

Kompatybilność środków odpieniających z domieszkami PCE

tekst: mgr. inż. ARKADIUSZ IGNEROWICZ, mgr. inż. MICHAŁ OLESIK, Atlas Sp. z o.o.

Superplastyfikatory to obecnie największa grupa domieszek wykorzystywanych w technologii betonu. Na szczególną uwagę zasługuje ich trzecia generacja, oparta na bazie eterów polikarboksylowych (PCE). Jak podają statystyki, w ostatnich kilku latach zużycie tego typu domieszek w Polsce ciągle wzrasta i stanowi ponad 25% całego rynku.

Domieszki te znalazły zastosowanie w prefabrykacji (uzyskanie niskich współczynników w/c i szybkiego narastania wytrzymałości), w betonie towarowym (długie utrzymanie konsystencji urabialności mieszanki), jak również zapewniły rozwój betonów specjalnych (SCC, BWW, GRC, BPR). Za taką sytuację zapewne odpowiada możliwość dowolnego kształtowania budowy polimerów, a co za tym idzie, decydowanie o ich wpływie na wybrane właściwości zarówno świeżej mieszanki, jak i stwardniałego betonu.

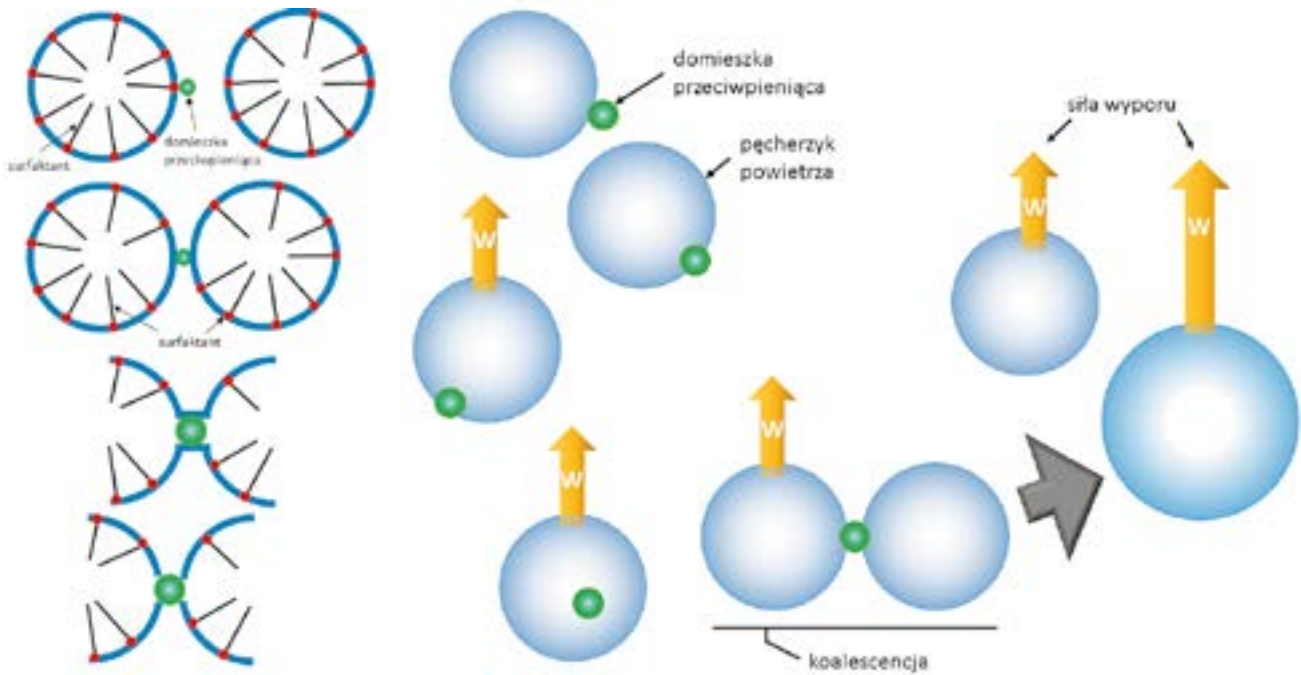
W aplikacjach cementowych najczęściej wykorzystywane są superplastyfikatory PCE na bazie metakrylanu (MPEG)-, eteru allilowego (APEG)- oraz izoprenolu (IPEG)- [1]. Ich budowa oraz steryczny mechanizm działania uniemożliwia flokulację cementu w czasie. Zbudowane są z łańcucha głównego oraz łańcuchów bocznych, tworząc strukturę grzebieniową. Łańcuch główny adsorbuje makrocząsteczkę domieszki na powierzchni ziarna cementu, natomiast funkcją łańcuchów bocznych jest działanie steryczne, zapobiegające powstawaniu aglomeratów ziaren cementu [2].

Niestety stosowanie domieszek opartych na bazie PCE niesie ze sobą pewne zagrożenia. Okazało się bowiem, że są dość wrażliwe na zmienną kompozycję cementów, jak również mogą silnie oddziaływać z frakcją ilastą występującą jako zanieczyszczenie w kruszywie [3]. PCE to generalnie makrotenzydy, które zawsze wprowadzają pewną ilość powietrza w trakcie przygotowania mieszanki betonowej. Przemysłowo wytwarzane superplastyfikatory PCE bardzo często zawierają znaczną ilość nieprzereagowanego makromonomeru (średnio ok. 10%), dlatego silny mechanizm wytwarzania piany jest powszechny [1]. Zawartość powietrza w mieszance betonowej oddziałuje nie tylko na jej rozpływ, ale przede wszystkim na końcowe parametry wytrzymałościowe oraz trwałościowe stwardniałego betonu. Beton wykazuje dobrą odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie oraz działanie soli odładzających, gdy średnice porów powietrznych wynoszą 0,05–0,10 mm, a ich wskaźnik rozmieszczenia jest nie większy niż 0,2 mm [4]. Ponadto wytrzymałość betonu jest funkcją objętości zawartych w nim pustek. Wzrost zawartości makroporów o 1% może zmniejszyć wytrzymałość na ściskanie aż o 5%. Wymagania normowe dla domieszek chemicznych do betonu ograniczają zwiększenie zawartości powietrza w mieszance w wyniku dodatku superplastyfikatora do 2% w porównaniu do mieszanki wzorcowej bez domieszki [5, 6]. Wyniki badań Sakai, Mosqueta i Łażniewskiej potwierdzają, że nowe generacje superplasty-

fikatorów mają negatywne działanie napowietrzające, a pory w stwardniałym betonie osiągają średnicę ponad 1 mm. Nadmierne napowietrzenie spowodowane jest w głównej mierze obniżeniem napięcia powierzchniowego fazy ciekłej w zaczynie przez superplastyfikator PCP [7, 8, 9, 10]. Podczas intensywnego mieszania mieszanki betonowej z dodatkiem superplastyfikatora nowej generacji zawartość powietrza może na tyle wzrosnąć, że lepsze właściwości betonu osiągnięte obniżeniem wskaźnika w/c mogą być całkowicie utracone [3]. Dlatego producenci domieszek stosują środki odpieniające w celu ograniczenia niepożądanego ilości powietrza w mieszance betonowej. Muszą się jednak zmagać z problemem kompatybilności i trwałości układu superplastyfikator PCE – odpieniacz.

Substancje odpieniające to związki chemiczne mające na celu niszczenie piany lub zapobieganie jej powstawaniu. Na świecie występują tysiące różnych odpieniaczy. Szczegółowy skład środków odpieniających znany jest tylko producentom. Najbardziej wydajne odpieniacze stanowią połączenie synergicznego działania hydrofobowej fazy ciekłej i stałej. Efektywność środków odpieniających zależy od wielu czynników:

- rozpuszczalność – większość domieszek odpieniających ma bardzo niską rozpuszczalność w roztworach wodnych;
- rozmiar kropli środka odpieniającego – siła potrzebna substancji odpieniającej do zniszczenia ściany pęcherzyka powietrza wzrasta wraz ze zmniejszającym się rozmiarem kropli;
- obecność hydrofobowych substancji stałych – mieszaniny cieczy z ciałami stałymi są zazwyczaj bardziej efektywne niż każdy ze składników stosowany samodzielnie;
- powtarzająca się ekspozycja na pianę – ciągła ekspozycja na pianę wykańcza zdolność odpieniacza do hamowania tworzenia piany, jest to prawdopodobnie związane z separacją cząsteczek hydrofobowych i zbyt dużym zmniejszeniem rozmiaru kropli odpieniacza;
- stężenie środków powierzchniowo czynnych – wyższe stężenie surfaktantów prowadzi do redukcji efektywności działania środka przeciwpianowego przez wzrost siły potrzebnej do pokonania błony międzyfazowej;
- siły ścinające – mają znaczący wpływ na działanie odpieniacza, wysokie siły ścinające redukują rozmiar kropli odpieniacza, które stają się zbyt małe, aby rozbić ścianę pęcherzyka powietrza przez to jest mniej skuteczny, dodatkowo siły ścinające powodują intensywne powstawanie piany;
- lepkość – lepkość środka odpieniającego wpływa na łatwość jego dozowania oraz dyspersji w pożądanym ośrodku [11].



Ryc. 1, 2. Schemat działania domieszek odpieniających

Mechanizm działania odpieniaczy polega na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego wody. Składniki aktywne domieszki gromadzą się wokół pęcherzyka gazu, wypierając cząsteczki środka powierzchniowo czynnego. W efekcie maleje grubość warstewki surfaktanta wokół baniek powietrza, powodując ich destabilizację, pękanie lub łączenie z innymi i utworzenie większych baniek. Jest to ogólny mechanizm działania wszystkich domieszek odpieniających. W zależności od bazy chemicznej odpieniacza mechanizmy te mogą się między sobą różnić. Na rycinach 1 i 2 przedstawiono schematy działania środków odpieniających [4].

Aby określić skuteczność działania środków odpieniających oraz ich trwałość w układzie z superplastyfikatorami PCE, można wykonać różne badania, np. testy starzeniowe gotowych roztworów, badanie konsystencji i zawartości powietrza zaprawy lub mieszanki betonowej, badanie charakterystyki ilościowej i jakościowej porów w stwardniałym betonie.

Pierwszy z wyżej wymienionych testów pozwala na ocenę zachowania jednorodności gotowej domieszki w czasie jej



Ryc. 3. Próbkki domieszek po badaniu starzeniowym

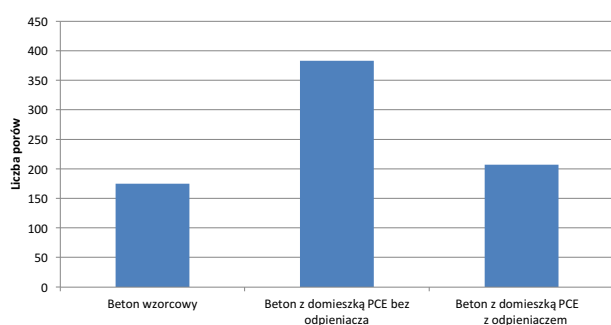
składowania. Jednorodność jest jedną z podstawowych cech domieszek do zapraw i betonu, która podlega kontroli jakości zgodnie z tabelą 1 normy PN-EN 934-1:2009 [5]. Sam test polega na umieszczeniu przygotowanych domieszek w cieplarni w temperaturze 40 °C na siedem dni. Podwyższona temperatura

Tab. 1. Ocena wizualna domieszek po badaniu starzeniowym

Numer odpieniacza	Wygląd próbek po tygodniu
Wzorzec (polimer PCE bez odpieniacza)	jednorodny, klarowny
1	jednorodny, klarowny
2	jednorodny, lekko mętny
7	mętny, niejednorodny, białe drobiny w całej objętości
12	rozwarstwienie, biały nalot na powierzchni
15	mętny, rozwarstwienie, w objętości i na powierzchni tłuste plamy
19	klarowny, rozwarstwienie, osad na dnie
23	mętny, w połowie objętości rozwarstwienie
29	klarowny, brązowe plamy na powierzchni

Tab. 2. Wyniki badań konsystencji i zawartości powietrza w mieszance betonowej

Odpieniacz	Opad stożka po czasie [mm]			Zawartość powietrza [%]	
	0	30	60	LP 0'	LP 60'
A	215	220	215	2,0	2,3
B	235	220	220	3,2	4,8
C	210	225	200	1,6	3,7
D	190	190	150	3,0	3,8
E	205	195	160	1,9	2,0



Wykres 1. Próbki domieszek po badaniu starzeniowym

powoduje przyspieszenie procesów starzeniowych. Po upływie tygodnia dokonuje się oceny wizualnej stabilności domieszek. Na rycinie 3 pokazano wybrane, najbardziej typowe przypadki dla tego typu badań. Brak kompatybilności pomiędzy odpieniaczem a polimerem PCE przejawia się na tym etapie badań brakiem jednorodności płynnej próbki, np. wytrącaniem osadu, rozwarstwieniem dwóch faz, zmętnieniem (tab. 1).

Kolejny z omawianych testów pozwala na określenie skuteczności działania odpieniacza w zaprawie lub w świeżej mieszance betonowej przez pomiar ich dwóch właściwości, tzn. napowietrzenia oraz konsystencji. Do tego rodzaju badań wykorzystuje się tylko te domieszki, które przeszły wcześniej pozytywnie test starzeniowy. Jako wzorec przyjmuje się mieszankę wykonaną z domieszką na bazie PCE bez odpieniacza i porównuje z mieszankami przygotowanymi z domieszką PCE z odpieniaczami. Przykładowe wyniki badań podano w tabeli 2.

Analizując wyniki badań, można zauważyć negatywny wpływ odpieniaczy D i E na utrzymanie konsystencji mieszanki betonowej w czasie lub nieskuteczną redukcję zawartości powietrza (nr B), co jest wynikiem braku kompatybilności układu odpieniacz – polimer PCE. Odpieniacz C charakteryzuje brak stabilności zawartości powietrza w czasie. Biorąc wszystkie powyższe kryteria, najlepiej sprawdził się odpieniacz A.

W ostatnim z badań potwierdzającym kompatybilność odpieniacza z domieszką PCE analizuje się liczbę, rodzaj oraz rozmieszczenie porów powietrznych w stwardniałym betonie dla trzech rodzajów betonu: wzorcowego – bez domieszki, z domieszką PCE bez odpieniacza, z domieszką z właściwie dobranym odpieniaczem.

Ocenie mikroskopowej podlegają zgłady przygotowane z powyżej wymienionych rodzajów betonów. Zastosowanie domieszki PCE z odpieniaczem pozwala uzyskać mikrostrukturę zbliżoną do betonu referencyjnego, wzorcowego. W przypadku zastosowania domieszki PCE bez odpieniacza obserwuje się większy udział porów (wykres 1).

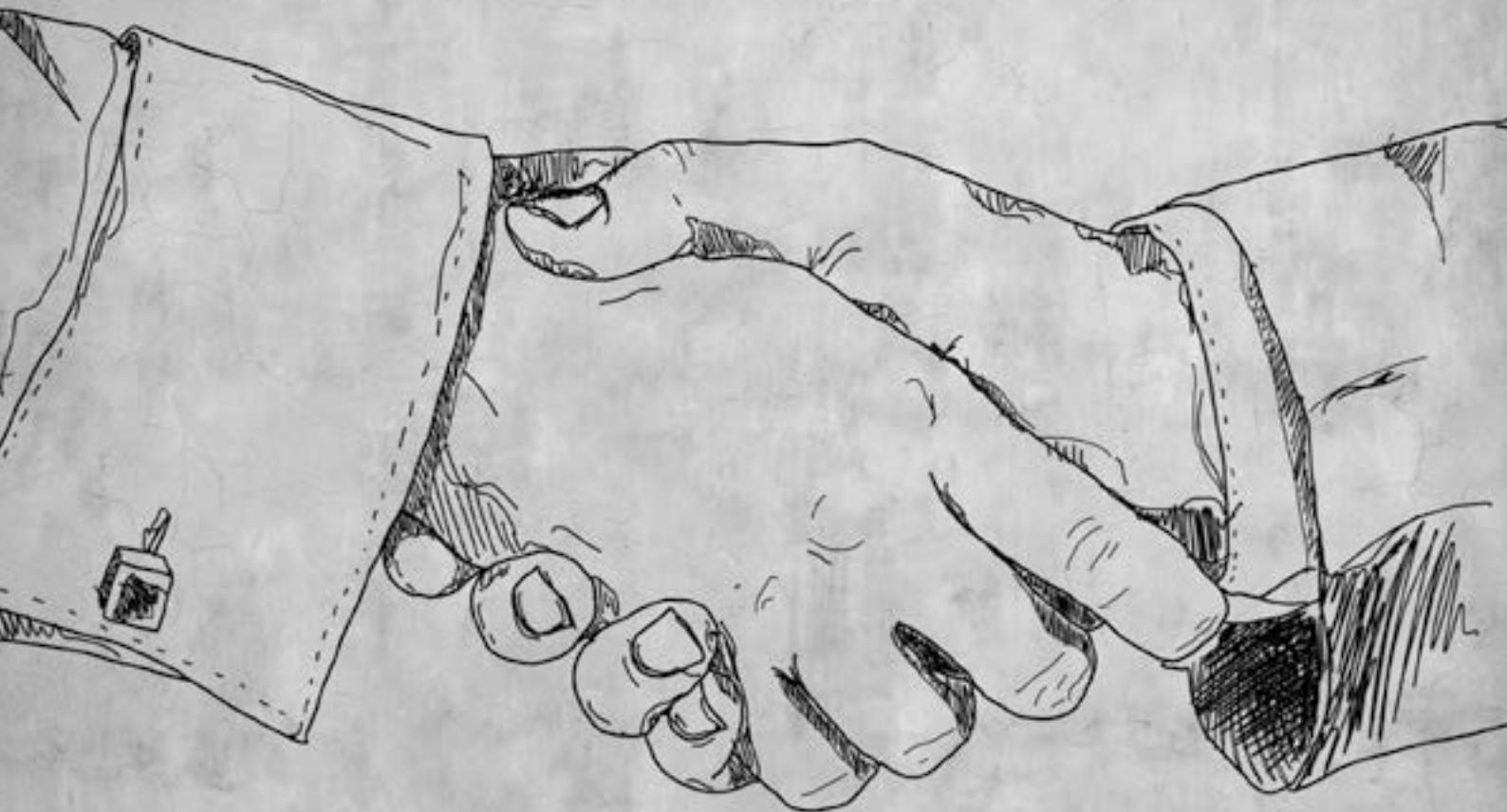
Kompatybilność środków odpieniających z domieszkami na bazie PCE jest problemem nietrywialnym i wartym poddaniu szerszej analizie i badaniom. Sam proces doboru odpowiedniego odpieniacza jest żmudny i wymaga wykonania wielu testów bez gwarancji powodzenia. Lepsze rozpoznanie mechanizmu działania domieszek odpieniających i modyfikacja ich działania pozwoli na usuwanie przede wszystkim porowatości powyżej 300 μm , negatywnie wpływającej na trwałość stwardniałego betonu.

Literatura

- [1] Lange A., Plank J.: *Study on a foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers*. „Cement and Concrete Research” 2012, vol. 42, pp. 484–489.
- [2] Marchon D., Sulser U., Eberhardt A., Flatt R.J.: *Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete*. „The Royal Society of Chemistry” 2013, vol. 9, pp. 10719–10728.
- [3] Lei L., Plank J.: *Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete*. „Cement and Concrete Research” 2012, vol. 42, pp. 118–123.
- [4] Łażniewska-Piekarczyk B.: *Wpływ rodzaju superplastyfikatora i domieszek przeciwpieniących na napowietrzenie i właściwości samozagęszczalnej mieszanki betonowej*. „Cement Wapno Beton” 2009, nr 3, s. 133–145.
- [5] PN-EN 934-1:2009 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu*. Cz. 1. Wymagania podstawowe.
- [6] PN-EN 934-2+A1:2012 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu*. Cz. 2. Domieszki do betonu – definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie.
- [7] Sakai E., Kasuga T., Sugiyama T., Asaga K., Daimon M.: *Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement*. „Cement and Concrete Research” 2006, vol. 36, pp. 2049–2053.
- [8] Mosquet M.: *Domieszki nowej generacji*. „Budownictwo Technologie Architektura” 2003, numer specjalny.
- [9] Łażniewska B.: *Teoretyczna i praktyczna wartość parametrów struktury porowatości mrozoodpornego SCC*. Materiały 53. Konferencji Naukowej Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB Krynica 2007. Krynica, 16–21 września 2007.
- [10] Szwabowski J., Łażniewska-Piekarczyk B.: *Zwiększenie napowietrzenia mieszanki SCC pod wpływem działania superplastyfikatorów karboksylanowych*. „Cement Wapno Beton” 2008, nr 4, s. 205–215.
- [11] Phul S.A. von, Stern L.: *Antifoam. What is it? How does it work? Why do they say to limit its use?*. Houston 2013.



JAKOŚĆ I NOWOCZESNOŚĆ RODZĄ SIĘ WE WSPÓŁPRACY



DOMIESZKI DO BETONU

PARTNER
PROGRAMOWY

DNIE BETONU 2016

ATLAS SP. Z O.O.

Pion Domieszek do Betonu, ul. Wronia 61/63, 97-300 Piotrków Trybunalski ◆ tel. + 48 44 648 82 41, domieszki@atlas.com.pl
Laboratorium Betonu, ul. Wronia 61/63, 97-300 Piotrków Trybunalski ◆ tel. + 48 44 648 82 50, bet-lab@atlas.com.pl