

## MODYFIKACJA STRUKTURY ŻELU CEMENTOWEGO WSKUTEK ODDZIAŁYWANIA POLIMETYLENO-NAFTALENOSULFONIANU SODU Z HYDRATOWANĄ POWIERZCHNIĄ ALITU (C<sub>3</sub>S)

Mikołaj Syczewski<sup>a\*</sup>, Genadij Shirokiy<sup>b</sup>, Pavel Juchnevskij<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Wydział Techniczny, Wyższa Szkoła Agrobiznesu w Łomży, ul. Studencka 19, 18-402 Łomża

<sup>b</sup> Faculty of Civil Engineering, Belarussian National Technical University, Niezavisimosty 150/15, Mińsk, Białoruś 220013

**Streszczenie:** Wprowadzenie domieszek chemicznych do materiałów cementowych przyczynia się do powstawania defektów w sieci krystalicznej hydrokrzemianów wapnia i powstawania struktury stopniowej, co prowadzi do zakłóceń ruchu dyslokacji i zwiększenia wytrzymałości kompozytu.

*Słowa kluczowe:* modyfikacja struktury żelu cementowego, domieszki chemiczne do betonu.

Struktura żelu cementowego tworzy się ze związków powstających w wyniku hydratacji klinkieru cementowego, a przede wszystkim krzemianu wapnia (około 75% objętości). Krzemian trójwapniowy jest głównym minerałem klinkieru portlandzkiego (gdzie znajduje się w postaci minerału zwanego alitem w ilości 45 - 65%) (Taylor, 1996). W alicie niektóre atomy krzemu zastąpione są atomami glinu, a dla skompensowania ładunku między nimi w odstępach znajdują się atomy magnezu. Takie zastępstwo zachodzi w co 18-tej cząsteczce C<sub>3</sub>S, co pozwoliło na zaproponowanie formuły alitu – C<sub>54</sub>Si<sub>16</sub>AlMg. Siatka krystaliczna składa się z izolowanych tetraedrów [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, jonów Ca<sup>2+</sup> i O<sup>2-</sup>. Wprowadzony w siatkę jon Mg<sup>2+</sup> zastępuje jon Ca<sup>2+</sup>, a Al<sup>3+</sup> – Si<sup>4+</sup> i Ca<sup>2+</sup>.

W technologii betonu szeroko wykorzystywane są domieszki chemiczne, które pozwalają uzyskać lepsze charakterystyki techniczne betonu. Przykładowo, w Rosji połowę spośród wszystkich domieszek stanowi produkcja polimetylenonaftalenosulfonianowego superplastyfikatora C-3 i domieszek kompleksowych. Domieszkę C-3 stanowi mieszanina polimetylenonaftalenosulfonianów sodu – PNS (Batrakov, 1998).

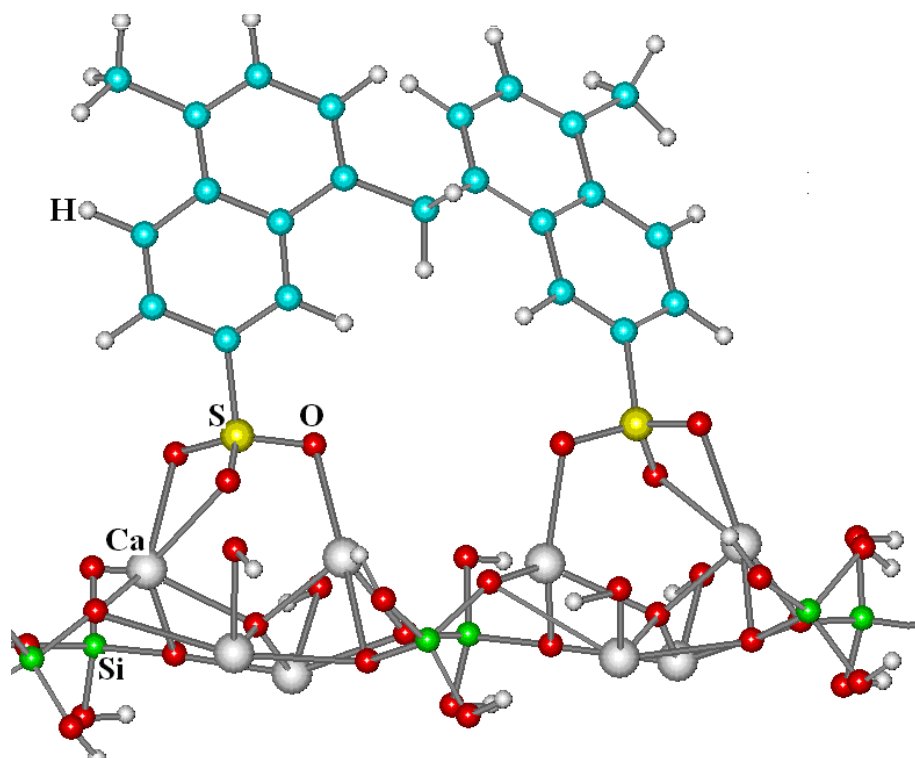
Uwodnione krzemiany wapnia w postaci żelu zapewniają wytrzymałość, trwałość i nieprzepuszczalność sztucznego kamienia. Z tego powodu, badania procesu wzajemnego oddziaływania domieszek uplastyczniających z uwodnionym krzemianem trójwapniowym ma duże znaczenie praktyczne w celu poznania mechanizmu uplastycznienia kompozytów cementowych, regulowania procesów wiązania i twardnienia oraz dla zapewnienia długotrwałej wytrzymałości materiałów w konstrukcjach. Ważne jest, aby wyjaśnić cechy struktury, na które

oddziałują domieszki chemiczne (modyfikatory) o różnej molekularnej i strukturalnej konformacji.

Tego typu informacje można uzyskać za pomocą modelowania molekularnego metodami kwantowo-chemicznymi. Wcześniejsze nieempiryczne kwantowo-chemiczne obliczenia autorów (Juchnevskij i in., 2010) wykonane zostały dla oddziaływania molekuł wody i plastifikatora – polimetylenonaftalenosulfonianu (PNS) sodu z powierzchnią alitu. Ustalono, że w środowisku wodnym sól sodowa dysocjuje i tworzące się hydratowane jony oddziałują z alitem oddzielnie. Przy tym, jon sodu hydratowany jest kilkoma molekułami wody i praktycznie oddziałuje z alitem, tak jak i wolna woda. Dzieje się tak z kilku przyczyn. Po pierwsze, dodatni ładunek hydratowanego kompleksu jest ekranowany poprzez tworzącą się sferę hydratowaną. Po drugie, molekuły wody tworzące daną sferę są sztywno zorganizowane, przez co nie mogą osiągnąć najkorzystniejszej pozycji do interakcji (rys. 1).

Jak wynika z rysunku 1, jedna grupa sulfonowa oddziałuje z dwoma sąsiednimi atomami wapnia na powierzchni. Przy tym, jeden z jonów wapnia powiązany jest z dwoma atomami tlenu grupy sulfonowej, a sąsiedni z jednym. Obliczenia kwantowo-chemiczne wykazują, że domieszka C-3 znacznie bardziej wiąże się z powierzchnią alitu niż cząsteczki wody i może powodować wypieranie jej z tej powierzchni.

\* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: mikołaj.syczewski@interia.pl



Rys. 1. Schemat oddziaływania hydratowanej powierzchni krzemianu trójwapieniowego z cząsteczką polimetylenonaftalenosulfonianowego superplastyfikatora C-3

Jak wiadomo, przy współdziałaniu cząsteczek wody z cząsteczkami cementu na ich powierzchni tworzy się warstwa solwacyjna, składająca się z warstwy adsorbcyjnej (bezpośrednio na powierzchni cząstek) i dyfuzyjnej (Ramachandran i in., 1996; Vovk, 2000). Grubość warstwy powłoki solwacyjnej zależy od mineralnego składu cementu, rozmiaru i kształtu cząstek, składu chemicznego zaadsorbowanych jonów i warunków zewnętrznych (ciśnienia atmosferycznego i temperatury). Jeżeli zawartość wody przekracza ilość niezbędną do wykształcenia powłoki solwacyjnej, część jej utrzymuje się między solwatowanymi cząstkami i w porach cementowego żelu.

Cząsteczki domieszek plastyfikatorów w chwili początkowej interakcji minerałów cementu z wodą są równomiernie rozmieszczone w wodzie zarobowej. W czasie hydrolizy cementu w procesie chemisorpcji, cząsteczki domieszki superplastyfikatora, kosztem niezwiązanych z powierzchnią grup sulfonowych, tworzą wokół cząstek fazy stałej strukturalizowaną hydratacyjną warstwę i wypierają część cząsteczek wody na zewnątrz warstwy adsorbcyjnej do warstwy dyfuzyjnej, gdzie są słabiej związane i znacznie mniej uporządkowane. Energia wiązania wapnia z tlenem grupy sulfonowej jest dwukrotnie wyższa od energii wiązania wapnia z tlenem z cząsteczki wody, dlatego też woda jest wypychana.

Elektrostatyczna składowa plastyfikującego efektu domieszki, określona poprzez wielkość momentu dipolowego cząsteczki i energię wiązania grupy funkcjonalnej z hydratowaną powierzchnią cementu, zapewnia plastyfikujący efekt zarówno przez wypieranie cząsteczek wody z warstwy adsorbcyjnej na ziarnach

cementu, jak i przez oddziaływanie elektrostatyczne wolnych grup funkcyjnych w segmentach domieszki w warstwie dyfuzyjnej.

Uwzględniając dane o wielkości adsorpcji domieszki C-3 na minerałach cementu portlandzkiego (Vovk, 2000) przeprowadzono teoretyczne obliczenia strukturalnej interakcji w układzie krzemian trójwapienowy – woda – domieszka.

Między adsorpcją ( $\Gamma$ , mol/m<sup>2</sup>) a powierzchnią zajmowaną przez jeden mol substancji ( $\omega$ ) w monowarstwie istnieje związek:

$$\omega = 1/\Gamma \quad (1)$$

albo dla maksymalnej ilości substancji:

$$\omega_{\infty} = 1/\Gamma^{\infty} \quad (2)$$

Pole powierzchni zajmowanej przez jedną cząsteczkę substancji można wyznaczyć ze wzoru:

$$\omega_m = \frac{1}{\Gamma N_A} \quad (3)$$

gdzie  $N_A$  jest liczbą Avogadra o wartości  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

Grubość monowarstwy domieszki opisuje wzór:

$$\lambda = \frac{M}{\omega \delta} \quad (4)$$

gdzie:  $M$  jest masą cząsteczkową substancji w g/mol, zaś  $\delta$  jest gęstością substancji (domieszki).

Stopień hydratacji  $C_3S$  w początkowych godzinach twardnienia wynosi 7-8%, a powierzchnia właściwa według Vovka (2000) jest proporcjonalna do stopnia hydratacji i wynosi około  $0,83 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dla ilości domieszki (w stosunku do masy minerału  $C_3S$ ) wynoszącej 0,8% wartość adsorpcji C-3 na uwodnionym  $C_3S$  wynosi  $6,4 \text{ mg/g}$  (Vovk, 2000) lub  $0,0043 \text{ mmol/m}^2$ , a pole powierzchni, którą zajmuje jedna cząsteczka wynosi  $38,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . Pole powierzchni, które zajmuje jedna cząsteczka domieszki C-3, przy stopniu polikondensacji równym 2, według obliczeń kwantowo-chemicznych (Juchnevskij i in., 2010) wynosi  $S = a \cdot b = 7,4 \text{ \AA} \cdot 6,3 \text{ \AA} = 46,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  lub nieco więcej. Różnice wynikają z faktu, że domieszka C-3 zawiera PNS o innym rozkładzie masy cząsteczkowej i odpowiednio innymi wielkościami cząsteczek. Ponadto, przy maksymalnej adsorpcji, cząsteczki SP są nie tylko ułożone równoległe do powierzchni, ale utrzymują się na niej tylko częściowo. Przy tym, część centrów aktywnych na powierzchni jest ekranowana pętlami i ogonami zaadsorbowanych cząsteczek. Ponieważ ilość miejsc aktywnych na powierzchni minerału jest ograniczona, a liczba zaadsorbowanych cząsteczek wzrasta, pole powierzchni do adsorpcji cząsteczki zmniejsza się.

W celu lepszego zrozumienia działania wzmacniającego domieszek plastyfikatorów na strukturę cementu w betonie, oprócz badania mechanizmu plastyfikacji, ważne jest określenie mechanizmu krystalizacji i zmian w składzie fazy. W związku z tym, aktualny staje się problem wpływu domieszek na dyspersyjno-krystaliczną strukturę kamienia cementowego na poziomie cząsteczkowym.

Rzeczywisty kryształ składa się z zespołu wielu małych kryształów, które są nazywane ziarnami albo krystalitami (Gusiev i Rampel, 2000). Ziarno nie jest monolitycznym kryształem zbudowanym ze ściśle równoległych warstw atomów. W rzeczywistości składa się ono jakby z mozaiki poszczególnych bloków, w których krystalograficzne płaszczyzny obrócone są w stosunku do siebie pod małym kątem. Taka struktura ziarna nazywana jest strukturą mozaikową, a jej elementy składowe nazywane są blokami mozaiki.

Wielkość małych cząstek może być określona za pomocą mikroskopu elektronowego, sedymentacji, spektroskopii korelacyjnej fotonów, adsorpcji gazowej, pomiarów magnetycznych i innych metod (Gusiev i Rampel, 2000). Jedną z najbardziej dostępnych i rozpowszechnionych metod określania wielkości krystalitów i mikronaprężeń w polikrystalicznych błonach jest analiza poszerzeń rentgenowskich linii dyfrakcyjnych. Wielkość krystalitów  $D$  może być określana za pomocą prostej formuły Scherrera (Gorelik i in., 1994):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

gdzie:  $\lambda$  jest to długość fali promieniowania,  $\theta$  jest kątem dyfrakcji (kątem Bragga), a  $\beta$  jest szerokością refleksu dyfrakcyjnego mierzoną w połowie jego wysokości skorygowaną o stałą aparaturową  $b$ .

Badania hydratowanego  $C_3S$  metodą dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono na zautomatyzowanym dyfraktometrze DRON-7 (NPP „Burewestnik” w Sant-Petersburgu) z promieniowaniem  $\text{CuK}_\alpha$  (długość fali  $0,154 \text{ nm}$  w warunkach geometrii Bragga-Brentano  $0 - 2\theta$  ( $2\theta$ - kąt Bragga)<sup>1</sup>. Wartości prądu i napięcia na lampie rentgenowskiej wynosiły odpowiednio  $20 \text{ mA}$  i  $40 \text{ kV}$ . Do analizy eksperymentalnych wyników badań wykorzystano pakiet programów do wsparcia badań eksperymentalnych PDWin (LP "standard" TCP). Identyfikację faz krystalicznych przeprowadzono z użyciem bazy JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Do krzemianu trójwapienia dodawano wodę przy  $W/C=1,0$  i wodę z domieszką superplastyfikatora C-3 w ilości 1% masy krzemianu trójwapienia. Po okresie 28 dni wiązania i twardnienia próbek w naturalnych warunkach temperatury i wilgotności, suszono je na powietrzu przy temperaturze  $20-25^\circ\text{C}$ , a następnie kruszono w moździerz agatowym i przesiewano. Rentgenogram hydratowanego  $C_3S$  przedstawiono na rysunku 2, a dyfraktometryczne charakterystyki prób krzemianu trójwapieniowego w tablicy 1.

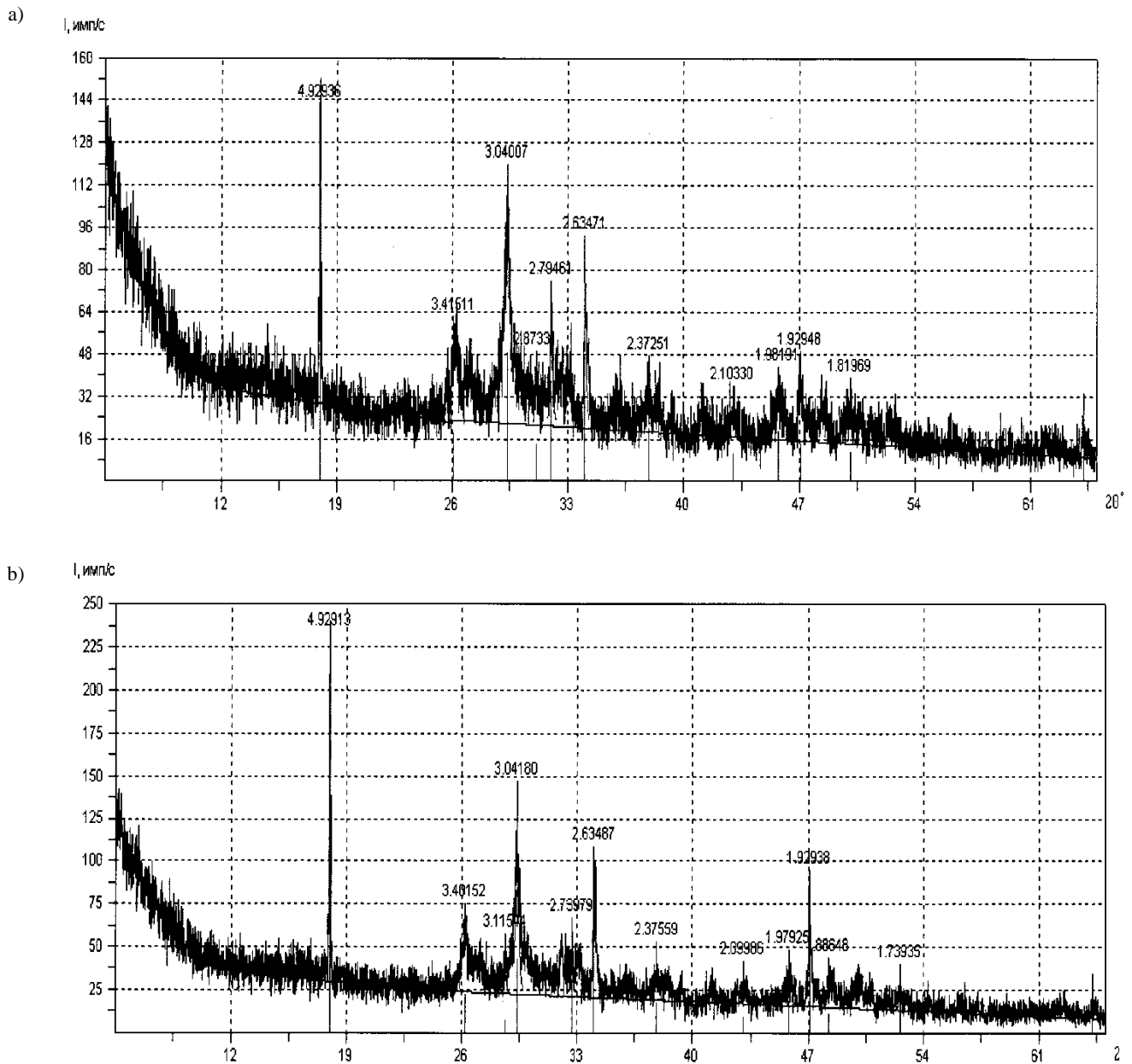
W procesie uwodnienia  $C_3S$  tworzą się hydrokrzemiany grupy C-S-H (I) typu tobermoryt i C-S-H (II) typu jennit. Dla C-S-H (I) charakterystyczne są piki z  $d = 0,304 \text{ nm}$ ;  $0,28 \text{ nm}$ ;  $0,182 \text{ nm}$ , a dla C-S-H (II) –  $d = 0,340 \text{ nm}$ ;  $0,283 \text{ nm}$ ;  $0,183 \text{ nm}$  (Taylor, 1996). Rozmiary krystalitów obliczono na podstawie wzoru:

$$D = \frac{180\lambda}{\pi\beta \cos \theta} \quad (6)$$

gdzie:  $\lambda$  jest długością fali promieniowania,  $\beta$  jest szerokością połówkową piku na rentgenogramie (w radach), zaś  $\theta$  jest kątem dyfrakcji.

Jak wynika z radiogramów (rys. 2), w próbce z domieszką wzrasta ilość C-S-H (I) – linia przy  $d = 0,304$  i  $0,28 \text{ nm}$  oraz maleje zawartość C-S-H (II) linia przy  $d = 0,340 \text{ nm}$ . Wraz z wprowadzeniem domieszki C-3 następuje zmniejszenie bloków mozaiki z  $20-33 \text{ nm}$  do  $15-17 \text{ nm}$ , co prowadzi do znacznego wzrostu wytrzymałości twardniejącej struktury. Im mniejsze bloki mozaiki, tym większa jest ich aktywność chemiczna. Są one bardziej koherentnie związane z innymi fazami struktury i tym większą mają wytrzymałość. Kiedy bloki mozaiki są mocno zdezorientowane (obrócone względem siebie), to pod wpływem obciążenia zewnętrznego powstaje interferencja przemieszczeń i ich zanikanie. Taka interferencja wzmacnia strukturę.

<sup>1</sup> Badania przeprowadzono w NIL chemii fizycznej sylikatów naukowo-badawczego i projektowo-produkcyjnego republikańskiego przedsiębiorstwa (Instytut NIISM)

Rys. 2. Dyfraktogramy hydratowanego  $C_3S$ : a) bez domieszki, b) z domieszką 1% C-3Tab. 1. Dyfraktometryczne właściwości hydratowanego  $C_3S$ 

Ilość domieszki	Dane eksperymentalne				
	Intensywność maximum pików $\alpha_1$ , $I_{max}$	Położenie maximum pików $\alpha_1$ , $2\theta_{max}$	Odległość międzypłaszczyznowa, $d$ , nm	Szerokość połówkowa, rad	Rozmiar krystalitów, nm
Bez domieszki	22,9	26,17	0,340	0,449	20,16
	43,8	29,33	0,304	0,274	33,21
	18,8	31,99	0,279	0,140	-
	15,0	50,04	0,182	0,140	-
1% C-3	18,8	26,07	0,341	0,580	15,63
	48,9	29,35	0,304	0,515	17,67
	38,1	32,00	0,279	0,140	-
	11,9	50,08	0,182	0,140	-

## Podsumowanie

Chemisorpcja polimetylenonaftalenosulfonianowego superplastyfikatora C-3 na powierzchni uwodnionego krzemianu trójwapniowego uwarunkowana jest wzajemnym oddziaływaniem jednej grupy sulfonowej z dwoma sąsiednimi atomami wapnia.

Przy tym, jeden z jonów wapnia związany jest z dwoma atomami tlenu grupy sulfonowej, a sąsiedni z jednym. Energia wiązań sulfogrupy w domieszce z powierzchnią krzemianu trójwapniowego jest znacznie większa od energii wiązań cząsteczek wody, które wypierane są z powierzchni cementowego minerału, co wspomaga plastyfikację układu.

W procesie adsorpcji nie wszystkie grupy funkcjonalne domieszki łączą się powierzchniowo. Część grup aktywnych i poszczególne segmenty domieszki są ukierunkowane w warstwę dyfuzyjną i przyczyniają się do tworzenia jego przestrzennej struktury.

Łańcuchy boczne i segmenty domieszek na skutek lateralnych oddziaływań wnoszą swój wkład w całkowitą energię sił interakcji w cementowo-wodnej kompozycji i odpowiednio do efektu plastyfikacji systemów cementowych.

## Literatura

- Batratov W.G. (1998). Modificirovannye betony. Teoria i praktika. *Strojizdat*. Moskva.
- Gorelik S.S., Skakov J.A., Rasforgujev L.N. (1994). Rentgenograficheskij i elektronno-opticheskij analiz. *MISiS*. Moskva.
- Gusiev A.I., Rampel A.A. (2000). Nanokristalicheskie materialy. *Fizmatlit*. Moskva.
- Juchnevskij P.I., Zielenkovskij W.M., Soldatov W.S. (2010). Kvantovo-chimiczeskoje modelirovanije vzaimodejstvija polimetilennaflalinsulfonatov natria (dobavka C-3) s idrotirovannoj povierchnostju alita (C3S). *Technologia betonov*, Nr 5-6.
- Ramachandran W., Feldman R., Boduen J. (1996). Nauka o betonie. *Strojizdat*. Moskva.
- Taylor Ch. (1996). *Chimia cementa*. *Mir*. Moskva.
- Vovk A.I. (2000). Mechanizm adsorbicii superplastifikatorov na silikatnych i aluminatnych komponentach portlandcementsa. *Kolloidnyj žurnal*, Tom 62, Nr 3.

### MODIFICATION OF CEMENT GEL STRUCTURE BY MEANS OF INTERACTION BETWEEN POLYETHYLENE-SODIUM SULFONATE WITH HYDRATED ALITE (C<sub>3</sub>S) SURFACE

**Abstract:** Insertion of chemical admixtures to cement materials contributes in creation of defects in crystalline grid of calcium hydrosilicates and formation of alloy structure, which finally leads to interference in dislocation flow and increase in the composite strength.