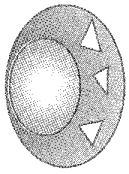
Fließverbesserer für Betonschlämme (Patentübersicht)

Flow enhancer for concrete suspension (Patent-Review)

Hans Heber,
Bergschenhoek, Holland



Einführung

Beton ist der bei der Trocknung eines Gemisches aus Sand, Aluminium-Calciumoxid (Zement) und Wasser entstehende Kristall-Filz. Die Festigkeit der ausgetrockneten, gehärteten Masse wird durch das aus Zement, Wasser und Luft gebildete verfilzte Kristallgerüst aus Oxysulfaten, Silikaten und Carbonaten garantiert, in dem Sand und Stein-Zuschlagstoffe die Fehlstellen ausfüllen, die Elastizität, Verformbarkeit und Verdichtbarkeit senken.

Wurden vor dem industriellen Bau solche Gemische an der Baustelle angesetzt und innerhalb einer kurzen Zeitspanne verarbeitet, so wird heute der Flüssigbeton in Industrieanlagen hergestellt, an die Baustelle transportiert, dort gelagert und an die aktuellen Füllstellen gepumpt. Mit diesem Wandel einhergegangen sind auch Änderungen an die Anforderungen von Flüssigbeton. Er muß heutzutage einfach zu erzeugen, zu verarbeiten und schnell abtrocknend, nach kurzer Zeit begeh- oder bemauerbar sein. Schnell abtrocknend: Das bedeutet einen hohen Feststoff-, einen geringen Wasseranteil.

Aber gerade grobe Partikel wie Sand und Zement sind nur mit großen Mengen Wasser zu fließfähigen Mischungen aufzuschlämmen. Stabil sind solche additivfreien Sand/Wasser-Gemische nicht. Sie trennen sich schon bei kurzem Stehen. Die schwerere Sand/Stein-Fraktion sinkt auf den Boden, die leichtere und feinteiligere Zement-Suspension lagert sich darüber ab. Ein homogenes Gefüge entsteht nur, wenn die Abtrocknung schneller stattfindet als diese Sedimentation.

Daher war es eine Aufgabe an die Forschung, Additive zu entwickeln, die die Sedimentation bremsen, die Abtrocknung verbessern, aber die Festigkeit der Betonteile nicht verschlechtern. Normale wasserquellbare Gelbildner, etwa aus Polysaccharid oder Cellulose, bilden ein stabiles Harznetzwerk in der Wasserphase, in dem die Zuschlagsstoffe eingeschlossen sind. Die Gele lassen sich so erzeugen und formulieren, daß ein Absetzen unmöglich wird. Leider kann dieser Effekt nur wirksam werden, wenn eine starke Eindickung der Wasserphase auftritt. Derartig stabilisierte Mischungen sind weder pumpbar noch fließfähig. Und die Gele geben Wasser nur langsam ab, so daß längere Trocknungszeiten notwendig sind.

Introduction

Concrete is the crystal felt formed when a mixture of sand, aluminum calcium oxide (cement) and water becomes dry. The dried hardened mass of cement, water and air form a felted crystallized structure of oxysulphates, silicates and carbonates which guarantees the stability. Aggregates such as sand and gravel or stone chips fill in the clefts that otherwise would decrease elasticity, ductility and compressibility.

Prior to the industrial building period such mixtures were composed at site and used immediately. Today, liquid concrete is produced in industrial plants and transported to the construction site, stored there and pumped to the filling spot. This change also caused modifications in requirements for liquid concrete. It must be easy to produce and to use and to walk on it or to start laying bricks almost immediately after a short drying period. However, rapid drying means high amount of solids and low water content.

On the other hand, especially coarse particles such as in sand or cements can be integrated into a suitable suspension only with considerable amounts of water. Such sand/water mixture are not stable without any additives. They will separate even after a short resting period. The heavier sand/gravel fraction sinks to the ground, the lighter and finer cement suspension will form a layer on top of the sediments. A homogeneous constitution can only be achieved if the mass dries faster than it settles.

Therefore, it was a research task to develop additives which delay the sedimentation, improve the drying but do not impair the solidity of the concrete parts. Commonly known gel formers, which swell in water such as a certain polysaccharide or cellulose for example, form a stable resin net in the aqueous phase trapping the aggregates. Such gels can be produced and formulated in a manner making sedimentation impossible. Unfortunately this effect requires very

Sulfonierungsgrad/ Degree of sulphonation	Molgewicht Molecular weight	Füllstoffanteil (Gew.-%) Portion of Filling Material	Kegelbreite Conical Width
0.3	<10000	51	70
0.21	–	50	134
0.3	>10000	57	100
0.37	>10000	57	95
0.45	>10000	57	83
0.6	>10000	51	75

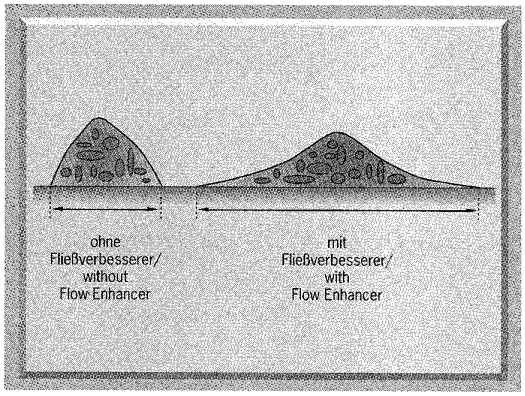
Tab. 1:
Ausbreitungsverhalten in Abhängigkeit von Sulfonierungsgrad [2],[3]

Table 1:
Spreading behaviour depending on the degree of sulphonation [2],[3]

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
http://www.appliedrheology.org
This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
http://www.appliedrheology.org

Abb. 7:
Zerfließens-Verbesserung von Füllstoff-Aufschlämmung

Fig. 7:
Spreading improvement for filling agent suspensions



Die bei Weitem preiswertesten Additionspolymeren sind die reinen Polyacryl- oder Polymethacrylsäuren. Sie können aus den Säuremonomeren, aber auch durch Hydrolyse von (Meth-)Acrylnitril-Harzen hergestellt werden. Sie sind maßgeschneidert in unterschiedlichsten Molekülgrößen herstellbar, von Oligomeren mit 2 bis 10 Monomereinheiten bis zu höchstmolekularen Harzen von mehreren Millionen Dalton. Solche besonders langkettigen Harze sind reine Verdicker, zeigen keine Dispergierwirkung (s. *Tabelle 4*).

Alle Werte wurden mit 0,6% Copolymer aus 75% Säure, 25% Methylmethacrylat an einem 50/50 Wasser-Zement-Gemisch ermittelt [11].

Aus der Tabelle ist erkennbar, daß die kurzkettigen Harze schlechte Verflüssigungswirkung zeigen. Gleichzeitig sind sie aber besonders wirksame Antiabsetzmittel, sodaß der Beton bei der Aushärtung eine große Porosität und geringe Belastbarkeit zeigt. Ein weiterer Nachteil gerade der kurzkettigen Polyacrylsäuren: Sie dicken im alkalischen pH-Bereich sehr stark ein, zeigen dann eine bis zu 4fach höhere Viskosität als in neutralen Aufschlämmungen [12]. Gemische aus solchen alkali-eindickenden und alkali-verflüssigbaren Acrylsäure-Harzen einer Molekülgröße über 5000 zeigen dagegen auch bei Zusatz von Lauge gleichbleibende Viskosität. Als alkali-unempfindliche Co-Verflüssiger können neben Acrylaten auch Naphthalinsulfonat-Harz [13] oder Lignosulfat [14] eingesetzt werden. Solche Mischungen aus niedermolekularem Acrylatharz und billigen Sekundär-Harzen sind schon bei Zusatz von nur 0,2% ähnlich wirksam wie unverschnittene Acrylverflüssiger. Dabei braucht der Acrylanteil 20% nicht überschreiten!

Zement und Beton bestehen zu einem großen Teil aus Verbindungen mehrwertiger Kationen, die gerade mit der Polyacrylsäure unter Komplexsalzbildung reagieren. Diese Reaktion ist durch Einpolymerisation komplexbildender nichtionischer Verbindungen aus ungesättigten Hydroxyalkyl- und damit verwandten Polyether-Acrylestern zu verhindern. Wobei überraschenderweise die Kettenlänge der hydrophilen nichtionischen Polyether keinen Einfluß auf die Trocknungszeit oder die Restfeuchte der Betonteile hat [15]. Das Molekülgewicht des Polyether-Monomeren kann bis zu 35000 Dalton betragen, der Säureanteil nur 20 % sein. Zusätzlich kann ein Teil der Säuregruppen mit Epoxid vernetzt werden, ohne daß die dabei entstandenden Harze auf Grund ihrer Molekülgröße von mehreren hunderttausend g/Mol eine verschlechterte Dispergierwirkung zeigen.

Wie in Tabelle 3 bereits gezeigt, ist die Verflüssigungswirkung von anionischen Additionsharzen stark abhängig von den mitverwendeten Comonomeren. Inerte Mono-

Another disadvantage of the short-chained polyacrylic acids is that they thicken extremely in the alkaline pH-range. Then they show an up to four times higher viscosity than in neutral suspensions [12]. On the other hand, mixtures of such alkaline-thickening and alkaline-liquefying acrylic acid resins with a molecular size above 5,000 keep their viscosity even if an alkaline solution is added. Besides acrylates it is possible to use naphthalene sulphonate resins [13] or lignosulphate [14] which are insensitive to alkaline conditions as co-liquefier. Such mixtures of low molecular acrylate resin and cheap secondary resins show a similar effect if only 0.2% is added compared to not blended acryl liquefier. The acryl portion does not need to exceed 20%!

Concrete and cement contain to a large extent compounds of multivalent cations which react in particular with polyacrylic acids under formation of complex salts. This reaction can be avoided by homopolarization of complex forming non-ionic compounds from unsaturated hydroxyalkyl and related polyether acryl esters. Surprisingly the chain length of the hydrophilic non-ionic polyether does not influence the drying time or the residual moisture of the concrete parts [15]. The molecular weight of the polyether monomers can be up to 35,000 Dalton, the acidic portion only 20%. Additionally, the acidic groups can partly be crosslinked with epoxide without any negative dispersion effects of the formed resins due to their molecular size of several hundred thousand g/mol.

As already shown in Table 3, the liquefying effect of anionic addition resins is strongly depending on the co-monomers used as well. Inert monomers such as alkyl esters, olefin, diene or styrol decrease the liquefaction, mixtures with other acidic monomers increase the effect. Co-polymerisates with polyether or hydroxyl alkyl residues reduce the sensitivity against multivalent cations. But what do anionic copolymerisates do with homopolymerized, sterically hindered, quaternized ammonium ions, socalled amphophilic, amphoionic resins? They decrease the viscosity of the suspension while simultaneously binding some sort of crystal water during the drying process. This makes the masses flowable and formable for a prolonged period [16]. This layer of crystal water can interpenetrate and solidify during the hardening of the aluminum silicates.

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
http://www.appliedrheology.org
This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
http://www.appliedrheology.org

mere wie Alkylester, Olefin, Dien oder Styrol senken die Verflüssigung, Mischungen mit anderen Säure-Monomeren steigern den Effekt. Copolymerisate mit Polyether- oder Hydroxyalkyl-Resten zeigen eine Reduktion der Empfindlichkeit gegen mehrwertige Kationen. Aber was bewirken anionische Copolymerisate mit einpolymerisierten, sterisch gehinderten quaternisierten Ammoniumionen, sogenannte amphophile, amphoionische Harze? Sie senken gleichzeitig die Viskosität der Aufschlämmung und binden während der Trocknung eine Art Kristallwasser. Dadurch bleiben die Massen länger fließfähig und formbar [16]. Diese Kristallwasser-Schicht kann während der Aushärtung von den Aluminosilikaten durchwachsen und verfestigt werden.

Rh

Patente/Patents

[1] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8; New York 1987, P 795-852; Glasser & Kelley, "Lignin"

[2] US 4450106; Flowcon oy, "Lignin Product for lowering the Viscosity of Cement"

[3] GB 2092564; Flowcon oy, "Lowering the Viscosity of Portland Cement Mixes"

[4] Basile et al.;"Influence of different sulfonated Naphtalene Polymers and the Fluidity of Cement Paste"; 3rd Int. Conference Superplasticizers in Concrete, Montreal 1989; p. 209–219

[5] EP219132, Kuwait Inst. Sci. Res., "Superplasticizer for Concrete"

[6] DE2505578, Süddeutsche Kalkstickstoffwerke AG, „Anionische Melamin-Foraldehyd-Kondensationsprodukte"

[7] DE4400801, Sandoz GmbH, „Neue Verflüssiger"

[8] EP6135, Lentia Chemie GmbH, „Additiv für hydraulische Bindemittel"

[9] EP77904, Sika AG, „Baustoff-Zusatzmittel"

[10] EP337738, Japan Synth. Rubber KK, "Sulfonation Product of conjugated Diene"

[11] EP273711, Dainippon Ink and Chem., "Cement dispersing Agent"

[12] US4897119, Geochemical Corp., "Aqueous Dispersion"

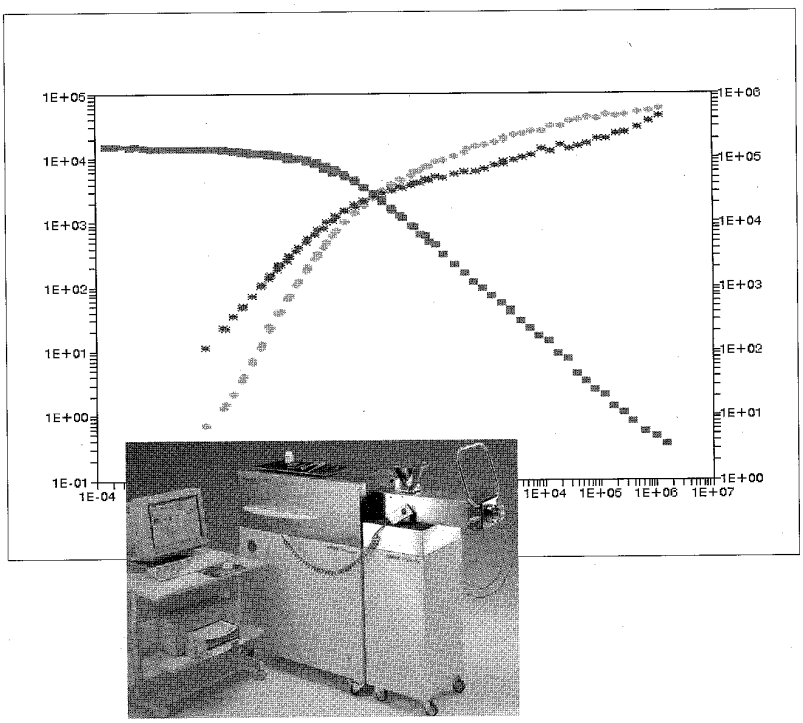
[13] GB2114985, W.R. Grace and Co., "Multicomponent Superplasticizer"

[14] GB2279655, Unilever plc, "Additives for Cement Compositions"

[15] DE4420444, Sandoz AG, Nippon Sokubai KK, „Fließverhalten von zementartigen Aufschlämmungen"

[16] EP470650, Osaka Yuku KK, "Water absorbent Polymer"

The complete Rheology of your polymer with a HAAKE Rheometer



The complete Rheology of your polymer can be characterized with a HAAKE Rheometer for determining molecular behavior and processability.

Procressing properties:
Torque Rheometer PolyLab®

- Extrusion capillary rheometer
- Optical tests for "die swell" and pigment distribution
- Compounding with laboratory twin screw extruder
- Mixer tests for analysis of degradation, plastification and fusion

Molecular properties:
Dynamic Rheometer RheoStress®

- All in one rheometer
  - controlled stress • controlled rate oscillation
  - quantitative normal force
- Highest torque and strain resolution
- Automatic gap control: AutoGap, ThermoGap
- Sophisticated Windows software for:
  - WLF time temperature shift
  - Relaxation spectrum calculation
  - Molecular weight distribution
- Special test sample preparation tool

Gebr. HAAKE GmbH
Dieselstr. 4
D-76227 Karlsruhe
Tel. +49 (0)721 40 94-0
Fax +49 (0)721 40 94 300
http://www.haake.de

HAAKE (UK)
Sussex Manor Park
Gatwick Road, Crawley
Sussex RH10 2QQ
Tel. +44 1293 561 323
Fax +44 1293 516 823

HAAKE Inc. (USA)
53 W. Century Road
Paramus, NJ 07652
Tel. +1 201 265 7865
Fax +1 201 265 1977

Innovations come from
HAAKE

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
http://www.appliedrheology.org

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
http://www.appliedrheology.org