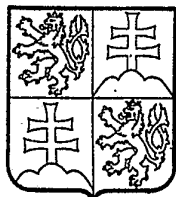


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

272 728

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 04 B 24/30

(21) PV 854-88.T

(22) Prihlášené 11 02 88

(40) Zverejnené 13 06 90

(45) Vydané 25 11 91

(75) Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing.CSc., FRIEVIDZA
ŠVEDA MIKULÁŠ ing.CSc., BRATISLAVA
ŠESTAUBEROVÁ JANA,
KUNDRLÍK VÁCLAV, ČESKÉ BUDĚJOVICE

(54)

Prísada do cementových zmesí

(57) Predmetom riešenia je prísada do cementových zmesí so zvýšenými pevnosťami finálnych produktov, obsahujúca 10 až 90 % hmot. produktov kondenzácie formaldehydu s vyššími aldehydmi a ketónmi a 5 až 90 % hmot. lignosulfonátov, ktoré môžu byť pôvodné alebo mikrobiologicky a/alebo chemicky upravené, prípadne obsahujú odvzdušňovacú prísadu.

Vynález sa týka novej prísady do cementových zmesí na báze ligninsulfonanov so zvýšenými pevnosťami finálnych produktov.

Prísady na báze ligninsulfonanov sa vyznačujú plastifikačným účinkom na spracovanie cementových zmesí s čiastočným retardačným pôsobením na nárast pevnosti v počiatočnom období tuhnutia a tvrdnutia betónu (T. Seböck: Přísady a přídavky do malt a betónů, SNTL Praha 1985; K. Šestanber: Papír a celulóza 40(10, 213 (1985)). Optimálna dávka týchto prísad je 0,1 až 0,3 % hmot. sušiny na hmotnosť cementu, pritom konečné pevnosti sú minimálne na úrovni zrovnávacích vzoriek. Pri predávkovaní prísad dochádza však k poklesu pevnosti, a to nie len jedno a dvojdných, ale i 28 denných. Retardáciu spôsobuje prevzdušňujúci účinok prísady t.j. vysoký obsah povrchovo aktívnych látok, ako aj látok reagujúcich so zložkami cementu, ktoré spomaľujú až zabraňujú hydratáciu a kryštalizáciu zložiek cementu (Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp. 830-842, USA, Pergamon Press (1983)).

Proti týmto účinkom sa pôsobí odvzdušňovacími prísadami (ČS. AO 166 965), ako i odbúraním sacharidického podielu mikrobiologickou (Čs. PV 8172 - 83), alebo chemickou cestou (Čs. PV 4619 - 86).

I keď uvedenými postupmi sa v značnej prípadne až vysokej miere podarilo odstrániť retardujúce vplyvy prímiesí v ligninsulfonanoch, predsa len jednodňové pevnosti cementových zmesí sú ešte značne nižšie a to 2 až 10-krát ako bez týchto prísad.

Uvedené nedostatky odstraňuje prísada do cementových zmesí podľa tohto vynálezu, na báze ligninsulfonanov so zvýšenými pevnosťami finálnych produktov, ktorá obsahuje 10 až 95 % hmot. produktov kondenzácie formaldehydu s inými aldehydmi a ketónmi, vznikajúcich pri výrobe di až polyolov vo forme ich vodných roztokov a 5 až 90 % hmot. ligninsulfonanov či už pôvodných alebo mikrobiologicky prípadne chemicky upravovaných, prípadne navyše s odvzdušňovacími prísadami.

Výhodou použitia prísady podľa tohto vynálezu je, že pri vysokom plastifikačnom účinku prísady podstatne vzrastajú jednodňové a trojdňové pevnosti. Okrem toho i pevnosti po 28 dňoch sú preukázateľne vyššie ako u porovnávajúcich vzorkách bez tejto prísady.

Aplikácia tejto prísady je podľa jej zloženia. V prípade, že prísada sa skladá z približne 50 % ligninsulfonanov sodných alebo vápenatých s mikrobiologicky a chemicky odstránenými sacharidmi a okolo 50 % upravených matečných lúhov z výroby di až polyolov napr. pentaerytritolu, potom aplikácia 1% hmot. prísady v prepočte na sušinu a cement v cementovej zmesi sa z hľadiska pevnosti javí ako veľmi výhodná. Pri použití prísady s obsahom 90 % ligninsulfonanov je výhodnejšie použiť nižšie dávky a to pri pôvodných ligninsulfonanov v množstve 0,1 až 0,3 % hmot. (max.), pri mikrobiologicky odbúraných resp. chemicky zníženom obsahu cukrov v ligninsulfonanoch dávka môže byť 0,3 až 0,6 % hmot. sušiny na cement v cementových zmesiach.

Pri obsahu 10 % ligninsulfonanov v zmesi môže byť dávka zvýšená na 2 až 3 % obsah sušiny na cement v cementových zmesiach. Optimálna dávka z hľadiska plastifikačného účinku na cementové zmesi je použitie vyššieho množstva ligninsulfonanov. Pri použití väčšieho množstva kondenzačných produktov formaldehydu sa zasa dosahujú vyššie pevnosti cementových zmesí.

Pri aplikačných skúškach z hľadiska dobrého plastifikačného účinku so súčasne vysokými pevnosťami sa dobre osvedčila prísada tvorená 50 % hmot. ligninsulfonanom a 50 % hmot. upravených matečných lúhov z výroby di až polyolov na báze formaldehydu.

Aplikácia prísady je vhodná spolu so zámesovou vodou. V prípade, že sa použije prebytok ligninsulfonanov je vhodné na zníženie obsahu vzduchu v cementových zmesiach aplikovať povrchovoaktívne látky s odpeňovacím, odvzdušňovacím účinkom. V prípade prebytku kondenzátov z formaldehydu sa i týmto prídavkom zníži obsah vzduchu v cementových zmesiach.

Výhodou aplikácie prísad podľa tohoto vynálezu je, že sa ich aplikáciou dosahujú dobré plastifikačné účinky a vysoké pevnosti, pričom suroviny na ich prípravu sú široko dostupné. Pritom aplikácia znamená podstatné zvýšenie pevnosti betónových zmesí, resp. šetrenie cementu pri zachovaní požadovaných pevností dosahovaných s cementom bez prísad.

Účinky dosahované s prísadami podľa tohoto vynálezu sú uvedené v nasledujúcich príkladoch, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie použitia.

Príklad 1

Vplyv množstiev a druhu sušiny prídavku na cement a to prísady ligninsulfonanu biologicky odbúraného ligoplastu SF, kondenzátov formaldehydu s inými aldehydmi (Pemral), biologicky a chemicky odbúraného ligninsulfonanu (ligoplast PRH), zmesi ligoplastu PRH a PEMRALU 1 : 1 (ligoplastu PEM), ligoplastu PM (ligoplast Na 10 % + 90 % PEMRAL), (ligoplast SF + PEMRAL 1 : 1) ligoplast SFP, ligoplastu Na, za prítomnosti rôznych odpeňovačov (odvzdušňovačov) sme zhrnuli do tabuľky 1.

Skúšky boli urobené na betónových zmesiach zložené podľa ON 72 2320 s cementom SPC 325 Mokrý 300 kg . m⁻³; piesok 0 - 4 mm Hulín 820 kg . m⁻³; drť 4 - 8 mm Olbramovice 365 kg . m⁻³; drť 8 - 16 mm Olbramovice.

Voda bola dávkovaná v takom množstve, aby sa dosiahla spracovateľnosť 60 ± 10 mm sadnutie kužela.

T a b u ľ k a 1

Vplyv druhu a množstva prísady na plastifikáciu betónových zmesí a pevnosti v tlaku a v ťahu za ohybu.

Č. vzorky	Prísada	Dávka sušiny na cement [% hmot.]	Voda [l.m ⁻³]	Pevnosť v tlaku [MPa]		Pevnosť v ťahu za ohybu [MPa]
				7 dní	28 dní	
1	bez prísady	0	212	6,3	15,0	2,67
2	pemral	0,25	200	12,8	21,0	3,32
3	ligoplast PEM	0,50	178	15,9	25,8	3,58
4	ligoplast PEM	1,00	172	17,9	30,8	4,18
5	ligoplast PM	0,25	186	11,2	22,6	3,09
6	ligoplast PM	0,50	172	17,1	27,8	4,37
7	ligoplast SFP	0,50	178	17,0	28,2	4,23
8	ligoplast SFP	1,00	172	18,9	32,9	4,50

Príklad 2

Cementová kaša sa pripravovala z cementu SPC - 325 Horné Slnie ručným intenzívnym miešaním v priebehu 3 minút. Normálna hustota sa zisťovala podľa ČSN 72 21 15. Vyrobená kaša sa plnila do oceľových foriem tvaru valca priemeru 40 mm a výšky 40 mm, prichyteného plastickou hmotou o sklennú podložku. Násady boli robené so 400 g cementu.

Ako plastifikačná prísada sa použili ligoplast po zahutnení, ligoplast biologicky odbúraný (ligoplast Na), biologicky odbúraný a chemicky spracovaný (ligoplast PRH), v kombinácii s aldehydovými kondenzátmi typ pemral (zmes pentaerytritolu, formálov pentaerytritolu mravčanu vápenatého a kondenzátov formaldehydu), prípadne za použitia odvzdušňovacích prídavkov (vyšších mastných alkoholov, etoxylovaných derivátov vyšších alkoholov (A), kyselín prípadne polyaduktov etylén a propylénoxidu (S)).

Výsledky sme zhrnuli v tabuľke 2.

T a b u ľ k a 2

Vplyv (0,7 % hmot. sušiny) prísady na hmotnosť cementu do cementových zmesí na báze lignínsulfonátov na plastifikačnú účinnosť a pevnosti v tlaku. Cement 400 g, SPC - 325
Horné Srnie, Voda 121,5 ml/400 g cementu - 100 %.

č. vzorky	Vzorka	Dávka vody [%]	Pevnosť v tlaku po 1 dni [MPa]	Počiatok tuhnutia [h]	Doba tuhnutia [h]
0	porovnávacía	100	17,77	4,5	5,3
1	ligoplast PRH	81,4	1,03	2,3	4,6
2	ligoplast + A	81,4	2,52	1,75	3,25
3	ligoplast PRH + pemral 1 : 1	83,1	12,56	1,8	4,15
4	ligoplast Na	81,0	0,32	2,0	4,0
5	ligoplast Na + A	81,4	0,55	3,0	5,0
6	ligoplast Na pemral 1 : 1	83,1	10,07	2,0	4,3
7	ligoplast Na pemral 1 : 1 odpeňovač S	82,2	15,4	1,5	4,0
8	ligoplast Na 1 pemral 0,5 Na soli kyselín C ₄ -C ₆ 0,5	83,5	17,7	3,3	6,25
9	ligoplast Na 0,1 pemral 0,9	90,0	20,0	4,0	5,0
10	ligoplast Na 0,9 pemral 0,1	81,0	3,0	2,1	4,0
11	ligoplast	81,0	0	2,3	24,0
12	ligoplast 0,1 pemral 0,9	90,0	13,0	4,3	5,5

Príklad 3

Sledoval sa vplyv prídavku aldehydových kondenzátov typ pemral a ligninsulfónových zmesí na plastifikačnú účinnosť a pevnosti betónových zmesí. Betónové zmesi boli pripravené s použitím cementu PC 400 z cementárne Ladce v množstve $300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ betonovej zmesi. Ako krmivo sa používalo prírodne ťažené dunajské kamenivo o zložení 0 - 1 mm 23,8 %; 1 - 2 mm 12,1 %; 2 - 4 mm 12,1 %; 4 - 8 mm 20 %; 8 - 16 mm 32 %. Betonová zmes sa miešala 3,5 minúty v samospádovej miešačke objemu 125 l. Po zhutnení v ocelových formách na vibračnom stole za 30 sekúnd sa sledovali pevnosti na kockách o hrane 10 cm po 1,7 a 28 dňoch tvrdenia. Výsledky sme zhrnuli do tabuľky 3.

T a b u ľ k a 3

Betónová zmes s prídavkom 0,7 % hmot. sušiny prídavku na cement PC - 400

č. skúšky	Vzorka	Celková zámesová voda $[\text{l} \cdot \text{m}^{-3}]$	Sadnutie kužela $[\text{mm}]$	Obsah vzduchu $[\%]$	Pevnosť v tlaku $[\text{MPa}]$	
					1 deň	28 dní
0	porovnanie	172,5	55	2,0	6,0	30,1
1	ligoplast Na	153,4	50	5,7	0,0	29,8
2	ligoplast PRH	143,5	60	8,4	0,0	28,3
3	ligoplast PRH + A	157,5	50	1,4	0,8	31,6
4	ligoplast PRH -1,0 pemral -1,0 + S	167,4	50	1,8	1,0	33,6
5	ligoplast Na 1 pemral 0,5 alkalické soli kyselín $\text{C}_4\text{-C}_6$ 0,5	165,1	50	2,5	4,2	31,5
6	ligoplast Na 1 permal 1 odpenovač S	167,9	55	2,7	2,4	39,9
7	ligoplast Na 1 pemral 1	166,3	50	5,0	3,1	37,9
8	ligoplast Na 1 pemral 0,1 odpenovač A 0,01	165	50	2,0	0,0	38,4

Príklad 4

V prípade, že sme prídavok pripravili zo sulfitového výluhu 10 %, aldehydových kondenzátov z výroby trimetylolpropánu resp. neopentylglykolu, cement v betónovej zmesi podľa postupu uvedeného v príklade 1, bolo potrebné použiť $180 \text{ l} \cdot \text{m}^{-3}$ zámesovej vody, pričom sa dosiahli pevnosti tlaku 21 MPa/7 dní a 34 MPa/28 dní a pevnosť v ťahu za ohybu 4,91 MPa.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Prísada do cementových zmesí na báze ligninsulfonanov so zvýšenými pevnosťami finálnych produktov vyznačujúca sa tým, že obsahuje 10 až 95 % hmot. produktov kondenzácie formaldehydu s vyššími aldehydmi a/alebo ketónmi vznikajúcimi pri výrobe di až polyolov a 5 až 90 % hmot. ligninsulfonanov či už pôvodných alebo mikrobiologicky a/alebo chemicky upravovaných prípadne navyše s odvzdušňovacími prísadami.