszanki betonowej konieczna jest adsorpcja

polimeru na powierzchni ziaren cementu. Adsorpcja ta, jak każdy proces w przyrodzie, może przebiegać łatwo, jeżeli prowadzi do zmniejszenia energii lub wzrostu entropii układu.

W przypadku domieszki polimerowej o krótkich łańcuchach bocznych, adsorpcja następuje przede wszystkim na skutek przyciągania elektrostatycznego, które jest procesem egzotermicznym, tzn. przebiega z wydzieleniem energii – sumaryczna energia układu zmniejsza się. Natomiast w przypadku domieszki o długich łańcuchach bocznych, adsorpcja następuje w rezultacie odłączania jonów związanych wcześniej z łańcuchem głównym polimeru – następuje wzrost entropii układu. W obu przypadkach efekt termodynamiczny sprzyja adsorpcji domieszki na ziarnie cementu. Jednak jony wapnia (Ca^{2+}), obecne w zaczynie cementowym, powodują stopniowe zubożenie ładunku elektrycznego cząsteczki polimeru, a w rezultacie adsorpcja polimeru na ziarnie cementu staje się mniej egzotermiczna [15]. W przypadku domieszek o krótkich łańcuchach bocznych oznacza to, że mniejsza jest także zmiana energii, a zatem efektywność adsorpcji spada. Natomiast zachowany jest wzrost entropii, dlatego domieszki o długich łańcuchach bocznych dłużej zachowują zdolność do osadzania się na ziarnach cementu (rys. 6).

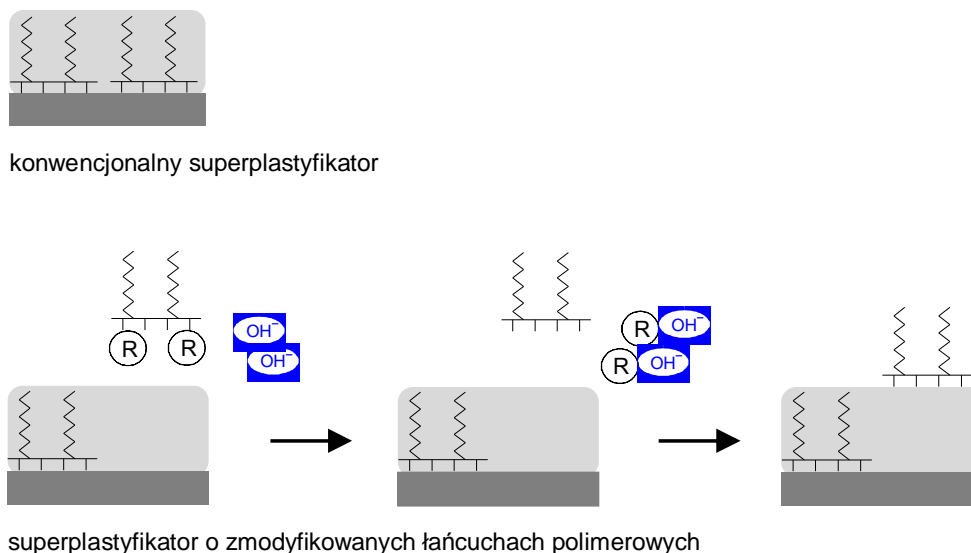
Typ łańcucha polimerowego		
adsorpcja na ziarnach cementu		
<i>Dominujący efekt termodynamiczny</i>	Entropia (S) ↑	Energia swobodna (G) ↓
<i>Skuteczność adsorpcji</i>	↑	↑
stopniowe zubożenie ładunku elektrycznego polimeru przez jony wapnia		
<i>Dominujący efekt termodynamiczny</i>	Entropia (S) ↑	Energia swobodna (G) –
<i>Skuteczność adsorpcji</i>	↑	↓

Rys. 6. Wpływ struktury polimeru na skuteczność działania domieszki upłynniającej w ujęciu termodynamicznym

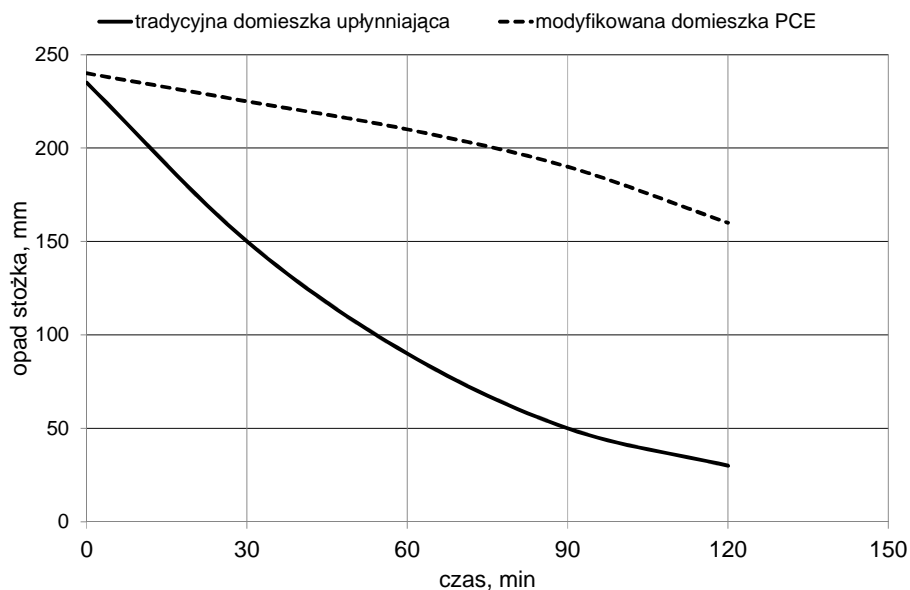
4. Wydłużenie czasu efektywnego działania domieszek upłynniających

Współczesne superplastyfikatory pozwalają na bardzo skuteczne upłynnienie mieszanki betonowej. Jednak czas utrzymywania się poprawionej konsystencji jest ograniczony i często uważany za zbyt krótki. Podstawową przyczyną jest otaczanie polimeru, zaadsorbowanego na powierzchni ziarna cementu, przez produkty hydratacji. Jeśli adsorpcja prawie wszystkich cząstek polimeru następuje szybko, zaraz po dodaniu domieszki do mieszanki betonowej, to upłynnienie jest duże, ale krótkotrwałe. Wynika to z faktu, że zaadsorbowane łańcuchy polimerowe zostają szybko wbudowane w strukturę powstających hydratów i ulegają dezaktywacji, a w fazie ciekłej nie ma już wystarczającej ilości modyfikatora.

Współczesna chemia budowlana umożliwiła rozwiązanie tego problemu. Polega ono na modyfikacji łańcuchów polimerowych domieszki. Do niektórych z nich dołączane są podstawniki blokujące możliwość adsorpcji na ziarnach cementu. W rezultacie od początku na powierzchni cementu adsorbuje się tylko część domieszki; zmodyfikowane polimery mogą się osadzać dopiero wówczas, kiedy hydroliza, następująca w zasadowym środowisku zaczynu cementowego, usunie blokujące podstawniki, co następuje stopniowo (rys. 7). W ten sposób w fazie ciekłej zaczynu przez długi czas utrzymuje się stężenie polimeru wystarczające dla znacznie przedłużonego, skutecznego działania superplastyfikatora (rys. 8).



Rys. 7. Mechanizm spowolnienia adsorpcji domieszki polimerowej na powierzchni ziaren cementu – stopniowa hydroliza podstawników blokujących adsorpcję



Rys. 8. Przykładowa zmiana w czasie konsystencji mieszanki betonowej upłynnionych konwencjonalnym superplastyfikatorem i modyfikowana domieszką typu PCE

Podsumowanie

Beton cementowy, najpowszechniej dziś stosowany materiał budowlany, podlega nadal stałemu rozwojowi. Rozwój ten odbywa się w przeważającej mierze przez modyfikację materiałową, a jednym z jej podstawowych kierunków jest stosowanie coraz doskonalszych – skuteczniejszych i wydajniejszych – domieszek. Domieszki upłynniające mieszankę betonową stanowią najliczniejszą grupę modyfikatorów betonu. W tej grupie szczególną pozycję zajmują domieszki nowej generacji, oparte na związkach polikarboksyłanowych, w szczególności eterach polikarboksyłowych (PCE). Superplastyfikatory te charakteryzują się bardzo wysoką skutecznością upłynnienia, a ich specyficzna struktura cząsteczkowa umożliwia – dzięki osiągnięciom współczesnej nanotechnologii – dostosowywanie właściwości do potrzeb formułowanych przez technologię betonu i rozwiązywanie specyficznych problemów, związanych np. z niewystarczającym czasem utrzymywania się poprawionej ciekłości mieszanki betonowej.

Ta „elastyczność” domieszek PCE daje gwarancję, że będą one szeroko stosowane również w przyszłości. W połączeniu z nadzwyczaj wysoką efektywnością działania stanowi ona odpowiedź na zadane w tytule niniejszego artykułu pytanie.

Podziękowanie

Niniejszy artykuł został częściowo opracowany w ramach realizacji prac statutowych Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Warszawskiej.

Literatura

- [1] PN-EN 934-2 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Część 2: Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie”
- [2] Nocuń-Wczelik W.: Oddziaływanie wybranych domieszek do betonu na szybkość hydratacji cementu. XII Sympozjum Naukowo-Techniczne „Reologia w Technologii Betonu”, Gliwice, 2010, 79-91
- [3] Dransfield J.: Leaching of admixtures from concrete. UK Cement Admixtures Association Admixtures Environmental Sheet No. 9, 2007
- [4] PN-88/B-06250 „Beton zwykły”
- [5] PN-EN 206-1:2003 „Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”
- [6] PN-EN 206:2014-04 „Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”
- [7] Hamada D., Sato H., Yamamuro H., Izumi T., Mizunuma T.: Development of slump-controlling agent with minimal setting retardation. 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (red. V.M. Malhotra), ACI International, Berlin, Niemcy, 2003, 127-141
- [8] Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D.: The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. Cement and Concrete Research, vol. 27, 1, 1997, 37-50
- [9] Kucharska L.: Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej. Cement Wapno Beton, 2, 2000, 46-60
- [10] Corradi M., Khurana R., Magarotto R.: New generation of polycarboxylate superplasticizers for eliminating steam curing and improving durability of precast concrete elements. 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete – Supplementary Papers (red. P.C. Nkinamubanzi), Berlin, 2003, 347-361

- [11] Aïtcin P.-C.: Domieszki: najważniejszy składnik nowoczesnego betonu. *Cement Wapno Beton*, 5, 2006, 277-284
- [12] Houst Y.F., Bowen P., Perche F.: Towards tailored superplasticizers. W “Admixtures – Enhancing Concrete Performance” (red. R. Dhir i in.), Thomas Telford, London, 11-20
- [13] Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y.: Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rzym, 1997, 359-378
- [14] Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M.: Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 2, 2000, 197-207
- [15] Plank J., Sachsenhauser B., de Reese J.: Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 5, 2010, 699-709.