

Domieszki do betonu – osiągnięcia i problemy do rozwiązania

Domieszki – modyfikatory dodawane do mieszanki betonowej w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu – stały się istotnym elementem współczesnej technologii betonu. Pozwalają one na poprawę wielu istotnych właściwości tego podstawowego tworzywa konstrukcyjnego. Stały postęp, obserwowany w obszarze domieszek, przynosi wciąż nowe osiągnięcia, wyznacza też nowe trendy rozwojowe. Niekiedy te nowe tendencje oznaczają w istocie „powrót do źródeł”, przywracając zainteresowanie modyfikatorami, które – pozornie – okres świetności wydają się mieć za sobą. W ostatnim czasie takimi „na nowo odkrytymi” domieszkami są niewątpliwie plastyfikatory i superplastyfikatory lignosulfonianowe. Przez długi czas lekceważone, obecnie powracają w wersji zmodyfikowanej i ulepszonej. Postęp w dziedzinie domieszek do betonu nie oznacza jednak rozwiązania wszystkich istotnych problemów. Czołowe miejsce na ich liście zajmuje niezmiennie kwestia kompatybilności. Domieszki stają się coraz bardziej skomplikowane pod względem budowy chemicznej i mechanizmów działania, a zarazem coraz częściej występują w układach z innymi modyfikatorami; powoduje to, że do „tradycyjnego” problemu zgodności z cementem dołącza coraz częściej zagadnienie kompatybilności różnych rodzajów domieszek między sobą.

Zapewnienie kompatybilności

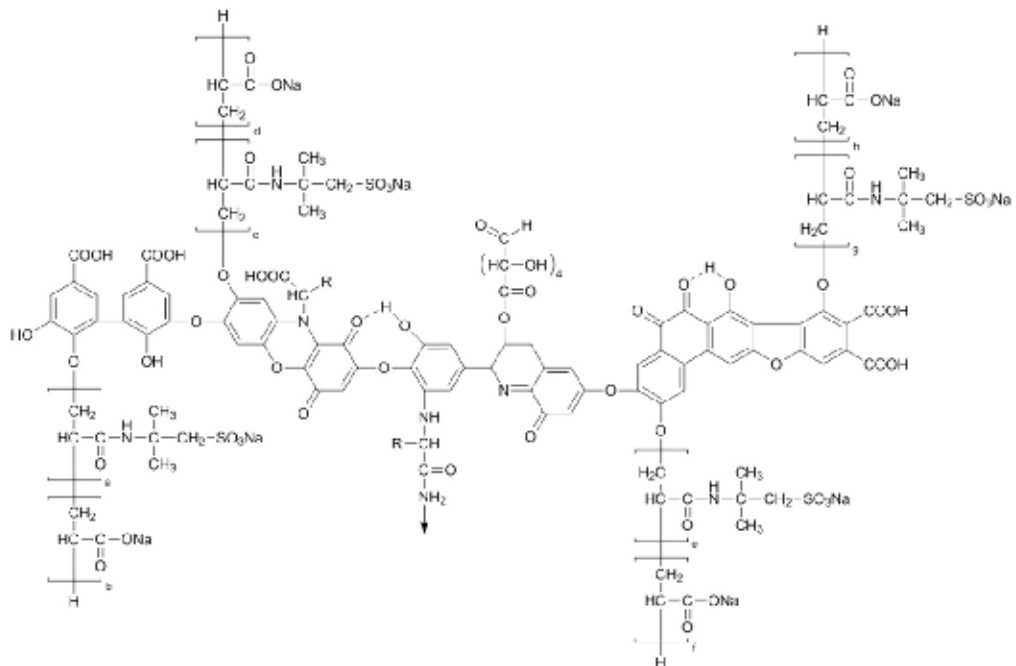
– **wciąż na czele listy problemów do rozwiązania**
Współczesne domieszki do betonu to substancje o coraz bardziej złożonej naturze chemicznej. Dotyczy to zwłaszcza polimerów, stosowanych przede wszystkim jako superplastyfikatory lub środki regulujące lepkość mieszanki betonowej. Skomplikowa-

wana budowa cząsteczkowa takich modyfikatorów (rys. 1) powoduje, że układ cement-domieszka staje się coraz bardziej złożony pod względem chemicznym, a interakcje jego składników wywierają często trudny do przewidzenia wpływ na skuteczność działania domieszek.

W obszernym artykule przeglądowym poświęconym domieszkom [2] znany autorytet w tej dziedzinie J. Plank wymienia niekompatybilność z cementem jako wciąż podstawowy, nie do końca rozwiązany problem, zwłaszcza w odniesieniu do superplastyfikatorów nowej generacji. W artykule tym podano przykładowe zestawienie skuteczności działania typowej polikarboksylianowej domieszki upłynniającej w zaczynach wykonanych z różnych rodzajów cementu portlandzkiego (rys. 2). Jest to dobra ilustracja trudnych do przewidzenia wzajemnych oddziaływań składników zaczynu cementowego i domieszki.

Wciąż najbardziej obiecującym podejściem do problemu kompatybilności jest poszukiwanie optymalnej struktury cząsteczkowej polimerów wykorzystywanych jako składniki domieszek. Tak zwany tailoring, czyli „szycie na miarę” struktury makrocząsteczek polimerów jest możliwy dzięki praktycznym osiągnięciom nanotechnologii. W tym kontekście ustalono, że w polimerach o budowie grzebieniowej (łańcuchy boczne, wykazujące efekt steryczny, dołączone do łańcucha głównego, adsorbującego się na ziarnie cementu) korzystna jest z jednej strony nieco mniejsza częstość występowania łańcuchów bocznych, z drugiej zaś większa liczba grup anionowych, np. karboksylanowych, w łańcuchu głównym (rys. 3). Taka struktura makrocząsteczki powoduje, że łatwiej adsorbuje się ona na ziarnie cementu, także

Rys. 1. Przykład nowoczesnej domieszki upłynniającej – kopolimer powstały przez szczenie sulfonowanego kwasu 2-akrylamido-2-tert-butylowego i kwasu akrylowego na węglu brunatnym (ATBS-AA-lignit) [1]



w warunkach konkurencji ze strony obecnych w zaczynie jonów siarczanowych [3]. Podobne zalecenia były już przedstawiane od pewnego czasu (por. [4]); nowym elementem w tych rozważaniach jest ustalenie, że wbrew dotychczasowemu poglądom, prawdopodobnie istnieje pewna optymalna długość łańcuchów bocznych, powyżej której odpychanie powodowane efektem sterycznym – a tym samym skuteczność upłynnienia mieszanki betonowej – zaczyna maleć, gdyż wzrastają siły przyciągające między łańcuchami [5].

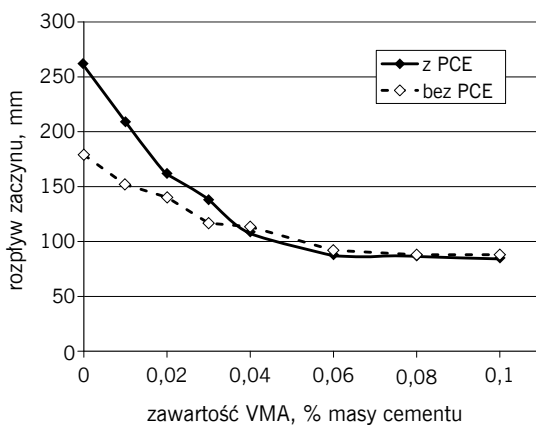
Poszukiwanie najkorzystniejszego ukształtowania łańcuchów polimerowych w domieszkach upłynniających prowadzi do modyfikacji istniejących lub do syntezy nowych superplastyfikatorów, jak choćby wspomniany na wstępie kopolimer powstały przez szczepienie węgla brunatnego sulfonowanym kwasem 2-akrylamido-2-tert-butylovym i kwasem akrylowym (ATBS-AA-lignit). Taki superplastyfikator wykazał intensywne, a przede wszystkim stabilne w czasie działanie upłynniające (rys. 4).

Wobec wzrastającego stopnia skomplikowania układów zaczyn cementowy – domieszki, polegające przede wszystkim na coraz częstszym stosowaniu różnych modyfikatorów jednocześnie, szczególnego znaczenia nabierają zagadnienia związane ze współpracą różnych domieszek. Tradycyjnie za trudny problem uważa się zapewnienie skutecznego działania w jednej mieszance betonowej domieszek upłynniających i napowietrzających. W ostatnim czasie zwrócono też uwagę na zakłócenia, jakie mogą wzajemnie wywoływać superplastyfikatory i regulatory lepkości. Dotyczy to zwłaszcza polikarboksylanów i gumy welanowej (rys. 5), co skłania do zalecenia, aby w przypadku obecności w układzie domieszki upłynniającej typu PCE gumę welanową dozować w możliwie najmniejszej ilości [6].

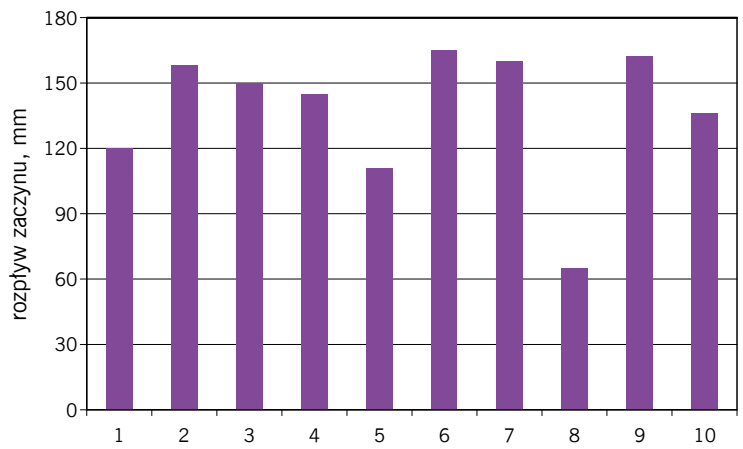
Lignosulfoniany – zasłużony renesans

Wśród wielu interesujących i inspirujących informacji, jakie przyniosła sesja poświęcona domieszkom na IX Konferencji „Dni Betonu” (Wisła, październik 2016), warto zwrócić szczególną uwagę na powrót do stosowania lignosulfonianów jako plastyfikatorów i superplastyfikatorów [7].

Lignosulfoniany, odpady z przemysłu celulozowego, były pierwszymi zastosowanymi w praktyce substancjami uplastyczniającymi. Związki te,

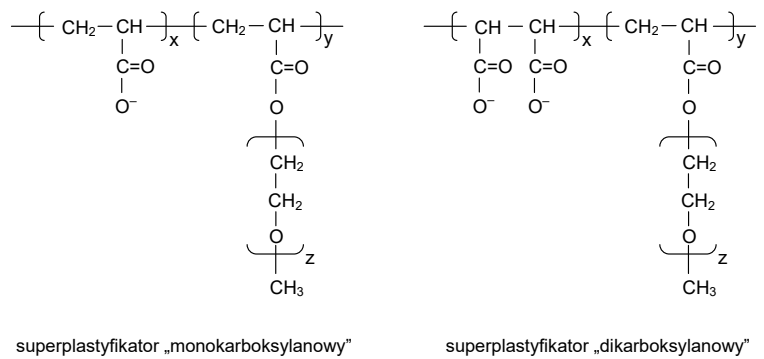


Rys. 5. Konsystencja zaczynu cementowego przy różnych zawartościach domieszki VMA – gumy welanowej na podst. [6]



o wydłużonej cząsteczce z grupami hydrofilowymi, silnie przyciągają wodę, a jednocześnie adsorbują się na powierzchni ziaren cementu. Ziarna cementu ulegają wówczas dyspergowaniu. Wynika to

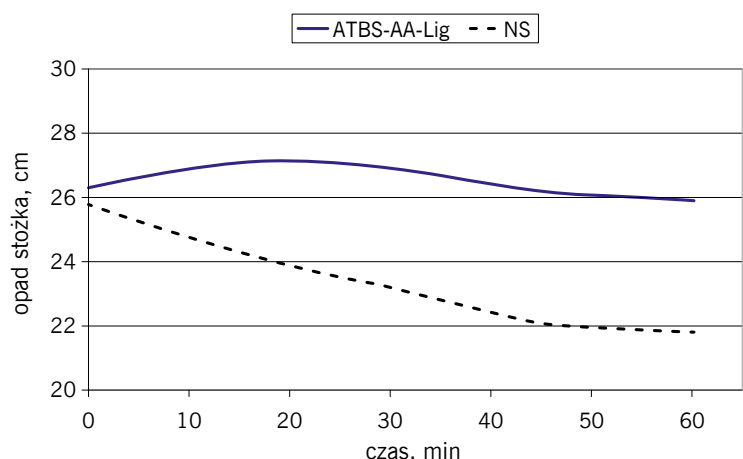
Rys. 2. Skuteczność działania superplastyfikatora polikarboksylanowego przy różnych rodzajach cementu na podst. [2]



z dipolowej budowy związków lignosulfonowych, której charakterystyczną cechą są przeciwne ładunki elektryczne umieszczone na przeciwległych biegunach. Niektóre lignosulfoniany wykazują przy tym jednocześnie działanie napowietrzające, a także opóźniające i uszczelniające.

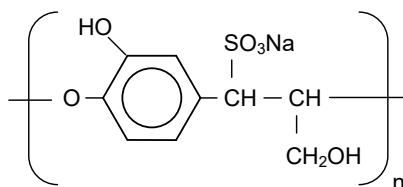
Rys. 3. Więcej anionowych grup karboksylanowych (superplastyfikator „dikarboksylanowy”) i rzadziej dołączone łańcuchy boczne są korzystne dla adopcji domieszki na ziarnie cementu

Jak wynika z raportu przedstawionego przez Transparency Market Research, udział lignosulfonianów w rynku domieszek wykazuje od pewnego czasu tendencję wzrostową [8]. Oczywiście, substancje wykorzystywane obecnie jako superplastyfikatory nie są już prostymi solami kwasu lignosulfonowego

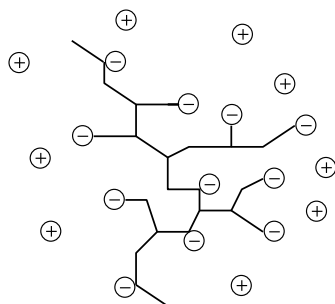


Rys. 4. Porównanie skuteczności działania kopolimeru (ATBS-AA-Lig) i konwencjonalnego superplastyfikatora naftalenianosulfonowego (NS) na podst. [1]

Rys. 6. Budowa cząsteczki lignosulfonianu



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie budowy cząsteczkowej modyfikowanego lignosulfonianu



(rys. 6). Jako domieszki oferowane są lignosulfoniany modyfikowane, o strukturze cząsteczkowej maksymalnie wzbogaconej w grupy anionowe w celu wzmocnienia efektu odpychania elektrostatycznego [9] (rys. 7).

Ten renesans zainteresowania lignosulfonianami ma z jednej strony swoje źródło w potrzebach zrównoważonego rozwoju (racjonalne zagospodarowanie odpadów – na świecie powstaje rocznie ok. 50 mln ton odpadu zawierającego lignosulfoniany [10]) i korzyściach ekonomicznych (materiał tańszy niż zaawansowane domieszki polikarboksyłanowe), z drugiej wszakże w bardzo dobrej skuteczności współczesnych plastyfikatorów i superplastyfikatorów tego rodzaju (rys. 8).

Podsumowanie

Domieszki do betonu są istotnym składnikiem współczesnego betonu, pozwalającym na poprawę wielu ważnych cech tego tworzywa. Osiągnięcia naukowe w tej dziedzinie są z reguły szybko wdrażane do praktyki; zaawansowane techniki badawcze pozwalają na coraz lepsze zrozumienie mechanizmów działania i wpływu różnych czynników na skuteczność działania modyfikatorów, a nanotechnologia pozwala na praktyczne kształtowanie struktury wykorzystywanych związków chemicznych, również na poziomie molekularnym. Mimo to, wciąż istnieją problemy związane ze stosowa-

niem domieszek, wymagające skutecznych rozwiązań. W pierwszym rzędzie należy tu wymienić kwestię zapewnienia kompatybilności domieszek z różnymi rodzajami cementu, a także różnych jednocześnie stosowanych domieszek pomiędzy sobą.

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

Literatura

- 1 Ilg M., Plank J.: A novel kind of concrete superplasticizer based on lignite graft copolymers. *Cement and Concrete Research*, Vol. 79, 2016, 123-130
- 2 Plank J., Sakai E., Miao C., Yud C., Hong J.: Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, 2015, 81-99
- 3 Dalas F., Nonat A., Pourchet S., Mosquet M., Rinaldi D., Sabio S.: Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption. *Cement and Concrete Research*, Vol. 67, 2015, 21-30
- 4 Łukowski P.: Nowe osiągnięcia w dziedzinie domieszek do betonu. „Budownictwo, Technologie, Architektura”, 1, 2011, 68-71
- 5 Dalas F., Pourchet S., Nonat A., Rinaldi D., Sabio S., Mosquet M.: Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: The effect of the anionic function, the side chain length and the grafting degree. *Cement and Concrete Research*, Vol. 71, 2015, 115-123
- 6 Üzer E., Plank J.: Impact of welan gum stabilizer on the dispersing performance of polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, Vol. 82, 2016, 100-106
- 7 Risson T., Gruber M., Erdmann R.: Lignosulfonate – a green and reliable raw material for concrete admixtures. IX Konferencja “Dni Betonu”, Wista, 2016, Monografie Technologii Betonu, t. 2, 343-359
- 8 Demand for plasticizer-grade lignosulfonate-based concrete admixtures to remain high. *Focus on Surfactants*, 12, 2015, 6
- 9 Houst Y. et al.: Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, 2008, 1197-1209
- 10 Arel H.: The effect of lignosulfonates on concretes produced with cements of variable fineness and calcium aluminate content. *Construction and Building Materials*, Vol. 131, 2017, 347-360

Rys. 8. Konsystencja mieszanki betonowej o w/c = 0,47 przy różnym dozowaniu domieszek: lignosulfonianu (LS), lignosulfonianu modyfikowanego (LS modyf) i sulfonowanej żywicy naftalenowo-formaldehydowej (SNF) na podst. [7]

