

TEÓRIA PREVZDUŠŇOVACÍCH PRÍSAD DO BETÓNU

JAROMÍR JAMBOR

Ústav stavebných hmôt a konštrukcií v Bratislave

Mohutná výstavba našej vlasti vyžaduje zavádzať nové a účinnejšie výrobné postupy, nové stavebné hmoty a spriemyselňovať stavebníctvo. Betón, ktorý je dnes prvoradou stavebnou hmotou, má rôzne nedostatky. Jedným z nich je pomerne malá odolnosť voči poveternostným vplyvom — čiže jeho malá trvanlivosť. Zámerné zväčšenie trvanlivosti betónových konštrukcií sa prejaví v predĺžení ich používateľnosti a tým aj v značnej úspore cementu a iného stavebného materiálu, v úspore pracovných síl a času. Je teda otázka zväčšenia trvanlivosti betónov s ohľadom na veľké úlohy stavebnej výroby veľmi dôležitá a treba jej venovať dostatočnú pozornosť.

Všeobecné vlastnosti prevzdušneného betónu

Trvanlivosť betónu sa ešte nedávno mylne zamieňala s pevnosťou betónu a predpokladalo sa, že betón s vyššou pevnosťou bude vykazovať vždy väčšiu trvanlivosť. Táto mienka mala za následok, že sa aj pri konštrukciách, ktoré mali vykazovať značnú trvanlivosť, sledovala iba pevnosť betónu. Dnes vieme, že pevnosť betónu nie je hlavným činiteľom podmieňujúcim jeho trvanlivosť. Preto sa na zvýšenie trvanlivosti betónu hľadajú iné metódy, najmä také, ktorými by sa súčasne dosiahlo zlepšenie aj iných vlastností betónov a ktoré sa dajú v stavebnej výrobe ľahko použiť.

Najlepšie výsledky v tomto smere sa dosiahly používaním rôznych prísad, ktoré vyvolávajú pohlcovanie vzduchu v betóne vo forme drobných vzduchových bubliniek, teda spôsobujú čiastočné prevzdušnenie betónu. Takéto prísady sa nazývajú prevzdušňovacie prísady. Betón pripravený pomocou týchto prísad a vykazujúci zväčšený obsah vzduchu sa označuje ako prevzdušnený betón.

Charakteristickým znakom prevzdušneného betónu je práve obsah malých bubliniek vzduchu, ktoré dosahujú veľkosť priemerne 100—400 mikrónov, a jeho charakteristickou vlastnosťou je vynikajúca trvanlivosť, najmä pri striedavom pôsobení mrazu a tepla.

Prevzdušený betón nie je totožný s betónmi ľahčnými, ako je napr. penový betón alebo plynový betón, pri príprave ktorých je hlavným cieľom ľahkosť a tepelná izolácia. Od týchto sa prevzdušený betón líši jednak jemnosťou rozptýlených vzduchových bublín, jednak celkovým množstvom zadržaného vzduchu, ktoré sa pri prevzdušenom betóne pohybuje v medziach iba 3—6%. Ďalej sa líši aj zvláštnou štruktúrou a inými vlastnosťami.

Drobné vzduchové bublinky, ktoré sú na rozdiel od obyčajného betónu prítomné v prevzdušenom betóne, podstatne ovplyvňujú jeho vlastnosti, a to jednak v stave čerstvom, jednak v stave zatvrdnutom.

V čerstvej betónovej smesi snižujú tieto drobné bublinky veľmi intenzívne trenie medzi jednotlivými hrubšími súčiastkami smesi a tým zväčšujú jej plasticitu a podstatne zlepšujú jej spracovateľnosť. Prevzdušnenie betónovej smesi má rovnako veľmi priaznivý vplyv na zníženie jej schopnosti segregovať, teda odmiešavať sa pri doprave a spracovaní. Snížená segregácia prevzdušnenej betónovej smesi je dôsledkom kapilárnych síl, uplatňujúcich sa v styku troch fáz — vzduchu, roztoku a tuhých súčiastok — teda v meniskoch, vytvorených bublinkami na povrchu tuhých zrn. Tieto kapilárne sily značne prispievajú k udržaniu rovnomernosti betónovej smesi. Prítomnosť drobných bubliniek vzduchu v betónovej smesi má za následok aj značné zníženie potenia čerstvého betónu, čo je ďalšia priaznivá vlastnosť prevzdušeného betónu.

Pri zatvrdnutom betóne ovplyvňuje prítomnosť drobných vzduchových bubliniek najmä pevnosť, priepustnosť, nasiakavosť a trvanlivosť, v menšej miere prilnavosť armatúry, zmrašťovanie a pod.

Na pevnosť zatvrdnutého betónu má prítomnosť drobných vzduchových bubliniek nepriaznivý vplyv a pevnosť prevzdušeného betónu býva nižšia v porovnaní s obyčajným betónom. Tento nepriaznivý vplyv vzduchových bubliniek možno obyčajne vyrovnáť tak, že sa sniži množstvo pridávanej vody na rozmiešanie betónovej smesi, čo je umožnené jej lepšou plasticitou a spracovateľnosťou a čo opäť vedie k zvýšeniu pevnosti betónu. Pri prevzdušených betónoch s nižším obsahom cementu možno týmto spôsobom pri zachovaní rovnakej spracovateľnosti, akú má betónová smes neprevzdušená, dosiahnuť aj zvýšenie pevnosti.

Priepustnosť prevzdušeného betónu býva obyčajne nižšia ako priepustnosť betónu neprevzdušeného, čo možno vysvetliť zlepšenou rovnomernosťou a celkovou štruktúrou prevzdušeného betónu.

Prítomnosť drobných vzduchových bubliniek v prevzdušenom betóne má za následok nápadné zníženie nasiakavosti betónu. Príčinu treba hľadať v okolnosti, že každá vzduchová bublinka pretína celý rad jemných kapilárnych kanálikov, čím sa lokálne zväčšuje ich priemer. Vzhľadom na to, že

vzlínavosť kvapaliny v kapiláre je nepriamo úmerná priemeru kapiláry, toto lokálne zväčšenie priemeru kapilár má pochopiteľne za následok podstatné zníženie nasiakavosti prevzdušneného betónu.

Snížená nasiakavosť a súčasne snížená priepustnosť prevzdušneného betónu majú veľký vplyv na zväčšenie trvanlivosti prevzdušneného betónu, pretože možnosť preniknutia prevzdušneného betónu vodou je v dôsledku uvedených vlastností nižšia. Keďže množstvo vody prítomnej v kapilárach prevzdušneného betónu je menšie ako pri normálnom betóne, sú aj objemové zmeny, vyvolané striedavou premenou vody na ľad a obrátene, menšie a nemôžu spôsobovať porušenie betónu. Ďalšou príčinou vynikajúcej trvanlivosti prevzdušneného betónu je aj to, že drobné vzduchové bublinky tvoria tu rezervný priestor, do ktorého môže ešte nezmrznutá voda kapilárnymi kanálikmi vnikáť pri postupnom premrzaní betónu a pri tvorbe ľadu v kapilárach povrchových vrstiev betónu. Táto možnosť ústupu nadbytočnej vody z kapiláry pri jej premene na ľad má za následok, že tu nevznikajú sily, ktoré by mohli porušiť betón.

Zo stručne uvedených základných vlastností prevzdušneného betónu vidieť, že tento nový druh betónu má obrovské možnosti použitia.

Pre svoju prekvapujúcu trvanlivosť sa prevzdušnený betón hodí najmä pre betónové vozovky, letištné plochy a vôbec pre všetky obalové betóny masívnych konštrukcií, ktoré sú vystavené poveternostným účinkom.

Zlepšená vodotesnosť prevzdušneného betónu sa uplatní najmä pri vodných stavbách, vystavených účinku agresívnych vôd. Zvýšenie kohézie a zníženie segregácie prevzdušnenej betónovej smesi umožňuje použiť ich s výhodou pri stavbách, kde sa musí betónová smes dopravovať na väčšiu vzdialenosť. To má za následok aj úsporu času a pracovných síl, keďže prevzdušnenú betónovú smes obyčajne netreba znova pred usadzovaním premiešavať.

Podstatné zlepšenie spracovateľnosti prevzdušnenej betónovej smesi ju robí veľmi vhodnou najmä pre masívne betónové konštrukcie, ako sú priehrady, hydrocentrály, piliere atď., kde sa obyčajne používajú chudé betónové smesi. Prevzdušnenie takýchto smesí v dôsledku lepšej spracovateľnosti má za následok značnú úsporu času, pracovných síl, energie, lepšie využitie vibrátorov atď.

Pri chudých betónových smesiach možno vhodným prevzdušením dosiahnuť aj vyššie pevnosti ako pri betónoch neprevzdušnených.

Rovnako úspešne sa dá použiť prevzdušnený betón pri výrobe prefabrikátov, kde umožňuje používať suchšie smesi a spôsobuje lepší vzhľad a akosť výrobkov.

Napriek všetkým uvedeným priaznivým vlastnostiam prevzdušneného betónu a napriek jeho značným možnostiam použitia pri rôznych stavebných konštrukciách je u nás technika prevzdušneného betónu v praxi takmer neznáma. Hlavným dôvodom toho je nepochybne skutočnosť, že sa u nás dosiaľ nevyrába nijaká prevzdušňovacia prísada do betónu a dosiaľ známe prípravky tohto druhu sú zväčša cudzozemské patenty, ktorých dovoz by celú prípravu prevzdušneného betónu značne zdražoval. Preto úlohou nášho chemického priemyslu je vopred dať k dispozícii našej stavebnej výrobe vhodnú a účinnú prevzdušňovaciu prísadu a až potom možno očakávať využitie priaznivých vlastností prevzdušneného betónu v stavebnej praxi.

Pred praktickým riešením tejto úlohy treba si vopred dôkladne rozvážiť, čo je to v podstate prevzdušňovacia prísada s hľadiska chemického a akým požiadavkám musí vyhovovať.

Ako sme už uviedli, prevzdušnenie betónu spočíva vo vytvorení drobných vzduchových bubliniek v betónovej smesi počas jej miešania a v ich udržaní v mase betónu. To znamená, že prevzdušňovacia prísada musí byť predovšetkým povrchovo aktívna látka s určitými peniacimi vlastnosťami. Takéto látky označujeme ako saponáty.

Dôležité je, aby prevzdušňovacia prísada bola účinná už pri použití vo veľmi malom množstve a aby nezhoršovala niektoré iné vlastnosti betónov. Vzhľadom na to, že povrchovo aktívne látky s peniacimi vlastnosťami sú organickými látkami, požiadavka vysokej účinnosti prevzdušňovacej prísady je vonkoncom nevyhnutná, keďže privádzanie organických substancií do betónu v zásade všeobecne zhoršuje proces tuhnutia a tvrdnutia betónu a aj iné jeho vlastnosti (napr. objemovú stálosť, pevnosť atď.). Preto treba, aby prevzdušňovacia prísada bola účinná aj v takom malom množstve, ktoré ešte nemôže nepriaznivo vplyvať na vlastnosti betónu.

Ďalšou špeciálnou požiadavkou na prevzdušňovaciu prísadu je účinnosť v pomerne silno alkalickom prostredí, lepšie povedané, v prostredí nasýteného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktoré sa pri hydratácii cementu vytvorí. Toto predpokladá určitú, aspoň dočasnú stálosť saponátu, ktorý by sa mal použiť ako prevzdušňovacia prísada v roztokoch solí alkalických zemín a špeciálne v roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pri úvahách o potrebných vlastnostiach tohto saponátu treba si uvedomiť, že pôsobenie prevzdušňovacej prísady sa neuskutočňuje v čistom roztoku alebo v systéme so značným nadbytkom vody, ako je obvyklé pri bežnom použití penidiel, ale v malte či betóne, kde je práve nadbytok tuhých častíc — cementu, piesku i hrubých kamenných zŕn — a pomerne malé množstvo vody.

Je teda nevyhnutné, aby saponát použitý ako prevzdušňovacia prísada bol dostatočne účinný aj za týchto okolností.

Okrem uvedených hlavných požiadaviek kladených na vlastnosti prevzdušňovacej prísady možno postaviť celý rad požiadaviek vedľajších, ako napr. aby použitý saponát okrem účinkov čisto prevzdušňovacích vykazoval aj určité účinky dispergačné alebo plastifikačné v malte či betóne a pod.

S hľadiska výroby prevzdušňovacej prísady je veľmi dôležitou požiadavkou jednoduchosť a lacnosť jej prípravy, bez potreby väčších investícií. Ako suroviny môžu prichádzať do úvahy iba látky ľahko dostupné, prípadne odpadové produkty pri iných výrobách.

S hľadiska praktického používania prevzdušňovacej prísady je potom potrebné, aby sa vyrábala v takej forme, ktorá by zaisťovala jednoduchosť praktického použitia tak, aby sa zbytočne nezaťažovala prevádzka na stavbe. Za najvýhodnejší a súčasne najúčinnnejší spôsob pridávania prísady do betónovej smesi možno označiť pridávanie prísady vo forme koncentrovanejšieho roztoku do zámesovej vody.

To by boli zásadné požiadavky, na ktoré treba brať zreteľ pri výbere vhodného saponátu, ktorý by mal slúžiť ako prevzdušňovacia prísada. Prvým sa budeme jednotlivými požiadavkami podrobnejšie zapodievať, treba sa vopred aspoň stručne zmieniť o všeobecných vlastnostiach saponátov a najmä penidiel.

Všeobecné vlastnosti saponátov

Ako saponáty sa označujú všetky organické látky, ktoré snižujú povrchové napätie a ktoré javia vo vodnom roztoku niektorý z nasledujúcich účinkov (mydlo sa obvyčajne medzi saponáty v užšom smysle nepočíta):

1. zmáčací, prípadne egalizačný,
2. dispergačný alebo emulgačný,
3. peniaci,
4. stabilizačný.

Najdôležitejšou vlastnosťou saponátov je ich schopnosť vytvoriť dokonalý styk medzi vodou a hydrofóbnymi látkami, ktoré nie sú rozpustné a samy odpudzujú vodu, a tým vytvoriť aj dostatočne stabilné systémy týchto látok.

Táto schopnosť je dôsledkom ich povrchovej aktivity, ktorá je zasa dôsledkom ich molekulovej skladby a ich koloidných vlastností.

Molekuly saponátov pozostávajú v zásade z dvoch častí: hydrofóbnej a hydrofilnej (táto spôsobuje rozpustnosť vo vode). Hydrofóbná časť pozostáva najčastejšie z dlhého, rovného reťazca alifatických uhľovodíkov, avšak pri moderných saponátoch často aj z alifatico-aromatických uhľovodíkov.

Pravé roztoky tvoria saponáty obyčajne pri nepatrných koncentráciách (až do tzv. kritickej koncentrácie), ktorých veľkosť závisí aj od teploty — avšak najčastejšie vytvárajú koloidné roztoky.

Molekuly saponátov majú takmer všeobecne polárny charakter, to znamená, že ich molekuly sú opatrené pozitívnym a negatívnym elektrickým nábojom, ktoré sú obyčajne umiestené na opačných koncoch molekuly.

Hoci saponáty majú koloidný charakter, mnohé z nich vo vodných roztokoch elektricky disociujú na ióny, a preto ich označujeme ako koloidné elektrolyty. V tomto prípade hovoríme o ionogénnych saponátoch, ktoré sa ďalej delia na saponáty aniónaktívne a kationaktívne, podľa toho, či aktívna hydrofóbná časť molekuly saponátu (časť s koloidným charakterom) vystupuje v roztoku ako anión alebo kation.

Veľká väčšina ionogénnych saponátov patrí medzi saponáty aniónaktívne, to znamená, že hydrofóbná časť ich molekuly sa v roztoku nachádza v anióne a je opatrená negatívnym nábojom.

Tieto saponáty sú pre prax najdôležitejšie, keďže väčšina látok, ktoré sa v praxi saponátmi spracúvajú, je opatrená slabým pozitívnym elektrickým nábojom, čo podporuje adsorpciu saponátu na týchto látkach. Aniónaktívne saponáty prichádzajú predovšetkým do úvahy aj pri použití ako prevzdušňovacie a plastifikujúce prísady do betónu, a to jednak vzhľadom na pozitívny elektrický náboj čiastočiek cementu, jednak vzhľadom na pomerne silne alkalické prostredie.

Hydrofilnou časťou molekúl aniónaktívnych saponátov, ktorá spôsobuje rozpustnosť vo vode, je veľmi často neutralizovaná karboxylová skupina $-COOMe$ (kde $Me = Na, K, NH_4$ a pod.) alebo neutralizovaná sulfónová skupina $-SO_3Me$, ktorá môže byť viazaná jednak vo forme pravých sulfónových kyselín priamo na uhlík hydrofóbnjej časti molekuly ($\equiv C.SO_3Me$), jednak vo forme kyslých esterov kyseliny sírovej, kde je viazaná na uhlík cez atóm kyslíka ($\equiv C.O.SO_3Me$). Väzba týchto skupín na uhľovodíkový reťazec sa často uskutočňuje cez rôzne iné skupiny.

Kationaktívne saponáty sú chemicky najčastejšie organické zásady typu aminorov. Pri týchto saponátoch sa hydrofóbná časť ich molekuly s koloidnými vlastnosťami nachádza v katióne a nesie pozitívny náboj. Z týchto dôvodov samy nemajú význam pre použitie ako prevzdušňovacie prísady, iba v spojení s nejakým aniónaktívnym saponátom.

Saponáty neionogénne, hoci majú polárny charakter, v roztoku elektricky nedisociujú. Hydrofóbnu, ako aj hydrofilnú časť molekuly tvoria čisto organické skupiny — silne polárne. Pre použitie ako prevzdušňovacie prísady neprichádzajú do úvahy najmä z tých dôvodov, že ich výroba je pomerne složitá a drahá a ďalej z dôvodov obyčajne slabšej peniacej schopnosti.

V dôsledku svojej povrchovej aktivity sa saponáty hromadia (adsorbujú sa) na hraničných plochách medzi vodným roztokom a látkami, ktoré prišli s roztokom saponátu do styku, teda napr. na povrchu roztoku a pod. Zväčšená koncentrácia týchto látok v povrchových vrstvách roztoku má za následok sníženie povrchového napätia roztoku, čo je jednou z najzreteľnejších známkov prítomnosti saponátu v roztoku. V dôsledku tohto hromadenia saponátov na hraničných plochách medzi vodným roztokom a hydrofóbnymi látkami a ďalej v dôsledku koloidného charakteru čiastočiek saponátu nastáva adsorpcia koloidných čiastočiek na povrchu hydrofóbnej látky a tým stále zväčšovanie dotykovej plochy, ktoré je nevyhnutne sprevádzané zmenšovaním veľkosti hydrofóbných častíc v roztoku rozptýlenej látky. Koloidné čiastočky saponátu obalia hydrofóbne čiastočky, pričom svojimi hydrofilnými skupinami udeľujú celému vzniknutému adsorpčnému komplexu hydrofilný charakter, to znamená, že ho prevádzajú v disperziu, emulziu alebo penu, podľa skupenstva hydrofóbných častíc. Molekuly saponátu tvoria teda spojovací článok medzi látkami vodou dispergovanými.

Podľa rôznej stavby molekúl vykazujú saponáty v rozdielnej miere účinnok zmáčací, dispergačný alebo peniaci. S hľadiska prevzdušňovacej prísady je dôležité, aby saponát vykazoval peniace účinky za vyššie uvedených podmienok.

Vlastnosti a štruktúra penidiel

Pena predstavuje v podstate disperziu vzduchu alebo nejakého plynu v kvapaline. Na rozdiel od disperzie tuhých čiastočiek je však sám vznik a štruktúra peny podstatne složitejšia.

Už v okamihu, keď bublina vzduchu vzniká v kvapaline, adsorbuje sa na jej vnútornej stene prvá molekulová vrstvička (monomolekulový film) penidla, ktorá tvorí prvé rozhranie medzi vzduchom a vodou. V dôsledku rozdielnej špecifickej váhy stúpa práve vzniknutá bublina na povrch roztoku, ktorý je takisto pokrytý adsorpčnou vrstvou molekúl penidla. V okamihu, keď bublina prekračuje povrch roztoku a pozdvihuje jeho hladinu, vytvára sa na nej druhá, vonkajšia vrstvička, složená z molekúl penidla, ktorá predstavuje druhé rozhranie medzi vzduchom a vodou. Je teda každá z bubliniek, z ktorých sa pena skladá, po oboch stranách svojej steny pokrytá monomolekulovou vrstvou penidla. Medzi týmito dvoma monomolekulovými vrstvami, vonkajšou a vnútornou, ktoré sú v styku so vzduchom, je uzavretá voda, ktorá podľa svojho objemu vytvára hrubšiu alebo tenšiu stenu bubliny.

Obidve monomolekulové vrstvy penidla umožňujú meniť objem bubliny v určitých medziach bez toho, žeby bublina praskla. Predpokladom pre toto, najmä v okamihu vzniku peny, je však určitá pružnosť a poddajnosť spomína-

ných vrstvičiek, ako aj určitý stupeň kohézie molekúl, ktoré ich vytvárajú. Vrstvičky na stenách bubliny nesmú byť ani príliš tuhé, teda s veľkou kohéziou, ani príliš tekuté, aby vyhovovali spomínaným podmienkam. Ak má byť pena dostatočne stála, nesmú ihneď pri vzniku bubliny obidve povrchové vrstvičky splynúť v jednu a vytlačiť medzi nimi uzavretú vodu. Treba teda, aby sa hydrofilné skupiny molekúl v týchto vrstvách rozpúšťaly vo vode v takej miere, že sa už nebude môcť uplatniť kohézia, ktorá smeruje ku kondenzácii vrstiev, prípadne až k tvorbe kryštálov látky, ktorá je podstatou penidla. Treba, aby povrchové vrstvy stien bubliny neboly príliš koherentné (tuhé), pretože by neboly schopné objemových zmien, nevyhnutných pri vytváraní bubliny. Predpokladom vzniku bubliny je teda určitá fluidita týchto povrchových molekulových vrstvičiek, čo umožňuje meniť objem bubliny v okamihu vzniku peny. V tomto ohľade sa penidlá zásadne líšia od dispergátorov alebo emulgátorov, kde povrchové vrstvičky môžu byť prípadne aj celkom tuhé a stačí iba ich povrchová rozpustnosť spôsobená hydrofilnými skupinami. Ale ani pri penidlách nie je na závalu, ak tieto povrchové vrstvičky po určitom čase na stenách bublín stuhnú, ako je to pri mnohých penidlách, ktoré dávajú veľmi suchú penu.

Práve tak ako príliš veľká kohézia molekúl penidla aj príliš malá kohézia — teda veľká fluidita povrchových vrstvičiek — je na závalu. V tomto prípade sú povrchové vrstvičky príliš tvárlivé a bez pevnosti a súdržnosti, potrebnej na vytvorenie súvislého obalu bubliny, v dôsledku čoho pri zväčšovaní objemu bubliny praskajú. Z uvedeného vidieť, že hoci je vonkoncom nevyhnutná určitá fluidita monomolekulových vrstvičiek na stenách bubliny pri jej vzniku, aj kohézia musí mať hodnotu dostačujúcu na udržanie celistvosti stien bubliny.

Molekuly penidla v povrchových monomolekulových vrstvičkách stien bublín sú nevyhnutne organizovane usporiadané, a to tým spôsobom, že sú ich hydrofóbne časti vždy orientované smerom k povrchu steny, teda sú v styku so vzduchom a práve vplyvom svojej nerozpustnosti vo vode vytvárajú povrchovú vrstvičku o potrebnej kohézii, kým hydrofilné časti molekúl sú orientované smerom do stredu stien bublín, keďže sú rozpustené vo vode, uzavretej v stene bubliny. V prípade, že sa stena bubliny skladá z viacerých vrstvičiek molekúl penidla (napr. pri veľmi koncentrovaných roztokoch), spomínaná orientácia molekúl je nevyhnutná aspoň v obidvoch povrchových vrstvičkách.

Z uvedených poznatkov o štruktúre peny možno urobiť všeobecné teoretické uzávery o vhodnej molekulovej štruktúre penidiel.

Vzhľadom na usporiadanie molekúl v povrchových vrstvičkách stien bublín javí sa ako nevyhnutnosť jasná polarita molekúl penidla a veľmi zreteľná diferenciácia hydrofóbnej a hydrofilnej časti molekuly.

Hydrofilná časť sa má zrejme skladať len z jednej funkčnej skupiny. Ak je na molekulu penidla naviazaných viacero hydrofilných skupín, je potrebné, aby boli umiestené na jedinom konci molekuly. Hydrofilné skupiny naviazané na rôznych miestach uhľovodíkového reťazca alebo na jadre zapríčiňujú celkovo väčšiu afinitu molekuly k vode, čo má za následok zníženie kohézie a pripútanie molekuly prostredníctvom jej hydrofilných skupín k vode na viacerých miestach, čím sa narušuje bočná väzba hydrofóbných častí molekúl a tým aj vytvorenie dostatočne kondenzovaných a súvislých vrstvičiek na stenách bublín. Je teda zrejme, že viacero hydrofilných skupín, naviazaných na rôznych miestach molekuly penidla, podstatne snižuje peniace vlastnosti. Podobné zníženie peniacich vlastností nastáva aj vtedy, keď je hydrofilná skupina len jedna, avšak nie je umiestená na konci molekuly.

Hydrofóbná časť molekuly saponátu najviac ovplyvňuje kohéziu, prípadne fluiditu povrchových monomolekulových vrstvičiek steny bubliny. Kohézia povrchových vrstvičiek sa obyčajne zväčšuje s dĺžkou uhľovodíkového reťazca, prípadne vôbec s veľkosťou hydrofóbnou časti molekuly. Nemožno teda použiť ako účinné penidlá pri bežnej teplote látky, ktoré majú príliš veľkú hydrofóbnou časť molekuly a v dôsledku toho dávajú príliš koherentné monomolekulové vrstvy. Takéto látky sa dajú dobre použiť ako emulgátory, pretože v tomto prípade sú ich hydrofóbnou časti rozpustené v emulgovanej kvapaline, čím sa ich kohézia snižuje a zvyšuje sa fluidita. Pri penidlách však tento prípad nenastáva, a preto treba voliť látky s menšou hydrofóbnou časťou, ktoré dávajú vrstvy s dostatočnou kohéziou a súčasne aj s dostatočnou fluiditou.

Obrátene však takisto nemožno použiť ako účinné penidlá za bežnej teploty a za normálnych podmienok látky, ktorých hydrofóbnou časť molekuly je príliš malá a v dôsledku toho dáva vrstvy s príliš malou kohéziou a vysokou fluiditou. Vzhľadom na špeciálne podmienky, za ktorých má pôsobiť prevzdušňovacia prísada, teda v systéme so značným nadbytkom tuhých častíc, vysoká fluidita nie je však taká závadná ako zvýšená kohézia, o čom sa ešte zmienime.

Na kohéziu alebo fluiditu povrchových monomolekulových vrstvičiek stien bublín má okrem štruktúry a veľkosti hydrofóbnou časti molekuly penidla zásadný vplyv aj teplota. Zvýšenou teplotou sa snižuje kohézia a zvyšuje fluidita monomolekulových vrstvičiek, čo môže viesť až k odstráneniu akejkoľvek usporiadanosti sústavy a teda k strate peniacich schopností. Všeobecne možno povedať, že penidlá, ktorých molekuly obsahujú veľkú hydrofóbnou časť, lepšie penia pri vyššej teplote, zatiaľ čo penidlá s menšou hydrofóbnou časťou v molekule vykazujú lepšie peniace schopnosti pri nižších teplotách.

Vplyv teploty najlepšie pochopíme, ak si uvedomíme, že na teplote najviac záleží, v akom stave sa nachádza penidlo v roztoku. Pre každé penidlo existuje určitá teplota — pomerne málo závislá od koncentrácie — pri ktorej penidlo

prechádza zo stavu jednoduchej suspenzie mikrokryštálikov alebo čiastočiek penidla vo vode do stavu koloidného roztoku. Táto teplota sa označuje ako Krafftov bod a je prirodzene pre každé penidlo rôzna — podľa veľkosti a štruktúry molekuly penidla (s veľkosťou hydrofóbnej časti molekuly sa obyčajne zvyšuje). Krafftov bod zodpovedá aj bodu topenia monomolekulových vrstvičiek penidla na stenách bublín. Všeobecne možno povedať, že každé penidlo môže vykázať najlepšie peniace vlastnosti až pri teplote, ktorá je vyššia ako jeho Krafftov bod, pretože pod touto teplotou nemajú monomolekulové vrstvičky penidla dostatočnú fluiditu a sú tuhé. Ale aj prílišné zvýšenie teploty nad Krafftov bod má za následok sníženie penivosti v dôsledku prílišnej fluidity monomolekulových vrstiev a ich malej kohézie.

Pre každé jednotlivé penidlo o rôznej veľkosti a štruktúre molekuly existuje určitý teplotný rozsah, v ktorom vykazuje najoptimálnejšiu penivosť. Smiešavaním rôznych penidiel možno pri výslednom penidle tento teplotný rozsah optimálnej penivosti vhodne rozšíriť.

Pri prevzdušňovacej prísade je pochopiteľne žiadúce, aby jej optimálna penivosť bola pri bežných teplotách, teda pri 5—20° C. Praktické skúsenosti ukazujú, že pri bežnom spôsobe použitia (za normálnej teploty) obsahuje molekula veľmi účinných penidiel hydrofóbnu časť, ktorú tvorí alebo rovný nerozvetvený uhľovodíkový reťazec obsahujúci 8—18 atómov uhlíka, alebo alifatický reťazec rozvetvený alebo kondenzovaný na aromatické jadrá o málo väčšom počte atómov uhlíka.

Penidlá ako prevzdušňovacie prísady do betónu

Pre ujasnenie potrebnej štruktúry saponátu, ktorý by sa mal používať ako prevzdušňovacia prísada, treba si opäť uvedomiť požiadavku vysokej účinnosti prísady, ktorá by zaisťovala dostatočné prevzdušnenie betónu už pri použití veľmi malého množstva prísady.

Z rôznych skúseností a skúšok s penidlami alebo všeobecne so saponátmi je známe, že tieto sa stávajú účinnými až od určitej minimálnej koncentrácie, čo je pochopiteľné, ak si uvedomíme, že v dôsledku svojej povrchovej aktivity sa hromadia molekuly penidla na povrchu kvapaliny alebo všeobecne na hraničných plochách s inými látkami, a aby mohly vznikáť jednotlivé bublinky, musí mať táto povrchová adsorpčná vrstva dostatočnú hustotu. Pokiaľ to tak nie je, nemôžu sa bublinky prechádzajúce povrchom kvapaliny pokrývať monomolekulovou ochrannou vrstvičkou, pretože molekuly penidla nemaly čas v dostatočnom množstve sa adsorbovať na povrchu bubliny. Takisto si treba uvedomiť, že koncentrácia molekúl penidla musí byť v určitom nadbytku, keďže tvorbou bublín stráca roztok rozpustené molekuly penidla a ich kon-

centrácia by ľahko mohla klesnúť pod minimálnu koncentráciu potrebnú pre tvorbu bublín.

Minimálna koncentrácia penidla v roztoku potrebná pre tvorbu peny sa označuje ako „kritická koncentrácia“ penidla a jej hodnota ľajviac závisí od molekulovej štruktúry penidla. Kritická koncentrácia penidla je v skutočnosti koncentrácia, pri ktorej sa začnú shlukovať molekuly penidla na čiastočky koloidnej veľkosti — micely — teda vzniká koloidný roztok, ktorý takisto nadobúda význačné peniace vlastnosti. Až do kritickej koncentrácie sa penidlo rozpúšťa vo vode vo forme pravého roztoku a pri dosiahnutí kritickej koncentrácie je roztok nasýtený individuálne rozpustenými molekulami.

Veľkosť kritickej koncentrácie penidla možno zisťovať sledovaním povrchového napätia roztoku, ktoré pri kritickej koncentrácii penidla dosahuje svoje minimum. Toto je pochopiteľné, pretože najnižšie povrchové napätie roztoku penidla značí maximálne možnú koncentráciu molekúl penidla v povrchovej vrstve, lepšie povedané nasýtenosť povrchovej vrstvy molekulami penidla, čo predstavuje optimálny stav pre tvorbu peny. Ďalším zvyšovaním koncentrácie penidla v roztoku sa v dôsledku jeho koloidnej povahy povrchové napätie už nesnížuje, ba v mnohých prípadoch aj mierne stúpa. Toto je zásadný rozdiel od iných povrchovo aktívnych látok, ktoré aj pri vyššej koncentrácii dávajú pravé roztoky, avšak súčasne nevykazujú nijaké peniace účinky, a pri ktorých sa povrchové napätie stále snižuje so vzrastajúcou koncentráciou (sníženie povrchového napätia roztoku nemusí byť vždy známkou prítomnosti penidla).

Množstvo penidla, potrebné na dosiahnutie kritickej koncentrácie roztoku, teda koncentrácia vzniku micel, je pri rôznych penidlách rozličné a možno ho nepriamo považovať za mieru účinnosti penidla.

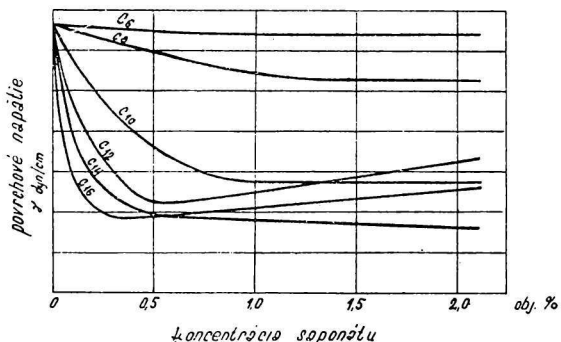
Ako sme už spomínali, prevzdušňovacie prísady do betónu by mali byť veľmi účinné. Kritická koncentrácia roztoku by sa teda mala dosiahnuť už nepatrným množstvom prísady, aby sa betón zbytočne neobohacoval organickými látkami.

Na množstvo penidla potrebného pre dosiahnutie kritickej koncentrácie má veľký vplyv štruktúra a najmä celkový počet atómov uhlíka v hydrofóbnej časti molekuly penidla. Toto vidieť z grafu 1, kde je zachytený vplyv rôzneho počtu atómov uhlíka v molekule saponátu na potrebné množstvo látky, aby sa dosiahla kritická koncentrácia (predstavovaná minimom v hodnote povrchového napätia).

Z uvedeného grafu vidieť, že na dosiahnutie kritickej koncentrácie penidla v zásade ho treba tým menej, čím viac atómov uhlíka obsahuje jeho molekula, teda čím väčšia je jej hydrofóbna časť. Možno teda súdiť, že pre prípravu

prevzdušňovacej prísady, ktorá musí byť dostatočne účinná, budú vhodnejšie látky s väčším počtom uhlíkových atómov.

Počet uhlíkových atómov v molekule penidla je však svojím spôsobom obmedzený, keďže je potrebné, aby penidlo aj za bežnej teploty dávalo povrchové monomolekulové vrstvičky dostatočnej fluidity. Už sme uviedli, že kohézia monomolekulových vrstvičiek penidla sa obyčajne zväčšuje so zväčšujúcou sa molekulou penidla a najmä pri saponátoch s dlhým rovným uhlovodíkovým reťazcom so zväčšujúcou sa dĺžkou tohto reťazca. Možno teda usudzovať, že saponáty s príliš dlhým uhlovodíkovým reťazcom, hoci by boli výhodné s hľadiska rýchleho dosiahnutia kritickéj koncentrácie v roztoku, neboly by výhodné s hľadiska peniacich účinkov za bežnej teploty práve pre prílišnú kohéziu monomolekulových vrstiev. Výhodnejšie s tohto hľadiska sú



Graf 1. Vplyv počtu atómov uhlíka v molekule saponátu na sníženie povrchového napätia jeho roztokov (podľa Lottermosera a Tescha).

saponáty s aromatickou alebo alifaticko-aromatickou hydrofóbnou časťou molekuly, pri ktorých vzrast kohézie monomolekulových vrstiev so zväčšujúcim sa počtom uhlíkových atómov nie je taký zrejмый a ktorých monomolekulové vrstvičky vykazujú obyčajne nižšiu kohéziu a väčšiu fluiditu.

Tu si treba tiež uvedomiť, že špecifické podmienky, za ktorých má prevzdušňovacia prísada pôsobiť, teda za prítomnosti veľkého nadbytku tuhých častíc, spôsobujú, že sa kohézia monomolekulových vrstvičiek ešte zvyšuje a výhodnejšie sú tu penidlá, ktoré dávajú za obyčajnej teploty monomolekulové vrstvičky väčšej fluidity, ako by bolo žiadúce za obvyklých podmienok.

Tuhé častice v smesi vykazujú napospol hydrofóbnu povahu a na styčných plochách týchto častíc s roztokom sa tvoria adsorpčné vrstvy molekúl penidla, ktoré podľa svojho charakteru môžu pôsobiť súčasne aj znácačím a dispergujúcim účinkom. Vzájomným trením jednotlivých zrníčok pri miešaní smesi sa ich adsorpčné vrstvičky narušujú a opäť na inom mieste spojujú, pričom sa medzi nimi vytvárajú vzduchové bublinky. Vzniká teda pena značne pre-stúpená tuhými častočkami — pena spolu s disperziou častočiek. Prítomnosť tuhých častočiek v pene zvyšuje značne kohéziu monomolekulových vrstvičiek v pene a tým aj jej stálosť. Značné zvýšenie kohézie monomolekulových vrstvičiek penidla zapríčiňuje, že aj penidlá účinné za normálnych pomerov sa nemusia osvedčiť za obyčajnej teploty ako prevzdušňovacie prísady, pokiaľ ich

monomolekulové vrstvičky už samy vykazujú dost značnú kohéziu. Obrátene však aj také penidlá, ktorých monomolekulové vrstvičky za normálnych pomerov vykazujú až prílišnú fluiditu, môžu v dôsledku zvýšenia ich kohézie tuhými čiastočkami vykázať dobré prevzdušňovacie účinky. Medzi takéto látky patria napr. rezináty.

Ako posledná špeciálna požiadavka na vlastnosti prevzdušňovacej prísady sa uvádza účinnosť v pomerne silno alkalickom prostredí. Alkalické prostredie v tomto prípade predstavuje nasýtený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Účinnosť prevzdušňovacej prísady v alkalickom prostredí sa zaistí prípravou aniónaktívnej prísady, o čom sme sa už zmienili.

Zdanlivo složitejším problémom je malá stálosť väčšiny penidiel v roztokoch solí alkalických zemín. Vzhľadom na to, že prostredím v tomto prípade je nasýtený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$, treba, aby prevzdušňovacia prísada vykazovala určitú stálosť voči pôsobeniu iónov Ca^{++} a nesrážala sa príliš intenzívne za vzniku vápenatých slúčenín. Pri prevzdušňovacích prísadách nie je nevyhnutná úplná stálosť voči iónom Ca^{++} . Treba však, aby srážanie neprebiehало tak rýchlo, že by prísada nemohla vôbec účinkovať. Pomalé srážanie prísady, ktoré sa fakticky uskutočňuje až vtedy, keď sa už vytvorila žiadaná pena, neovplyvňuje tak nepriaznivo účinnosť prísady, ba naopak môže dodať vzniknutej pene určitú „stálosť“. Pri prevzdušňovacích prísadách do betónu treba teda zaistiť najmä spomalenie srážania prísady vápnom.

Srážanie mnohých saponátov soľami alkalických zemín je najčastejšie dôsledkom slabo kyslej karboxylovej skupiny saponátov. Saponáty obsahujúce silnejšie kyslé skupiny, ako napr. $\equiv \text{COSO}_3\text{H}$ alebo $\text{R-SO}_3\text{H}$, sú voči pôsobeniu solí alkalických zemín stálejšie.

Vlastný postup a rýchlosť srážania však veľmi závisí aj od celkovej štruktúry molekuly saponátu a od stupňa koloidného charakteru jeho roztoku. Pri pravom roztoku prebieha srážanie vápenatými soľami veľmi rýchlo, pretože tu fakticky ide o iónové reakcie. Pri koloidných roztokoch saponátov prebieha srážanie vápenatými soľami podstatne pomalšie, a to tým viac, čím zreteľnejší je koloidný charakter roztoku, pretože jednotlivé molekuly saponátu sú viazané v micelách, čím sú do určitej miery kryté.

Suroviny vhodné na prípravu prevzdušňovacích prísad

Pri praktickej voľbe surovín a výrobného postupu treba vychádzať z uvedených poznatkov o vlastnostiach penidiel a z požiadaviek na vlastnosti prevzdušňovacej prísady, ako aj z požiadaviek na hospodárnosť jej výroby.

Za najznámejšie penidlá možno považovať rôzne mydlá, pri ktorých hydrofóbna časť pozostáva z nerozvetvených rovných alkylov vyšších mastných kyselín, nachádzajúcich sa v prirodzených živočíšnych alebo rastlinných tu-

koch. Ide tu o mastné kyseliny nasýtené i nenasýtené, z ktorých najznámejšie sú kyselina palmitová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, stearová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, olejová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$. Často sa v smesi s týmito kyselinami vyskytujú aj kyseliny o nižšom počte uhlíkov, ktoré dávajú penidlá účinné najmä pri nižšej teplote -- napr. kyselina kaprínová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$, laurová $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$ a myristová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$. Hoci niet pochýb, že zmydelnením smesi mastných kyselín bolo by možné získať prevzdušňovaciu prísadu dostatočnej účinnosti, predsa len nemožno uvažovať ako východiskovú surovinu pre prípravu prevzdušňovacej prísady do betónu prirodzené tuky, ktoré sa spracúvajú na celý rad iných dôležitých produktov.

Okrem výroby mydiel tvoria tuky a mastné kyseliny aj základnú surovinu na výrobu rôznych sulfurovaných olejov, ktoré vznikajú pôsobením koncentrovanej kyseliny sírovej na rastlinné alebo živočíšne tuky s vysokým jódovým číslom. Adícia molekuly kyseliny sírovej nastáva na dvojité väzbu obsiahnutú v mastných kyselinách týchto glyceridov. Tieto sulfurované oleje vzhľadom na to, že ich hydrofilná skupina je obyčajne viazaná v strede uhlíkového reťazca, vykazujú pomerne slabé peniace schopnosti a uplatňujú sa viac ako zmäkčovadlá alebo stabilizátory. Nedá sa predpokladať, že by boli vhodné pre použitie ako prevzdušňovacie prísady.

Mastné kyseliny sa takisto redukciou prevádzajú na vyššie alifatické alkoholy, ktoré tvoria dnes dôležitú surovinu na prípravu rôznych sulfónovaných povrchovo aktívnych látok. Ide najmä o alifatické alkoholy s väčšou molekulou (12—16 atómov uhlíka v molekule), ako napr. cetylalkohol $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, myristylalkohol a pod.

Charakteristickou skupinou týchto sulfónovaných výrobkov je skupina $(\text{H}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$.

Podobne sa na prípravu týchto produktov používajú aj viacsytné alkoholy a ich estery. Keďže aj v tomto prípade sú východiskovou surovinou väčšinou prirodzené tuky a okrem toho celý výrobný proces je pomerne nákladný, bolo by ťažko za dnešného stavu uvažovať o týchto látkach ako o východiskových surovinách na prípravu prevzdušňovacích prísad.

Snaha získať účinné saponáty čisto syntetickou cestou, teda bez použitia tukov ako východiskovej suroviny, viedla k výrobe syntetických mastných kyselín a tzv. mersolátov. Tieto výrobky sú však zatiaľ vo vývoji a sú pomerne drahé, takže ako prevzdušňovacia prísada neprichádzajú do úvahy.

Ďalšiu skupinu povrchovo aktívnych látok, prípadne surovín na ich výrobu tvoria sulfónované alifatické alebo aromatické uhľovodíky, ktoré obsahujú 10—16 atómov uhlíka v molekule. Do tejto skupiny látok treba zaradiť aj nafténsulfónové kyseliny, ktoré vznikajú ako vedľajší produkt pri rafinácii niektorých minerálnych olejov koncentrovanou kyselinou sírovou. S hľadiska

hospodárnosti by použitie nafténsulfónových kyselín odpadajúcich pri rafinácii minerálnych olejov bolo na prípravu prevzdušňovacích prísad veľmi výhodné. Značnou nevýhodou však je veľmi nejednotné složenie a tým aj kolísajúce peniace, prípadne zmáčacie účinky. Bude zaiste samostatnou úlohou upraviť tento odpadový produkt jednoduchým procesom tak, aby vykazoval vždy požadované vlastnosti. Do tejto skupiny povrchovo aktívnych látok patrí aj cudzozemská, menej používaná prevzdušňovacia príroda *Petrosan 25*, ktorá podľa údajov výrobcu je 25%-ný roztok sodných solí sulfónovaných nižších parafínov.

Z ďalších prirodzených látok sa na prípravu povrchovo aktívnych prípravkov používajú niektoré deriváty celulózy, rastlinné slizy a pektíny, steroly a pomerne najčastejšie deriváty a soli živočíchových kyselín, pri ktorých je východiskovou surovinou kalafúna. Použitie týchto surovín na prípravu prevzdušňovacích prísad do betónu je možné a aj výhodné, keďže kalafúna ako surovina je pomerne ľahko dostupná a celá príprava by tu fakticky pozostávala iba zo zmydelnenia. Vlastný postup zmydelnenia treba, pravda, spresniť s ohľadom na špeciálne požiadavky, pokiaľ ide o vlastnosti prevzdušňovacích prísad. Molekulová štruktúra živočíchových kyselín (abietovej a pod.) zaručuje tu vysokú účinnosť pripravených prísad. Medzi tieto prípravky možno zaradiť známu cudzozemskú prevzdušňovaciu prírodu *Vinsol*, ktorá patrí medzi najlepšie doteraz známe prevzdušňovacie prírody vôbec.

Medzi tieto východiskové suroviny možno počítať aj sulfónované deriváty lignínu, napr. lignosulfónan vápenatý, ktoré odpadávajú spolu s celým radom iných látok vo forme sulfitových výluhov pri výrobe celulózy. Zúžitkovanie týchto látok by bolo veľmi vítané už s hľadiska národohospodárskeho, avšak veľkou nevýhodou je veľmi premenlivé složenie a znečistenie celým radom škodlivín, ktoré sa zo sulfitových výluhov veľmi ťažko odstraňujú. Izolácia účinných sulfónovaných slúčenín lignínu je aktuálnym problémom a s využitím týchto látok aspoň na prípravu kombinovaných prevzdušňovacích prísad treba určite počítať. Lignosulfónan vápenatý je aj jednou zo zložiek cudzozemskej prevzdušňovacej prírody *Pozzolith*.

Medzi moderné syntetické povrchovo aktívne látky patria niektoré amino-slúčeniny.

Známy je trietanolamín (β_1 , β_2 , β_3 -trihydroxytrietylamín) $N(C_2H_4OH)_3$, ktorého soli s vyššími masnými kyselinami sú známe dispergačné a zmáčacie prípravky. Do tejto skupiny patria aj saponíny, slúčeniny dietyletyléndiamínu s vyššími masnými kyselinami. Tieto látky bývajú však nestále v alkalickej prostredí, a preto samy neprichádzajú do úvahy ako prevzdušňovacie prírody.

Ďalšie syntetické saponáty odvodené od taurínu alebo od saponínov ďalšou alkyláciou, v ktorých okrem alifatického reťazca je aj skupina zásaditá

aj skupina kyslá, sú stále v každom prostredí. Do tejto skupiny látok patrí cudzozemská prevzdušňovacia prísada *Darex AEA*, ktorá podľa údajov výrobcu je trietanolamínová soľ sulfónovaných uhľovodíkov. Príprava prevzdušňovacej prísady tohto druhu u nás zatiaľ neprichádza do úvahy, keďže by bola pomerne drahá.

Týmto by bol vyčerpaný veľmi stručný a iba zásadný prehľad rôznych prakticky používaných povrchovo aktívnych látok, zostavený najmä s hľadiska surovín použitých na ich výrobu.

LITERATÚRA

1. Durioz, *Le béton à air occlus*, Tr. vauz 1950 avril.
2. Valenta, *Prevzdušený beton*, Praha 1950.
3. Satalkin—Kublanova, *Vlivanije dobavok poverchnostnoaktivnyh veščestv na osnovnyje svojstva cementnych rastvorov i betonov*, Ž. prikl. chim. 23, 1023 (1950).
4. Kubias, *Směrnice pro chemický rozbor a hodnocení novodobých pracích prostředků, emulgátorů, dispergátorů, smáčedel a pěnidel*, Praha 1949.
5. Lachampt—Dervichian, *Structure et rôle de moussants*, Bull. Soc. chim. France 495 (1946).
6. Vystrčil, *Povrchově aktivní látky*, Chemie 3, 102 (1947).

Došlo do redakcie 25. II. 1953.