

Wpływ dodatku biopolimerów na wybrane właściwości zapraw cementowych

Dr inż. Marta Sybis, Instytut Budownictwa i Geoinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, dr inż. Emilia Konował, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach można zauważyć wzrost zainteresowania wykorzystaniem naturalnych związków organicznych. Pozyskiwanie tej wiedzy skutkuje powstawaniem analogów, które zastępują powszechnie występujące związki. Do takich substancji możemy zaliczyć biopolimery, czyli polimery całkowicie biodegradowalne. Ich struktura oraz możliwość modyfikacji przyczynia się do powstawania modyfikatorów spoiw mineralnych, coraz częściej stosowanych przy wytwarzaniu betonów o określonych właściwościach.

W dalszej części pracy przedstawiono krótką charakterystykę plastyfikatorów, następnie omówiono budowę skrobi oraz możliwe jej modyfikacje. Kolejny punkt poświęcony został prezentacji wyników wykonanych badań laboratoryjnych, na podstawie których wyciągnięto wnioski zaprezentowane w ostatnim punkcie niniejszej pracy.

2. Plastyfikatory

Plastyfikatorami nazywamy domieszki uplastyczniające, działające dyspergująco na ziarna cementu w zaczynie, powodujące zwiększenie płynności zaprawy. Plastyfikatory umożliwiają uzyskanie redukcji wody zarobowej w ilości 10–15%, bez utraty konsystencji mieszanki lub bez redukcji wody powodującej zwiększenie opadu stożka. Pierwsze plastyfikatory produkowano z organicznych lignosulfonianów będących odpadem z przemysłu celulozowego [1].

W ostatnich latach w literaturze można odnaleźć informacje na temat zastosowania skrobi i jej pochodnych jako modyfikatorów mieszanek cementowych. Sacharydy pełnią w mieszanekach cementowych funkcję reduktorów wody, opóźniaczy wiązania, środków zagęszczających oraz zwiększających lepkość [2, 3, 4]. Oddziaływanie pomiędzy biopolimerem i składnikami cementu nie jest jeszcze do końca poznane. Juenger i Jennings przedstawili w swojej pracy [5] krótkie zestawienie, jak na przestrzeni lat ewoluowała myśl na temat teorii opóźnienia wiązania.

Obecnie zakłada się, że opóźnienie wiązania występuje z powodu cukru adsorbującego się na powierzchni uwadnianych cząstek i na powierzchni produktów hydratacji cementu (np. wodorotlenku wapnia, hydratu krzemianu wapnia),

tworząc w ten sposób tymczasową barierę dla dalszego uwadniania [5, 6]. Na oddziaływania te wpływ ma wiele czynników, jak np. rodzaj i właściwości spoiwa, własności (np. ciężar cząsteczkowy związku, jego aktywność powierzchniowa, tzn. zdolność do adsorpcji na granicy faz) i obecność reaktywnych grup w dodatkach (np. zawartość grup karboksylowych), ilość wody oraz sam proces mieszania [7, 8].

W kolejnych latach powstały domieszki nowej generacji, tzw. superplastyfikatory. Ich działanie jest znacznie silniejsze od plastyfikatorów. Superplastyfikatory są substancjami wielkocząsteczkowymi o skomplikowanym składzie chemicznym, powodującymi działania smarne, dyspergujące, zmniejszające napięcie powierzchniowe, lecz przede wszystkim są to związki powierzchniowo czynne o działaniu hydrofilowym [9].

Mimo długiej historii stosowania domieszek wciąż wiele zagadnień pozostaje nierozstrzygniętych. Jedną z przyczyn tego stanu jest wielka różnorodność chemicznej natury domieszek, a także zróżnicowany i często skomplikowany charakter ich oddziaływania na poszczególne składniki mieszanki betonowej oraz na środowisko naturalne.

3. Biopolimery

3.1. Podział ogólny

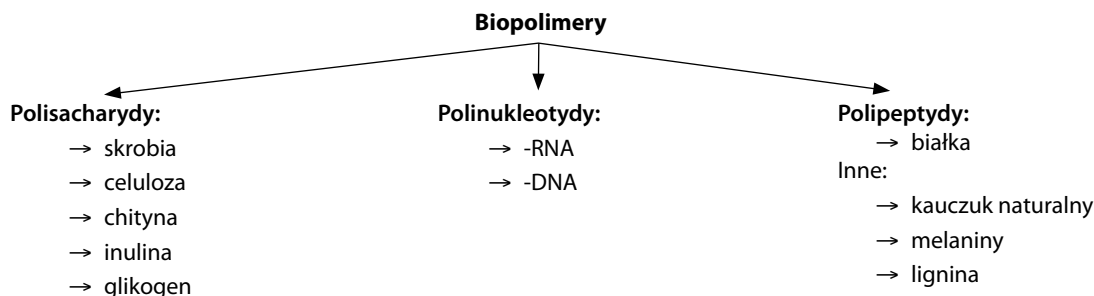
Biopolimery to związki produkowane przez organizmy żywe, które można z nich wyodrębnić. Prawie każdy z tych związków organicznych można nazwać biopolimerem, swoistym polimerem. Im więcej mają grup funkcyjnych, tym pełnią one ważniejszą funkcję. Biopolimery mogą być składnikami komórek, ale też pełnić w organizmie funkcję budulcową. Podział najważniejszych biopolimerów przedstawiono w tabeli 1 [10].

3.2. Biodegradacja a środowisko

Biodegradacja (degradacja biotyczna) jest specyficzną własnością niektórych polimerów (np. skrobi) polegająca na procesie rozkładu związku pod wpływem czynników biotycznych (żywe organizmy).

Według danych GUS obecnie w składowiskach znajduje się 2 mld ton odpadów przemysłowych i 4 mld ton odpadów komunalnych. Ilość odpadów przemysłowych w Polsce

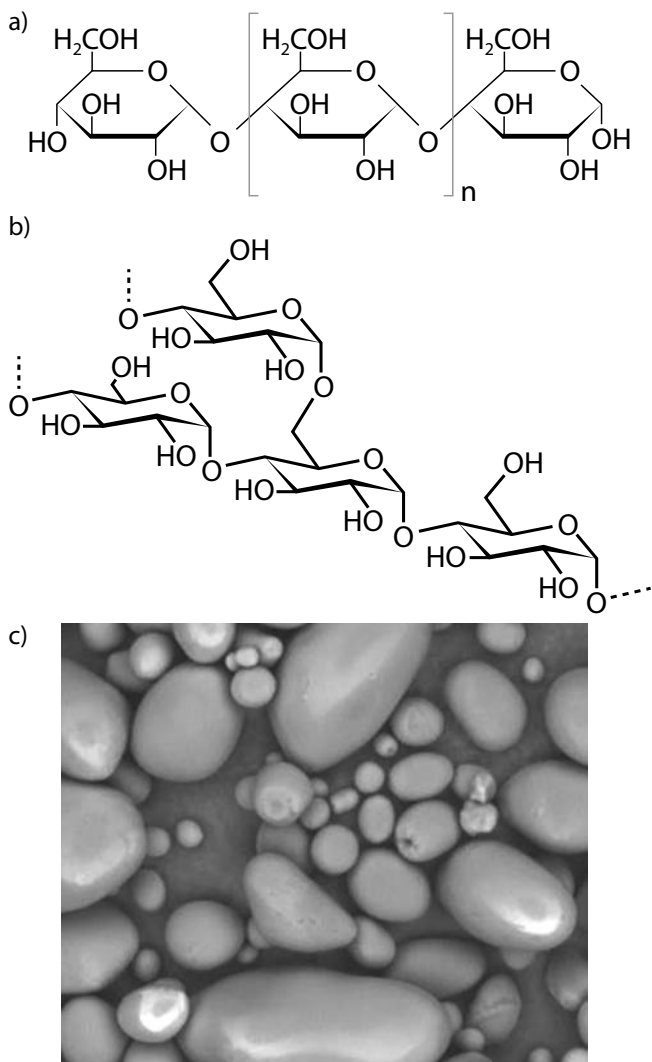
Tabela 1. Podział biopolimerów [10]



w ostatnich latach znacząco spadła, ale nadal stanowią one ponad 90% wszystkich produktów ubocznych.

Skrobia

- Pochodzenie skrobi. Skrobia należy do grupy biopolimerów pochodzenia roślinnego, występujących w korzeniach, bulwach oraz owocach roślin. Stanowi białą, bezwoną semikrystaliczną substancję o niejednorodnej budowie chemicznej. Pod względem chemicznym skrobia składa się z dwóch poliglukanów: amylozy i amylopektyny.



Rys. 1. Skład skrobi: a) amyloza, b) amylopektyna, c) zdjęcie SEM ziaren natywnej skrobi ziemniaczanej

Amyloza (rys. 1a) jest frakcją nierozgałęzioną, o stopniu polimeryzacji rzędu 200–6000, złożoną głównie z reszt glukozowych połączonych ze sobą atomami tlenu za pomocą wiązań glikozydowych typu α -1,4 [11].

Amylopektyna (rys. 1b) stanowi frakcję rozgałęzioną o stopniu polimeryzacji rzędu $2 \cdot 10^6$, która w swojej budowie oprócz wiązań glikozydowych α -1,4 ma również wiązania α -1,6, występujące w miejscach rozgałęzień łańcucha [11]. Polimery te przeplatają się wzajemnie, tworząc przestrzenną strukturę skrobi. Skrobia w roślinach występuje w postaci ziaren (rys. 1c). Na jedno ziarno przypada średnio 10^{12} – 10^{13} cząsteczek skrobi [12]. W zależności od pochodzenia botanicznego skrobi kształt i wielkość ziaren są różne oraz różny jest udział amylozy i amylopektyny w cząsteczce skrobi. Skrobie wyizolowane z woskowych odmian kukurydzy, ryżu czy jęczmienia składają się wyłącznie z amylopektyny. Zwiększoną zawartość jednego z polimerów można również osiągnąć poprzez genetyczną modyfikację roślin. Znane są również skrobie otrzymane z pewnych odmian grochu lub lillii, które zawierają nawet do 75% amylozy [13]. Stosunek amylozy i amylopektyny w ziarnach skrobiowych odzwierciedla bezpośrednio unikalne właściwości fizykochemiczne skrobi pochodzących z różnych źródeł botanicznych. Wpływa na funkcjonalność oraz na podatność polisacharydu na zabiegi biotechnologiczne, w tym również na proces enzymatycznej hydrolizy [13, 14, 15].

- Modyfikacja skrobi. Skrobia jest atrakcyjnym surowcem ze względu na obfitość występowania, niskie koszty, biodegradowalność, biokompatybilność oraz podatność na modyfikację. Skrobia natywna, czyli naturalna, ma duże znaczenie gospodarcze, jednak przetworzenie skrobi daje możliwość uzyskania nieograniczonej ilości pochodnych, o zróżnicowanych właściwościach chemicznych, fizykochemicznych i użytkowych. Według normy [21] skrobia modyfikowana jest to skrobia naturalna, którą poddano obróbce zmieniającej jedną lub więcej początkowych właściwości fizycznych lub chemicznych.

Zakłada się, że skrobia natywna jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie. Ze względu na właściwości higroskopijne wynikające z jej budowy, wraz ze wzrostem temperatury ziarna skrobiowe zaczynają silnie wiązać wodę ze sobą, zwiększając swoje wymiary. Zjawisko to nazywamy pęcznieniem. Przy pewnej temperaturze, zwanej temperaturą kleikowania, struktura skrobi przestaje być ziarnista, a w środowisku

wodnym zaczyna tworzyć kleik, charakteryzujący się dużą lepkością. Pochłanianie wody przez skrobię występuje również w niskich temperaturach, jednak proces ten jest długotrwały i mało efektywny.

Modyfikacja skrobi pozwala między innymi na: zmianę parametrów kleikowania, zmniejszenie tendencji do retrogradacji, nadanie właściwości hydrofilowych lub hydrofobowych, wprowadzenie do cząsteczki podstawników jonowych, regulację lepkości, polepszenie formowania filmu, zwiększenie siły adhezji itp.

Modyfikację skrobi można przeprowadzić w sposób fizyczny lub chemiczny. Modyfikacje chemiczne obejmują głównie sieciowanie i stabilizowanie. Proces sieciowania skrobi polega na wprowadzeniu do struktury chemicznej skrobi dodatkowych usztywniających ją wiązań poprzecznych, z kolei proces stabilizacji polega na wprowadzeniu do struktury skrobi różnych grup funkcyjnych.

Obróbka fizyczna pozwala uzyskać skrobię wstępnie skleikowaną, która poprzez pęcznienie w zimnej wodzie rozpuszcza się w niej.

4. Opis badań

Przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu domieszki skrobi modyfikowanej na konsystencję oraz wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych. Wyniki badań przedstawiono w kolejnych punktach.

4.1. Materiały i metody

W celu zbadania wytrzymałości zapraw cementowych wykonano beleczki o przekroju 40x40x160 mm zgodnie z normą [22]. Wytrzymałość na ściskanie próbek została zmierzona po 28 dniach ich pielęgnacji. Do czasu przeprowadzenia tych badań beleczki przechowywane były w wodzie o temperaturze $18 \pm 2^\circ\text{C}$.

Badania wykonano z zastosowaniem kruszywa spełniającego wymagania normy [23]. Wszystkie badania zrealizowano

przy zachowaniu stosunku wodno-cementowego wynoszącego $w/c=0,5$ z użyciem cementu portlandzkiego klasy CEM I 42,5N.

W badaniach użyto następujących modyfikowanych pochodnych skrobi ziemniaczanej:

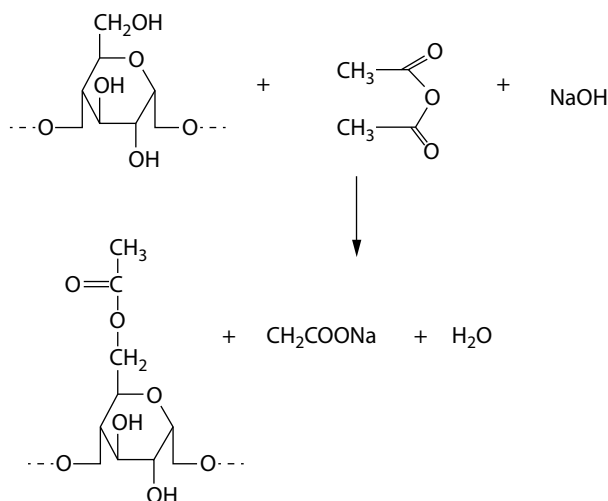
- skrobia acetylowana, stopień podstawienia grupami acetylowymi 0,1 lub zawartość grup acetylowych 2,5%. Otrzymana została poprzez działanie na polisacharyd bezwodnikiem octowym (rys. 2). Skrobia wykazuje stabilność w wysokiej temperaturze;
- OSA (sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego), stopień podstawienia 0,01. Powstaje poprzez estryfikację skrobi przy udziale bezwodnika kwasu η -oktenylobursztynowego (rys. 3). Występuje w postaci proszku o barwie białej lub białawej;
- acetylowana skrobia utleniona. Proces modyfikacji acetylowanej skrobi utlenionej jest dwuetapowy. W pierwszej kolejności następuje utlenienie zawiesiny skrobiowej chloranem (I) sodu, w temperaturze rzędu $21\text{--}38^\circ\text{C}$. W drugim etapie skrobia utleniona poddawana jest reakcji estryfikacji z użyciem bezwodnika octowego lub octanu winylu w warunkach słabo zasadowych (rys. 4).

W badaniach wykorzystano dwa preparaty skrobi podwójnie modyfikowanej:

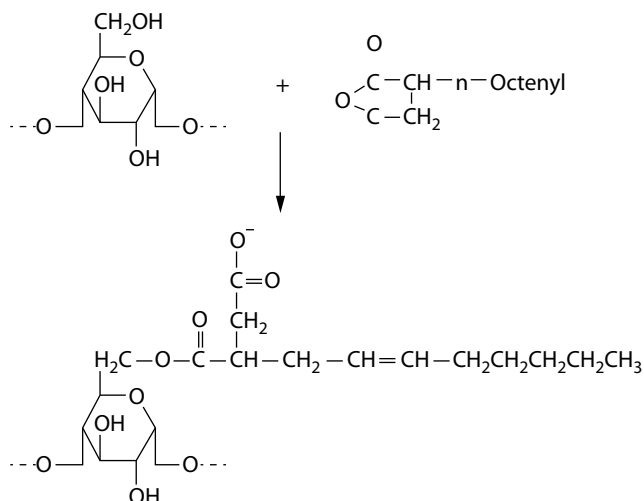
- żelująca (stopień podstawienia grupami karboksylowymi 0,1, stopień podstawienia grupami acetylowymi 0.1);
- LUBOX (stopień podstawienia grupami karboksylowymi 0,5, stopień podstawienia grupami acetylowymi 0.12). Procedury modyfikacji oraz właściwości zmodyfikowanych skrobi przedstawiono w [16–20].

4.2. Sposoby przygotowania skrobi, a konsystencja zaprawy cementowej

W celu określenia wpływu sposobu przygotowania skrobi modyfikowanej na właściwości zapraw cementowych przeprowadzono badanie konsystencji zapraw cementowych za pomocą stolika rozplýwowego. Do przygotowanej



Rys. 2. Modyfikacja chemiczna skrobi (skrobia acetylowana)



Rys. 3. Modyfikacja chemiczna skrobi (OSA)

Tabela 2. Sposoby przygotowania skrobi

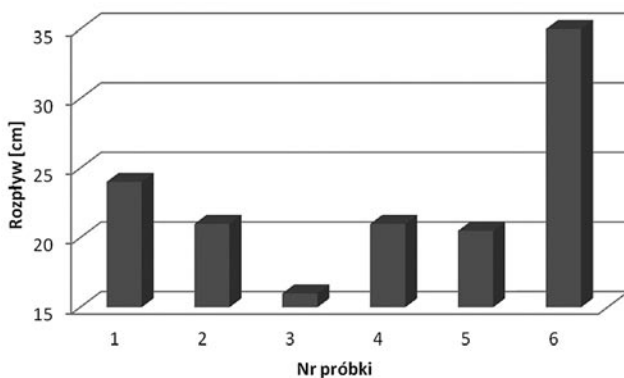
Nr próbki	Stężenie dodatku [%] w stosunku do masy cementu	Sposób przygotowania skrobi
1	0	–
2	1	Kleikowanie i suszenie
3	5	Kleikowanie i suszenie
4	1	Kleikowanie bez suszenia
5	5	Bez kleikowania
6	1	Hydrolizat

zaprawy dodawano odpowiednio przygotowaną skrobię LUBOX w ilościach 1% lub 5% w stosunku do masy cementu, której sposoby przygotowania wraz z opisem przestawiono poniżej oraz w tabeli 2:

- próbka referencyjna, bez dodatku skrobi (próbka nr 1);
- skrobia skleikowana i wysuszona (próbki nr 2 i 3); skrobia poddana została procesowi ogrzewania do temperatury 90°C z jednoczesnym mieszaniem mieszadłem mechanicznym IKA. W wyniku podgrzania powstał kleik, który wysuszono konwekcyjnie i zmielono;
- skrobia skleikowana bez wysuszenia (próbka nr 4); skrobię wraz z odmierzoną ilością wody kleikowano w temperaturze 90°C z jednoczesnym mieszaniem, następnie wystudowano;
- skrobia nieskleikowana (próbka nr 5); skrobię wsypano w formie proszku do wody zaczynowej i mieszano do momentu utworzenia się zawiesiny;
- hydrolizat skrobiowy (próbka nr 6), produkt enzymatycznej hydrolizy skrobi przy użyciu enzymów z grupy α -amylaz, rozpuszczalny w zimnej wodzie.

Otrzymane wyniki rozptyłu świeżych mieszanek cementowych przedstawiono na rysunku 4.

Analiza uzyskanych wyników pomiarów pozwoliła stwierdzić, że najmniejszą średnicę rozptyłu uzyskano dla 5% dodatków skrobiowych. Zauważalny jest również wpływ

**Rys. 4.** Rozptyw świeżych mieszanek cementowych w zależności od numeru próbki

sposobu przygotowania dodawanej skrobi na właściwości otrzymanych mieszanek. Niewiele większy rozptył uzyskano w przypadku skrobi skleikowanej i wysuszonej niż skrobi jedynie skleikowanej. Jednak należy stwierdzić, że dodatek skrobi w przypadku próbek 2, 3, 4 oraz 5 przyczynił się do pogorszenia wielkości rozptyłu w stosunku do próbki referencyjnej (nr 1). Znaczące upłynnienie mieszanki cementowej, rozptyw powyżej 35 cm, uzyskano jedynie dla hydrolizatu skrobiowego (próbka nr 6). Przyczynę tak odmiennego zachowania hydrolizatu można upatrywać w skróconych łańcuchach skrobiowych.

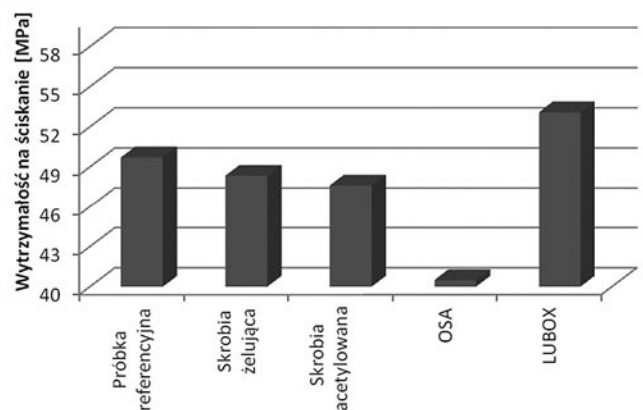
5. Badanie wytrzymałości na ściskanie

W celu określenia wpływu skrobi na wytrzymałość zapraw cementowych wykorzystano następujące domieszki pochodnych skrobiowych:

- skrobia żelująca,
- skrobia acetylowana,
- OSA,
- LUBOX.

Wszystkie skrobie zostały skleikowane i dodane do wody zarobowej w ilości 1% liczonego w stosunku do masy cementu. Beleczki poddano badaniom wytrzymałościowym, sprawdzając ich 28-dniową wytrzymałość na ściskanie. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 5.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że zastosowanie skrobi jako domieszki wpływa na wytrzymałość zapraw. Można zauważyć, że również typ skrobi ma zasadnicze znaczenie. Najniższą wytrzymałość uzyskano dla skrobi OSA. Skrobia żelująca oraz acetylowana przyczyniła się do nieznacznego spadku wytrzymałości zapraw. Natomiast domieszka LUBOX wpłynęła na poprawę wytrzymałości zapraw cementowych. Wyniki badań potwierdzają stwierdzenie, że zdolność do wiązania węglowodanów z cementem zależy od obecności grup karboksylowych w cząsteczce. Cechą charakterystyczną tej grupy jest to, że cząsteczki tlenowe mogą zbliżyć się do siebie, co warunkuje

**Rys. 5.** Uśrednione wyniki wytrzymałościowe zapraw cementowych z domieszkami różnych rodzajów skrobi modyfikowanych

proces chelatowania [5]. Obecność grup acetylowych w cząsteczce skrobi wydaje się być parametrem o znaczeniu drugorzędym.

6. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że hydrolizaty skrobiowe, czyli maltodekstryny, pochodne o skróconych łańcuchach węglowodanowych, w znacznym stopniu upłynniają mieszankę cementową. Domieszka skrobi acetylowanej LUBOX, czyli skrobi o wysokim stopniu utlenienia, przyczynia się także do poprawy wytrzymałości zaprawy. Również sposób przygotowania domieszki ma wpływ na właściwości zapraw. Znacznie pogorszyła się płynność zapraw po wysuszeniu skrobi po wcześniejszym kleikowaniu. Badania różnych typów skrobi pozwoliły zauważyć, że na konsystencję mieszanki cementowej i wytrzymałość zapraw cementowych wpływa zarówno typ modyfikacji, jak i długość łańcucha chemicznego skrobi.

Dalszy etap prac przewiduje ocenę wpływu długości łańcucha chemicznego skrobi na właściwości zapraw cementowych.

Artykuł był opublikowany w monografii jubileuszowej „Nowoczesne rozwiązania materiałowe i konstrukcyjne oraz problemy eksploatacyjne dotyczące budownictwa ogólnego i hydrotechnicznego” z okazji jubileuszu 70-lecia urodzin prof. dr. hab. inż. Wiesława Buczkowskiego. Praca zbiorowa pod redakcją dr inż. Anny Szymczak-Graczyk wydana przez: Instytut Budownictwa i Geoinżynierii, Wydział Inżynierii Środowiska i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, 2016 rok.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Jamróży Z., Beton i jego technologie, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008
- [2] Peschard A., Govin A., Pourchez J., Fredon E., Bertrand L., Maximilien S., Guilhot B., Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension, *Journal of the European Ceramic Society* 26/2006, str. 1439–1445
- [3] Vieira M. C., Klemm D., Einfeldt L., Albrecht G., Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides, *Cement and Concrete Research* 35/2005, str. 883–890
- [4] Rols S., Ambroise J., Péra J., Effects of different viscosity agents on the properties of self-leveling concrete, *Cement and Concrete Research* 29/1999, str. 261–266
- [5] Garci Juenger M. C., Jennings H. M., New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes, *Cement and Concrete Research* 32/2002, str. 393–399
- [6] Huang H., X. Shen H., Zheng J., Modeling, analysis of interaction effects of several chemical additives on the strength development of silicate cement, *Construction and Building Materials* 24/2010, str. 1937–1943
- [7] Izaguirre A., Lanas J., Alvarez J. I., Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars, *Carbohydrate Polymers* 80/2010, str. 222–228
- [8] Peschard A., Govin A., Grosseau P., Guilhot B., Guyonnet R., Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, *Cement and Concrete Research* 34/2004, str. 2153–2158
- [9] Jasiczak J., Mikołajczak P., Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami, 4. Rola plastyfikatorów i superplastyfikatorów, *Poli-technika Poznańska*, 2003
- [10] Wiśniewska M., *Encyklopedia dla wszystkich Chemia*, Wydawnictwo Naukowe i Techniczne, Warszawa, str. 53
- [11] Swinkels J. J., Composition and properties of commercial Native Starches, *Starch/Stärke*, 37/1, 1985, str. 1–5
- [12] Holmberg K., Natural surfactants, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6/2001, str. 148–159
- [13] Slattery C. J., Kavakli I. H., Okita T. W., Engineering starch for increased quantity and quality, *Trends in plant science* 5/2000, str. 291–298
- [14] Stawski D., New determination method of amylose content in potato starch, *Food Chemistry* 110/2008, str. 777–781
- [15] Shi Y., Capitani T., Trzasko P., Jeffcoat R., Molecular Structure of a Low-Amylopectin Starch and Other High-Amylose Maize Starches, *Journal of Cereal Science*, 27/1998, str. 289–299
- [16] Sulej-Chojnacka J., Konował E., Prochaska K., Continuous recycle membrane reactor for enzymatic hydrolysis of dual modified potato starch, *Desalination and Water Treatment*, 14/2010, str. 89–93
- [17] Konował E., Sulej-Chojnacka J., Prochaska K., The influence of types of dual modified starches on the enzymatic hydrolysis in the continuous recycle membrane reactor, *Desalination and Water Treatment* 14/2010, str. 94–100
- [18] Prochaska K., Kędziora P., Le Thanh J., Lewandowicz G., Surface properties of enzymatic hydrolysis products of octenylsuccinate starch derivatives, *Food Hydrocolloids*, 21/2007, str. 654–659
- [19] K., Kędziora P., Le Thanh J., Lewandowicz G., Surface activity of commercial food grade modified starches, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 60/2007, str. 187–194
- [20] Konował E., Lewandowicz G., Le Thanh-Blicharz J., Prochaska K., Physicochemical characterisation of enzymatically hydrolysed derivatives of acetylated starch, *Carbohydrate Polymers*, 87/2/2012, str. 1333–1341
- [21] ISO 1227-1979 – Starch, including derivatives and by-products
- [22] PN-EN 196-1 – Metody badania cementu. Część 1: Oznaczenie wytrzymałości
- [22] PN-EN 13139 – Kruszywa do zapraw



III KONFERENCJA
NAUKOWO-TECHNICZNA
RUSZTOWANIA

ORGANIZATOR KONFERENCJI:
Polska Izba Gospodarcza Rusztowań

WSPÓLORGANIZATOR:
Sieć Badawcza Łukasiewicz
– Instytut Mechanizacji Budownictwa
i Górnictwa Skalnego



Zapraszają na III edycję
Konferencji Naukowo-Technicznej Rusztowania
Tematyka przewodnia III edycji:
Bezpieczeństwo eksploatacji rusztowań
– spójność teorii i praktyki

Planowany termin Konferencji:
19-20 listopada 2020 r.
w sali konferencyjnej Hotel WODNIK Słok k. Bełchatowa

Szczegóły już wkrótce na stronie www.pigr.pl