

WPLYW WYBRANYCH HYDROLIZATÓW SKROBIOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Marta Sybis¹, Emilia Konowa²

¹Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

²Politechnika Poznańska, Poznań

Streszczenie. Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu hydrolizatów skrobiowych na reologiczne właściwości zaczynów cementowych. W badaniach zastosowano cement portlandzki klasy CEM I 42,5N oraz pięć typów dekstryn. Badania przeprowadzono dla dwóch różnych stosunków wodno-cementowych, wynoszących odpowiednio 0,4 oraz 0,5. Za pomocą reometru oznaczono wartości lepkości oraz naprężeń stycznych zaczynów cementowych w zależności od szybkości ścinania. Posłużyły one do wyznaczenia lepkości plastycznej oraz granicy płynięcia zaczynów, które zostały obliczone za pomocą wybranych modeli matematycznych. Wykorzystane pochodne skrobiowe przeanalizowano pod kątem ich przydatności jako modyfikatory parametrów reologicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że dodatek hydrolizatu skrobiowego powoduje znaczne zmniejszenie granicy płynięcia zaczynów, co z kolei może przyczynić się do upłynnienia mieszanek betonowych oraz redukcji wody zarobowej.

Słowa kluczowe: dekstryna, hydrolizat skrobiowy, reologia zaczynów cementowych, lepkość plastyczna, granica płynięcia

WSTĘP

Oprócz podstawowych składników mieszanki cementowej, jakimi są: cement, kruszywo, woda, często stosowane są w budownictwie różnego pochodzenia domieszki oraz dodatki. Stosowanie tych substancji ma na celu modyfikację wybranych właściwości zarówno świeżej mieszanki, jak i stwardniałego betonu [Szwabowski 1999]. Bez względu na obierany cel stosowania dodatków produkty te powodują zmiany reologiczne, które powinny być sprawdzone za pomocą reometrów w celu określenia stopnia urabialności

Adres do korespondencji – Corresponding author: Marta Sybis, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wydział Inżynierii Środowiska i Gospodarki Przestrzennej, Instytut Budownictwa i Geoinżynierii, ul. Piątkowska 94E, 60-637 Poznań, e-mail: msybis@up.poznan.pl.pl

© Copyright by Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2016

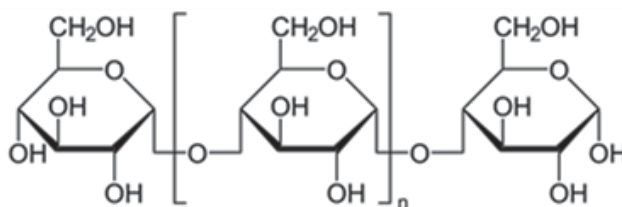
tej mieszanki. Opisane dotychczas w literaturze badania naukowe pozwoliły wywnioskować, że zastosowanie domieszek czy dodatków może mieć wpływ na granice płynięcia oraz lepkość plastyczną ciekłej mieszanki cementowej [Gołaszewski i in. 2006, Szaj 2012].

Można zatem stwierdzić, iż reologia dostarcza cennych i praktycznych informacji dotyczących właściwości mieszanki betonowej. Właściwa interpretacja uzyskanych wyników może przyczynić się do wytworzenia produktu końcowego, optymalnego dla danych potrzeb [Rixom i Waddicor 1981, Wallevik i Wallevik 2011].

MATERIAŁ I METODY

Zastosowane domieszki

Dekstryny są pochodnymi skrobi natywnych lub modyfikowanych. Są całkowicie naturalną i biodegradowalną substancją, zbudowaną z pochodnych cukrów prostych (glukozy), połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi (rys. 1). Otrzymuje się je w wyniku procesu hydrolizy skrobi, czyli obróbki termicznej mączki ziemniaczanej z dodatkiem lub bez kwasów mineralnych lub przy udziale enzymów. Przebieg hydrolizy skrobi i stopień scukrzenia finalnego produktu można kontrolować, oznaczając redukowalność hydrolizatu, czyli zawartości cukrów redukujących *DE* (Dextrose Equivalent). Parametr *DE* opisuje ilość substancji redukujących (oznaczonych odczynnikiem Fehlinga) w przeliczeniu na glukozę w gramach, zawartych w 100 g suchej substancji hydrolizatu. Zawartość cukrów redukujących w dekstrynach mieści się w granicach od 1 do 17.



Rys. 1. Budowa dekstryn

Fig. 1. Dextrin structure

Ze względu na sposób produkcji wyróżnia się dekstryny białe i żółte. Dekstryny białe mają barwę zbliżoną do krochmalu. Powstają w wyniku częściowej hydrolizy i suszenia skrobi w temperaturze 100°C . Do zakwaszenia związku stosowane są często kwasy solne lub azotowe (V) albo ich mieszanina. Dekstryny białe są częściowo rozpuszczalne w wodzie. Dekstryny żółte powstają w procesie prażenia mączki ziemniaczanej w obecności kwasów. Za barwę odpowiedzialny jest proces karmelizacji dekstryn. Dekstryny te są praktycznie całkowicie rozpuszczalne w wodzie. Ich odmiany różnią się pomiędzy sobą lepkością [Terpstra i in. 2010].

Ze względu na niską cenę oraz łatwość produkcji dekstryny mają szereg zastosowań, m.in. w przemyśle papierniczym, włókienniczym, odlewniczym czy farmaceutycznym [Materiały informacyjne...].

Badania reologiczne zaczynów cementowych

Materiały zastosowane w badaniach. Badania przeprowadzono z zastosowaniem cementu portlandzkiego klasy CEM I 42,5N zgodnego z normą europejską PN-EN 197-1:2012 oraz dwóch rodzajów białych dekstryn: LU-1400-1 i LU-1400-2 (zwanymi dalej d1 i d2) i trzech rodzajów żółtych dekstryn: LU-1400-3, LU-1400-5 i LU-1400-7 (d3, d5, d7), uzyskanych z Wielkopolskiego Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego SA (Polska). Na podstawie badań własnych określono właściwości fizykochemiczne tych dekstryn, które przedstawiono w tabeli 1. Wilgotność komercyjnych dekstryn określono przy udziale wagosuszarki MAC 50 IR firmy Radwag. Lepkość roztworów dekstryn zmierzono, stosując wiskozymetr HAAKE™ Viscotester™ 550 firmy Thermo Scientific™. Zawartość grup redukujących określono metodą Schoorl-Regenboga według normy PN-78/A-74701.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne dekstryn
Table 1. Physicochemical parameters of dextrin

Nazwa Name	Symbol Symbol	Typ Type	Wilgotność [%] Moisture [%]	DE	Wartość pH 1% roztworu pH value of 1% solution	Lepkość [Pa·s] Viscosity [Pa·s]
LU-1400-1	d1	biała white	10,4	4,5	3,5	0,14
LU-1400-2	d2	biała white	9,3	4,3	3,5	0,20
LU-1400-3	d3	żółta yellow	8,6	2,9	3,5	0,04
LU-1400-5	d5	żółta yellow	10,2	2,1	3,5	0,07
LU-1400-7	d7	żółta yellow	10,3	1,7	3,5	0,14

Modele obliczeniowe. Na podstawie pomiarów lepkości wyznaczono wartości parametrów reologicznych zaczynów cementowych z wykorzystaniem modelu Binghama [Tattersall i Banfill 1983], którego zapis matematyczny ma postać:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

gdzie: τ – naprężenie styczne w mieszance od obciążenia [Pa],

τ_0 – granica płynięcia mieszanki [Pa],

η_{pl} – lepkość plastyczna mieszanki [Pa·s],

$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt}$ – prędkość odkształcenia postaciowego mieszanki [$1 \cdot s^{-1}$].

Dodatkowo uzyskane wyniki porównano z wartościami wyznaczonymi według modelu Herschela-Bulkley'a [Wilkinson 1967], który przyjmuje postać:

$$\tau = \tau_0 + (\eta_{pl} \cdot \dot{\gamma})^m \quad (2)$$

gdzie: m – bezwymiarowy parametr reologiczny.

Metodologia badań reologicznych zaczynów. Pomiarów lepkości dokonano za pomocą wiskozymetru Thermo Scientific™ HAAKE™ Viscotester™ 550, wyposażonego w rotor typu MV-DIN.

Badania reologiczne zaczynów cementowych wykonano dla próbek zawierających 0,5% dodatku modyfikatora w stosunku do ilości cementu oraz dla stosunku w/c wynoszącego 0,4 oraz 0,5. Roztwór wodny dekstryny dodawano do odpowiedniej ilości cementu, całość mieszano przez 10 minut, z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego. Następnie wykonano pomiar lepkości zaczynu, stosując prędkości obrotowe rotora w zakresie od 10 do 300 obr·min⁻¹.

WYNIKI I DISKUSJA

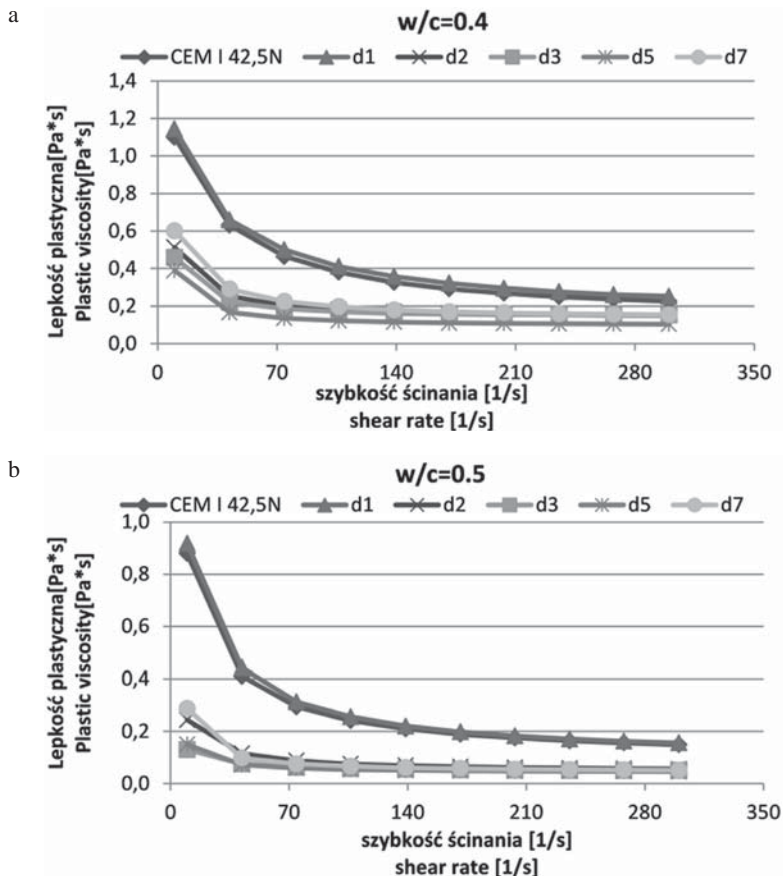
Parametry reologiczne zaczynów cementowych wzbudzają duże zainteresowanie ze względu na ich znaczący wpływ na zachowanie się betonu, a jego waga jest tym większa, im więcej zaczynu jest w mieszance betonowej. Świeżą mieszankę betonową można rozpatrywać jako zawiesinę kruszywa na zaczynie cementowym.

Zależność lepkości od szybkości ścinania dla zaczynów przedstawiono na rysunku 2, natomiast zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania pokazano na rysunku 3. Wszystkie badania wykonano dla zaczynów o $w/c = 0,4$ i $w/c = 0,5$. Badania przeprowadzono dla zaczynów z dodatkiem pięciu rodzajów dekstryn (d1, d2, d3, d5 oraz d7). Otrzymane wartości porównano z wartością referencyjną, bez użycia dodatków, oznaczoną jako CEM I 42,5N.

W tabeli 2 przedstawiono lepkości plastyczne oraz granice płynięcia dla zaczynów cementowych dla $w/c = 0,4$ oraz $0,5$, obliczone według modelu Bingham'a i Herschela-Bulkley'a, a ich postać graficzną zaprezentowano na rysunkach 4 i 5. Analizując rysunki 4b i 5b dla $w/c = 0,5$, można stwierdzić, że dodatek dekstryn d2÷d7 do zaczynu cementowego powoduje znaczne zmniejszenie się lepkości plastycznej i granicy płynięcia w porównaniu z wartością referencyjną (według modelu Bingham'a równą odpowiednio 0,115 Pa·s oraz 11,749 Pa). Można również zauważyć, że działanie tych dekstryn jest do siebie bardzo podobne, tzn. poszczególne parametry η_{pl} i τ_0 mają zbliżone wartości. Najmniejsza wartość lepkości plastycznej występuje przy dodatku dekstryny d5 i wynosi 0,042 Pa·s (według modelu Bingham'a), natomiast najniższą granicę płynięcia zbadano dla zaczynu z dodatkiem dekstryny d3 i wynosi ona 1,027 Pa.

Odmienne działanie wykazuje natomiast dekstryna d1. Przy jej dodatku widać niewielki wzrost lepkości plastycznej oraz granicy płynięcia, wyznaczonych według dwóch modeli dla obu wartości w/c w porównaniu z wartością referencyjną według dwóch modeli. Może mieć to bezpośredni związek ze złą rozpuszczalnością tej pochodnej w wodzie i niejednorodnym charakterem utworzonej zawiesiny.

Przy obniżeniu w/c do 0,4 również obserwuje się spadek lepkości plastycznej oraz granicy płynięcia zaczynów z dodatkiem dekstryn d2÷d7. Dla zaczynu bez dodatków

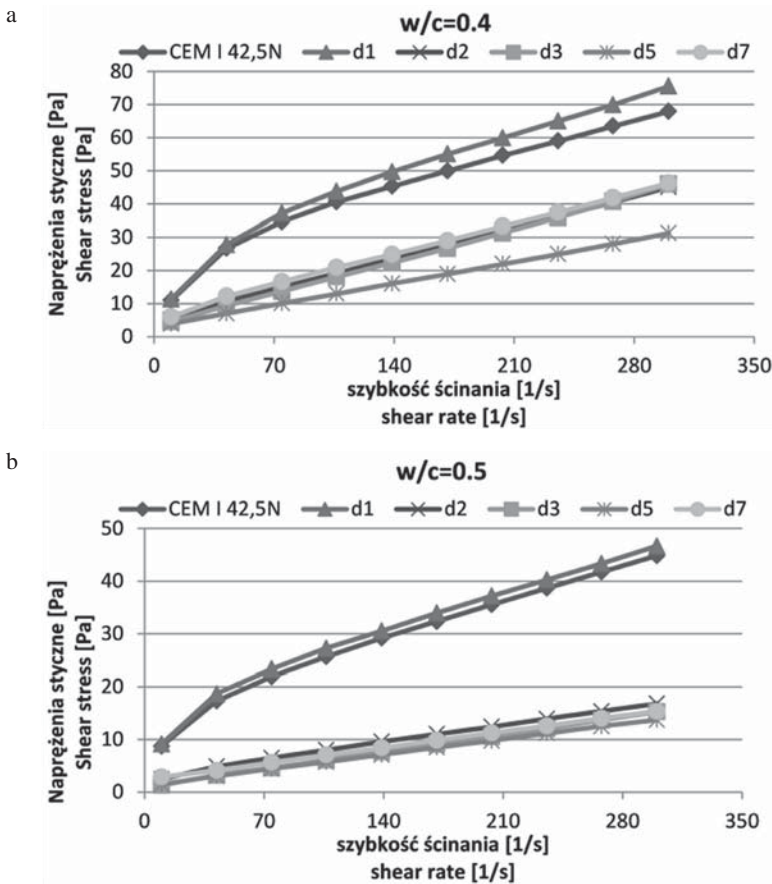


Rys. 2. Wykres zależności lepkości od szybkości ścinania dla zaczynu cementowego: a – o $w/c = 0,4$, b – o $w/c = 0,5$

Fig. 2. A plot of viscosity on shear rate for a cement paste: a – of $w/c = 0,4$, b – of $w/c = 0,5$

Tabela 2. Wartości granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej dla zaczynów cementowych
Table 2. The values of yield point and plastic viscosity of the cement paste

Model	Granica płynięcia [Pa] – Yield point [Pa]						
	w/c	CEM I 42,5N	d1	d2	d3	d5	d7
Bingham	0,4	17,926	18,481	4,614	3,102	2,997	6,007
	0,5	11,749	12,721	2,659	1,027	1,222	2,400
Herschel-Bulkley	0,4	17,209	17,742	4,060	3,661	3,057	5,406
	0,5	11,279	12,212	2,446	0,903	1,026	2,352
Lepkość plastyczna [Pa·s] – Plastic viscosity [Pa·s]							
Bingham	0,4	0,177	0,200	0,135	0,140	0,094	0,134
	0,5	0,115	0,118	0,048	0,047	0,042	0,043
Herschel-Bulkley	0,4	0,230	0,260	0,175	0,111	0,091	0,175
	0,5	0,150	0,154	0,062	0,055	0,053	0,046

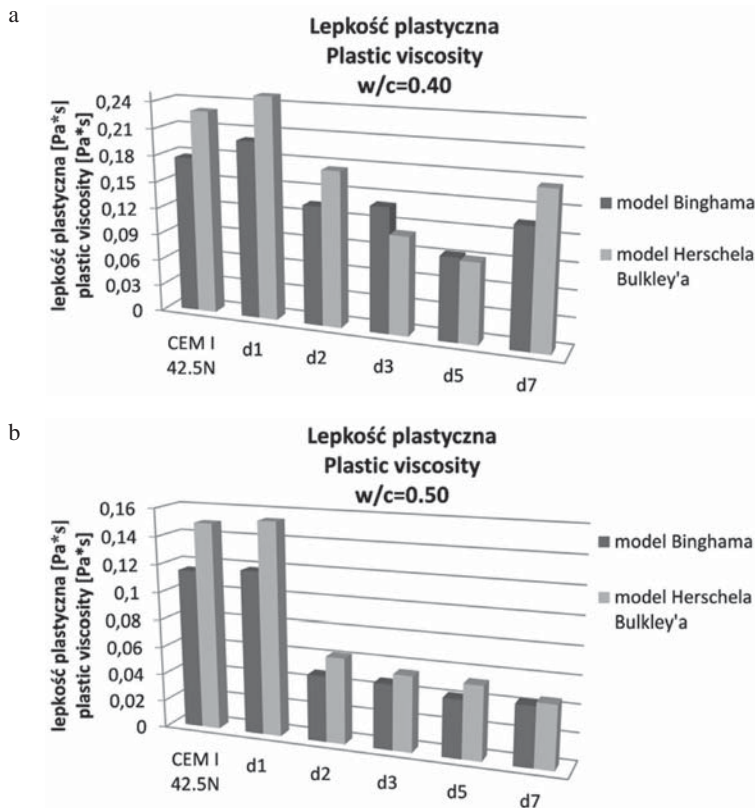


Rys. 3. Wykres zależności napężenia stycznego od szybkości ścinania dla zaczynu: a – o $w/c = 0,4$, b – o $w/c = 0,5$

Fig. 3. A plot of the shear stress to shear rate of the cement paste: a – of $w/c = 0,4$, b – of $w/c = 0,5$

lepkość plastyczna, wyznaczona według modelu Bingham, wyniosła $0,177 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, natomiast granica płynięcia – $17,926 \text{ Pa}$. Najmniejsza wartość obu parametrów wystąpiła dla zaczynu z dodatkiem dekstryny d5 i była równa odpowiednio $0,094 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ oraz $2,997 \text{ Pa}$.

Przedstawione wyniki granic płynięcia oraz lepkości plastycznych, obliczone według modelu Bingham oraz Herschela-Bulkley'a są różne. Analizując wykresy przedstawione na rysunku 3, można stwierdzić, że wraz ze wzrostem szybkości ścinania lepkość znacznie maleje (zaczyn rozrzedzany ścinaniem). Według Szwabowskiego [1999] wzrost naprężeń spowodowany zwiększaniem prędkości ścinania powoduje rozerwanie aglomeratów lub floku i uwolnienie cieczy wewnątrz nich, co prowadzi do upłynnienia zawiesiny. Takie zachowanie materiału najlepiej opisuje model Herschela-Bulkley'a.



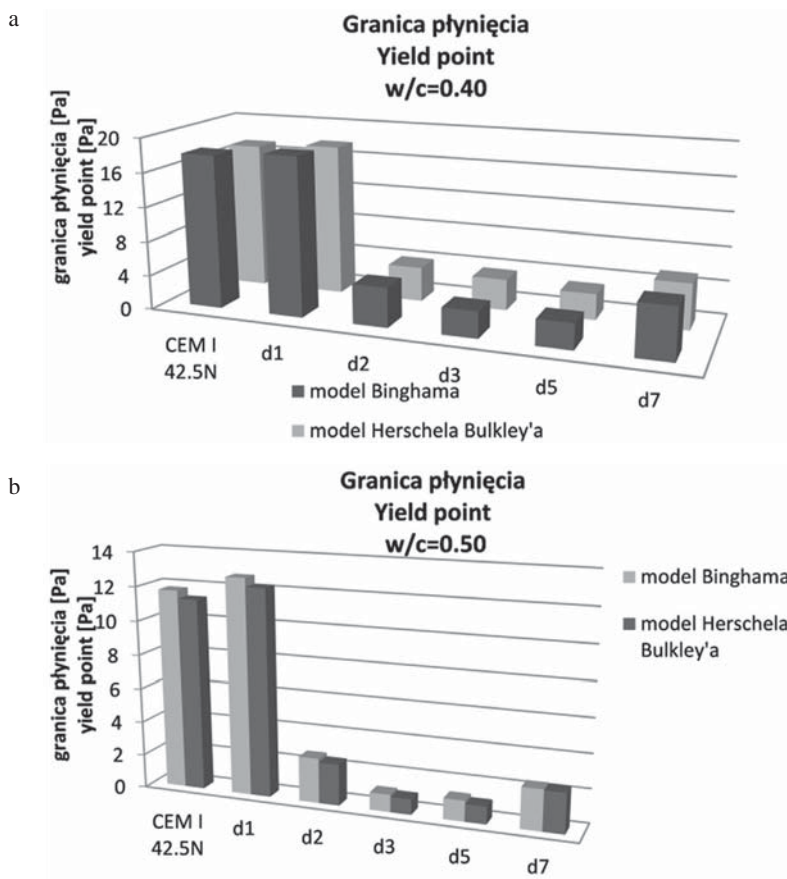
Rys. 4. Wartości lepkości plastycznej dla zaczynów cementowych według modelu Bingham'a i Herschela-Bulkley'a: a – dla $w/c = 0,4$, b – dla $w/c = 0,5$

Fig. 4. Values for plastic viscosity of the cement paste for Bingham and Herschel-Bulkley models: a – for $w/c = 0.4$, b – for $w/c = 0.5$

PODSUMOWANIE

Analizując uzyskane wyniki badań, można stwierdzić, że hydrolizaty skrobiowe wpływają na zmianę parametrów reologicznych zaczynów cementowych. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek dekstryn d2÷d7 do zaczynu w ilości 0,5% w stosunku do masy cementu powoduje znaczne zmniejszenie granicy płynięcia (τ_0), któremu towarzyszy również spadek jej lepkości plastycznej (η_{pl}). Zaczyn z domieszką d1 nie wykazywał znacznej zmiany parametrów reologicznych.

Dokładny wpływ hydrolizatów skrobiowych na właściwości reologiczne wymaga przeprowadzenia dokładniejszych badań na mieszankach betonowych.



Rys. 5. Wartości granicy płynięcia dla zaczynów cementowych według modelu Bingham i Herschela Bulkley'a: a – dla $w/c = 0,4$, b – dla $w/c = 0,5$

Fig. 5. The values for the yield point of the cement paste for Bingham and Herschel-Bulkley models: a – for $w/c = 0,4$, b – for $w/c = 0,5$

ADNOTACJA

Praca była współfinansowana przez Politechnikę Poznańską ze środków 03/31/DSMK/0324.

PIŚMIENNICTWO

Gołaszewski, J., Panikiewicz, T., Kostrzanowska, A. (2006). Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych w układzie zmiennych czynników technologicznych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
Materiały informacyjne WPPZ S.A (<http://www.wppz.pl/page.php/1/show/377>).

- PN-78/A-74701. Hydrolizaty skrobiowe (krochmalowe). Metody badań.
- PN-EN 197-1:2012. Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- Rixom, M.R., Waddicor, J.M. (1981). The role of lignosulfonates as superplasticisers. *ACI. SP-68*, 359–380.
- Szaj, P. (2012). Wpływ wybranych dodatków mineralnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej*, 134, 285–294.
- Szwabowski, J. (1999). *Reologia mieszanek na spoiwach cementowych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Tattersall, G.H., Banfill, P.F.G. (1983). *The rheology of Fresh Concrete*. Pitman Books Limited, Boston.
- Terpstra, K.R., Woortman, A.J.J., Hopman, J.C.P. (2010). Yellow dextrins: Evaluating changes in structure and colour during processing. *Starch/Stärke*, 62, 449–457.
- Wallevik, O.H., Wallevik, J.E. (2011). Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. *Cement and Concrete Research*, 41, 1279–1288.
- Wilkinson, W.L. (1967). *Ciecze nienewtonowskie*. WNT, Warszawa.

INFLUENCE OF THE SELECTED STARCH HYDROLYSATES ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTE

Abstract. The aim of the study was to evaluate the effect of starch hydrolysates on the rheological properties of the cement paste. The Portland cement CEM I 42.5N and five types of dextrins were investigated. The study was conducted at two different water to cement ratios, i.e. 0.4 and 0.5. Rheometer determined values of the viscosity and shear stress in the cement paste, depending on shear rate, were used to determine the plastic viscosity and yield stress slurries, which were calculated using the selected mathematical models. Evaluated starch derivatives were analyzed for their suitability as modifiers of rheological parameters. The study revealed that the addition of starch hydrolysate results in a significant reduction of yield stress slurries, which in turn can lead to concrete mix liquefaction and mixing water reduction.

Key words: dextrin, starch hydrolysate, rheology of cement paste, plastic viscosity, yield point

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 26.07.2016

Cytowanie: Sybis, M., Konował, E. (2016). Wpływ wybranych hydrolizatów skrobiowych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. *Acta Sci. Pol. Architectura* 15 (3), 139–147.