

EFEKTYWNOŚĆ DOMIESZEK UPLASTYCZNIAJĄCYCH DO BETONU W FUNKCJI ICH MOMENTÓW DIPOŁOWYCH

Mikołaj Syczewski^{a*}, Genadij Shirokiy^b, Pavel Juchnevskij^b

^a Wydział Techniczny, Wyższa Szkoła Agrobiznesu w Łomży, ul. Studencka 19, 18-402 Łomża

^b Faculty of Civil Engineering, Belarusian National Technical University, Niezavisimosty 150/15, Mińsk, Białoruś 220013

Streszczenie: W artykule przedstawiono ocenę metody momentów dipolowych cząsteczek domieszek chemicznych uplastyczniających beton cementowy. W oparciu o przenikalność dielektryczną substancji i wyliczenia momentów dipolowych cząsteczek domieszek, oceniono spadek wilgotności mieszanki betonowej.

Słowa kluczowe: domieszki uplastyczniające, beton, momenty dipolowe.

1. Wstęp

Chemiczne domieszki uplastyczniające wpływają na właściwości betonów cementowych przez zawarte w nich różne grupy funkcyjne, a mechanizm ich działania ma charakter adsorpcyjny, jonowoelektrostatyczny (Batrakov, 1990; Minkhin i in., 1968). Z uprzednich publikacji autorów (Juchnevskij i in., 2008; Juchnevskij, 2010) wynika, że do ustalenia elektronowej struktury związków i charakterystyki głównego efektu działania domieszki plastyfikatora można wykorzystać momenty dipolowe cząsteczek. Na podstawie wartości momentów dipolowych cząsteczek można określić rozkład gęstości elektronowej w cząsteczkach i zależność tego rozkładu od rodzaju podstawnika. Dane o momentach dipolowych cząsteczek wykorzystuje się do określenia konformacji cząsteczek, konformacyjnego i izomerycznego składu materiału oraz w analizie korelacyjnej. W dostępnej literaturze brak jest danych o wartościach momentów dipolowych cząsteczek chemicznych stosowanych jako domieszki uplastyczniające do betonu i metodach ich oznaczania. Cząsteczki domieszek chemicznych są substancjami polarnymi. W przypadku dodania domieszek do mieszanki betonowej będą one rozmieszczone w polarnym rozpuszczalniku, którym jest woda. Stwarza to szczególne możliwości do opracowania metodyki wyznaczania momentów dipolowych cząsteczek.

Celem pracy jest określenie momentów dipolowych cząsteczek domieszek uplastyczniających do betonów cementowych i ich zależności korelacyjnych od zawartości wody w mieszance betonowej. Momenty dipolowe cząsteczek mogą być obliczone metodami kwanto-mechanicznymi lub określone eksperymentalnie.

Najszerze zastosowanie mają metody oparte na pomiarze przenikalności dielektrycznej ε materiału. Przejście od zmierzonych wartości ε gazu, cieczy lub rozcieńzonego roztworu, to jest makroskopowej charakterystyki dielektryka do wartości momentu dipolowego, oparte jest na teorii polaryzacji dielektryków. Przyjmuje się, że w obecności zewnętrznego pola elektrycznego całkowita polaryzacja P dielektryka składa się z polarności indukcyjnej P_{ni} i polaryzacji orientacyjnej P_{op} . Zależność obu typów polaryzacji od momentu dipolowego μ jest określona równaniem Langevena-Debala (Osipov i in., 1971; Eme, 1967):

$$P = P_{ni}\mu + P_{op} = \frac{(\varepsilon - 1)M}{(\varepsilon + 2)d} = \frac{4}{3}\pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

gdzie: M jest masą cząsteczkową, d jest gęstością, α jest to polarność molekuly, N_A jest liczbą Avogadra, która ma wartość $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, k jest stałą Boltzmana o wartości $k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, zaś T temperaturą w skali bezwzględnej.

W układzie SI równanie (1) można wyrazić w postaci:

$$\frac{(\varepsilon - 1)M}{(\varepsilon + 2)d} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2)$$

gdzie ε_0 jest stałą dielektryczną dla próżni o wartości $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.

Wyrażenie (1) można także przedstawić w postaci:

$$P = a + \frac{b}{T} \quad (3)$$

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

gdzie $a = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha$, $b = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{k}$.

Stąd wynika, że orientacyjna polaryzacja zależy od temperatury i jest funkcją liniową wartości $1/T$.

2. Metodyka eksperymentu

W celu wyznaczenia stałej wartości momentu dipolowego substancji w mieszaninie proszku-powietrznej mierzono dielektryczną przenikalność badanej substancji w różnych temperaturach. Według wzoru (1) określano wartości polaryzacji molekularnej P i przedstawiano w postaci graficznej jako funkcję zależną od $1/T$. Tangens kąta nachylenia uzyskanej prostej jest wartością b (Eme, 1967).

Dla wodnych roztworów domieszek uplastyczniających do obliczenia momentu dipolowego substancji polarnej w polarnym rozpuszczalniku wykorzystano zależność:

$$\frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_1^2 x_1 + \mu_2^2 x_2}{3kT} = P_{op}^p = \left(\frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d_{1,2}} \right) \left[\frac{(\epsilon_{1,2} - 1)(\epsilon_{1,2} + 2)}{8\epsilon_{1,2}} - \frac{(n_{1,2}^2 - 1)(n_{1,2}^2 + 2)}{8n_{1,2}} \right] \quad (4)$$

gdzie: $\epsilon_{1,2}$, $n_{1,2}$, $d_{1,2}$ są to odpowiednio przenikalność dielektryczna, współczynnik załamania, gęstość roztworu domieszki, M_1 , M_2 są to odpowiednio masy cząsteczkowe rozpuszczalnika (wody) i substancji rozpuszczonej, x_1 , x_2 są to ułamki molowe, P_{op}^p jest orientacyjną polaryzacją roztworu.

Po obliczeniu P_{op}^p i przepisawszy lewą stronę równania (4) w układzie SI otrzymano:

$$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\mu_1^2 x_1 + \mu_2^2 x_2}{3kT} = P_{op}^p \quad (5)$$

gdzie: μ_1 , x_1 oraz μ_2 , x_2 są to odpowiednio momenty dipolowe i ułamki molowe rozpuszczonej domieszki i rozpuszczalnika (wody).

Po przemnożeniu masy cząsteczkowej substancji wyrażonej w jednostkach masy atomowej przez $1,66057 \cdot 10^{-27}$, otrzymuje się bezwzględną masę cząsteczki w kg. Przyjęto, że moment dipolowy wody jest równy $\mu_2 = 1,84D = 1,84 \cdot 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Do pomiaru przenikalności dielektrycznej domieszek chemicznych wykorzystano komórkę elementarną w postaci płaskiego kondensatora zanurzonego w próbce domieszki. Wykorzystano metodę krzywej wzorcowej we współrzędnych: przenikalność dielektryczna i objętość komórki elementarnej. Pomiarów gęstości wodnego roztworu chemicznych domieszek dokonywano określając masę roztworu o znanej objętości. Gęstość roztworów mierzono w temperaturze 20°C . Wskaźnik załamania

n mierzono za pomocą refraktometru URL o dokładności pomiaru $\pm 0,0001$.

3. Wyniki badań

W tabeli 1 zamieszczono wyniki pomiarów i obliczeń dielektrycznej przenikalności próbek domieszek chemicznych w rozcieńczonych roztworach w różnych temperaturach, natomiast w tabeli 2 sproszkowanych domieszek metodą bezpośredniego pomiaru.

Tab. 1. Zależność dielektrycznej przenikalności domieszek plastyfikatorów od temperatury roztworu

Temperatura °C	Pojemność elektryczna komórki µF	Stała dielektryczna ε
Stachment F		
5	11,80	139,83
10	11,40	138,29
15	10,54	134,85
20	8,22	124,51
Stachment 2000 hiperplastyfikator		
6	9,72	131,39
12	10,79	135,87
15	11,42	138,37
21	12,67	143,06
Hiperplastyfikator HP-03		
7	15,43	152,41
10	16,25	154,96
16	17,80	159,56
20	18,96	162,82

Tab. 2. Dielektryczna przenikalność mieszaniny proszek-powietrze i moment dipolowy domieszki

Temperatura °C	Pojemność elektryczna komórki µF	Przenikalność dielektryczna ε _{1,2}	Moment dipolowy D
Melment L 10 (suchy)			
5	0,046	2,566	10,33
20	0,147	2,584	10,33
Superplastifikator L 10 (suchy)			
5	0,047	2,584	9,74
20	0,050	2,636	9,74

Metoda bezpośredniego pomiaru oparta jest na obliczeniu dielektrycznej przenikalności proszku na podstawie zmierzonych wartości dielektrycznej przenikalności heterogennej mieszaniny proszku z powietrzem. Obliczenia dielektrycznej przenikalności proszku wykonano według wzoru Winera (Krijga, 1980):

$$2\nu_1 x^3 + (1 - \varepsilon_{1,2} + \nu_1 \varepsilon_{1,2}) x^2 + (2 - 2\nu_1 - 2\varepsilon_{1,2}) x - \nu_1 \varepsilon_{1,2} = 0 \quad (6)$$

gdzie: $\varepsilon_{1,2}$ jest dielektryczną przenikalnością mieszaniny proszku z powietrzem, natomiast ν_1 jest objętościową częścią proszku w stosunku do całkowitej objętości próbki (może być określona za pomocą ważenia, gdy znana jest gęstość proszku lub inną metodą),

W wyniku rozwiązania równania trzeciego stopnia i wyznaczenia wartości x , poszukiwaną dielektryczną przenikalność proszku wyznacza się z zależności $\varepsilon_1 = x^2$.

Przenikalność dielektryczna mieszanin ma charakter addytywny i można ją przedstawić w postaci:

$$f(\varepsilon_{1,2}) = \nu_1 f(\varepsilon_1) + (1 - \nu_1) f(\varepsilon_2) \quad (7)$$

Do obliczenia momentu dipolowego można wykorzystać wartości $\varepsilon_{1,2}$. Wartości gęstości roztworu domieszki, wskaźnik załamania i moment dipolowy podano w tabeli 3.

Tab. 3. Fizykochemiczne wartości właściwości domieszek wyznaczone na podstawie badań

Nazwa domieszki	Gęstość g/cm ³	Wskaźnik załamania w temperaturze 20°C $n_{1,2}$	Moment dipolowy molekuly D^*
Hiperplastyfikator GP-03	1,051	1,3827	14,1 8,8
Hiperplastyfikator Stachment F	1,060	1,3822	7,4 10,6
Plastyfikator Stachment 2000	1,146	1,4044	5,9 73

^{*)} Objasnienia: obliczone wartości momentów dipolowych cząsteczek przedstawione w postaci ułamka – wartości nad kreską dotyczą następujących domieszek i ich masy cząsteczkowej: GP-03 5000 g/mol, Stachment 2000-15000 g/mol, Stachment F-10000 g/mol; a pod kreską odpowiednio GP-03 20000 g/mol, Stachment 2000-30000 g/mol, Stachment F 15000 g/mol.

Domieszka C-3, według danych (Batrakov, 1990) zawiera do 10% soli sodowej β -kwasu naftalenosulfonowego, a zawartość aktywnej substancji powinna być nie mniejsza niż 69% (w tym zawartość różnych lekkich i ciężkich frakcji o różnym stopniu polikondensacji). Wyznaczone sposobem eksperymentalnym wartości momentów dipolowych są zgodne z obliczonymi przez autorów metodą kwanto-mechaniczną dla modelowej molekuly C-3 (dipolowy moment molekuly domieszki C-3 wynosi od $\mu = 6,50D$ przy $n = 1$ do $\mu = 20,92D$ przy $n = 7$, gdzie n jest stopniem polikondensacji). Dla szeregu oligomerów na bazie nitrowiązków obliczono momenty dipolowe cząsteczek metodą kwanto-mechaniczną (Juchnevskij, 2010). Uzyskano zależności do obliczenia redukcji wody zarobowej w mieszance betonowej z domieszkami oligomerów (na podstawie nitrowiązków) przy różnym dozowaniu cementów glinowych:

$$\Delta W = (0,0028\mu^{0,9057} + 0,0341C_d) C^{0,3088} \quad (8)$$

gdzie: μ jest momentem dipolowym cząsteczki D , C_d jest ilością domieszki mierzoną w procentach w stosunku do masy cementu, natomiast C jest ilością cementu w kg/m³.

Dla superplastyfikatora naftalenoformaldehydowego C-3, zależność zmniejszenia ilości wody w stosunku do zużycia cementu C (kg/m³), ilości domieszki C_d (%) i momentu dipolowego cząsteczki μ ma postać:

$$\Delta W = (0,0028\mu^{0,9057} + 0,029C_d) C^{0,28} \quad (8)$$

4. Podsumowanie

W pracy potwierdzono tezę, że wielkość elektrostatycznej składowej plastyfikującego efektu domieszki można określić poprzez wielkość momentu dipolowego cząsteczki. Ustalono korelację między elektronową strukturą domieszki chemicznej plastyfikatora i jej zdolnością do redukcji zawartości wody w mieszance betonowej. Znając moment dipolowy cząsteczki można określić zmniejszenie zawartości wody i uwzględnić tę wielkość przy ustalaniu składu mieszanki betonowej. W perspektywie, w wyniku zgromadzenia eksperymentalnych danych, momenty dipolowe cząsteczek mogą być także wykorzystane przez producentów domieszek jako jeden z parametrów do identyfikacji domieszek chemicznych.

Literatura

- Batrakov W.G. (1990). Modificyrovannye betony. *Strojizdat*. Moskva.
- Eme F. (1967). Dielektricheskie izmerenia dla kolichestvennogo analiza i dla opredelenia chimicheskoi struktury. *Chimia* (pod. red. I.I. Zaslavskogo), Moskva.
- Juchnevskij P.I., Shirokiy G.T., Bortnickaya M.G. (2008). O korelacionnoi sviazi deskriptorov molekularnoi struktury chimicheskikh dobavok so svojstvami modificyrovannogo betona. *Stroitel'naya nauka i tehnika*, 3/2008.
- Juchnevskij P.I. (2010). O korelacionnoi sviazi vodoreducirusnehei effektivnosti s velichinoini dipolnogo momenta chimicheskoi dobavki plastyfikatora. *Technologia betonov*, 9-10/2010.
- Krijga P.C. (1980). Plasticizers and dispersing admixtures. *Process of the International Congress on admixtures. Constructions Press*, New York.
- Minkhin W.I., Osipov O.A., Zhdanov J.A. (1968). *Chimia*. Leningrad.
- Osipov O.A., Minkin W.I., Granovskij A.D. (1971). *Spravchnik po dipolnym momentam. Wyszaya Shkola*, Moskva.

**EFFECTIVENESS OF PLASTICIZING
ADMIXTURES FOR CONCRETE AS A FUNCTION
OF THEIR DIPOLE MOMENTS**

Abstract: Paper presents the evaluation method of dipole molecule moment of plasticizing chemical admixtures for cement concrete. Based on the dielectric permittivity of substance and computation of dipole molecule moments of admixture, decrease of water content in concrete mix was evaluated.