

Hydrofilowość miarą efektywności działania superplastyfikatora

Elżbieta Janowska-Renkas¹

¹ *Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych, Wydział Budownictwa, Politechnika Opolska, e-mail: e.janowska-renkas@po.opole.pl*

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań budowy strukturalnej superplastyfikatorów nowej generacji stosowanych w technologii betonu. Badania struktury superplastyfikatorów przeprowadzono na próbkach przy wykorzystaniu chromatografii żelowej (GPC) oraz fourierowskiej spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR).

Przedstawiono wyniki badań wpływu tych superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych.

Wykazano, że skuteczność działania superplastyfikatora (zmniejszenie lepkości plastycznej) wzrasta z: zawartością polimeru superplastyfikatora w całkowitej masie posyntezywanej próbki produktu technicznego, masą molową wagowo-średnią (M_w) polimeru superplastyfikatora, obecnością wolnych grup karboksylowych lub bezwodnikowych w polimerze oraz hydrofilowością polimeru superplastyfikatora: określoną stosunkiem absorbancji hydrofilowych grup eterowych do hydrofobowych grup estrowych w łańcuchu polimerowym. Powyższe stwierdzono dla superplastyfikatorów pochodnych kwasów: akrylowego (SP-A1 i SP-A2) i maleinowego (SP-M2 i SP-M1).

Skuteczność działania superplastyfikatorów maleje wraz ze wzrostem zawartości wolnych, nieprzereagowanych z kwasami lub bezwodnikiem poli(glikoli etylenowych) PEG.

Wykazano, że superplastyfikatory pochodne bezwodnika maleinowego (SP-M1 i SP-M2) o większej hydrofilowości (wykazanej badaniami strukturalnymi) charakteryzują się większą skutecznością działania niż superplastyfikatory pochodne kwasu akrylowego (SP-A1 i SP-A2).

Słowa kluczowe: Cement, Reologia, Superplastyfikator, Struktura chemiczna SP, Hydrofilowość SP.

1. Wprowadzenie

W latach 90-tych wprowadzone zostały szczególnie efektywne superplastyfikatory „nowej generacji”, które różnią się od tradycyjnych – sulfonowanych (SNF i SMF), rodzajem i znacznie mniejszą ilością grup jonowych (dużo słabsze polielektrolity) oraz przestrzenną strukturą związaną z obecnością łańcuchów bocznych. Tę grupę stanowią pochodne kwasów akrylowego, metakrylowego i maleinowego, takie jak: polikarboksylany (PC), kopolimery kwasu akrylowego z estrem akrylowym (CAE), sieciowane polimery akrylowe (CLAP) oraz estry poliakrylowe (PAE) [1-2].

Mechanizm działania superplastyfikatorów nowej generacji polega na ich adsorpcji na powierzchni ziaren cementu i wywołaniu efektu blokady przestrzennej (sterycznej) przez łańcuchy boczne posiadające ujemne ładunki jednostkowe, uniemożliwiając tym samym zbliżanie się do siebie ziaren cementu, co prowadzi do deflokulacji i wzrostu upłynnienia zaczynu [3-4].

Wyniki badań wielu autorów wykazały, że istotny wpływ na skuteczność działania superplastyfikatorów ma ich budowa strukturalna, w tym długość i rodzaj łańcucha głównego, długość, ilość i gęstość łańcuchów bocznych, ilość ujemnie naładowanych grup karboksylanowych w łańcuchu głównym, stopień polimeryzacji oraz energia wiązań adsorpcyjnych utworzonych w wyniku adsorpcji superplastyfikatora na powierzchni ziaren cementu, zależna od ilości hydrofilowych i hydrofobowych grup w makrocząsteczkach.

Na ogół istnieje przekonanie, że efektywność działania superplastyfikatora wzrasta ze wzrostem długości oksyetylenowych łańcuchów bocznych i ich ilością. W przypadku

superplastyfikatorów o dużej długości łańcuchów bocznych do wywołania dyspersji zaczynu cementowego wystarcza mała ilość zaadsorbowanego polimeru [3-5].

Badania Zingga i in. [7] wykazały, że superplastyfikatory, zawierające długie łańcuchy boczne opóźniają proces wiązania cementu w mniejszym stopniu, niż superplastyfikatory o krótkich lecz gęstszych łańcuchach bocznych. Mniejsza koncentracja rozmieszczenia długich łańcuchów bocznych sprzyja większej adsorpcji superplastyfikatora na ziarnach cementu.

Według Planka [8] zmiana struktury superplastyfikatora związana z obecnością hydrofilowych grup hydroksylowych (-OH) lub oksyetylenowych (-O-CH₂CH₂-), zamiast hydrofobowych grup metoksyloowych (-O-CH₃) w łańcuchu bocznym, może prowadzić do zwiększenia efektu sterycznego superplastyfikatora poprzez jednoczesną adsorpcję łańcucha głównego i grup bocznych superplastyfikatora na powierzchni cząstek cementu. Łańcuchy polietarowe, a zwłaszcza polioksyetylenowe, w środowisku wodnym ulegają hydratacji z utworzeniem mostków wodorowych pomiędzy atomami tlenu eterowego, a atomami wodoru cząsteczek wody, co wpływa na zmianę ich długości, objętości i geometrii przestrzennej.

Według Uchikawy [9] mniejsza adsorpcja superplastyfikatora wpływa na wzrost płynności zaczynu cementowego. Potwierdziły to także badania Kim i in. [10], którzy wykazali, że płynność zaczynu jest tym większa, im więcej niezwiązanego (niezaadsorbowanego) superplastyfikatora pozostaje w roztworze zaczynu cementowego. Zwiększenie ilości superplastyfikatora wpływa równocześnie na wzrost ilości zaadsorbowanego superplastyfikatora jak i jego ilości w roztworze. Przy mniejszej ilości superplastyfikatora, zachodzi stan stabilizacji wywołany oddziaływaniem cząsteczek superplastyfikatora zaadsorbowanego na cząstkach cementu, a cząsteczkami superplastyfikatora obecnymi w roztworze, co dodatkowo stanowi barierę przeciwdziałającą flokulacji cząstek cementu i prowadzi do znacznie większego efektu dyspersyjnego.

Obecność superplastyfikatorów w zaczynach cementowych ma bezpośredni wpływ na ich właściwości reologiczne w wyniku zachodzących procesów fizycznych (adsorpcji superplastyfikatora w wyniku oddziaływań van der Waalsa, elektrostatycznego odpychania pomiędzy jednoimiennie naładowanymi powierzchniami cząstek cementu i efektu blokady sterycznej między ziarnami, spowodowanej łańcuchami bocznymi polimeru zaadsorbowanego na ziarnach cementu) oraz reakcji chemicznych (wiązania superplastyfikatora na powierzchni cząstek cementu, zmiany kinetyki hydratacji cementu, rodzaju powstających produktów hydratacji cementu) [11-13].

W pracy przedstawiono wyniki badań struktury superplastyfikatorów nowej generacji stosowanych w praktyce i określono wpływ budowy chemicznej polimeru superplastyfikatorów oraz obecności nieprzereagowanych substratów w produkcie technicznym na skuteczność ich działania w zaczynie cementowym.

2. Materiały do badań

Tabela 1. Skład chemiczny i mineralny klinkieru portlandzkiego

Składnik	Zawartość w [% mas.]
SiO ₂	24,57
Fe ₂ O ₃	2,53
Al ₂ O ₃	4,67
CaO	65,11
MgO	0,84
SO ₃	0,42
K ₂ O	0,21
CaO wolne	0,65
C ₃ S	42,1
C ₂ S	38,7
C ₄ AF	8,1
C ₃ A	7,7

Do badań użyto cztery superplastyfikatory, pochodne polioksyetylenowych kwasów lub bezwodników karboksylowych w fazie stałej.

Przyjęto następujące symbole superplastyfikatorów: SP-A1 i SP-A2 (dla pochodnych kwasu akrylowego) oraz SP-M1 i SP-M2 (dla pochodnych bezwodnika maleinowego).

Skuteczność działania superplastyfikatorów badano w zaczynach cementowych z cementu sporządzonego w laboratorium poprzez wspólne przemieszenie klinkieru przemysłowego z 5 % mas. dodatkiem gipsu dwuwodnego. Skład chemiczny i mineralny klinkieru cementowego podano w tabeli 1. Powierzchnia właściwa cementu oznaczona wg Blaine'a wynosiła $320,1 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Superplastyfikatory użyte do badań reologicznych zawierały 40 % mas. substancji stałej w roztworze wodnym, który stosowano w ilości 1 % mas. w stosunku do masy cementu.

3. Metody badań

W celu określenia składu fazowego próbek badanych superplastyfikatorów poddano je rozdzielowi chromatograficznemu na frakcje polimerowe metodą niskotemperaturowej chromatografii żelowej - GPC. Badania wykonano przy użyciu chromatografu żelowego GPC firmy Watt Technology z detektorem refrakcyjnym RI oraz wielokątym detektorem rozpraszania światła Down EOS. Rozdział chromatograficzny prowadzono w temperaturze 35°C przy przepływie eluentu THF $1 \text{ ml}/\text{min}$. z zastosowaniem zestawu kolumn żelowych PSS SDV 1·10-6A+2·100A o wymiarach $300 \times 8 \text{ mm}$ (Polymer Standard Service).

Widma absorpcyjne w podczerwieni próbek zarejestrowano przy użyciu interferencyjnego spektrometru podczerwieni z transformacją Fouriera: FTIR Spectrometer - model PU9804 firmy Philips Analytical (UK), przy zachowaniu stałej rozdzielczości widmowej $R=2 \text{ cm}^{-1}$. W celu określenia zawartości hydrofobowych grup alifatycznych CH , CH_2 i estrowych $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ oraz hydrofilowych grup polioksyetylenowych $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$, wykonano widma absorpcyjne w podczerwieni (FTIR) superplastyfikatorów w pełnym zakresie widmowym ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$). Widma standaryzowano za pomocą pasma drgań rozciągających grup alifatycznych 2887 cm^{-1} STRCH $_2$ CH $_2$.

Pomiary reologiczne zaczynów przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego o współosiowych cylindrach typu Viscotester VT550. Właściwości zaczynów określono na podstawie wyznaczonych krzywych płynięcia dla rosnących i malejących szybkości ścinania w zakresie od 0 do 150 s^{-1} . Granice płynięcia i lepkości plastyczne wyznaczono w oparciu o model Binghama. Pomiary przeprowadzono dla zaczynów cementowych zawierających 1 % mas. superplastyfikatora, przy zachowaniu stałego stosunku wody do fazy stałej (w/s) wynoszącego 0,38 w stałej temperaturze 21°C .

4. Wyniki badań struktury superplastyfikatorów

W celu ustalenia struktury chemicznej superplastyfikatorów wykonano chromatograficzną analizę składu ilościowego frakcji polimerowych zawartych w stosowanych superplastyfikatorach wraz z określeniem ich struktur chemicznych.

Metodą GPC określono ilościowo poszczególne frakcje polimerowe zawarte w próbkach superplastyfikatorów, masy molowe (wagowo-średnie M_w i liczbowo-średnie M_n) oraz polidispersyjność MWD (rozkład mas molowych). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wagowo-średnie masy molowe M_w superplastyfikatorów otrzymanych z estryfikacji kwasu akrylowego poli(glikolami etylenowymi), wynoszą odpowiednio $6\,000 \text{ g}/\text{mol}$ dla SP-A1 i $12\,000 \text{ g}/\text{mol}$ dla SP-A2, natomiast dla próbek SP-M1 i SP-M2 pochodzące z estryfikacji bezwodnika maleinowego poliglikolami mają większe wartości liczbowymi zbliżone do siebie i wynoszą ok. $14\,000 \text{ g}/\text{mol}$ (tab. 2).

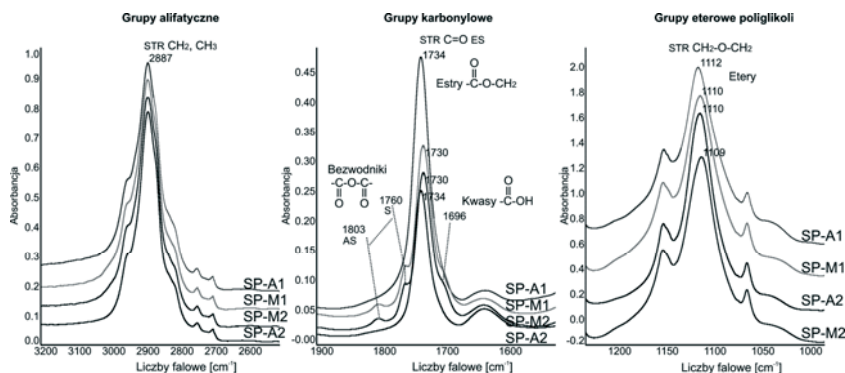
Przy czym próbki SP-A1 i SP-A2 są najbardziej zanieczyszczone resztkowymi poli(glikolami etylenowymi) odpowiednio: 31 i 48,3% w porównaniu z próbkami SP-A1 i SP-A2 zawierającymi ok. 14-18% tych zanieczyszczeń.

Największą zawartość czystego polimeru superplastyfikatora posiadała próbka techniczna SP-M1 (ok. 85%), a najmniejszą próbka SP-A2 (ok. 52%).

W wyniku przeprowadzonych analiz identyfikacyjnych ustalono, że badane superplastyfikatory są pochodnymi estrowymi kwasu akrylowego i bezwodnika maleinowego po ich estryfikacji różnymi poliglikolami PEG. Próbką SP-A1 pochodzi z estryfikacji oligomerów kwasu akrylowego poli(glikolem etylenowym) PEG 1000, a próbka SP-A2 z estryfikacji oligomerów kwasu akrylowego mieszaniną poli(glikoli etylenowych) PEG 1500 + PEG 4000. Natomiast próbka SP-M1 pochodziła z estryfikacji oligomerów bezwodnika maleinowego za pomocą poli(glikolu etylenowego) PEG 4000, a próbka SP-M2 z estryfikacji oligomerów bezwodnika maleinowego za pomocą poli(glikolu etylenowego) PEG 3000.

Tabela 2. Wyniki analizy chromatograficznej GPC superplastyfikatorów (SP-A1, SP-A2, SP-M1, SP-M2)

Superplastyfikator	Fracje polimerowe	Zawartość frakcji polimerowej [%]	Masa molowa		Polidispersyjność: rozkład mas molowych $MWD=M_w/M_L$
			wagowo-średnia	liczbowo-średnia	
			M_w [g/mol]	M_L [g/mol]	
SP-A1	frakcja1	69,0	6 050	4 600	1,31
	frakcja2	31,0	1 050	900	1,17
SP-A2	frakcja1	51,7	11 700	10 400	1,12
	frakcja2	39,7	3 850	3 600	1,07
	frakcja3	8,6	1 400	1 300	1,08
SP-M1	/frakcja1	85,4	14 850	12 200	1,22
	frakcja2	14,6	3 650	3 450	1,06
SP-M2	/frakcja1	82,5	14 800	11 800	1,25
	frakcja2	17,5	2 900	2 650	1,09



Rys. 1. Standaryzowane widma FTIR superplastyfikatorów w zakresie grup alifatycznych, karbonylowych i eterowych

Występowanie charakterystycznych grup funkcyjnych w superplastyfikatorach określono na podstawie widm w podczerwieni (FTIR) w wybranych zakresach spektralnych dla częstotliwości drgań rozciągających grup alifatycznych ($3200-2500\text{ cm}^{-1}$), karbonylowych ($1900-1500\text{ cm}^{-1}$) i eterowych ($1250-950\text{ cm}^{-1}$, rys. 1). Na widmach FTIR charakterystycznych dla grup karbonylowych $1500-1900\text{ cm}^{-1}$ widać, że próbki SP-M1 i SP-M2 oprócz estrów ($1730-1734\text{ cm}^{-1}$) zawierają pewne ilości wolnych kwasów karbonylowych (1696 cm^{-1}) i wolnego bezwodnika maleinowego (dublet $1803, 1760\text{ cm}^{-1}$).

Z widm przedstawionych na rysunku 1 odczytano wartości absorbancji pasm charakterystycznych dla grup hydrofobowych alifatycznych przy liczbie falowej 2887 cm^{-1} STRCH₂CH₂ i estrowych przy liczbie falowej $1730-1734\text{ cm}^{-1}$ STRC=OES oraz hydrofilowych grup oksyetylenowych $1109-1112\text{ cm}^{-1}$ STRCH₂-O-CH₂ET łańcuchów poli(glikoli etylenowych) wolnych PEG i związanych z grupami estrowymi superplastyfikatora. Uzyskane dane zebrano w tabeli 3.

Na podstawie wyznaczonych metodą GPC zawartości masowych frakcji polimerowych superplastyfikatora SP (frakcja 1) i wolnych poli(glikoli etylenowych) PEG (frakcja

2, ewentualnie i 3) w badanych próbkach, oznaczono dystrybucję (udziały) absorbancji grup eterowych w obu tych polimerach. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki analizy spektralnej FTIR próbek superplastyfikatorów oraz dystrybucji grup eterowych pomiędzy polimerem superplastyfikatora SP, a wolnymi poliglikolami PEG (GPC)

Superplastyfikator	Absorbancja pasm dla grup(FTIR)			Ułamek masowy polimeru (GPC)		Absorbancja pasma eterowego (GPC)	
	alifatycznych A_{2887}	estrowych A_{1730}	eterowych A_{1110}	w SP frakcja 1	w PEG frakcja 2 i 3	w SP frakcja 1	w PEG frakcja 2 i 3
	STRCH,CH ₂	STRC=OES	STRCH ₂ - OCH ₂ ET				
SP-A1	0,778	0,418	1,338	0,690	0,310	0,923	0,415
SP-A2	0,778	0,241	1,537	0,517	0,483	0,793	0,742
SP-M1	0,778	0,289	1,420	0,854	0,146	1,213	0,207
SP-M2	0,778	0,264	1,449	0,825	0,175	1,195	0,254

Tabela 5. Hydrofilowość superplastyfikatora

Próbka SP	Hydrofilowość SP
	$A_{ET}^{1110}/A_{ES}^{1730}$
SP-A1	2,21
SP-A2	3,30
SP-M1	4,20
SP-M2	4,53

W pracy obliczono stosunek absorbancji hydrofilowych grup eterowych A_{ET}^{1110} do hydrofobowych grup estrowych A_{ES}^{1730} , będący miarą hydrofilowości polimeru superplastyfikatora (A_{ET}/A_{ES}). Hydrofilowość została obliczona zgodnie z definicją podaną przez Grzeszczyk i Sudoła w pracy [14].

Na podstawie wyznaczonych wartości hydrofilowości superplastyfikatora można stwierdzić, że większą hydrofilowością w grupie superplastyfikatorów akrylowych (SP-A1 i SP-A2) charakteryzuje się superplastyfikator SP-A2 (3,30), natomiast w grupie superplastyfikatorów maleinowych (SP-M1 i SP-M2) superplastyfikator SP-M2, (4,53, tab. 5).

Hydrofilowość wykorzystano do oceny skuteczności działania superplastyfikatorów w zaczynach cementowych i zdaniem autorki jest ona czynnikiem, który szczególnie nadaje się do takiej oceny, ponieważ określa ilościowo obecność charakterystycznych grup funkcyjnych (SP).

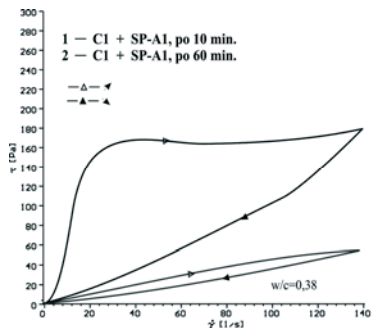
5. Wyniki badań wpływu budowy strukturalnej superplastyfikatora na właściwości reologiczne zaczynów cementowych

W celu określenia wpływu budowy chemicznej superplastyfikatora na efektywność działania superplastyfikatorów wykonano badania reologiczne zaczynów z cementu C zawierającego 5 % mas. gipsu, jako regulatora czasu wiązania z zastosowaniem superplastyfikatorów SP-A1, SP-A2, SP-M1, SP-M2. Badania wykonano po czasie 10 i 60 minut.

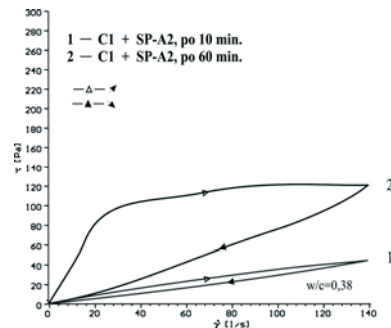
Analiza położenia krzywych płynięcia (rys. 2 - 5) i uzyskane wartości lepkości plastycznej η_{pl} (tab. 5) zaczynów cementowych wykazały, że superplastyfikatory SP-M1 i SP-M2 - pochodne bezwodnika maleinowego, charakteryzują się większą skutecznością działania (mniejsza lepkość plastyczna, η_{pl}) niż superplastyfikatory SP-A1 i SP-A2 - pochodne kwasu akrylowego.

Jak wskazują dane zamieszczone w tabeli 5 najmniejszą lepkość zaczynów stwierdzono w obecności superplastyfikatora z SP-M2, następnie SP-M1, SP-A2, a największą dla SP-A1. Lepkość plastyczna zaczynu z udziałem superplastyfikatora SP-M2 po 10 i 60 minutach jest dwukrotnie mniejsza od lepkości zaczynu z udziałem superplastyfikatora SP-A1. Wszystkie krzywe płynięcia charakteryzowały się brakiem granicy płynięcia i wykazywały zjawisko tiksotropii. Pętla histerezy jest tym większa im mniejsza jest skuteczność działania superplastyfikatora. Skuteczność działania superplastyfikatorów można przedstawić w szeregu: SP-M2 > SP-M1 > SP-A2 > SP-A1.

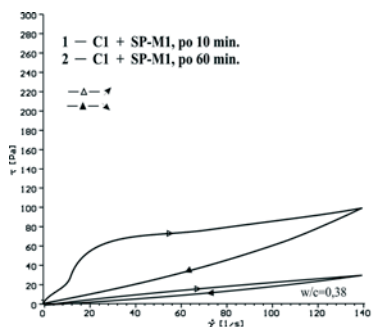
Przedstawiony szereg skuteczności jest zgodny z elementami struktury chemicznej badanych superplastyfikatorów. Superplastyfikatory maleinowe SP-M2 i SP-M1 zostały wyprodukowane na bazie poli(glikoli etylenowych) o najdłuższych łańcuchach PEG 3000 i PEG 4000. Poli(glikole etylenowe) o najkrótszych łańcuchach zastosowano w syntezie SP-A1 (PEG 1000). Można się zatem spodziewać, że superplastyfikatory SP-M2 i SP-M1 będą posiadały najdłuższe boczne łańcuchy polieterowe.



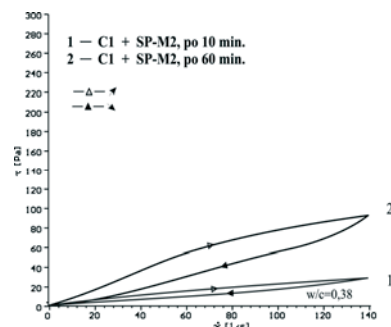
Rys. 2. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych w obecności superplastyfikatora SP-A1, po 10 i 60 minutach



Rys. 3. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych w obecności superplastyfikatora SP-A2, po 10 i 60 minutach



Rys. 4. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych w obecności superplastyfikatora SP-M1, po 10 i 60 minutach



Rys. 5. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych w obecności superplastyfikatora SP-M2, po 10 i 60 minutach

Tabela 5. Lepkość plastyczna η_{pi} zaczynów cementowych

Lp.	Rodzaj zaczynu cementowego	Lepkość plastyczna η_{pi} [Pa·s]	
		po 10 minutach	po 60 minutach
1	C + SP-A1	0,46	1,06
2	C + SP-A2	0,38	0,82
3	C + SP-M1	0,26	0,58
4	C + SP-M2	0,22	0,53

Powyższe jest zgodne z wynikami badań Planka [8] i Hanehery [13] i stwierdzającymi, że superplastyfikatory zawierające długie boczne łańcuchy polieterowe powodują wytworzenie silnego efektu sterycznego, uniemożliwiającego skuteczną deflokulację cząstek cementu i powodującą poprawę właściwości reologicznych zaczynu cementowego.

Różnice w efektywności działania badanych superplastyfikatorów, można także tłumaczyć różnicą ciężarów cząsteczkowych superplastyfikatorów. Kissa wykazał, że superplastyfikatory o dużych ciężarach cząsteczkowych mają większe powinowactwo do

powierzchni ziaren cementu, a przez to lepszy kontakt poprzez adsorpcję cząsteczek superplastyfikatora na ich powierzchni [11].]. Dotyczy to zwłaszcza superplastyfikatorów posiadających grupy anionowe (np. karboksylanowe COO^- jak SP-M1 i SP-M2), których obecność dodatkowo zwiększa hydrofilowość SP oraz umożliwia elektrostatyczne zakotwiczenie się na powierzchni cząstek cementu.

W przypadku przedstawionych badań superplastyfikator SP-M2, o największej masie cząsteczkowej, wykazuje największą skuteczność działania, następnie kolejno superplastyfikator SP-M1, SP-A2 i SP-A1, których ciężary cząsteczkowe są coraz to mniejsze. Ponadto największy efekt upłynnienia zaczynu superplastyfikatorami SP-M2 i SP-M1 wynika z faktu obecności w ich strukturach grup karboksylanowych COO^- oraz najdłuższych hydrofilowych łańcuchów polieterowych.

Dlatego na podstawie uzyskanych wyników badań można przyjąć, że o rzeczywistej (sumarycznej) efektywności działania superplastyfikatorów spośród wielu czynników decyduje również hydrofilowość polimeru superplastyfikatora (mierzona stosunkiem absorpcji hydrofilowych grup eterowych do hydrofilowych grup estrowych). Yamada i in. [15] i Planka i wół. [8] tłumaczą to szybszą hydratacją tych superplastyfikatorów, co prowadzi do zwiększenia zasięgu (objętości) blokady sterycznej.

Ponadto skuteczność superplastyfikatora wzrasta wraz z obecnością w jego strukturze wolnych kwasów karboksylowych lub bezwodników kwasowych, ze wzrostem polarności polimeru superplastyfikatora; wzrostem zawartości czystego polimeru superplastyfikatora oraz ze wzrostem wagowo-średniej masy molowej M_w polimeru, a maleje ze wzrostem ilości wolnych, nieprzereagowanych poli(glikoli etylenowych) PEG.

6. Wnioski

Skuteczność działania superplastyfikatorów pochodnych polioksyetylenowych kwasu akrylowego (SP-A1, SP-A2) jest wyraźnie mniejsza niż analogicznych pochodnych bezwodnika maleinowego (SP-M1, SP-M2).

Większa skuteczność superplastyfikatorów maleinowych związana jest m.in. z obecnością kwasów karboksylowych ($\text{IR } 1696 \text{ cm}^{-1}$) i bezwodnika maleinowego ($\text{IR } 1803 \text{ cm}^{-1}$ i 1760 cm^{-1}), które w zasadowym środowisku wodnym tworzą aniony karboksylanowe $-\text{COO}^-$, mogące na skutek oddziaływań elektrostatycznych zakotwiczać się na ziarnach zawiesiny. Właściwości takiej nie posiadają superplastyfikatory akrylowe.

Efektywność działania frakcji polimerowej superplastyfikatorów rośnie wraz ze wzrostem jego hydrofilowości określanej stosunkiem absorpcji hydrofilowych grup oksyetylenowych $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2 - A_{\text{ET}}^{1110}$ do hydrofobowych grup estrowych $\text{O=C-O-CH}_2 - A_{\text{ES}}^{1734}$.

Literatura

- 1 Capolla L., Erali E., Troli and Collepari M. Blending of acrylic superplasticizer with naphtalene, melamine or lignosulfonate-based polymers, *ibidem*. Cement and Concrete Research (1997) 203-224.
- 2 Borsoi A., Collepari S, Copolla L., Troli R., Collepari E.M., Advances in superplasticizers for concrete mixtures. *Il Cemento* 69 3 (1999) 234-244.
- 3 Janowska-Renkas E., Traditional and new superplasticizers as rheological properties of cement pastes modifiers. *Reology-theort and application*, EKMA, Warszawa, (2011) pp. 105-124.
- 4 Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*. PWN, Warszawa 2010.
- 5 Ran Q., Somasundaran P., Miao C., Liu J., Wu S., Shen J., Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 2 (2009) 624-633.
- 6 Uchikawa H., Hanechara S., Sawaki D., The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles with organic admixtures. *Cement and Concrete Research* 37 (1997) 27.
- 7 Zingg A., Winnefeld F., Holzer L., Pakusch J., Becker S., Figi R., et. al. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts. *Cement and Concrete Composites* 31 (2009) 153-162.

- 8 Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P.R. and Schaefer C., Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains. *Cement and Concrete Research* 38 10 (2008) 1210-1216.
- 9 Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara S., Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 353-364.
- 10 Kim B.G., Jiang S., Jolicoeur C., Aitcin P.-C., The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 887-893.
- 11 Kissa E., Dispersions: Characterization, testing, and measurement. *Surfactant Science*, Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M., Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 197–200.
- 12 Hanna E., Lake K., Perraton D., Aitcin P.-C., Rheological behavior of Portland cement paste in the presence of a superplasticizer, Malhotra V.M., (Ed.) 3rd International Conference on Superplasticizers and other Chemicals Admixtures in Concrete. 171-188 ACI, Ottawa. SP-119 1989.
- 13 Yamada K., Takahashi T., Ogawa S., Hanehara S., Molecular structure of the polycarboxylate-type superplasticizer having tolerance to the effect of sulfate ion. *Cement and Concrete Science & Technology* 2000; 54: 79–86.
- 14 Grzeszczyk S., Sudoł M., Effect of the chemical structures of superplasticizers upon the rheological properties of cement pastes. Seventh Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, Supplementary papers (2003) 363-377.
- 15 Yamada K., Ogawa S., Hanehara S., Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 375-383.

Hydrophilicity as a measure of the efficiency of the superplasticisers

Elżbieta Janowska-Renkas¹

¹ *Opole University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials Engineering, Katowicka 48,45-061 Opole, Poland, e-mail address: e.janowska-renkas@po.opole.pl*

Abstract: This paper presents the results of chemical structural investigations of four new-generation superplasticizers (denoted here as SP-A through SP-M2) used in concrete production engineering. The commercial product samples, the gel permeation chromatography (GPC) and the Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) test methods were applied to the research. The effect of superplasticizers on the rheological properties of cement pastes was tested. The performance of a superplasticizer, i.e. the reduction of plastic viscosity, was demonstrated to be enhanced by: hydrophilicity of the SP polymer –understood as the ratio of hydrophilic ethers to hydrophobic esters in the polymer chain, SP polymer content in the bulk of the commercial product sample, weight-average molecular weight (Mw) of the SP polymer.

The above relations were confirmed for the studied superplasticizers– the derivatives of acrylic acid (SP-A1 and SP-A2) and maleic acid (SP-M2 and SP-M1). The efficiency of superplasticizers was found to decrease with the contents of the free poly(ethylene glycols) (PEGs) which remained unreacted with acids and/or anhydride. The superplasticizers based on the maleic anhydride derivatives (SP-C and SP-D) proved to be more efficient and to slow down the hydration process to a much higher extent than the superplasticizers – acrylic acid derivatives (SP-A1 and SP-A2).

Keywords: Cement, Rheology, Superplasticizers, Chemical structure SP, Hydrophilicity of SP Polymer.