

dr hab. inż. Paweł Łukowski, prof. nzw.*

Współczesne osiągnięcia w dziedzinie polimerowych domieszek do betonu

Modern achievements in the field of polymer admixtures to concrete

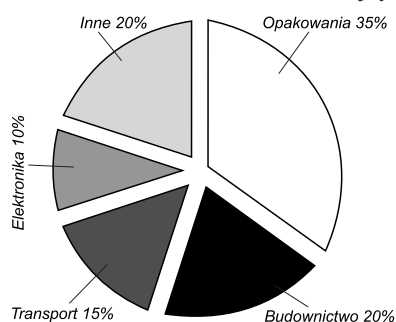
Streszczenie. Polimerowe domieszki do betonu stanowią jeden z podstawowych produktów chemii budowlanej. Bardzo niewielka ich ilość może istotnie poprawić właściwości technologiczne i użytkowe tworzywa. W artykule przedstawiono rolę domieszek polimerowych w kształtowaniu betonu, podając przykłady zagadnień z obszaru technologii betonu, które mogą być rozwiązane przez zastosowanie domieszek. Omówiono m.in. możliwości i skutki kształtowania wewnętrznej struktury łańcuchów polimerowych domieszki.

Słowa kluczowe: beton, domieszka, modyfikacja, polimer.

Abstract. Polymer admixtures to concrete are one of the basic products of building chemistry. Very small amount of the modifier can significantly improve the technological and use properties of the material. In the paper there is presented a role of polymer admixtures in the formation of concrete. Some examples of the problems from the field of the concrete technology, which can be resolved by using of the admixtures, are also given. Among others, the possibilities and effects of modification of the internal structure of polymer chains in the admixtures have been presented.

Keywords: concrete, admixture, modification, polymer.

Domieszki do betonu to sztandarowy produkt chemii budowlanej. Ich podstawę materiałową stanowią polimery, których zużycie w budownictwie stale rośnie (rysunek 1). Struktura wewnątrz- i międzycząsteczkowa związków wielkocząsteczkowych może być kształtowana na drodze zaawansowanej syn-



Rys. 1. Udział różnych gałęzi przemysłu w rynku polimerów

tezy chemicznej (nanotechnologia), co pozwala na dostosowywanie mechanizmów i efektów działania domieszek do potrzeb formułowanych przez technologię betonu (tabela 1), a w efekcie rozwiązywanie coraz bardziej złożonych problemów.

Znaczenie domieszek upłynniających

Domieszki upłynniające mieszkankę betonową (superplastyfikatory) stanowią 70–75% rynku domieszek [1]. Ich upowszechnienie

Tabela 1. Zakres potrzeb formułowanych przez technologię betonu i możliwości ich spełnienia przez domieszki

Technologia betonu – potrzeby	Chemia budowlana – odpowiedzi
Zwiększenie ciekłości mieszanki betonowej przy niskim w/c	→ domieszki upłynniające
Poprawa mrozoodporności betonu	→ domieszki napowietrzające
Szybsze narastanie wytrzymałości wczesnej betonowej	→ domieszki przyspieszające wiązanie i/lub twardnienie
Wydłużenie czasu urabialności mieszanki betonowej	→ domieszki opóźniające wiązanie
Betonowanie w warunkach zimowych	→ domieszki przeciwmrozowe
Poprawa szczelności betonu	→ domieszki uszczelniające
Betonowanie pod wodą	→ domieszki regulujące lepkość

w latach sześćdziesiątych XX w. spowodowało przełom w technologii betonu, pozwalając na upowszechnienie stosowania betonu towarowego, wykonywanego poza placem budowy, oraz rozwój prefabrykacji betonowej. Obecnie stosowanie domieszek upłynniających w budownictwie obejmuje m.in. beton samozagęszczalny, sprężony, natryskiwany, pompowany, architektoniczny, fibrobeton, beton wysokiej i bardzo wysokiej wytrzymałości.

Znaczenie domieszek upłynniających podkreślają zmiany niektórych zapisów w dokumentach normalizacyjnych dotyczących betonu. Z jednej strony, wyraźna jest tendencja do zmniejszania ilości

wody w mieszance betonowej (mniejsza w/c), z drugiej zaleca się stosowanie mieszanek betonowych o coraz większej ciekłości (tabela 2). W PN-EN 206-1:2003 nie klasyfikuje się już konsystencji wilgotnej (ang. earth moist concrete), a w obecnie wprowadzanej PN-EN 206:2014 wśród zalecanych metod oceny konsystencji mieszanki nie ma metody Vebe, stosowanej w przypadku mieszanek o gęstej konsystencji. Zastąpiła ją metoda rozplywu stożka (Abramsa) – dotychczas stosowana tylko w odniesieniu do mieszanek samozagęszczalnych, a więc wykazujących dużą ciekłość. Za dominującą tendencję w technologii betonu należy uznać wytwarzanie coraz bardziej ciekłych mieszanek, zawierających mniej wody zarobowej. Jednocześnie osiąganie tych rozbieżnych celów jest możliwe przez stosowanie coraz skuteczniejszych domieszek upłynniających.

Kształtowanie struktury łańcuchów polimerowych w cząsteczkach domieszek

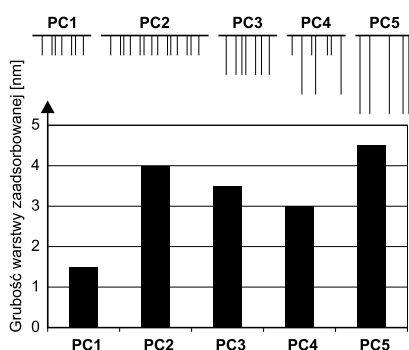
Skuteczność działania superplastyfikatorów nowej generacji zależy w znacznej mierze od ukształtowania tworzących je makrocząsteczek – łańcuchów polimero-

Tabela 2. Najbardziej ciekła konsystencja, jaką można mierzyć daną metodą

Metody określania konsystencji mieszanki betonowej wg								
PN-88/B-06250			PN-EN 206-1:2003			PN-EN 206:2014		
Vebe [s]	opad stożka [mm]	rozplyw stożka [mm]	Vebe [s]	opad stożka [mm]	rozplyw stożka [mm]	Vebe [s]	opad stożka [mm]	rozplyw stożka [mm]
≤ 6	120 – 150	nie stosuje się	5 – 3	≥ 220	nie stosuje się	nie stosuje się	≥ 220	760 – 850

* Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

wych. Cząsteczki te mają strukturę grzebieniową, tzn. składają się z łańcucha głównego, którego funkcją jest adsorpcja na ziarnie cementu, oraz dołączonych do niego łańcuchów bocznych, przeciwdziałających zbrylaniu się ziaren cementu i w efekcie powodujących upłynnienie mieszanki betonowej. Sprawą kluczową, z punktu widzenia skuteczności upłynnienia, jest właściwy dobór częstotliwości występowania i długości łańcuchów bocznych (rysunek 2). Za korzystne, ze względu na skuteczność upłynnienia, uważa się długie łańcuchy boczne, dołączone do krótkiego łańcucha głównego [2, 3]. Częstotliwość występowania łańcuchów może być czynnikiem działającym ambiwalentnie – mniejsza prowadzi do intensywniejszego upłynnienia, a większa do dłuższego czasu utrzymania konsystencji [3]. Zagadnienia te są przedmiotem intensywnych badań i studiów w wielu ośrodkach.

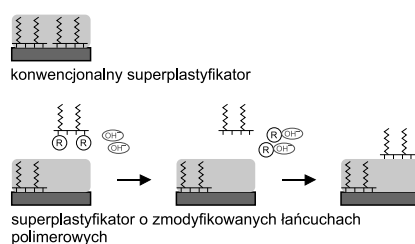


Rys. 2. Grubość warstwy polimeru zaadsorbowanego na powierzchni cementu w przypadku różnej struktury łańcuchów [4]

Wydłużenie czasu efektywnego działania domieszek upłynniających

Współczesne superplastyfikatory zawierające związki polikarboksyłanowe (kopolimery kwasu akrylowego z estrami akrylowymi, usieciowane żywice akrylowe, polietery karboksylowe) pozwalają na bardzo skuteczne upłynnienie mieszanki betonowej. Czas utrzymywania się poprawionej konsystencji jest jednak ograniczony i często uważany za zbyt krótki. Podstawowa przyczyna, to otaczanie polimeru, zaadsorbowanego na powierzchni ziarna cementu, przez produkty hydratacji. Jeśli adsorpcja prawie wszystkich cząstek polimeru następuje szybko, zaraz po dodaniu domieszki do mieszanki betonowej, to upłynnienie jest duże, ale krótkotrwałe, ponieważ zaadsorbowane łańcuchy polimerowe szybko ulegają dezaktywacji, a w fazie ciekłej nie ma już wystarczającej

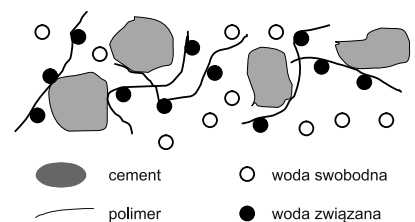
ilości modyfikatora. Rozwiązaniem tego problemu jest modyfikacja łańcuchów polimerowych domieszki. Do niektórych z nich dołączane są podstawniki blokujące możliwość adsorpcji na ziarnach cementu. W rezultacie na powierzchni cementu adsorbuje się tylko część domieszki. Zmodyfikowane polimery mogą się osadzać, gdy hydroliza następująca w zasadowym środowisku zaczynu cementowego usunie blokujące podstawniki, co następuje stopniowo (rysunek 3). W ten sposób w fazie ciekłej zaczynu przez długi czas utrzymuje się stężenie polimeru wystarczające do znacznie przedłużonego, skutecznego działania superplastyfikatora.



Rys. 3. Działanie zmodyfikowanej domieszki upłynniającej

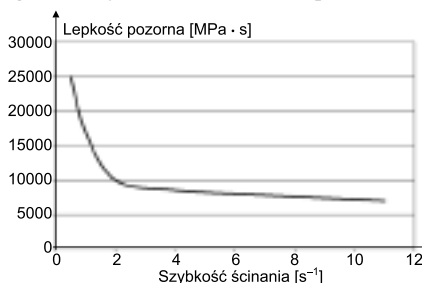
Domieszki regulujące lepkość mieszanki

Mieszanki o bardzo dużej ciekłości wykazują zwiększoną podatność na segregację. Problemem jest przede wszystkim konieczność pogodzenia dwóch sprzecznych wymagań: aby mieszanka była bardzo ciekła, a zarazem zachowała, kiedy potrzeba, odpowiednią kohezję. Rozwiązaniem są **środki modyfikujące lepkość**, tzw. domieszki stabilizujące lub zwiększające spistość mieszanki betonowej. Są to zwykłe rozpuszczalne w wodzie pochodne eterów celulozy, zdolne do wiązania cząsteczek wody na drodze fizykochemicznej i chemicznej, przez tworzenie w odpowiednich miejscach wiązań wodorowych (rysunek 4). Nadając mieszance betonowej pseudoplastyczność, zapewniają zachowanie przez nią dużej ciekłości, a zarazem wewnętrznej spistości po ułożeniu, w ten



Rys. 4. Mechanizm działania domieszki regulującej lepkość mieszanki betonowej

sposób zapobiegając segregacji (rysunek 5). Kombinacja wydajnych superplastyfikatorów i domieszek modyfikujących lepkość mieszanki pozwoliła na rozwój tak spektakularnych dziedzin technologii betonu, jak np. wytwarzanie betonów samozagęszczalnych lub betonowanie pod wodą.



Rys. 5. Przykładowa krzywa lepkości zaczynu cementowego modyfikowanego domieszką modyfikującą lepkość

Podsumowanie

W artykule przedstawiono wybrane osiągnięcia chemii budowlanej w kształtowaniu współczesnego betonu. Najbardziej spektakularny wpływ na rozwój technologii betonu wywarły niewątpliwie domieszki. Jest to spowodowane faktem, że w ich przypadku bardzo niewielka – często poniżej 1% masy cementu – ilość modyfikatora może być przyczyną istotnej poprawy właściwości technologicznych i użytkowych betonu [5]. O roli wyrobów chemii budowlanej we współczesnej technologii betonu może świadczyć fakt, że spośród 100 referatów, prezentowanych na tegorocznej, 8. Ogólnopolskiej Konferencji „Dni Betonu”, niemal 20% dotyczyło bezpośrednio zagadnień związanych z zastosowaniem domieszek [6].

Literatura

- [1] Dransfield J.: Leaching of admixtures from concrete. UK Cement Admixtures Association Admixtures Environmental Sheet No. 9, 2007.
- [2] Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M.: Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. Cement and Concrete Research, 2, 2000, 197–207.
- [3] Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y.: Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rzym, 1997, 359–378.
- [4] Houst Y. F., Bowen P., Perche F.: Towards tailored superplasticizers. W „Admixtures – Enhancing Concrete Performance” (red. R. Dhir i in.), Thomas Telford, London, 11–20.
- [5] Czarnecki L.: Chemia budowlana w praktyce. Materiały Budowlane, 2, 2010, 22–24.
- [6] Łukowski P.: Znaczenie chemii budowlanej w technologii betonu – osiągnięcia i perspektywy. VIII Konferencja „Dni Betonu”, Wisła, 2014, 447–456.