



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Gehigarri polimerikoen sintesia
eta hauek zementuaren
hidratazioan daukaten eraginaren
azterketa**

*Aitor Barquero Salaberria,
Sara Beldarrain Pavo,
Alejandro Herranz Berzosa,
durne Erkizia Jauregi,
Jorge Sanchez Dolado eta
Jose Ramon Leiza Rekondo*

89-96 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.11>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Gehigarri polimerikoen sintesia eta zementuaren hidratazioan daukaten eraginaren azterketa

Aitor Barquero¹, Sara Beldarrain¹, Alejandro Herranz¹, Edurne Erkizia²,
Jorge Sanchez-Dolado³, Jose Ramon Leiza¹

1.POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia

2.TECNALIA, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Astondo kalea, 700
eraikina, Parque Tecnológico de Bizkaia, 48160 Derio

3.Centro de Física de Materiales, (CSIC, UPV/EHU) Materials Physics Center (MPC) Paseo
Manuel de Lardizabal 5, 20018 Donostia
aitor.barquero@ehu.eus

Laburpena

Zementuan oinarritutako materialen propietateak hobetzeko, PCE (polycarboxylate ether) deituriko gehigarri polimerikoak erabiltzen dira. PCEek zementu-pastaren maniukortasuna hobetzeaz gain, zementuaren hidratazioa atzeratzen dute. Lan honetan egitura desberdinak daukaten PCEak sintetizatu ditugu erradikal askeen bidezko polimerizazio bidez, ondoren Portland zementu (OPC) batek eta zementu horren fase kristalino nagusiek daukaten eragina aztertu da. Ikusi da, OPCaren hidratazioaren atzerapena karboxilato-dosiarekiko proportzionala dela, eta PCE guztiak kurba nagusi batera doitu daitezkeela. Fase kristalinoak banaka aztertzean, aldiz, ez da hori betetzen, eta albo-katearen luzera bakoitzak bere kurba propioa daukala ikusi da.

Gako-hitzak: Superplastifikatzaileak, Portland zementua, hidratazio-zinetika.

Abstract

Polymeric additives such as polycarboxylate ethers (PCE) are widely used to improve the properties of cement-based materials. PCEs not only improve the workability of the cement paste, but also delay the hydration of the cement. In this work, we synthesized PCEs with different structures, by means of free-radical polymerization, and then analyzed the effect they have on an Ordinary Portland Cement (OPC) cement and the main crystalline phases of that cement. It has been observed that on OPC the hydration delay is proportional to the carboxylate dose, and that all PCEs can be adjusted to a master curve. When analyzing the crystalline phases individually, however, this is not fulfilled, as each side chain length has its own curve.

Keywords: Superplasticizers, Ordinary Portland Cement, hydration kinetics

1. Sarrera eta motibazioa

Portland zementua mundu osoan gehien erabiltzen den eraikuntza-materiala da, eta hortaz, industria horrek eragin nabarmena dauka ingurumenean. Hori arazo larria bada ere, ezin da imajinatu gaur egungo gizartea material hau gabe. Horregatik, ezinbestekoa da zementuaren inguruan ikerkuntza gehiago garatzea, haren propietateak hobetzeko asmoz. Modu horretan, zementuz egindako egituren iraunkortasuna luzatu daiteke, baita eraikuntza horiek egiteko beharrezko zementu kopurua murriztu ere.

Zementuan oinarritutako materialen propietateak hobetzeko moduetako bat gehigarriak gehitzea da. Guk lan honetan landuko ditugunak PCE (polycarboxylate ether) moduko superplastifikatzaileak dira. Zementua eta ura nahasten direnean (zementu-pasta sortzeko), likatasun handiko nahaste bat sortzen da, askotan manipulatzeko zaila dena. Likatasuna jaisteko ur gehiago gehitu daitekeen arren, horrek ondoren materialaren propietateak kaltetzen ditu ondoren, eta hortaz, ez da konponbiderik onena. Aldiz, superplastifikatzaileak kopuru txikitik gehitzeak ez du amaierako propietateetan eragin handirik, baina likatasuna asko jaits dezake. Horri esker, zementu-pastak ur gutxiagorekin presta daitezke maniukortasuna mantenduz, baina kalitate handiagoko zementuak lortzen direnez, zementu gutxiago erabiltzea ahalbidetzen digu.

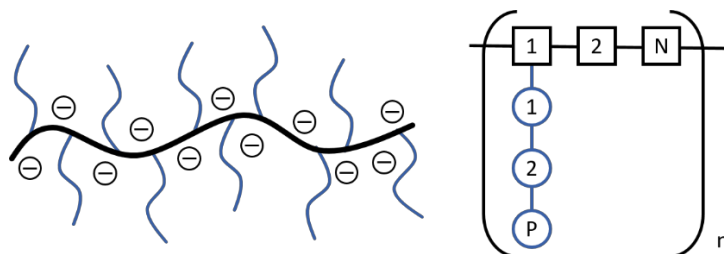
Gehigarri hauek orrazi-itxura daukaten polimero-kateak dira (ikus 1. irudia, ezkerrean), non kate nagusia negatiboki kargatuta dagoen, eta albo-kateak hidrofiliakoak diren. Zementu-partikulak positiboki kargatuta daude, eta hortaz, indar elektrostatikoei esker, PCEak erraz adsorbatzen dira partikulen gainazalean. PCE mota desberdinak daude, baina merkatuan ohikoena, eta hemen landuko direnak, MPEG motakoak dira, zeinak industrian azido metakrilikoaren (MAA) eta polietilen metakrilatoaren (PEGMA) arteko erradikal askeen bidezko kopolimerizazio bidez lortzen diren (Emaldi et al., 2020). Hortaz, MPEG motako superplastifikatzaileak oso familia zabala dira; MAA/PEGMA erlazioa aldatuz, edo PEGMAren albo-katearen luzera aldatuz oso egitura desberdinak dauzkaten kateak lor daitezke. Duela 40 urte baino gehiago asmatu ziren arren, oraindik ez da oso argia polimeroaren egituraren eta zementuan daukaten eraginaren arteko erlazioa. Funtsezkoa da, beraz, egitura-propietate erlazioa ondo ulertzea, ondoren emaitza onenak emango dituzten PCEak diseinatu eta erabili ahal izateko

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

PCEak erabiltzearen helburua zementu-pastaren likatasuna jaitea bada ere, badauka beste eragin nabarmen bat (eta ez beti desiragarria), zementuaren hidratazioa atzeratzea, zehazki. Hidratazioa prozesu kimiko izugarri konplexua da, zementuaren fase desberdinak urarekin erreakzionatzen hasten direnean gertatzen dena. Hori dela eta, maiz, erreakzio bakoitza banan banan azertu ordez, prozesua osotasunean ikertzen da. Hortarako, eta hidratazioa exotermikoa dela aprobetxatuz, hidratazio-kalorimetria erabiltzen da zementuaren eta PCE-en arteko interakzioa aztertzeko.

Zenbait lan modu sistematikoan hasi dira aztertzen PCE-ek zementuaren hidratazioan daukaten eragina. Flatten taldeak orrazi-itxurako polimeroaren unitate errepikakorra hiru parametrotan laburbildu zuen: kopolimeroaren bizkarrezurra irudikatzen duen segmentu kopurua (n), segmentu bakoitzeko monomero kopurua edo karga-dentsitatea (N) eta albo kateak dituen etilen oxido (EO) unitate kopurua (P) (Flatt et al., 2009). 1. irudian (eskuinean) parametro horien irudikapena ikus daiteke.

1. irudia. Orrazi itxurako-PCE kopolimeroen eskema (ezkerrean) eta N , n eta P parametroen irudikapena (eskuinean)



Parametro hauek PCEak ur-disoluzioan izango duen konformazioa aurreratzeko erabil daitezke, eta horren arabera, baita zementuan nola adsorbatuko diren ere. Horren ondoren, talde berak aldagai hauek zementuaren hidratazioaren zinetikan zeukaten eraginarekin lotu zituen (Marchon et al., 2017). Laburtuz, ondorioztatu zuten benetan hidratazioaren atzerapena karboxilato-dosiarekiko proportzionala zela. Lan guztia esterifikazio bidez lortutako PCEak, eta eredu-zementu bat erabiliz egin zuten. Geroago, Emaldik erakutsi zuen erlazio horiek (2022) erradikal askeen bidez egindako PCEak erabiliz zementu komertzial batean ere betetzen zirela. Industrian erabiltzen den teknika hau aurreko ikerketena (Marchon) baina errealagoa da. Guk lan honetan Emaldik egindako lana zabaldu dugu, alde batetik erabilitako PCE mota kopurua handituz, eta bestetik fase kristalino bakoitza bere baitan aztertuz.

3. Ikerketaren muina

3.1 Atal esperimentalak

Materialak

Luzera desberdineko polietilen glikol metil eter metakrilatoak (PEGMA) erabili ziren, 22,5, 45 eta 113 etilen glikol unitate zituztenak, Evonik Industries enpresak eskuzabaltasunez hornitu zizkigunak. Azido metakrilikoa (MAA) Across Organics enpresan erosi zen. PCEen sintesirako eta karakterizaziorako erabilitako gainerako errektiboak (azido 3-merkaptopropionikoa (3-MPA), potasio persulfatoa (KPS), sodio bikarbonatoa (NaHCO_3), sodio nitratoa (NaNO_3) eta sodio hidroxidoa (NaOH)), Sigma-Aldrichen erosi ziren. Ur deionizatua disolbatzaile moduan erabili zen. Erabilitako zementua CEM I motako 52,2R Portaland zementua (OPC) izan zen, Cementos Lemona S.A. enpresak eman ziguna. Fase kristalinoak, Alita (C_3S) belita (C_2S) eta kaltzio aluminatoa (C_3A) Bonding Chemicalen erosi ziren.

PCEen sintesi eta karakterizazioa

PCEak soluzio-polimerizazio bitartez sintetizatu ziren, KPS hasarazlearekin eta ura disolbatzaile moduan erabiliz, 70 °C-an. Polimerizazio erdijarraitua erabili zen, non, monomeroak erreazioan zehar elikatu ziren, kopolimeroen konposizioa kontrolatzeko.

Hamabi kopolimero sintetizatu ziren, PEGMA albo-katearen luzera (etilen oxido kopurua) eta MAA/PEGMA erlazio desberdinak konbinatuz, 1. taulan adierazita dagoen moduan. Serie bakoitza (M, L eta XL), PEGMAren EO kopuruaren arabera izandatu da.

1. taula. Sintetizatutako kopolimeroen ezaugarriak.

PCEaren izena	EO kopurua PEGMA n	MAA/PEGMA erlazioa (mol)
0,67/1-M	22,5	0,67/1
1/1-M		1/1
3/1-M		3/1
6/1 M		6/1
0,67/1-L	45	0,67/1
1/1-L		1/1
3/1-L		3/1
6/1-L		6/1
0,67/1-XL	113	0,67/1
1/1-XL		1/1
3/1-XL		3/1
6/1-XL		6/1

PCEak sintetizatu ondoren P, N eta n egitura-parametroak determinatu ziren. P parametroa hornitzaileak PEGMA bakoitzerako emandako balioetik hartu zen, MALDI-TOF erabiliz zuzena zela ikusi zelako. N parametroa formulazioan erabilitako monomero erlazioetik kalkulatu zen, ^{13}C -EMN bidez hausazko kopolimeroak lortu zirela neurtu ondoren. n parametroa kopolimeroen pisu molekularra neurtu ondoren kalkulatu zen. Pisu molekularrak neurtzeko Fluxu-Asimetrikoko Fluxu-Eremuko Zatikapena (AF4) erabili zen.

Zementuen hidratazioa

OPC zementuaren zein fase bananduen hidratazio-zinetikak TAM aire-kondukzio bidezko kalorimetroa erabiliz egin ziren, giro-tenperaturan eta 48 orduz, ura erreferentziako material gisa erabiliz. Pastak 0,4 ur/fase erlazioan prestatu ziren 5 g-ko pisu totala zutelarik. Konposatuaren nahastea Vortex nahasgailua erabiliz prestatu zen honako prozedura jarraituz: 800 bira/min 90 segundoz, 60 segundoko geldialdia eta 800 bira/min 90 segundoz.

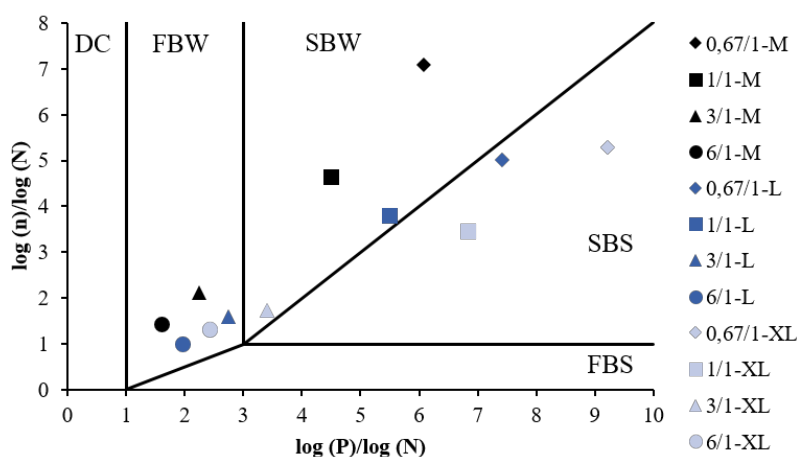
Kopolimero-konposizio eta kate-luzera ezberdineko superplastifikatzaileak kontzentrazio ezberdinetan (0,5 eta 4 mg PCE/g_{fase} artean) aztertu ziren analisi kalorimetrikoa erabiliz. PCEak uretan disolbatu ziren zementuarekin nahastu aurretik, adizio zuzenez ezagutzen den metodoa erabiliz.

3.2 Emaitzak eta eztabaida

PCEen karakterizazioa

Polimerizazio guztietan konbertsio altuak lortu ziren. PCEek uretan zeukaten konformazioa determinatzeko, P, N eta n parametroak neurtu ziren. Ondoren, Gay eta Raphaellek (2001) garatutako fase-diagraman irudikatu ziren, 2. irudian aurkezten den moduan. Fase diagrama honek polimero kateen konformazioa aurrezaten du, P, n eta N parametroen arabera.

2. irudia. Sintetizatutako PCE desberdinen konformazioa, Gay eta Raphaelen (2021) fase-diagraman.

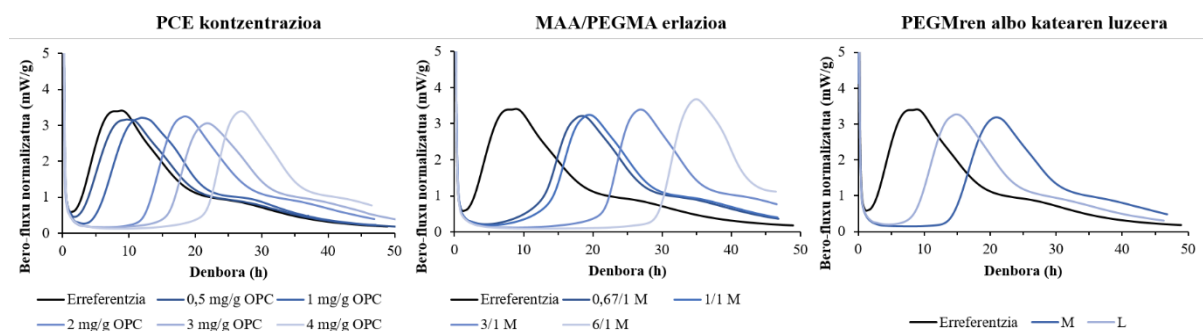


Antzeman daitekeenez, 3 konformazio desberdinetako kateak lortu dira. Non MAA/PEGMA erlazio handiena (3/1 eta 6/1) duten kopolimeroek orokorrean *flexible backbone worm* (FBW) konformazioa hartzen duten, eta albo-kateen dentsitate handiagoa duten kopolimeroek *stretched backbone worm* (SBW) edo *stretched backbone star* (SBS) konformazioa hartzen duten. Flatten eredu FBW motako kateentzat garatu zenez, interesgarria da aztertzea ea beste konformazioa daukaten kateen kasuan emaitza konparagarriak lortu daitezkeen.

OPCaren hidratazio-zinetika

OPCaren hidratazioa M eta L serieko kopolimeroekin aztertu zen. 3 aldagaiaren eragina aztertu zen: PCE dosia (kontzentrazioa), eta dosi bakoitzerako, erabilitako PCEa, MAA/PEGMA erlazioaren eta albo-katearen luzeraren arabera. 3. irudian parametro bakoitzarentzako esanguratsuak diren hidratazio esperimenteren emaitzak emaitzak daude ikusgai.

3. irudia. OPCaren hidratazioan PCE dosiak (ezkerrean), MAA/PEGMA erlazioak (erdian) eta albo-katearen luzerak (eskuinean) daukaten eragina



3. irudian (ezkerrean) PCEen kontzentrazioak OPCaren hidratazio-zinetikan duen eragina erakusten da 3/1-M PCEaren kasurako. Argi ikusten den moduan, PCE dosia igo ahala, hidratazioaren bero-sortzea atzeratu egiten da. Aipagarria da sintetizatu diren PCE guztiek joera bera azaldu dutela.

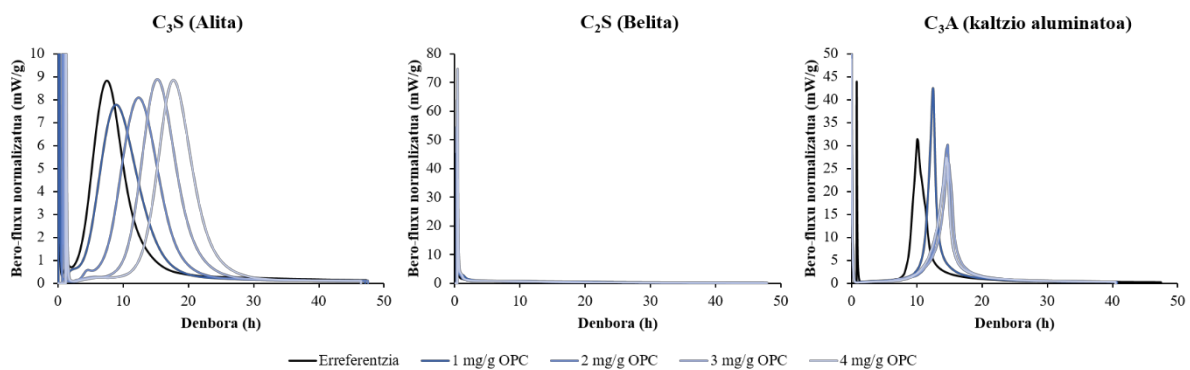
3. irudiaren erdiko grafikoko M seriean, MAA eta PEGMA erlazioa aldatzeak hidratazioan daukan eragina erakusten da. Antzeman daitekeenez, erlazio hori igotzen den heinean (hau da, azido gehiago jartzerakoan), atzerapena nabariagoa da.

Azkenik, 3. irudiaren eskuineko irudian MAA/PEGMA erlazio berdina duten eta dosi berdinean gehitutako baina albo-katearen luzera desberdineko PCEak konparatzen dira. Argi dagoenez, albo kate motzagoa daukan PCEak eragin handiagoa dauka hidratazioaren atzeratzean.

Zementuaren fase kristalinoen hidratazio-zinetika

Zementuaren 3 fase kristalinoen hidratazioa M, L eta XL serieko PCEak erabiliz aztertu zen, baina orokorrean antzeko emaitzak lortu zirenez, adibide moduan 4. irudian XL serieko PCE baten (1/3-XL) dosiaren eragina aurkeztu da.

4. irudia. 1/3-XL PCEaren kontzentrazioaren eragina OPCa osatzen duten fase kristalinoen hidratazioan.



Fase kristalinoak banan-banan aztertzen direnean lortzen diren emaitzak nahiko desberdinak dira, fase kristalinoaren arabera. C₃S fasearen (alita) portaera OPCarenaren oso antzekoa da. Izan ere, OPCaren osagai garrantzitsua da. Desberdintasun nabargarriena hemen piko bakarra ikustea. Gehitutako superplastifikatzaileak daukan eraginari dagokionez, OPCan ikusten den portaera oso antzekoa dela antzeman daiteke, PCE kopurua igotzean, hidratazioa atzeratzen baita.

C₂S (belita) faseak oso portaera desberdina dauka. Bero-fluxuaren kurban ez da pikorik ikusten, hidratazio-erreakzioa gertatzen ari bada ere, oso motela delako. Hortaz, PCEa gehitzeak ez du desberdintasunik sortzen ikusten ditugun emaitzetan.

Azkenik, C₃A (kaltzio aluminato) fasea aztertu zen. Esan beharra dago, lagin hauetan % 10 pisuan igeltsu (kaltzio sulfato) gehitu zitzaioala, hori gabe erreakzioa kalorimetriaz jarraitzeko azkarregia zelako. Interesgarria da ikustea nola hemen ere superplastifikatzailea gehitzeak atzerapen bat sortzen duen; halabaina, dosi handiek ez dute atzerapen handiagorik sortzen. Litekeena da 2 mg/g_{OPC} dosia nahikoa izatea C₃A partikulen azalera guztia estaltzeko, eta horregatik PCE gehiago gehitzeak eraginik ez izatea.

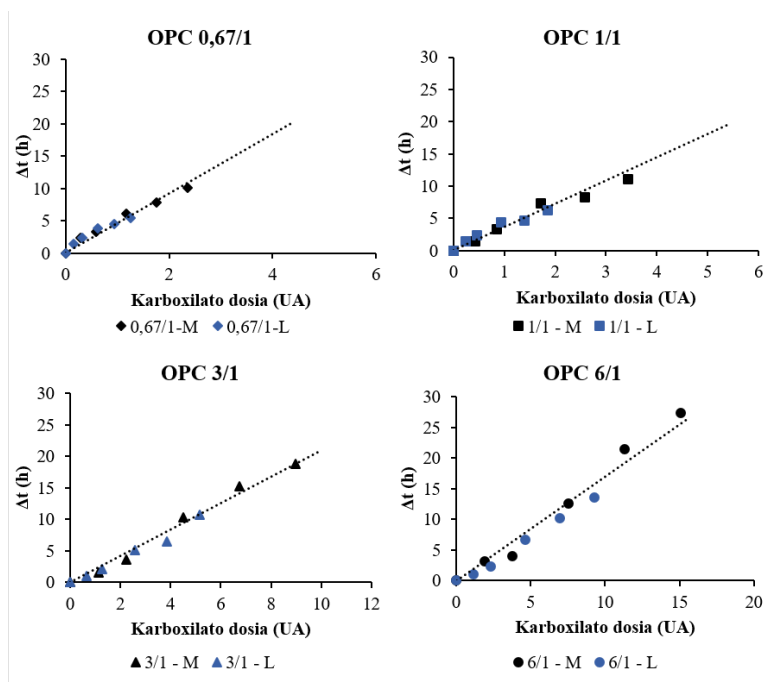
Hidratazioaren atzeratzearen eta PCEaren mikroegituraren arteko korrelazioa

Behin hidratazio-kurbak erakutsita, interesgarria da aztertzea ea hidratazioaren atzerapena eta PCEaren mikroegitura modu arrazionalan lotu daitezkeen. Horretarako, Marchon eta lankideen lanari jarraikiz (Marchon et al., 2017), hidratazio-pikoaren atzeratzea (Δt) karboxilato-dosiaren (1 ekuazioan adierazitako moduan) aurrean irudikatu da.

$$\text{Karboxilato dosia} = c_{PCE} \left(\frac{C/E}{MRU} \right) \quad (1)$$

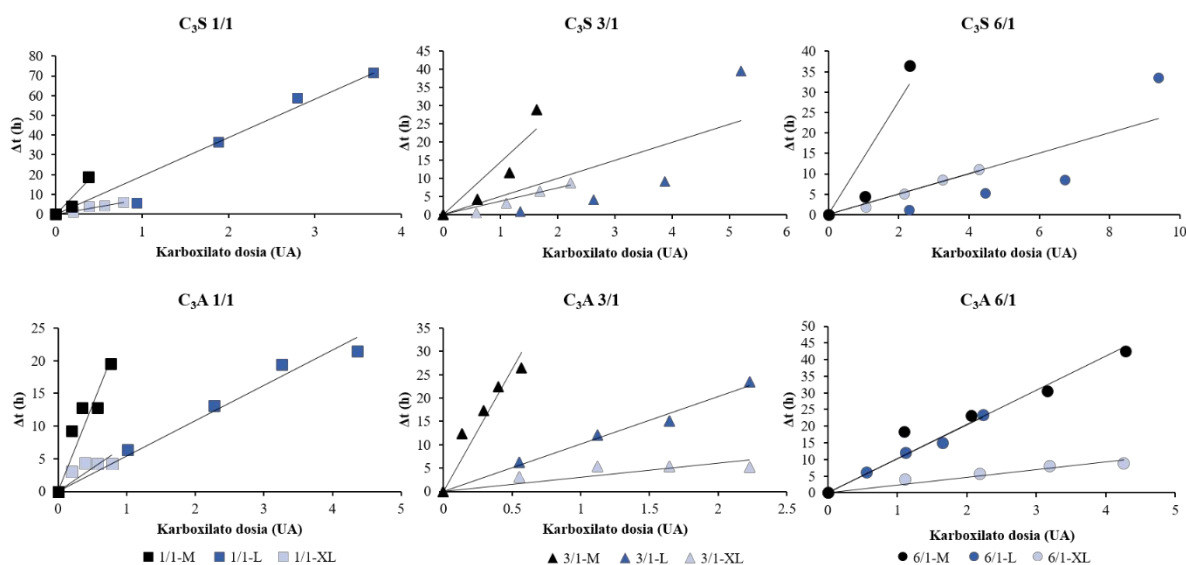
non c_{PCE} PCEaren dosia den (mg/g_{fase}), M_{RU} errepikapen-unitatearen pisu molekularra (g/mol) eta C/E PEGMA/MAA erlazioa diren. 5. irudian OPCaren kasua erakusten da eta 6. Irudian, aldiz, zementuaren hiru fase kristalinoen kasua.

5. irudia. OPC zementuaren hidratazioaren atzerapena konposizio desberdina daukaten PCE dosiaren aurrean.



5. irudian ikusi daitekeen moduan, MAA/PEGMA erlazio bakoitzerako, PEGMAren albo-katearen luzera edozein izanda, erlazio lineal bat lortzen da. Hau guztiz bat dator Marchon eta lankideek (2017) aurkeztu zutenarekin. Aipagarria da, bestalde, azterketa bera fase kristalino banatuetan egiten denean (ikus 6. irudia) ez dela gauza bera ikusten. Kasu honetan ere, MAA/PEGMA erlazio bakoitzak karboxilato-dosiarekin erlazio lineala azaltzen du. Alabaina, PEGMAren albo-katearen luzera desberdina denean, malda desberdina lortzen da, OPCaren kasuan ez bezala.

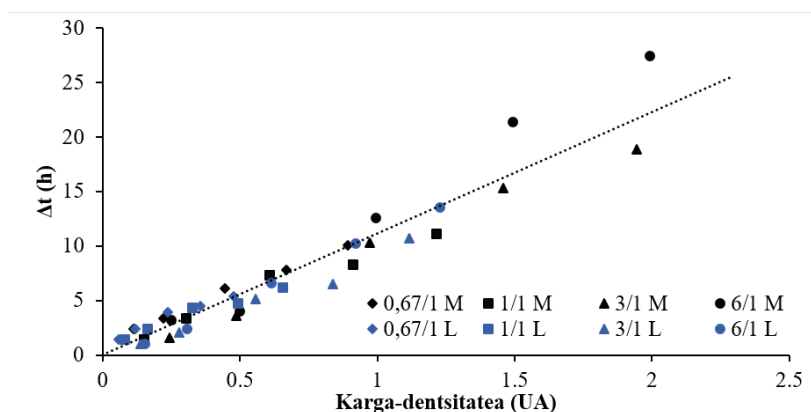
6. irudia. Zementuaren fase kristalinoen hidratazioaren atzerapena konposizio desberdina daukaten PCE dosiaren aurrean. C₃S (belita) goian eta C₃A (kaltzio aluminaoa) behean.



5. irudian erakutsitako emaitzak Marchon eta abarren lanarekin bat datozenez, haiek egin zuten modura, hidratazio-denboraren atzerapena karga-dentsitatearen aurrean irudikatu dugu 7. irudian, karga-dentsitatea 2. ekuazioan erakusten den moduan kalkulatu. Ikusten den modura, puntu guztiak kurba nagusi batean elkartzen dira. Análisi hau ezin izan da egin 6. irudian aurkeztutako emaitzekin, bertan jada emaitzak bat ez zetoztela ikusten baitzen.

$$\text{Karga dentsitatea} = \frac{c_{\text{PCE}}}{M_{\text{RU}}} \left(\frac{C/E}{C/E+1} \right)^{3/2} \quad (2)$$

7. irudia. Sintetizatutako PCEek OPC komertzial batean eragindako hidratazioaren atzeratzearen kurba nagusia



4. Ondorioak

Lan honetan, zementuaren industrian oso erabiliak diren PCE superplastifikatzaileak sintetizatu eta karakterizatu ditugu. Ikusi den moduan, erabilitako MAA/PEGMA erlazioaren arabera, eta PEGMAren albo-katearen luzeraren arabera, konformazio desberdina zeukaten kateak lortu dira. Ondoren, gehigarri hauek OPC zementu komertzial batean, eta hura osatzen duten fase kristalino desberdinetan zer eragin daukaten aztertu da, hidratazio-kalorimetriaren bidez.

OPCaren kasua aztertzean, Marchon eta lankideek ikusitakoa berretsi dugu, hidratazioaren atzerapena karga-dentsitatearekin lotzen duen kurba nagusi bat lortuz. Fase kristalino desberdinak banaka atzeratzean, ikusi da OPCan argi ikusten diren egitura-propietate erlazioak ez direla betetzen eta ikerkuntza gehiago behar dela fase bakoitzaren hidratazio-mekanismoa guztiz ulertzeko.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lanaren azken atalean erakutsi den moduan, OPCan argi ikusten ditugun egitura-propietate erlazioak ez dira betetzen fase kristalinoak banaka aztertzen ditugunean. Garrantzitsua da, hortaz, lerro horretan azterketa sakonagoa egitea, mekanistikoki egon daitezkeen desberdintasunak ulertzeko asmoz.

6. Erreferentziak

Emaldi, I., Agirre, A., Etxeberria, A., Erkizia, E., Dolado, J. S., & Leiza, J. R. (2020). Characterization of Comb Shaped MAA-co-PEGMA Copolymers Synthesized by Free-Radical Polymerization. *Macromolecular Reaction Engineering*, 14(6), 1–10. <https://doi.org/10.1002/mren.202000015>

- Emaldi, I., Erkizia, E., Leiza, J. R., & Dolado, J. S. (2022). Understanding the effect of MPEG-PCE's microstructure on the adsorption and hydration of OPC. *Journal of the American Ceramic Society*, July 2022, 2567–2579. <https://doi.org/10.1111/jace.18912>
- Flatt, R. J., Schober, I., Raphael, E., Plassard, C., & Lesniewska, E. (2009). Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants. *Langmuir*, 25(2), 845–855. <https://doi.org/10.1021/la801410e>
- Gay, C., & Raphaël, E. (2001). Comb-like polymers inside nanoscale pores. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1–3), 229–236. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00062-8)
- Marchon, D., Juilland, P., Gallucci, E., Frunz, L., & Flatt, R. J. (2017). Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(3), 817–841. <https://doi.org/10.1111/jace.14695>

7. Eskerrak eta oharrak

Autoreek Green Concrete LTC, Eusko Jaurlaritza (GV-IT1525-22), MINECO (PID2021-123146OB-I00) eta Euskal Herriko Unibertsitatea eskertu nahi dituzte.

Akronimo zerrenda

AF4	Fluxu-Asimetrikoko Fluxu-Eremuko Zatikapena
C₂S	Belita minerala
C₃A	Kaltzio aluminato minerala
C₃S	Alita minerala
EO	Etilen oxido
MAA	Azido metakrilikoa
n	PCE batean, unitate errepikakor kopurua
N	PCE batean, segmentu bakoitzaren karga-dentsitatea
OPC	Ordinary Portland Cement (Portland zementua)
P	PCE batean, EO kopurua
PCE	Polycarboxylate ether
PEGMA	Polietilen glikol metakrilatoa