

# Domieszki upłynniające

## – osiągnięcia, perspektywy, wyzwania

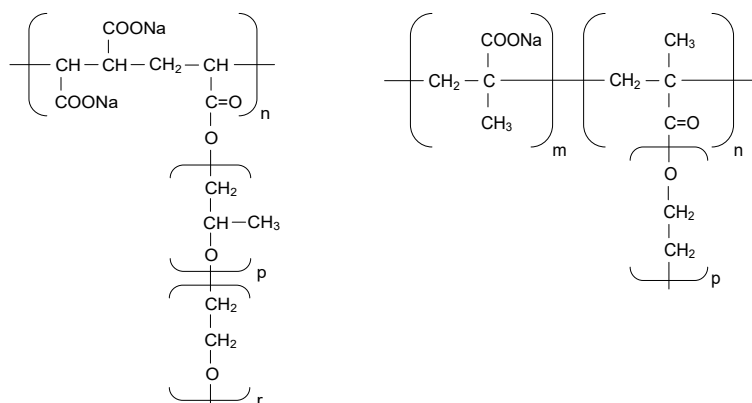
Domieszki – modyfikatory dodawane do mieszanki betonowej w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu – stanowią dziś integralny element technologii betonu, umożliwiając dostosowanie tego tworzywa do zmieniających się i wciąż rosnących wymagań współczesnego budownictwa. Pośród wielu rodzajów znanych i stosowanych domieszek dominującą pozycję (ponad 75% udziału w rynku) zajmują niezmiennie domieszki uplastyczniające i upłynniające, to znaczy środki wpływające na konsystencję mieszanki betonowej, pozwalające na zmniejszenie ilości wody zarobowej, a tym samym współczynnika woda/cement w mieszance. W niniejszym artykule przedstawiono krótko najważniejsze spośród ostatnich osiągnięć, związanych ze stosowaniem nowoczesnych superplastyfikatorów, a także formułowane pod ich adresem oczekiwania i problemy czekające wciąż na kompleksowe rozwiązanie.

### Osiągnięcia

Według Normy Europejskiej PN-EN 934-2 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, znakowanie i etykietowanie” domieszki plastyfikujące (redukujące ilość wody, plastyfikatory) umożliwiają zachowanie niezmięnionej konsystencji mieszanki betonowej przy zmniejszeniu zawartości wody o co najmniej 5%, natomiast domieszki upłynniające (znacznie redukujące ilość wody, superplastyfikatory) – o co najmniej 12%. W latach sześćdziesiątych XX wieku domieszki upłynniające, wykorzystujące elektrostatyczny mechanizm upłynniania, umożliwiły dynamiczny rozwój betonu towarowego. Kolejnym kamieniem milowym w technologii betonu było wprowadzenie do stosowania superplastyfikatorów zawierających polietery karboksylanowe (PCE), nazywane zwykle w skrócie domieszkami polikarboksylanowymi, o strukturze grzebieniowej. Nastąpiło to na początku lat osiemdziesiątych – pierwszy patent (japoński) na domieszki tego rodzaju uzyskał T. Hirata w 1981. Wówczas nazwano te modyfikatory „superplastyfikatorami nowej generacji”; nazwa ta bywa używana nawet dzisiaj, mimo upływu ponad 30 lat od pierwszych praktycznych zastosowań, co jasno świadczy o niemalejącym znaczeniu polikarboksylanowych domieszek upłynniających. Dziś stanowią one dużą rodzinę polimerów, otrzymywanych różnymi metodami syntezy chemicznej, o zróżnicowanych strukturach cząsteczkowych, zawsze jednak powtarzających ogólny schemat (rys. 1) – łańcuch główny, którego funkcją jest adsorpcja na powierzchni ziaren cementu, z łańcuchami bocznymi, które zapobiegają aglomeracji spoiwa w ciekłym zaczynie cementowym. To właśnie ten sposób – mechanizm steryczny – umożliwia bardzo skuteczne upłynnienie mieszanki betonowej (rys. 2).

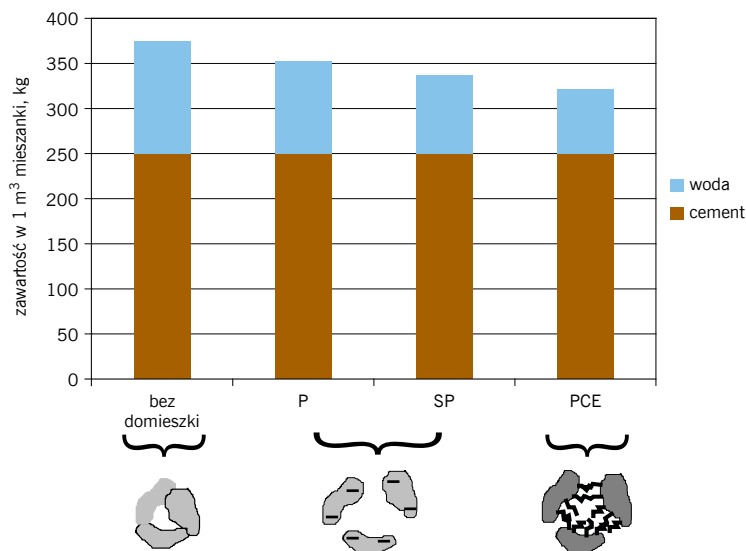
Zastosowanie polikarboksylanów o grzebieniowej strukturze cząsteczkowej jako superplastyfikatorów pozwoliło na takie osiągnięcia, jak opracowanie i wprowadzenie do stosowania betonów wysokiej i bardzo wysokiej wytrzymałości lub betonów samozagęszczalnych. Nadzwyczajna skuteczność współczesnych superplastyfikatorów polikarboksy-

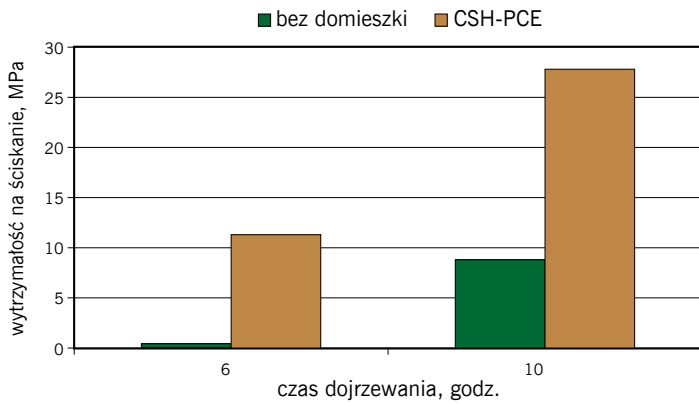
lanowych umożliwia wnoszenie spektakularnych konstrukcji betonowych. Czołowym przykładem może być budowa Burj Khalifa w Dubaju, najwyższego obecnie budynku na świecie (850 m). Do wysokości 650 m obiekt jest wykonany z betonu wysokiej wytrzymałości. Mieszanka o bardzo niskim współczynniku woda/cement była pompowa-



Rys. 1. Przykładowe struktury cząsteczkowe domieszek upłynniających typu PCE: polietery karboksylanowy (z lewej), kopolimer kwasu akrylowego z estrem akrylowym (z prawej)

Rys. 2. Skuteczność różnych domieszek redukujących ilość wody w typowej mieszance betonowej i mechanizmy ich działania: P – plastyfikator, SP – superplastyfikator tradycyjny, PCE – superplastyfikator polikarboksylanowy





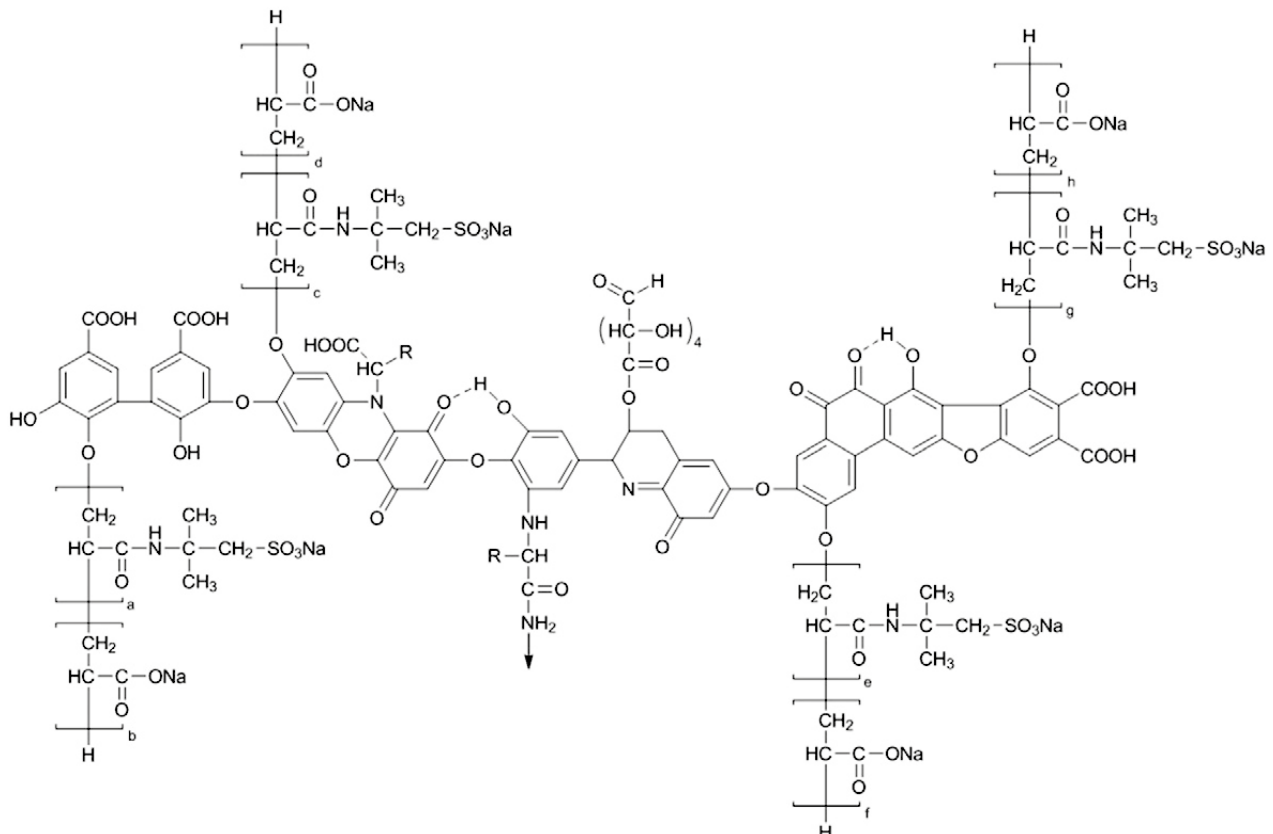
Rys. 3. Skuteczność domieszki CSH-PCE (CEM I 52,5R, w/c=0,5) wg [2]

na aż na tę wysokość, zachowując odpowiednią urabialność przez ponad 3 godziny w temperaturze sięgającej 50°C dzięki zastosowaniu odpowiedniej kombinacji polikarboxylanowej domieszki upłynniającej i opóźniacza wiązania [1].

Efektownym zastosowaniem PCE są również betony natryskowe, stosowane m.in. do wykonywania obudów tuneli w trudnych warunkach. W tym przypadku superplastyfikatory PCE są stosowane łącznie z domieszką przyspieszającą wiązanie (zwykle niealkaliczną, aby zapobiec ewentualnej hydrolizie polikarboxylanu).

Możliwość stosowania mieszanek betonowych o niskim w/c kompensuje obniżenie wytrzymałości długotrwałej, powodowane przez intensywne działanie niezbędnych przy natrykiwaniu środków przyspieszających. Jeden z najnowszych pomysłów polega na zastosowaniu do modyfikacji betonu nanokompozytu CSH-PCE. Materiał ten, otrzymywany w specjalnych warunkach, stanowi zawiesinę nanokryształów uwodnionych krzemianów wapnia (CSH) stabilizowaną złożonym kopolimerem polikarboxylanowym. Polymer działa upłynniająco na mieszankę betono-

Rys. 4. Proponowana struktura cząsteczkowa polimeru powstałego przez szczepienie kopolimeru ATBS-AA na węglu brunatnym

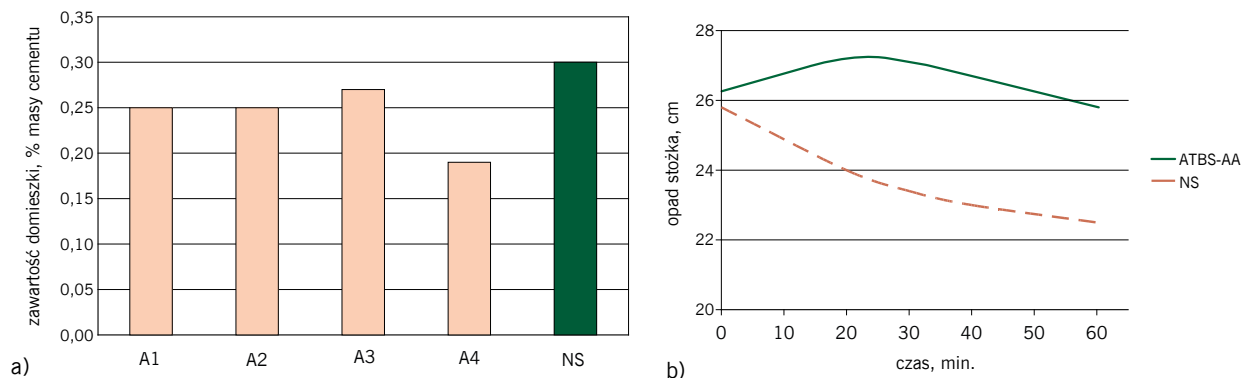


wą, umożliwiając znaczne zmniejszenie ilości wody zarobowej, natomiast nanokryształy działają jak zarodki krystalizacji fazy CSH w zacynie cementowym. Hydratacja krzemianów wapnia odbywa się w tych warunkach nie tylko na powierzchni ziaren cementu, ale – przede wszystkim – w przestrzeniach międzyziarnowych, co prowadzi do bardzo szybkiego przyrostu wytrzymałości twardniejącego betonu (rys. 3). Z drugiej strony, w fazie ciekłej zaczynu cementowego wciąż pozostaje ilość superplastyfikatora wystarczająca, aby zapewnić skuteczne upłynnienie mieszanki – nawet powyżej 2 godz.

### Perspektywy

Rozwój domieszek upłynniających wpisuje się w ogólne trendy dotyczące domieszek do betonu i koncentruje się obecnie na trzech podstawowych kierunkach, obejmujących: poszukiwanie nowych, jeszcze wydajniejszych technicznie, ekonomicznie i/lub ekologicznie rozwiązań materiałowych, poszukiwanie nowych sposobów skutecznego wprowadzania domieszek do mieszanki betonowej oraz poszukiwanie nowych potencjalnych obszarów zastosowań.

Mimo że superplastyfikatory polikarboxylanowe osiągnęły już wysoki stopień zaawansowania z punktu widzenia projektowania struktury makrocząsteczek, wciąż poszukuje się nowych rozwiązań w tym zakresie. W znacznej mierze stanowi to konsekwencję zasad zrównoważonego rozwoju, wymagających wykorzystywania łatwo dostępnych surowców. Jedną z najnowszych propozycji tego rodzaju jest domieszka upłynniająca powstała przez szczepienie łańcuchów bocznych w postaci kopolimeru kwasu 2-akrylamido-2-terbutylosulfonowego (ATBS) i kwasu akrylowego (AA) na łańcuchu głównym, który stanowi węgiel brunatny (rys. 4). Tak uzyskana złożona struktura grzebie-



niowa superplastyfikatora pozwala na upłynnienie mieszanki betonowej ze skutecznością podobną do typowych polimerów PCE, a przewyższającą tradycyjne sulfonowane żywice (rys. 5).

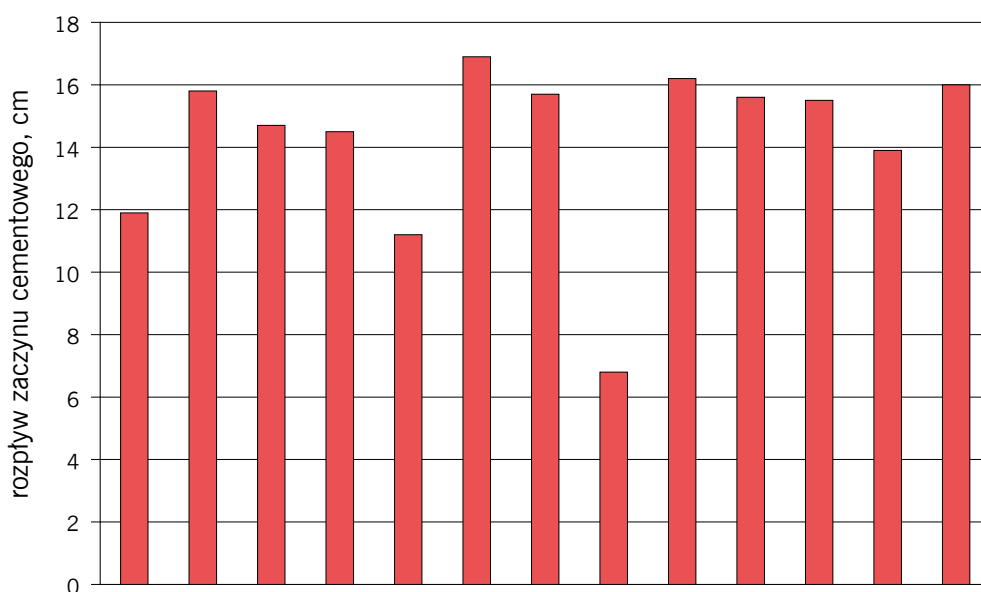
Z przeprowadzonych ostatnio badań wynika, że cenosfery – puste w środku ziarna popiołu lotnego – mogą być z powodzeniem wykorzystane jako nośniki wody przeznaczonej do wewnętrznej pielęgnacji betonu. Odpowiednie przygotowanie cenosfer do spełniania takiej funkcji jest względnie proste, a do mieszanki betonowej mogą być wprowadzane jako składnik powszechnie stosowanego dodatku mineralnego. Posiadając taki sam skład chemiczny jak reszta popiołu, cenosfery uczestniczą w korzystnej dla betonu reakcji pucolanowej. Możliwość wykorzystania cenosfer w opisany wyżej sposób nasunęła badaczom myśl, że zapewne mogłyby one spełniać podobną funkcję w stosunku do domieszek, w tym zwłaszcza upłynniających – opóźnione uwalnianie superplastyfikatora z nośnika sprzyjałoby wydłużeniu czasu jego skutecznego działania [4].

W produkcji cementu powszechnie stosuje się środki wspomagające mielenie w celu zmniejszenia energii niezbędnej do rozdrobnienia klinkieru. Są to często polieteryoglikole lub ich pochodne, których struktura odpowiada łańcuchom bocznym polietarów karboksylanowych. Stąd narodziła się idea, aby podczas mielenia dodawać polimery typu PCE, które z jednej strony poprawiałyby wy-

dajność procesu, a z drugiej pozostawałyby w gotowym cemencie jako superplastyfikatory, aktywne po wymieszaniu go z wodą [5]. Zastosowanie polikarboksylanów jako dodatków do cementu jest badane przez niektórych producentów tego spoiwa. Dotychczasowe rezultaty nie pozwalają jeszcze na praktyczne wdrożenie tej koncepcji, jako że znaczące efekty uzyskuje się przy wprowadzeniu polimeru w ilości dwu- do czterokrotnie większej niż ma to miejsce w przypadku typowych środków wspomagających mielenie. W przyszłości może się tu otworzyć nowy obszar zastosowań PCE, warunkiem jest jednak głębsze zrozumienie natury i mechanizmów procesów chemicznych, zachodzących na powierzchni mielonego cementu. Istotne będzie także kształtowanie się przyszłych cen energii, co może uzasadnić prowadzenie badań w omawianym kierunku.

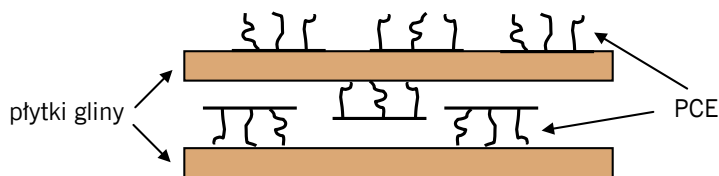
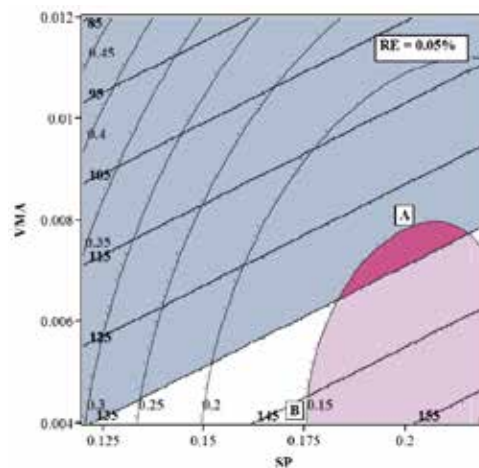
Superplastyfikatory polikarboksylanowe zyskują również popularność poza technologią betonu. Jednym z przykładów jest ich wykorzystanie do wytwarzania ścianek gipsowych i gipsokartonowych. Pozwala to na użycie mniejszej ilości wody do zaczynu gipsowego. Najważniejszym efektem jest obniżenie kosztu dzięki mniejszej ilości energii koniecznej do wysuszenia wyrobu; dodatkowo, zyskuje się na wytrzymałości. Do tego celu konieczne było zaprojektowanie specjalnych polimerów PCE o zdolności do błyskawicznej adsorpcji (w czasie kilku sekund) na ziarnach gipsu, co jest niezbędne

Rys. 5. Skuteczność nowo-zaprojektowanej domieszki (ATBS-AA) w upłynnianiu zaczynu cementowego o  $w/c=0,45$ : a) zawartość domieszki konieczna do uzyskania opadu stożka  $26 \pm 0,5$  cm; A1-A4 – kopolimery o różnej proporcji ATBS/AA, NS – tradycyjny superplastyfikator naftalenowo-sulfonianowy; b) zmiany w czasie konsystencji zaczynu zawierającego domieszki ATBS-AA i NS (na podst. [3])



Rys. 6. Przykładowe zestawienie efektów współdziałania dostępnego na rynku superplastyfikatora PCE z różnymi cementami wg [1]

Rys. 7. Wyznaczenie optymalnej zawartości superplastyfikatora (SP) i regulatora lepkości (VMA) w zaczynie przy ustalonej zawartości opóźniacza wiązania ( $RE=0,05\%$ ) metodą izolinii. W punkcie B występuje najbardziej ciekła konsystencja (największy miniopad stożka) przy najmniejszej dopuszczalnej stabilności zaczynu (mierzonej minimalną grubością utworzonego przez niego filmu) wg [7]



Rys. 8. Mechanizm dezaktywacji domieszki polikarboksylianowej w obecności gliny

ze względu na szybko przebiegający proces wiązania tego spoiwa [6].

### Wyzwania

Sukcesy w stosowaniu nowoczesnych domieszek upłynniających nie oznaczają jednak, że rozwiązano już wszystkie czy choćby większość problemów w tym obszarze technologii betonu. Wciąż wiele zagadnień pozostaje przedmiotem intensywnych badań i studiów. W pierwszym rzędzie trzeba tu wymienić niezmiennie aktualną kwestię kompatybilności. Studia prowadzone w ostatnim czasie przez J. Planka wykazują, że zapewnienie dobrego współdziałania superplastyfikatorów z różnymi rodzajami cementu jest wciąż w wielu przypadkach problematyczne (rys. 6).

Sytuacja jeszcze się komplikuje, gdy w grę wchodzi jednocześnie stosowanie różnych rodzajów domieszek – a jest to sytuacja coraz częstsza we współczesnej technologii betonu. Złożona natura chemiczna i odmienne mechanizmy działania różnych modyfikatorów powodują, że zapewnienie ich skutecznego współdziałania w jednej mieszance betonowej jest zagadnieniem zdecydowanie trudnym. Jako właściwy sposób postępowania wskazuje się tu wykorzystanie zaawansowanych, statystycznych metod optymalizacji składu i oceny efektów współdziałania różnych domieszek (rys. 7).

W ostatnich latach podnoszony jest również coraz częściej problem wyraźnego spadku efektywności superplastyfikatorów polikarboksylianowych w przypadku obecności w mieszance betonowej minerałów ilastych (gliny), zwłaszcza montmorylonitu. Absorpcja wody i pęcznienie takich substancji powoduje pogorszenie urabialności mieszanki niezależnie od obecności lub braku domieszki upłynniającej. Stwierdzono jednak, że w takiej sytuacji superplastyfikatory PCE tracą swoją skuteczność w o wiele większym stopniu niż tradycyjne. Oba modyfikatory ulegają częściowo adsorpcji na powierzchni płytkowych cząstek ilastych, zamiast na ziarnach cementu. Jednak PCE dodatkowo zostaje uwięziony między warstwami glinokrzemianów (rys. 8) na skutek szczególnego powinowactwa politlenku etylenu (obecnego w łańcuchach bocznych) do grup silanolowych ( $-Si-OH$ ), występujących na tych powierzchniach.

Jako rozwiązanie powyższego problemu proponuje się opracowanie domieszek polikarboksylianowych o zmienionej strukturze cząsteczkowej – zawiera-

jącej w łańcuchach bocznych hydroksylowane estry alkilowe lub etery winylowe zamiast politlenku etylenu [8].

### Podsumowanie

Domieszki upłynniające, w tym zwłaszcza nowoczesne superplastyfikatory polikarboksylianowe, stanowią od wielu lat dominującą grupę modyfikatorów betonu. Ich stosowanie umożliwiło spektakularne osiągnięcia technologii betonu, jednak nadal wiele problemów wymaga kompleksowego rozwiązania; należy tu wymienić przede wszystkim kwestię kompatybilności domieszek upłynniających z różnymi rodzajami cementu oraz – coraz częściej – z innymi rodzajami domieszek. Zagadnienia te są przedmiotem intensywnych badań i studiów w wielu ośrodkach badawczych.

**dr hab. inż. Paweł Łukowski, prof. nzw.**  
**Politechnika Warszawska**  
**Wydział Inżynierii Lądowej**

### Literatura

- 1 Plank J., Sakai E., Miao C., Yu C., Hong X.: *Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability*. *Cement and Concrete Research*, 78, 2015, 81–99
- 2 Nicoleau L., Gädt T., Chitu L., Maier G., Paris O.: *Oriented aggregation of calcium silicate hydrate platelets by the use of comb-like copolymers*, *Soft Matter*, 9, 2013, 4864–4874
- 3 Ilg M., Plank J.: *A novel kind of concrete superplasticizer based on lignite graft copolymers*. *Cement and Concrete Research*, 79, 2016, 123–130
- 4 Chen P., Wang J., Liu F., Qian X., Xu Y., Li J.: *Converting hollow fly ash into admixture carrier for concrete*. *Construction and Building Materials*, 159, 2018, 431–439
- 5 Weibel M., Mishra R.: *Comprehensive understanding of grinding aid*. *ZKG International*, 67, 2014, 28–39
- 6 Hampel C., Zimmermann J., Mueller M.: *Optimization of plasticizers for gypsum applications*. *ZKG International*, 66, 2013, 56–61
- 7 Jimma B., Rangaraju P.: *Chemical admixtures dose optimization in pervious concrete paste selection – A statistical approach*. *Construction and Building Materials*, 101, 2015, 1047–1058
- 8 Lei L., Plank J.: *A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers*. *Cement and Concrete Research*, 60, 2014, 1–10