

Estabilidad de aditivos superplastificantes y reductores de la retracción en medios fuertemente básicos

Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media

M. PALACIOS, F. PUERTAS

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Persona de contacto/Corresponding author: puertasf@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 23-IX-03

Fecha de aceptación: 20-I-04

ESPAÑA

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la estabilidad de diferentes aditivos superplastificantes (policarboxilatos, copolímeros vinílicos, derivados de melamina y naftaleno) y reductores de la retracción (derivados de polipropilenglicol) en medios alcalinos. Se prepararon soluciones de dichos aditivos en agua, NaOH ($pH=11.7$ y 13.6), Ca(OH)₂ ($pH=12.4$) y waterglass ($pH=13.0$). A diferentes edades se midió el pH de las disoluciones y se estudiaron los cambios estructurales experimentados por los aditivos mediante FTIR, FT-Raman y UV-VIS. Todos los aditivos son inestables a $pH>13.0$ excepto los aditivos derivados de naftaleno y polipropilenglicol en la disolución de NaOH $pH=13.6$ y el aditivo derivado de polipropilenglicol en la disolución de waterglass ($Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O + NaOH$). El resto de los aditivos experimentan modificaciones estructurales que explican la pérdida de sus propiedades fluidificantes en los medios fuertemente básicos.

PALABRAS CLAVE: aditivo orgánico, estabilidad, pH, espectroscopía.

1. INTRODUCCIÓN

Los aditivos son aquellos productos que se incorporan en el momento del amasado del hormigón en una cantidad no mayor del 5% en masa con relación al contenido de cemento, con objeto de modificar las propiedades de la mezcla en estado fresco y/o endurecido (1).

Los aditivos se pueden clasificar en diferentes grupos: plastificantes, superplastificantes, reductores de la

SUMMARY

The present study explores the stability of different superplasticizer (polycarboxylate, vinyl copolymers, melamine and naphthalene derivatives) and shrinkage-reducing (polypropylene glycol derivatives) admixtures in water and several alkaline media: NaOH ($pH=11.7$ and 13.6), Ca(OH)₂ ($pH=12.4$) and waterglass ($pH=13.0$) solutions. The pH of the solutions was measured at different times and the structural changes taking place in the admixtures were studied using FTIR, FT-Raman and UV-VIS techniques. All the admixtures, except the naphthalene and polypropylenglycol derivatives in the NaOH $pH=13.6$ solution and the naphthalene derivative in waterglass ($Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O + NaOH$), are unstable at $pH > 13.0$. The other admixtures all undergo structural changes in highly basic media that explain the loss of their fluidifying properties under these conditions.

KEYWORDS: organic admixtures, stability, pH, spectroscopy.

1. INTRODUCTION

Admixtures are materials included in concrete during the mixing process in a proportion of no more than 5% by cement mass to modify concrete properties while still fresh and/or hardened (1).

Admixtures may be classified into different groups: plasticizers, superplasticizers, shrinkage-reducers,

retracción, aireantes, aceleradores y retardadores del fraguado, etc.

Los aditivos superplastificantes (SP) consisten en polímeros solubles en agua y de peso molecular muy elevado. Dicha solubilidad está favorecida por la presencia de grupos hidroxilos, sulfonatos y carboxilatos que se encuentran unidos a la cadena orgánica principal del polímero (2). Existen diferentes formulaciones que tienen propiedades fluidificantes y dispersantes. Cronológicamente, los primeros superplastificantes fueron los lignosulfonatos modificados, hacia los años 60 se desarrollaron los superplastificantes derivados de melamina y naftaleno, y más recientemente, a finales del siglo XX, se han comercializado los superplastificantes basados en polímeros sintéticos, como los copolímeros vinílicos y policarboxilatos. Estos aditivos permiten reducir los contenidos de agua hasta un 30%, sin afectar a la segregación y presentando buenas trabajabilidades. Los aditivos superplastificantes actúan adsorbiéndose sobre las partículas de cemento confiriéndoles una elevada carga negativa y originando una repulsión entre ellas. En el caso de los aditivos basados en policarboxilatos, las cadenas laterales de éteres ejercen además una repulsión de tipo estérico entre los granos de cemento. Esto origina la defloculación y dispersión de las partículas de cemento, liberando el agua atrapada en los flóculos y mejorando de esta forma la trabajabilidad (3-5).

Por otro lado, los aditivos reductores de la retracción (SRA) presentan formulaciones basadas en polipropilenglicol y ceras. Los derivados de polipropilenglicol reducen la tensión superficial del agua en los poros del hormigón, disminuyendo, consecuentemente, las tensiones capilares dentro de la estructura porosa cuando el agua se evapora, y, por lo tanto, la retracción (6). Sin embargo, el mecanismo de acción de los SRA basados en ceras consiste en impedir la pérdida de agua de los poros, en lugar de disminuir la tensión superficial del agua en los mismos.

De acuerdo con la bibliografía consultada, los compuestos orgánicos que constituyen los aditivos superplastificantes y reductores de la retracción presentan diferente estabilidad en medios fuertemente básicos. La alteración y desprotonación de las aminas requiere bases extremadamente fuertes como reactivos alquil-litio ($R\cdot Li^+$), el naftaleno presenta una elevada estabilidad en dichos medios mientras que los compuestos derivados de ácidos carboxílicos, como ésteres y amidas, sufren hidrólisis alcalina. Por otro lado, los alcoholos presentan naturaleza anfótera y en medios extremadamente básicos se encuentran como alcóxidos (RO^-) (7).

air-entrainers, accelerators, retarders, etc.

Superplasticizer admixtures (SP) consist in high molecular weight and water-soluble polymers. The presence of hydroxyl, sulphonate and carboxylate groups in the polymer backbone contributes to their solubility (2). Several different chemical species have fluidifying and dispersive properties. Chronologically, the first superplasticizers were modified lignosulphonates; melamine and naphthalene derivative superplasticizers were developed in the 60's, whilst synthetic polymer-base superplasticizers came to market in the late twentieth century. These admixtures allow for reductions in water content of up to 30% without adversely impacting segregation or workability. Superplasticizer admixtures owe their effectiveness to their ability to adsorb onto and negatively charge cement particles, prompting repulsion among them. In the case of polycarboxylate-based compounds, this effect is enhanced by the steric repulsion produced by the lateral ether chains on the admixture molecule. In the resulting deflocculation and dispersion of the cement particles, the water trapped in the floccules is released, thereby improving workability (3-5).

The chemical formula of shrinkage-reducing admixtures (SRA), in turn, have a polypropylene glycol or wax base. By reducing the surface tension of the water in concrete pores, polypropylene glycol derivatives lower the capillary tensions in the porous structure and consequently decrease shrinkage when the water evaporates (6). In wax-base SRAs, rather than reducing the surface tension of the water, the mechanism involved prevents water loss in the pores.

According to the literature consulted, the stability of organic compounds that comprise superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures varies in very basic media. Amine alteration and deprotonation require very potent bases such as alkyl-lithium ($R\cdot Li^+$) reagents; whilst naphthalene is very stable in these media, carboxylic acid derivatives such as esters and amides suffer alkaline hydrolysis in high alkaline solutions. The amphoteric nature of alcohols, in turn, determines their conversion to alcóxides (RO^-) in highly alkaline environments (7).

Son numerosos los autores que han estudiado el comportamiento de los aditivos sobre pastas, morteros y hormigones de cemento portland, indicando las ventajas de su aplicación sobre dichos materiales (5, 6, 8-13). Sin embargo, han sido muy pocos los que lo han hecho sobre cementos alcalinos. Las escorias de horno alto son subproductos industriales susceptibles de activarse alcalinamente para dar productos de naturaleza adhesiva y cementante. Como activadores alcalinos se utilizan disoluciones muy básicas ($\text{pH} = 11-14$) de Na_2CO_3 , NaOH y waterglass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$), con un contenido de Na_2O óptimo entre 3-5% con respecto a la masa de escoria. Bakharev *et al.* (14) concluyeron que sólo los aditivos reductores de la retracción y aireantes reducían la retracción y únicamente estos últimos mejoraban la trabajabilidad de los hormigones preparados. Puertas *et al.* (15) indicaron que los aditivos vinílicos y basados en policarboxilatos no afectaban a la fluidez de pastas de escoria activada con waterglass, sin embargo, el aditivo vinílico retrasaba la reacción de hidratación y como consecuencia disminuían las resistencias mecánicas, mientras que el aditivo basado en policarboxilato no afectaba a la reacción de hidratación ni al comportamiento mecánico resistente de los morteros preparados. Palacios y Puertas (16) estudiaron el efecto de diferentes aditivos superplasticificantes y reductores de la retracción sobre pastas y morteros de escorias activadas alcalinamente. Dichos autores indicaron que sólo los morteros de escorias activada alcalinamente con waterglass y que contenían un aditivo reductor de la retracción, y aquellos activados con NaOH y que contenían un aditivo derivado de naftaleno experimentaban un incremento de sus resistencias mecánicas con respecto al mortero que carecía aditivo. En ambos casos, el incremento de las resistencias mecánicas estaba originado por la reducción de la relación disolución activadora/escoria que dichos aditivos inducían. Sin embargo, hasta la fecha no se conoce la causa de la pérdida de eficacia de la práctica totalidad de los aditivos superplasticificantes en los sistemas fuertemente alcalinos de los cementos de escoria activada, y el comportamiento diferenciado respecto a los sistemas de cemento portland tradicionales.

El objetivo del presente trabajo es conocer la estabilidad de diferentes aditivos superplasticificantes y reductores de la retracción en distintos medios, agua, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}=12.40$), NaOH ($\text{pH}=11.7$ y 13.6) y waterglass ($\text{pH}=13.0$), con el fin de conocer los cambios estructurales que dichos medios inducen sobre los aditivos objeto de estudio, y que justifican sus propiedades como fluidificantes y reductores de la retracción.

*Any number of authors have studied the effect of admixtures on Portland cement pastes, mortars and concrete, describing the advantages of applying them to these materials (5, 6, 8-13). Very few, however, have explored their behaviour in alkaline cements. Blast furnace slag is an industrial by-product that can be alkali-activated to produce adhesive and cementitious products. Very alkaline solutions ($\text{pH} = 11-14$) such as Na_2CO_3 , NaOH and waterglass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$), with an optimum Na_2O content of 3-5% by mass of slag are used as alkaline activators. In previous papers on admixture performance with such cements, Bakharev *et al.* (14) concluded that only shrinkage-reducing and air-entraining admixtures reduced shrinkage and only the latter improved the workability of concrete mixes. Puertas *et al.* (15) reported that vinyl and polycarboxylate-base admixtures did not affect waterglass-activated slag paste fluidity, although vinyl admixture did retard hydration and hence decreased mechanical strength, whilst polycarboxylate-based admixtures had no effect on the hydration reaction or the mechanical strength of the mortars produced. Palacios and Puertas (16) studied the effect of different superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on mechanical strength behaviour on alkali-activated slag mortars. These authors reported that of the various combinations explored, improvements in mechanical strength were attained only for waterglass-activated slag mortar with a shrinkage-reducing admixture and NaOH -activated mortars with a naphthalene derivative admixture. In both cases, mechanical strength was raised by the reduction of the activating solution/slag ratio. To date, however, the reasons for the loss of effectiveness of nearly all superplasticizing admixtures in the highly alkaline conditions prevailing in activated slag cement systems and their differential performance compared to traditional Portland cement systems has not been described.*

The aim of the present study is to determine the structural changes induced in a number of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures by different media, namely water, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}=12.40$), NaOH ($\text{pH}=11.7$ and 13.6) and waterglass ($\text{pH}=13.0$), in an attempt to explain why their fluidifying and shrinkage-reducing effects are lost in highly alkaline environments.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización de los aditivos

Se emplearon cinco aditivos diferentes:

- cuatro superplastificantes
 - . un aditivo basado en policarboxilato
 - . un derivado de melamina
 - . un derivado de naftaleno
 - . un copolímero vinílico
- un reductor de la retracción
 - . derivado de polipropilenglicol

Se realizó una caracterización estructural de los diferentes aditivos mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman con transformada de Fourier (FT-Raman) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) (17). Para la realización de los espectros infrarrojo se utilizó un espectrómetro ATIMATTSON GENESIS. Los registros se realizaron sobre pastillas de KBr, pesando 300 mg de KBr y 1 mg del aditivo que anteriormente se había secado a vacío en un desecador. Los espectros Raman de los diferentes aditivos se obtuvieron utilizando un espectrómetro Raman de transformada de Fourier de BRUKER modelo RFS 100. Los aditivos se introdujeron en estado líquido en la celda y no fue necesario preparar diluciones. En este caso se empleó un láser de 50 mW de potencia y se realizaron 1.000 scans para cada muestra. Además se empleó un espectrómetro SHIMADZU modelo UV-2100 para la obtención de los espectros UV-VIS. Esta técnica se aplicó sobre soluciones muy diluidas de los aditivos objeto de estudio, utilizando como diluyente agua destilada.

La caracterización realizada está de acuerdo con las formulaciones químicas recogidas en la literatura (3,18) (ver Figura 1).

Las propiedades físicas y químicas de los mismos se muestran en la Tabla 1.

2.2. Estudios de estabilidad de los aditivos

Se realizaron ensayos de estabilidad de los aditivos en cinco medios diferentes:

- . agua destilada
- . disolución $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} = 12.40$)
- . disolución NaOH ($\text{pH} = 11.7$)
- . disolución NaOH ($\text{pH} = 13.6$)
- . disolución Waterglass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ $\text{pH} = 13.0$). La composición del $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ empleado era 27.0% SiO_2 , 8.2% Na_2O y 64.8% H_2O .

2. EXPERIMENTAL

2.1. Admixture characterization

Five different admixtures were used:

- four superplasticizers
 - . a polycarboxylate-based admixture
 - . a melamine derivative
 - . a naphthalene derivative
 - . a vinyl copolymer
- one shrinkage-reducing admixture
 - . polypropylene glycol derivative

Fourier transform infrared (FTIR), Fourier transform Raman (FT-Raman) and ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopic techniques were deployed in the structural characterization of the various admixtures. The infrared spectra were obtained with an ATIMATTSON GENESIS spectrometer, using KBr pellets prepared by mixing 1 mg of vacuum-dried admixture with 300 mg of KBr. Admixture samples, in undiluted liquid form, were introduced into the cell of a BRUKER RFS 100 Fourier transform Raman spectrometer with a 50-mW laser to obtain the Raman spectra. Samples were scanned 1000 times. Finally, a SHIMADZU UV-2100 spectrometer was used to obtain the UV-VIS spectra, with very diluted distilled water solutions of the admixtures.

The results of the characterization procedures concurred with the chemical formulas described in the literature (3,18) (see Figure 1).

The physical and chemical properties of the admixture are shown in Table 1.

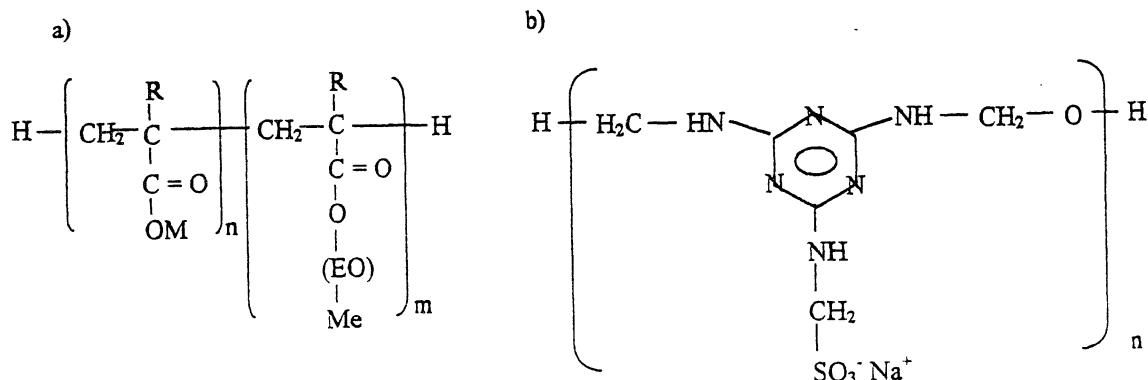
2.2. Admixture stability studies

Admixture stability was measured in five different media:

- . distilled water
- . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} = 12.40$)
- . NaOH ($\text{pH} = 11.7$)
- . NaOH ($\text{pH} = 13.6$)
- . waterglass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, $\text{pH} = 13.0$). The composition of the $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ used was: 27.0 % SiO_2 , 8.2% Na_2O and 64.8 % H_2O .

Se empleó una relación disolución/aditivo de 1:1. Las disoluciones se mantuvieron en botes de plástico herméticamente cerrados durante seis meses a una temperatura de conservación de 20 ± 2 °C.

The solution/admixture ratio was 1:1. The solutions were kept in closed, air-tight plastic containers for six months at a temperature of 20 ± 2 °C.



M = metal

Me = metilo

EO = oxietileno

R = Me, H

M = metal

Me = methyl

EO = oxyethylene

R = *Me*, H

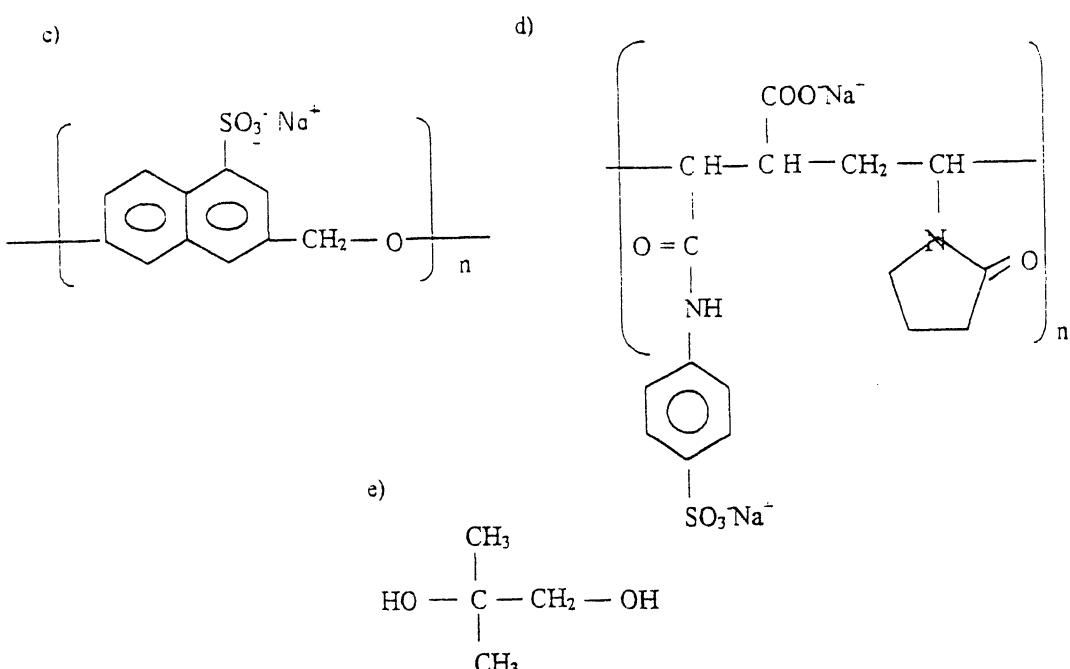


Figura 1.- Estructuras químicas de los aditivos: a) basado en policarboxilato, b) derivado de melamina, c) derivado de naftaleno, d) copolímero vinílico y e) derivado de polipropilenglicol.

Figura 1.- Chemical structures of the admixtures: a) based on polycarboxylate, b) melamine derivate, c) naphthalene derivate, d) vinyl copolymer and e) polypropylene glycol derivative.

TABLA 1/TABLE 1

Características físicas y químicas de los aditivos
Physical and chemical characteristics of admixtures

Aditivo/Admixture	PC	M	NF	V	SRA
Contenido de sólidos (%) <i>Solid content (%)</i>	38	40	40	25	-
pH	4.65	8.22	7.86	6.80	10.70
Densidad (g/cm ³) <i>Density (g/cm³)</i>	1.09	1.23	1.20	1.14	1.00
Viscosidad rotacional (MPa) <i>Rotational viscosity (MPa)</i>	70.37	57.27	58.67	24.13	26.93
Viscosidad intrínseca (ml/g) <i>Intrinsic viscosity (ml/g)</i>	21.45	8.6	6.11	55.98	5.70
Peso molecular medio del polímero (g/mol) <i>Mean molecular weight of the polymer (g/mol)</i>	9594	*	*	*	136
% C	52.61	29.03	46.59	34.05	57.27
Na (ppm)	6800	39350	42400	38950	1.4
K (ppm)	18	2930	320	160	n.d

* No fue posible medir el peso molecular medio de estos aditivos por ser insolubles en tetrahidrofurano (THF), que es la fase móvil que se utiliza en la cromatografía de exclusión molecular.

* *The mean molecular weight of these admixtures could not be measured because they are insoluble in tetrahydrofuran (THF), the mobile phase used in molecular exclusion chromatography.*

A diferentes edades (1 día, 1 mes y 6 meses) se midió el pH de las disoluciones preparadas empleando un pH-metro METROHM. Se tomó aproximadamente un gramo de la mezcla y se secó en un desecador a vacío. Mediante FTIR se estudiaron los cambios que las diferentes disoluciones inducían en los aditivos.

Las muestras conservadas en una disolución de NaOH (pH=13.6) fueron estudiadas también por FT-Raman y UV-VIS.

2.3. Análisis cuantitativo de los cambios estructurales del aditivo basado en policarboxilatos

Se realizó un análisis cuantitativo, siguiendo la metodología descrita en (19), determinando los cambios estructurales que experimentaba el aditivo basado en policarboxilatos con el tiempo al permanecer en las diferentes disoluciones. Se estudió concretamente este aditivo puesto que en su espectro infrarrojo se podían diferenciar claramente las bandas vibracionales correspondientes a los grupos funcionales que lo constituyan, sin existir solapamiento con otras bandas de vibración.

Solution pH was measured at different times throughout the experiment (1 day, 1 month and 6 months) with a METROHM pH-meter. Approximately one gram of the mix was taken for each sample and vacuum-dried. The changes in the admixtures induced by the different solutions were analysed by FTIR.

The samples conserved in NaOH (pH=13.6) solution were studied using FT-Raman as well as UV-VIS techniques.

2.3. Quantitative analysis of structural changes in the polycarboxylate base admixture

A quantitative analysis was conducted using the methodology described in (19) to determine the structural changes taking place in the polycarboxylate-based admixture over time in the different solutions. This admixture was chosen for the quantitative study because none of the vibrational bands on its infrared spectrum overlapped, and all the bands corresponding to its functional groups were clearly differentiated.

A través del programa WINFIRST se determinó en los espectros infrarrojo la transmitancia neta de las bandas correspondientes a los grupos ésteres, sales carboxilato y éteres. Se eligió como patrón interno la banda que aparecía a 2.886 cm^{-1} y que se asigna a la vibración de los grupos $-\text{CH}_2-$ y se calculó el porcentaje de cada uno de los grupos funcionales en el polímero. Se realizaron tres espectros infrarrojo del aditivo para cada edad y disolución empleada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los aditivos

En las Figuras 2-6 se muestran los espectros infrarrojos y Raman de los diferentes aditivos estudiados, así como

The net transmittance of the ester group, carboxylate and ether bands on the infrared spectra was computed with WINFIRST software. The internal standard chosen was the vibrational band appearing at 2886 cm^{-1} , assigned to the $-\text{CH}_2-$ group, and the percentage of each of the functional groups in the polymer was likewise found. Three infrared spectra were obtained for each admixture solution at each age.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Admixture characterization

The FTIR and FT-Raman spectra for the admixtures studied and the assignment of functional groups to the

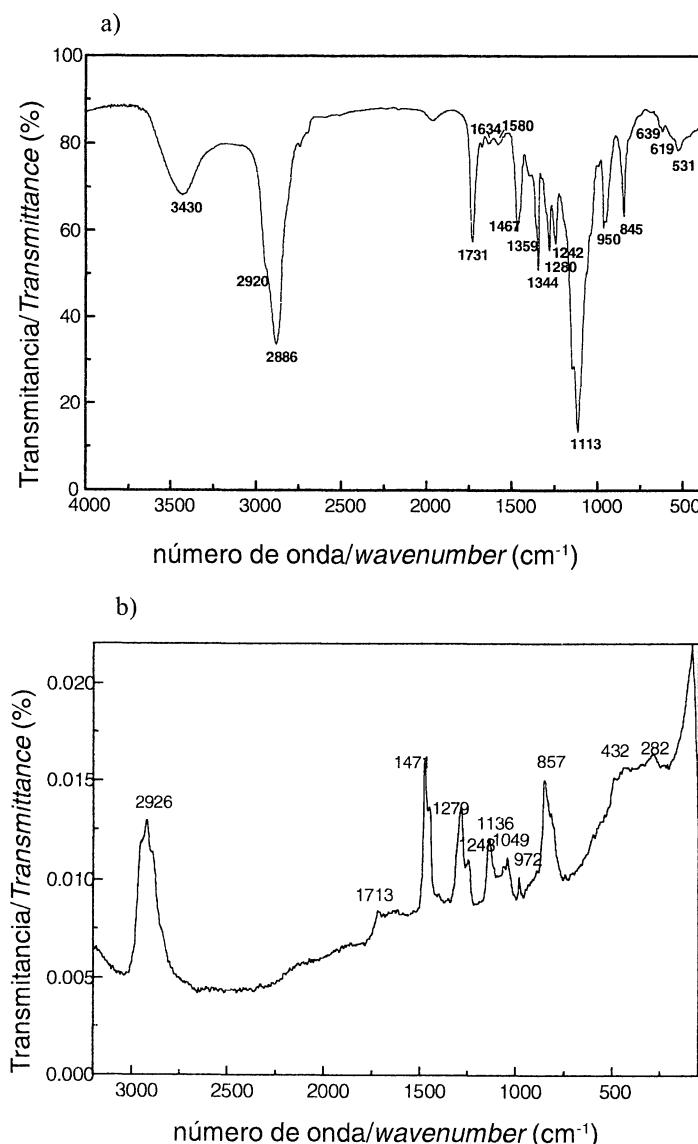


Figura 2.- a) Espectro infrarrojo, b) espectro Raman del aditivo basado en policarboxilato.

Figure 2.- Polycarboxylate-based admixture spectra: a) infrared, b) Raman.

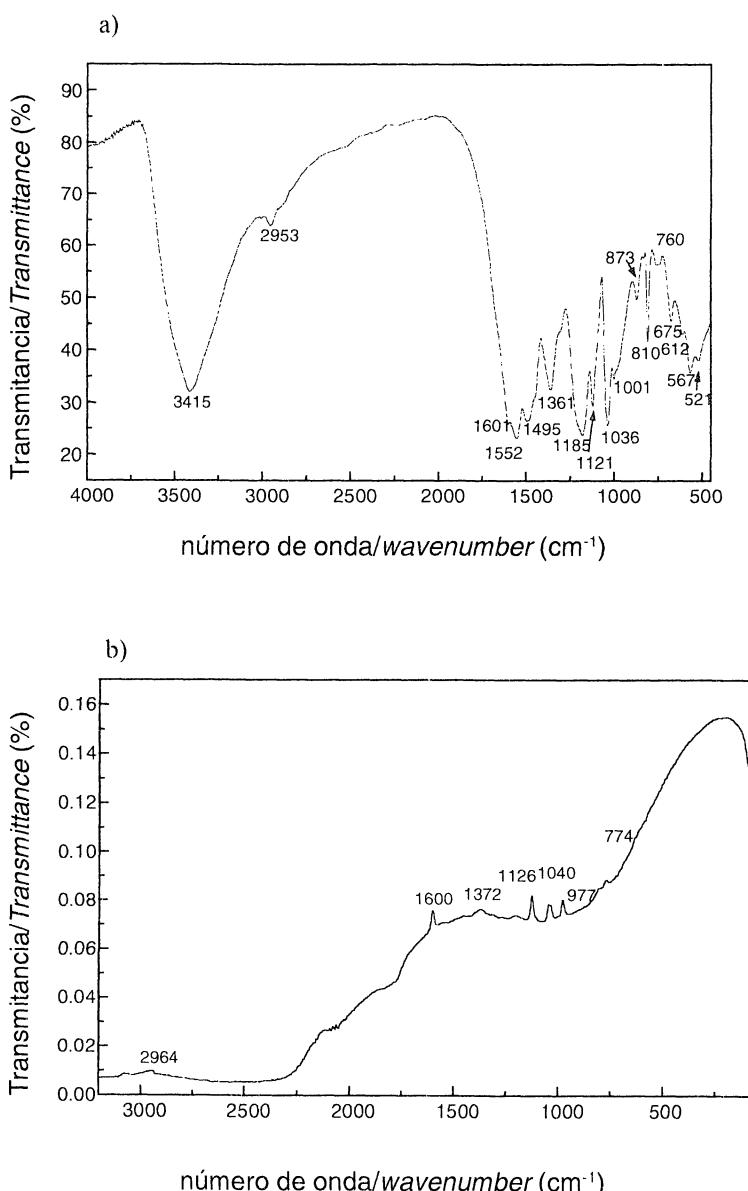
ASIGNACIÓN DE BANDAS BAND ASSIGNMENT		
Número de onda (cm^{-1}) Wavenumber (cm^{-1})		Grupo funcional Functional group
IR	Raman	
3430	-	-OH, del H_2O
2920, 2886	2926	CH_2, CH_3
1731	1713	C=O
1634	-	-OH, del H_2O
1580	-	COO^-
1467	1471	CH_2, CH_3
1359, 1344	-	CH_2
1280, 1242	1279, 1248	C-O
1113	1136, 1049	C-O-C
950	-	C-C, grupo éster ester group
845	972, 857	CH_3
639	-	O-C-O
619	-	C=O , grupo éster ester group
531	-	C=O
-	432	-
-	282	-

la asignación a los grupos funcionales que corresponden las distintas vibraciones. Además en la Figura 7 se presentan los espectros UV-VIS de los mismos aditivos.

Las bandas de vibración más características del aditivo basado en policarboxilato aparecen a 1.731 y 1.113 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo, y corresponden a la vibración del enlace C=O de los ésteres y del enlace C-O-C de los éteres, respectivamente. Además se observa una banda muy débil a 1.580 cm⁻¹ que corresponde a los grupos COO⁻ presentes en el aditivo (20). El espectro Raman del aditivo basado en policarboxilato confirma esta estructura: sin embargo,

respective vibrations are given in Figures 2-6. Figure 7 shows the UV-VIS spectra for the same admixtures.

The most characteristic vibrational bands for the polycarboxylate-based admixture, at 1731 and 1113 cm⁻¹ on the infrared spectra, correspond to the C=O bond in the ester group and the C-O-C bond in the ether group, respectively. The very weak band at 1580 cm⁻¹ corresponds to the COO⁻ groups present in the admixture molecule (20). The FT-Raman spectrum of the polycarboxylate-based admixture confirms the above findings, although the vibration bands for the carbonyl



ASIGNACIÓN DE BANDAS BAND ASSIGNMENT			
Número de onda (cm ⁻¹) Wavenumber (cm ⁻¹)	IR	Raman	Grupo funcional Functional group
3415	-	-	-OH, -NH
2953	2964	-	CH ₂ , CH ₃
1601	1600	-	N-H (amina/amine), C=N (anillo aromático/ aromatic ring)
1552	-	-	N-H (amina/amine)
1495	-	-	CH ₂
-	1372	-	C-N (anillo aromático, triazina/aromatic ring, triazine)
1361	-	-	CH ₃
1185, 1036	-	-	SO ₃
-	1126	-	C-C
1121	-	-	C-O-C
-	1040, 977	-	anillo aromático, triazina/aromatic ring, triazine
1001, 873, 810	-	-	C-H δ oop
-	774	-	C-N
760	-	-	CH ₂
675	-	-	-
612	-	-	O-C-O
567	-	-	-
521	-	-	C-N-C

Figura 3.- a) Espectro infrarrojo, b) espectro Raman del aditivo derivado de melamina.

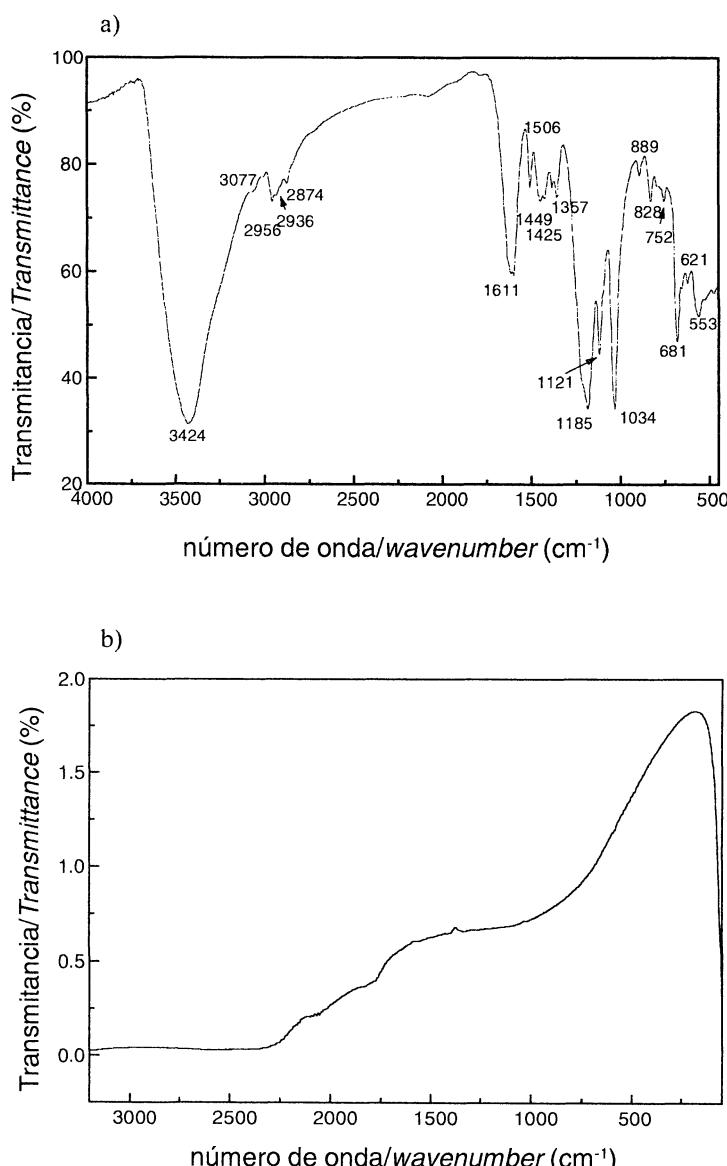
Figure 3.- Melamine derivative spectra: a) infrared, b) Raman.

las bandas de vibración correspondientes a los grupos carbonilo ($C=O$) son muy débiles (21). El espectro UV-VIS de dicho aditivo muestra una banda de adsorción a 213 nm originada por la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ (20).

En el caso del aditivo derivado de melamina, en su espectro infrarrojo entre 1.600 y 1.550 cm⁻¹ aparecen dos bandas correspondientes a la vibración de los enlaces N-H de la amina presente en el aditivo (20); mientras que en el espectro Raman las bandas más características se observan a 1.600 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de los enlaces C-N y N-H a 1.372, 1.040 y 977 cm⁻¹ tres bandas características del anillo aromático de la

groups ($C=O$) are very weak (21). The UV-VIS spectrum for this admixture has an absorption band at 213 nm generated by the $n \rightarrow \pi^*$ electronic transition (20).

The two bands between 1600 and 1550 cm⁻¹ on the infrared spectrum for the melamine derivative correspond to the N-H bond vibrations in the amine group (20); there are four characteristic bands on the Raman spectrum, in turn: one at 1600 cm⁻¹, which corresponds to C-N and N-H bonds, and three at 1372, 1040 and 977 cm⁻¹, typically assigned to triazine, the aromatic ring in the melamine molecule (22). Lastly, the



ASIGNACIÓN DE BANDAS BAND ASSIGNMENT	
Número de onda (cm ⁻¹) Wavenumber (cm ⁻¹) (IR)	Grupo funcional Functional group
3424	-OH, H ₂ O
3077	C(Ar)-H
2956, 2936, 2874	CH ₂ , CH ₃
1611, 1506	anillos aromáticos aromatic rings
1449	CH ₂
1367	CH ₃
1185, 1034	SO ₃
1121	C-O-C
889, 828	C-H δ oop
752	CH ₂
681	-
621	O-C-O
563	-

Figura 4.- a) Espectro infrarrojo, b) espectro Raman del aditivo derivado de naftaleno.

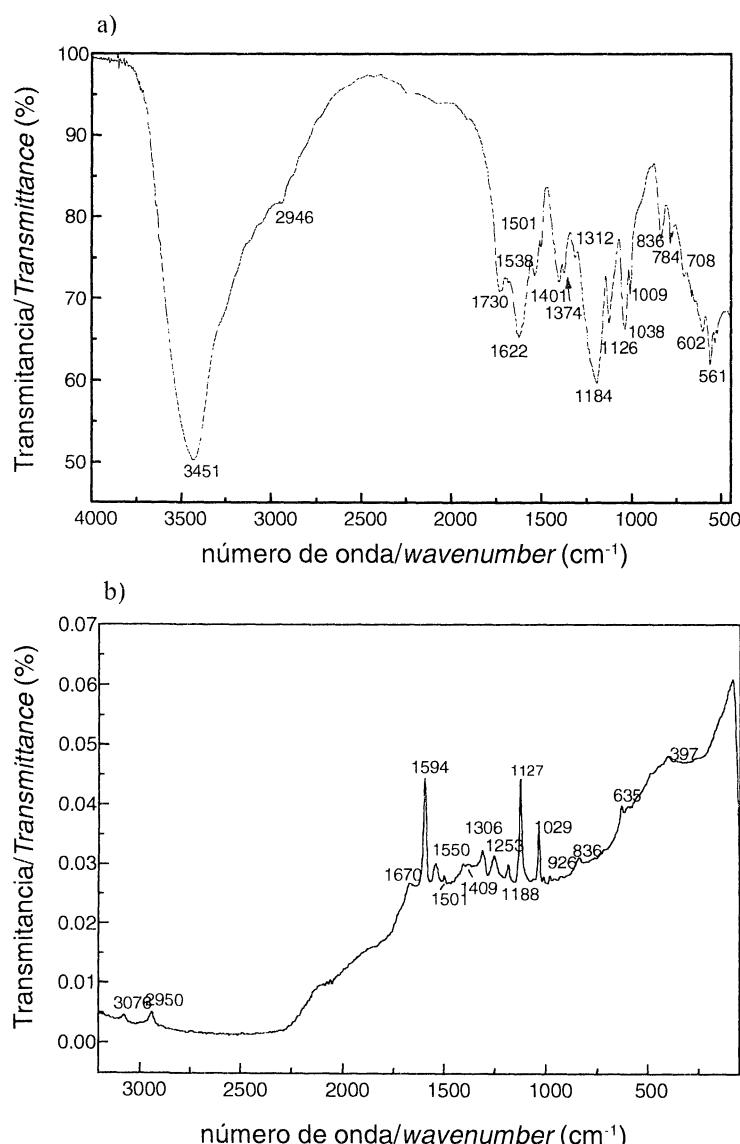
Figure 4.- Naphthalene derivative spectra a) infrared, b) Raman.

melamina (22), que se denomina triazina. Por otro lado, el espectro UV-VIS de este aditivo presenta una banda de absorción a 225 nm característica de este tipo de compuestos (23).

En el espectro infrarrojo del aditivo derivado de naftaleno se observa una banda a 3.077 cm^{-1} que se asigna a la vibración de los enlaces C (Aromáticos)-H así como dos bandas entorno a 1.600 y 1.500 cm^{-1} que corresponden a los anillos aromáticos del naftaleno (20). Sin embargo, la espectroscopía Raman con transformada de Fourier no es una técnica adecuada para caracterizar la estructura molecular de este compuesto, debido a que la indicencia del láser calienta la muestra originando el fenómeno de fluorescencia. El espectro de UV-VIS del aditivo derivado de naftaleno muestra dos bandas de absorción a 228 cm^{-1} y 268 cm^{-1} correspondientes al sistema aromático de naftaleno (7).

UV-VIS spectrum of this admixture has an absorption band at 225 nm, characteristic of this kind of compound (23).

The band at 3077 cm^{-1} appearing on the naphthalene derivative infrared spectrum is assigned to the bond vibrations of the (aromatic) C-H, whilst the two bands around 1600 and 1500 cm^{-1} correspond to the naphthalene aromatic rings (20). Fourier transform spectroscopy is not suitable for characterizing the molecular structure of this admixture, because the heat from the laser causes fluorescence. The UV-VIS spectrum of the naphthalene derivative shows two absorption bands at 228 cm^{-1} and 268 cm^{-1} , likewise corresponding to the naphthalene aromatic system.



ASIGNACIÓN DE BANDAS BAND ASSIGNMENT			
Número de onda (cm ⁻¹) Wavenumber (cm ⁻¹)	IR	Raman	Grupo funcional Functional group
3461		-	-OH, del H ₂ O, N-H
3060		3076	C (Ar)-H
2946		2950	CH ₂ , CH ₃
1730		1670	C=O
1622, 1538			NH, N-C=O
1603, 1501		1594,1550, 1501	anillo aromático aromatic ring
1401, 1374			CH ₃
-		1306, 1253	C-O
1184, 1038		-	SO ₃
-		1127	C-C
1126		-	C-O-C
-		1029	Ar C-C
1009		926	CH ₃
836, 784		836	C (Ar)-H δ oop
708			NH δ oop
602			O-C-O
561			-
-		397	

Figura 5.- a) Espectro infrarrojo, b) espectro Raman del aditivo copolímero vinílico

Figure 5.- Vinyl copolymer spectra a) infrared, b) Raman

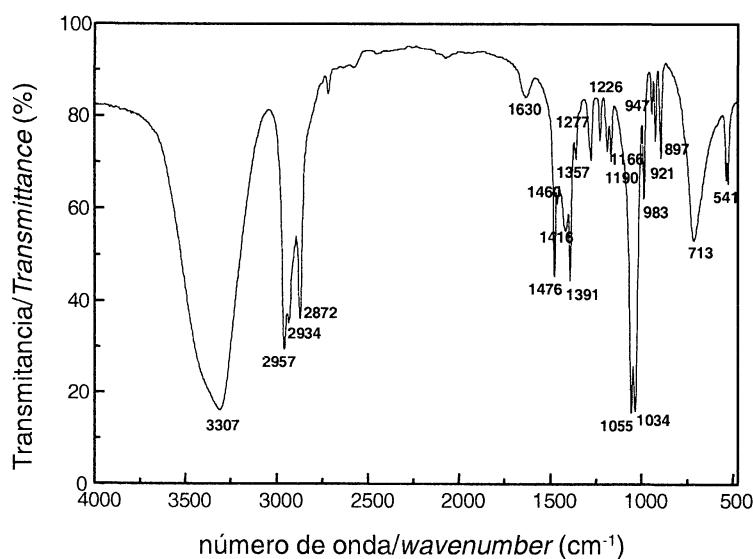
El espectro infrarrojo del aditivo copolímero vinílico presenta una banda a 1.730 cm^{-1} , y otra alrededor de 3.400 cm^{-1} que corresponden a la vibración de los grupos C=O y N-H respectivamente. de la amida que compone dicho aditivo (20). Sin embargo, algunas de las bandas más intensas en el espectro Raman de este aditivo corresponden a las vibraciones de los enlaces C-C de los anillos aromáticos (1.594 , 1.550 , 1.501 y 1.029 cm^{-1}) así como la banda correspondiente a la vibración de los enlaces C-C de la cadena alifática a 1.127 cm^{-1} (21). El espectro de absorción UV-VIS de este compuesto muestra un máximo a 254 nm correspondiente al anillo aromático que lo constituye (23).

Los aditivos derivados de melamina, naftaleno y el copolímero vinílico presentan dos bandas de vibración

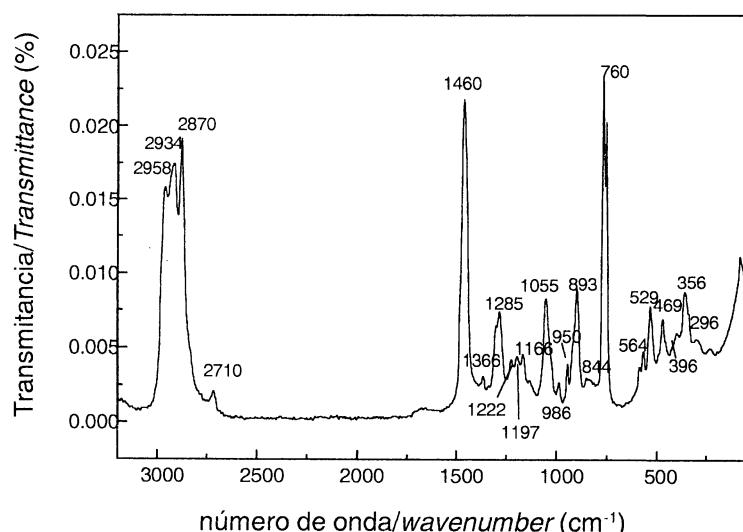
The vinyl copolymer infrared spectrum has bands at 1730 cm^{-1} and around 3400 cm^{-1} that correspond to the amidic C=O and N-H bond vibrations, respectively (20). Some of the more intense bands on the Raman spectrum for this admixture (1594 , 1550 , 1501 and 1029 cm^{-1}) correspond to the C-C bonds in the aromatic ring on the one hand and the aliphatic chain (at 1127 cm^{-1}) on the other (21). The 254 nm peak on the UV-VIS spectrum for this compound corresponds to its aromatic ring (23).

The melamine, naphthalene and vinyl copolymer derivatives all have two vibrational bands on their

a)



b)



ASIGNACIÓN DE BANDAS BAND ASSIGNMENT			
Número de onda (cm^{-1}) Wavenumber (cm^{-1})	IR	Raman	Grupo funcional Functional group
3307		-	O-H
2957, 2937, 2872	2958, 2934, 2870		CH_2 , CH_3
1630	-		-OH, del H_2O
1476	-		CH_2
1460	1460		CH_2 , CH_3
1416	-		O-H
1391	-		CH_3
1357	1366		CH_2
1277, 1226, 1190	1285, 1222, 1197		CH_2
1166	1166		C-O alcohol terciario <i>tertiary alcohol</i>
1055, 1034	1055		C-O alcohol primario <i>primary alcohol</i>
983, 921, 897	986, 950, 893, 844		CH_3
713	760		CH_2
-	564		-
541	-		-
-	529		-
-	469		-
-	356		-
-	296		-

Figura 6.- a) Espectro infrarrojo, b) espectro Raman del aditivo derivado de polipropilenglicol.

Figure 6.- Polypropylene glycol spectra a) infrared, b) Raman.

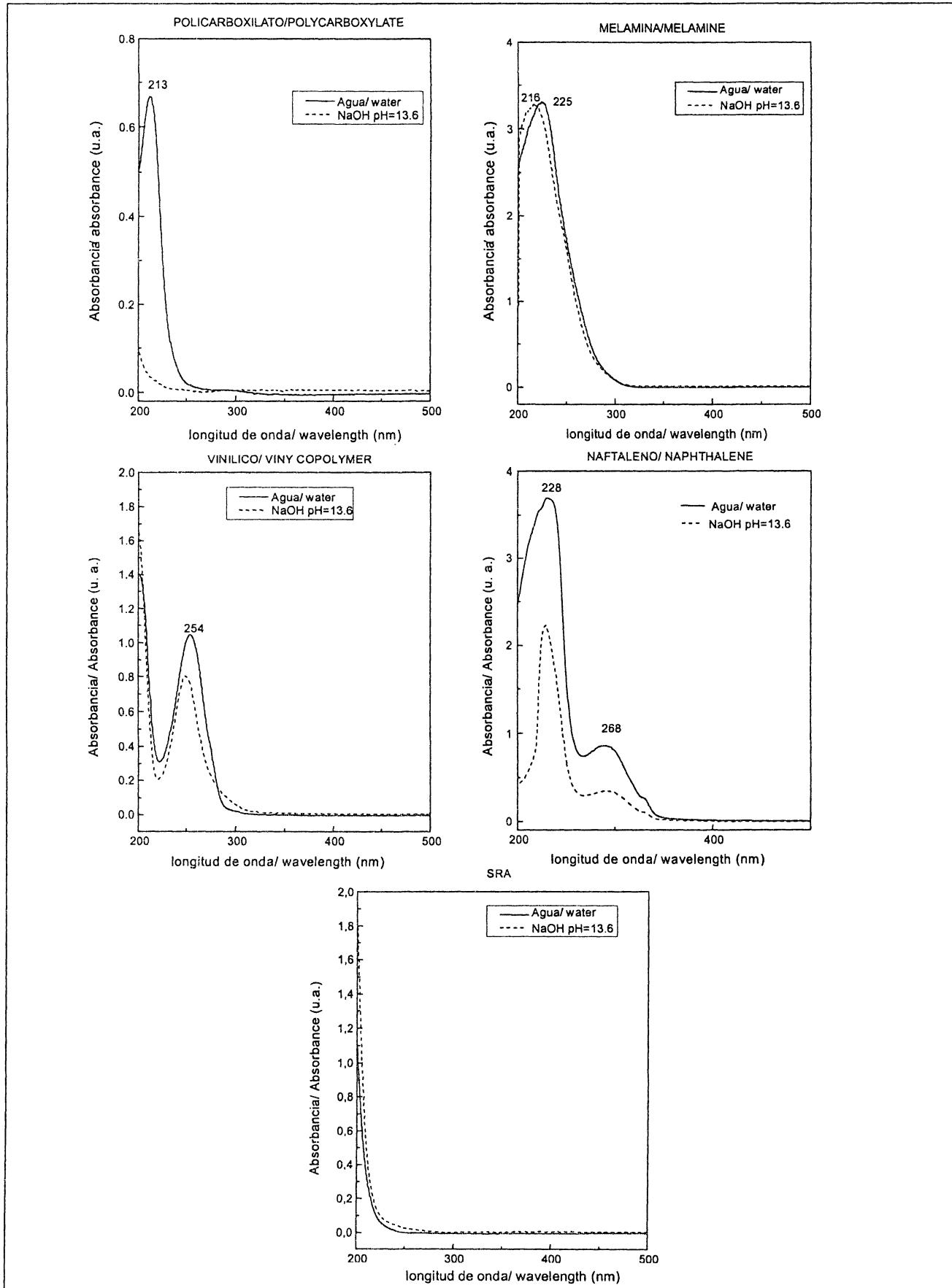


Figura 7.- Espectros UV-VIS de los aditivos superplastificantes y reductor de la retracción en agua y NaOH (pH=13,6).

Figure 7.- UV-VIS spectra of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in water and NaOH (pH=13.6).

en el espectro infrarrojo alrededor de 1.185 y 1.036 cm⁻¹ debido a la presencia de grupos sulfonato (SO₃²⁻).

Por último, los espectros infrarrojo y Raman del aditivo derivado de polipropilenglicol corresponden a un hidrocarburo alifático que contiene grupos hidroxilos en su estructura. En dichos espectros destacan tres bandas de vibración en torno a 2.900 cm⁻¹ y otra a 1460 cm⁻¹ correspondientes a los enlaces C-H de los grupos CH₂ y CH₃ que componen este aditivo. Además ambos espectros presentan bandas de vibración correspondientes a los enlaces C-O de un alcohol terciario, a 1.166 cm⁻¹, y un alcohol primario a 1.055 y 1.034 cm⁻¹ (20, 21). Sin embargo, en este caso la espectroscopía UV-VIS no es una técnica adecuada para caracterizar el aditivo, puesto que el espectro no presenta ninguna banda de absorción por encima de 200 nm al ser un alcohol alifático transparente por encima de dicha longitud de onda (24).

3.2. Estudios de estabilidad de los aditivos

Es importante mencionar que todos los aditivos son perfectamente miscibles con las disoluciones empleadas, a excepción de los aditivos basados en policarboxilato y derivados de polipropilenglicol en la disolución de waterglass. En ambos casos se forman dos fases inmiscibles.

3.2.1. Variaciones en los valores de pH

En la Tabla 2 se muestra la variación del pH de las diferentes disoluciones estudiadas con el tiempo. Se observa que cuando los aditivos se encuentran en agua y en la disolución de NaOH (pH=11,7) no existen

infrared spectra, at 1185 and 1036 cm⁻¹, attributed to the presence of sulphonate groups (SO₃²⁻).

Finally, the infrared and Raman spectra of the polypropylene glycol derivative admixture correspond to an aliphatic hydrocarbon with hydroxyl groups in its molecule. These spectra have three prominent vibrational bands around 2900 cm⁻¹ and a fourth at 1460 cm⁻¹, corresponding to the C-H bonds in the CH₂ and CH₃ groups comprising this admixture. Furthermore, both spectra show vibration bands at 1166 cm⁻¹, corresponding to the tertiary alcohol C-O groups, and at 1055 and 1034 cm⁻¹, assigned to primary alcohol C-O bonds (20, 21). UV-VIS spectroscopy is not suitable for this admixture, because it is an aliphatic alcohol transparent at wave lengths higher than 200 nm (24).

3.2. Admixture stability studies

It should be noted that all the admixtures - with the exception of the polycarboxylate-based and polypropylene glycol derivative admixtures in waterglass, in which two immiscible phases form - are wholly miscible in the solutions used.

3.2.1. Variation in pH values

Table 2 shows the variation in pH values for the different solutions studied. Practically no changes are observed in the pH values of the admixture dissolved

TABLA 2/TABLE 2

Variación del pH de las disoluciones de los aditivos con el tiempo
Variation in admixture solution pH over time

Aditivo Admixture	Tiempo Time	H ₂ O (pH=7)	Ca(OH) ₂ pH=(12.40)	NaOH pH=11.7	NaOH pH=13.6	Waterglass pH=13.0
PC	1 día/day	4.59	5.22	4.64	13.30	13.14
	30 días/days	4.60	5.24	4.50	13.40	13.39
	6 meses/months	4.49	4.63	3.93	13.32	14.00
M	1 día/day	8.04	11.81	8.50	13.00	13.14
	30 días/days	8.13	11.35	8.38	13.06	13.30
	6 meses/months	7.65	10.05	7.94	12.62	13.73
SKNF	1 día/day	7.91	9.18	8.82	12.88	13.12
	30 días/days	7.30	8.90	8.21	12.86	13.37
	6 meses/months	7.12	7.77	7.27	12.34	13.95
V	1 día/day	6.76	7.02	7.01	13.70	12.99
	30 días/days	6.86	6.96	6.87	13.40	12.15
	6 meses/months	6.84	6.59	6.76	13.50	13.66
SRA	1 día/day	11.26	12.70	11.63	13.25	13.26
	30 días/days	10.74	12.75	11.30	13.11	13.56
	6 meses/months	10.60	12.71	10.77	13.05	14.00

prácticamente modificaciones de los pH con respecto al aditivo original (ver Tabla 1). Cuando permanecen en medios más básicos, como el que proporciona la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, las mezclas presentan un pH ligeramente superior al del aditivo sin tratar siendo este aumento más significativo en el caso de los aditivos derivados de melamina y polipropilenglicol. Además, cuando estos aditivos, a excepción del reductor de la retracción, permanecen en la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se produce una disminución del pH con el tiempo. Sin embargo, cuando se encuentran en pH más básicos, como la disolución de NaOH ($\text{pH}=13.6$) y waterglass, las mezclas presentan pH muy próximos a 13 y en algunos casos como el de los aditivos basados en policarboxilatos, derivados de naftaleno y el copolímero vinílico el pH llega a ser 14 cuando permanecen 6 meses en una disolución de waterglass.

3.2.2. Modificaciones en la estructura de los aditivos

Los espectros infrarrojo de los aditivos en los diferentes medios a los 30 días de exposición se muestran en la Figura 8. En dichos espectros se observa que la estructura química de los aditivos no se modifica cuando permanecen en agua y en los medios básicos que proporcionan las disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}=12.40$) y NaOH ($\text{pH}=11.7$), a pesar del incremento en el valor de pH que experimentan las disoluciones de los aditivos en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sin embargo, todos los aditivos, a excepción del derivado de polipropilenglicol y el derivado de naftaleno, experimentan cambios en su formulación cuando se mantienen en las disoluciones de NaOH ($\text{pH}=13.6$) y sólo el derivado de polipropilenglicol es estable en waterglass ($\text{pH}=13.0$).

En los espectros infrarrojo de los aditivos basados en policarboxilatos y copolímeros vinílicos (ver Figura 8a y d) que se han mantenido en disoluciones de NaOH ($\text{pH}=13.6$) y waterglass, se observa la desaparición de la banda a 1.730 cm^{-1} correspondiente al grupo $\text{C}=\text{O}$ de los derivados carboxílicos y la aparición de dos bandas próximas a 1.575 y 1.418 cm^{-1} que corresponden a los grupos carboxilato (COO^-). Además en el copolímero vinílico se observa la aparición del doblete a 3.440 y 3.385 cm^{-1} , así como de otra banda a 1.601 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de los grupos NH_2 .

En el análisis cuantitativo de los cambios estructurales experimentados por el aditivo basado en policarboxilatos se observa que no existen diferencias significativas a lo largo del tiempo en los porcentajes de los diferentes grupos funcionales (ésteres, sales carboxilato y éteres) cuando el aditivo basado en policarboxilato permanece en agua, en la disolución de

in water or the NaOH ($\text{pH}=11.7$) solution (see Table 1). The samples dissolved in more basic media such as the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution have a slightly higher pH than the untreated admixture; this increase is more significant in the melamine and polypropylene glycol derivatives. What is more, when these compounds, with the exception of the shrinkage-reducing admixture, are dissolved in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the pH decreases with time. In more basic media, however, such as NaOH ($\text{pH}=13.6$) and waterglass solution, the mixes reach pH values very close to 13 and in some cases, namely the waterglass solutions of polycarboxylate-based, naphthalene derivative and vinyl copolymer admixtures, the six-month pH value observed is 14.

3.2.2. Modifications in admixture structure

The infrared spectra for the admixtures after 30 days in the various media are given in Figure 8. These spectra show that the chemical structure of the admixtures is not altered when they are dissolved in water or the alkaline environment generated by the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}=12.40$) and NaOH ($\text{pH}=11.7$) solutions, despite the increase in the pH value of the admixtures dissolved in $\text{Ca}(\text{OH})_2$. All of the admixtures except the polypropylene glycol and naphthalene derivatives, however, undergo chemical change in the NaOH ($\text{pH}=13.6$) solution and only the polypropylene glycol derivative is stable in waterglass solution ($\text{pH}=13.0$).

In the infrared spectra for the polycarboxylate-based and vinyl copolymer admixtures dissolved in NaOH ($\text{pH}=13.6$) and waterglass, the 1730 cm^{-1} vibrational band corresponding to the $\text{C}=\text{O}$ group in the carboxylic derivatives is observed to disappear, whilst two new bands appear around 1575 and 1418 cm^{-1} , which are assigned to carboxylate groups (COO^-). In the vinyl copolymer spectrum, moreover, the doublet appearing at 3440 and 3385 cm^{-1} , along with a third band at 1601 cm^{-1} , are assigned to the bond vibrations in the NH_2 groups.

The quantitative analysis of the structural changes in the polycarboxylate-based admixture in water or the NaOH ($\text{pH}=11.7$) or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions shows no significant changes over time in the percentages of the functional groups (esters, carboxylate salts and ethers). On the contrary, substantial differences are observed in

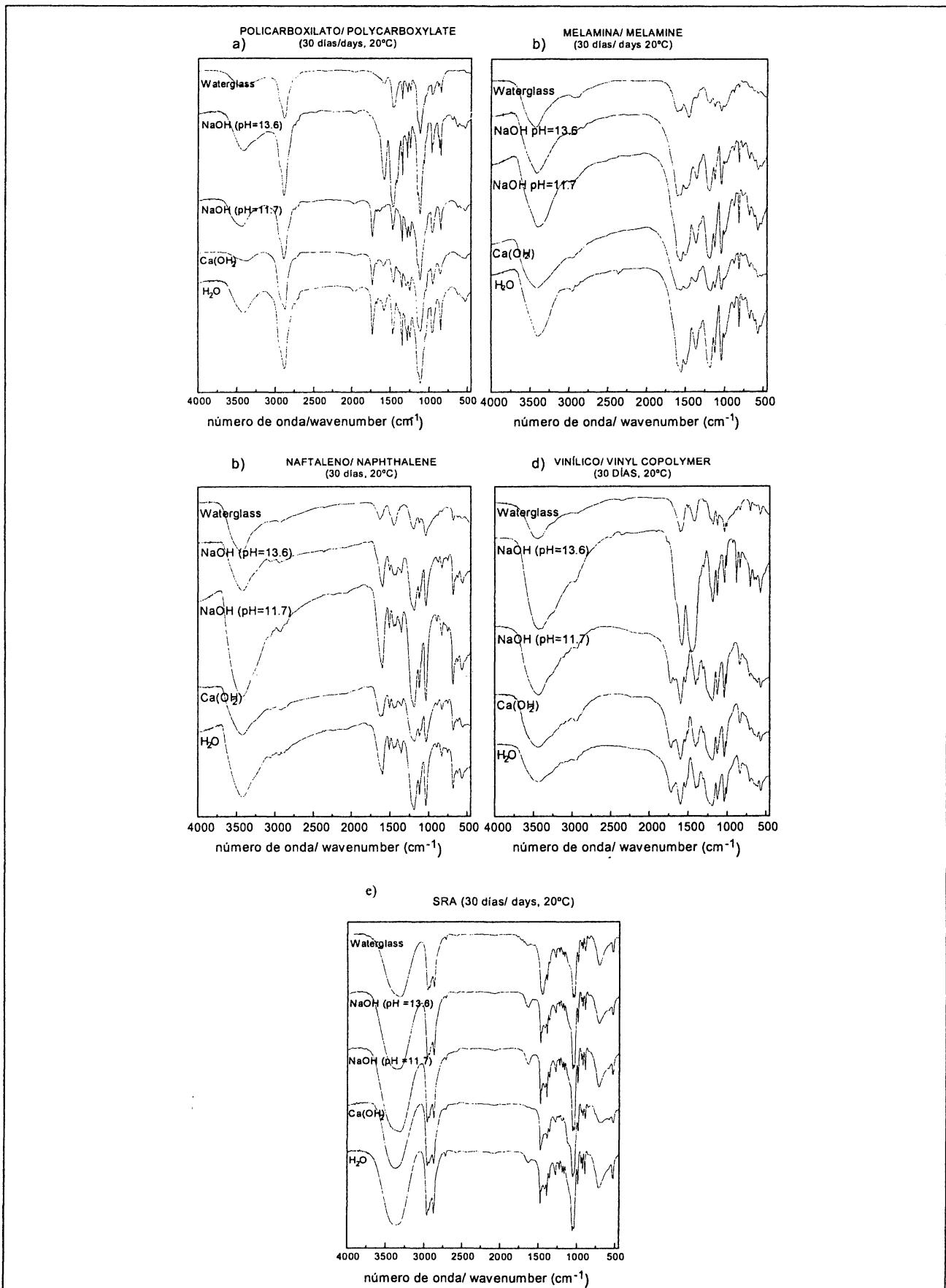


Figura 8.- Espectros infrarrojo de los aditivos en distintos medios.

Figure 8.- Infrared spectra of the admixtures in different media.

TABLA 3/TABLE 3

Resultados del análisis cuantitativo del aditivo basado en policarboxilatos en las disoluciones estudiadas
Results of the quantitative analysis of the polycarboxylate-based admixture in the solutions studied

Disolución Solution	Tiempo Time	TRANSMITANCIA RELATIVA RELATIVE TRANSMITTANCE			%		
		Ésteres/Esters (T ¹⁷³¹ /T ²⁸⁸⁶)	Sales Salts (T ¹¹¹³ /T ²⁸⁸⁶)	Éteres/Ethers (T ¹¹¹³ /T ²⁸⁸⁶)	Ésteres Esters	Sales Salts	Éteres Ethers
Agua/water	1 día/day	0.63	0.21	1.72	26.43	8.46	66.44
	30 días/days	0.60	0.21	1.42	28.25	9.54	63.31
	6 meses/months	0.67	0.15	1.40	28.74	6.76	63.15
Ca(OH) ₂ (pH=12.40)	1 día/day	0.55	0.26	1.35	25.58	12.14	62.28
	30 días/days	0.60	0.20	1.50	26.24	8.69	65.07
	6 meses/months	0.65	0.19	1.40	29.02	8.48	60.71
NaOH (pH=11.7)	1 día/day	0.64	0.23	1.58	26.21	9.44	64.35
	30 días/days	0.65	0.13	1.47	28.84	6.01	65.14
	6 meses/months	0.66	0.15	1.40	29.77	6.77	63.45
NaOH (pH=13.6)	1 día/day	-	0.83	1.29	-	39.38	60.62
	30 días/days	-	0.79	1.30	-	37.77	62.23
	6 meses/months	-	0.85	1.36	-	38.28	61.72
Waterglass (pH=13.6)	1 día/day	-	0.29	1.35	-	17.29	82.70
	30 días/days	-	0.36	1.59	-	18.46	81.54
	6 meses/months	-	0.25	1.29	-	16.20	83.79

NaOH (pH=11.7) y en la disolución de Ca(OH)₂. Sin embargo, sí se observan diferencias muy importantes cuando el aditivo se encuentra en NaOH (pH=13.6) y waterglass, debido a la desaparición de la banda a 1.730 cm⁻¹ (ver Tabla 3).

Cuando el aditivo permanece en la disolución de NaOH (pH=13.6), el porcentaje de sales carboxilato corresponde prácticamente a la suma de los porcentajes de los grupos ésteres y sales carboxilato del aditivo de partida, justificándose, por lo tanto, la transformación de los ésteres a las sales correspondientes. Sin embargo, en los espectros infrarrojo de los aditivos que permanecen en waterglass es muy difícil cuantificar el porcentaje de los diferentes grupos funcionales puesto que la banda que aparece a 1.113 cm⁻¹ y que corresponde a la vibración C-O-C de los éteres coincide con la vibración Si-O del waterglass, lo que produce un incremento del porcentaje de grupos éter no siendo este incremento real debido al solapamiento descrito. Por esta razón, este método de cuantificación no es aplicable cuando se estudia la estabilidad del aditivo en waterglass.

La espectroscopía FT-Raman proporciona información complementaria a FTIR acerca de los cambios experimentados por los aditivos. De esta forma, en el espectro Raman del aditivo basado en policarboxilato que permanece en una disolución de NaOH (pH=13.6), se observa la desaparición de la banda de vibración correspondiente a los enlaces C=O del éster de partida

the samples dissolved in NaOH (pH=13.6) or waterglass, due to the disappearance of the band at 1730 cm⁻¹ (see Table 3).

The percentage of carboxylate salts in the admixture in the NaOH (pH=13.6) solution corresponds nearly exactly to the sum of the percentages of the ester and carboxylate salt groups in the original admixture, thereby substantiating the transformation of the esters to the respective salts. It is very difficult to determine the percentage of the different functional groups in the infrared spectra of the waterglass samples, however, because the band appearing at 1113 cm⁻¹ and corresponding to C=O bond vibrations in the ethers coincides with the waterglass Si-O bond. The result, an apparent increase in the ether group percentage, is an experimental artefact that reveals the unsuitability of this quantification method for studying the stability of the carboxylate-based admixture in waterglass.

FT-Raman spectroscopy supplements the FTIR information on the changes taking place in the admixtures. Hence, the vibrational band corresponding to the C=O bonds in the initial ester (1713 cm⁻¹) is observed to disappear in the Raman spectrum for the polycarboxylate-based admixture dissolved in NaOH

(1.713 cm⁻¹) y la aparición de dos bandas asignadas a los grupos COO⁻ (1.650 y 1.414 cm⁻¹) (ver Figura 9a). Mientras que en los espectros Raman del copolímero vinílico se observa la desaparición de la banda

($pH=13.6$), whilst two bands, assigned to the COO⁻ groups (1650 and 1414 cm⁻¹), appear on the same spectrum (see Figure 9a). The band at 1670 cm⁻¹, attributed to the C=O bonds in the amides, disappears

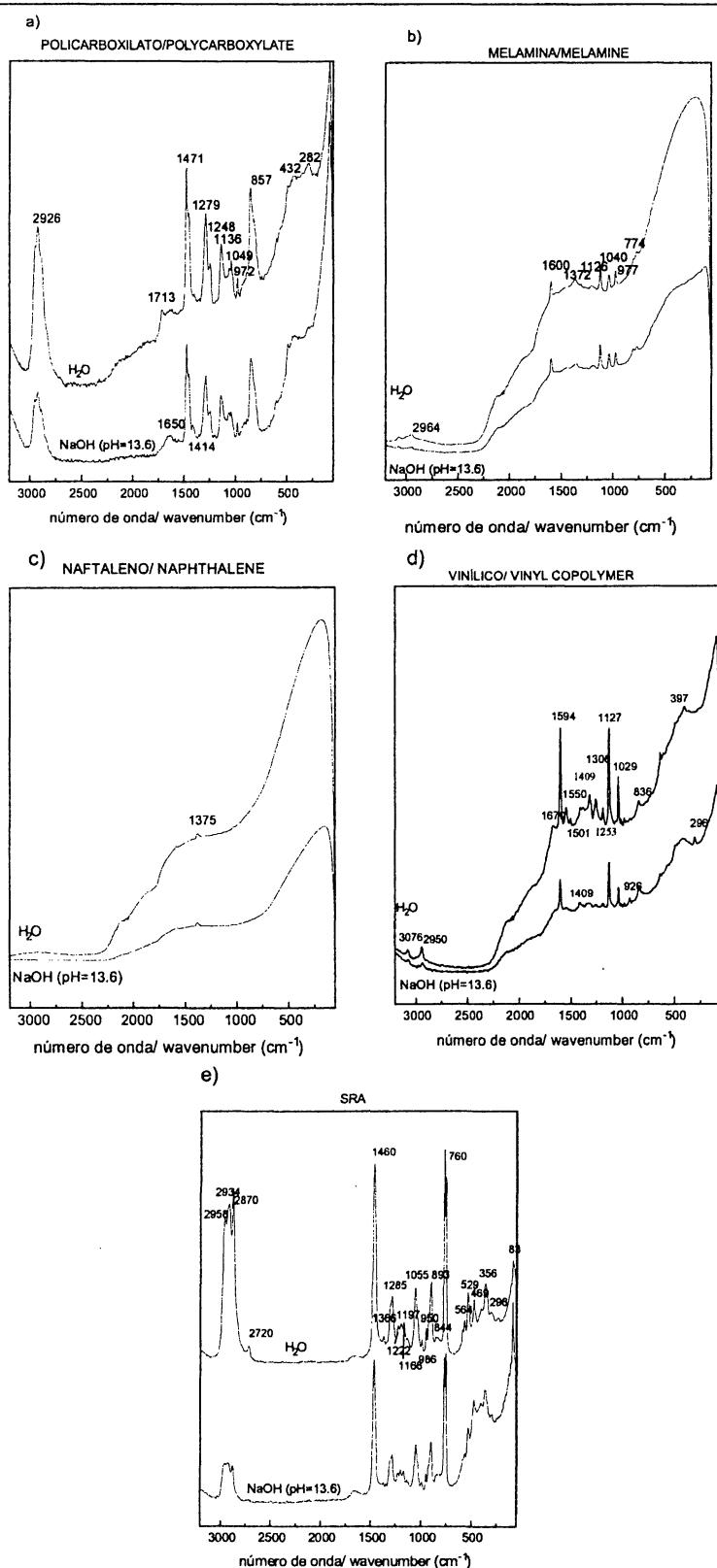


Figura 9.- Espectros FT-Raman de los aditivos en agua y NaOH ($pH=13.6$).

Figure 9.- FT-Raman spectra of the admixtures in water and NaOH ($pH=13.6$).

a 1.670 cm^{-1} que se asigna a la vibración de los enlaces C=O de las amidas (ver Figura 9d).

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que en ambos aditivos, los cambios estructurales son debidos a la hidrólisis alcalina que experimentan en medios fuertemente básicos (5) y que justifican el importante incremento del pH de las disoluciones de los aditivos con NaOH (pH=13,6) y waterglass.

Por otro lado, en el espectro UV-VIS del aditivo basado en policarboxilato que se mantiene en la disolución de NaOH (pH=13,6) se aprecia la desaparición de la banda de absorción que el aditivo original presenta a 213 nm aunque la bibliografía consultada (20) indica que las sales carboxilato formadas en la hidrólisis alcalina presentan una banda de absorción aproximadamente a 210 nm (ver Figura 7a). Sin embargo, el espectro UV-VIS del aditivo copolímero vinílico conservado en agua y en NaOH (pH=13,6) presenta un máximo de absorción a 254 nm que corresponde a las transiciones electrónicas del grupo aromático (triazina) que compone dicho aditivo. De esta forma, se puede deducir que si bien el medio fuertemente alcalino origina la rotura de la amida de partida, los grupos aromáticos que también constituyen dicho aditivo no experimentan alteración alguna (ver Figura 7d).

De los espectros infrarrojo y Raman se concluye que el aditivo basado en policarboxilatos, cuando permanece en medios fuertemente básicos, experimenta la hidrólisis alcalina de los ésteres que lo componen para originar el alcohol y la sal carboxilato correspondientes (ver Figura 10a). De esta forma, la cadena principal del aditivo, que contiene los grupos ésteres, y que es la que se adsorbe en la superficie de los granos de cemento o escoria, se separa de las cadenas laterales que consisten en cadenas de éteres. Como consecuencia, se anula el impedimento estérico que ejercen las cadenas de éteres entre los granos de escoria, perdiendo de esta forma su comportamiento como superplastificante (25).

Del mismo modo, en medios fuertemente básicos, se produce la hidrólisis alcalina de la amida que forma parte del aditivo copolímero vinílico para originar la amina que contiene el grupo sulfónico y la sal carboxilato correspondientes (ver Figura 10b). Al igual que en el caso anterior, la alteración de la estructura química del polímero produce la pérdida de las propiedades superplastificantes del aditivo en medios tan fuertemente básicos como las disoluciones de NaOH (pH=13,6) y waterglass.

También el aditivo derivado de melamina experimenta alteraciones en su formulación cuando permanece en medios fuertemente básicos. Así, en el espectro infrarrojo (ver Figura 8b) se observa un pequeño

from the vinyl copolymer Raman spectra (see Figure 9d).

It may be concluded from the foregoing results that the structural changes in both admixtures are due to very alkaline medium-driven alkaline hydrolysis (5), which would explain the substantial increase in the pH of admixtures in the NaOH (pH=13.6) and waterglass solutions.

Furthermore, the absorption band at 213 nm on the UV-VIS spectrum for the polycarboxylate-based admixture is not found on the NaOH (pH=13.6) sample spectrum, although according to the literature consulted (20), the carboxylate salts formed after alkaline hydrolysis present an absorption band at approximately 210 nm (see Figure 7a). The UV-VIS spectra of the vinyl copolymer in water and the NaOH (pH=13.6) solution, on the contrary, contain an absorption peak at 254 nm, corresponding to the electronic transitions of the admixture's aromatic ring (triazine). It may, then, be deduced that whilst highly alkaline media produces the rupture of the initial amide, the aromatic groups in the admixture remain unaltered (see Figure 7d).

The conclusion to be drawn from the infrared and Raman spectra is that when the polycarboxylate-based admixture is dissolved in very basic media, the esters in its molecule experiment alkaline hydrolysis, giving rise to the respective alcohol and carboxylate salt (see Figure 10a). In other words, the backbone of this admixture, which contains the ester groups -the part of the molecule that adsorbs to the surface of the cement or slag particles- is separated from the lateral ether chains, disrupting the steric repulsion mechanism on which the admixture's superplasticizer effect is based (25).

Similarly, the amide that forms a part of the vinyl copolymer admixture is alkali hydrolysed in very basic media to give rise to an amine that contains the respective sulphonic group and the carboxylate salt (see Figure 10b). As in the preceding case, the alteration of the chemical structure of the polymer causes the admixture to lose its superplasticizing properties in very basic media such as NaOH (pH=13.6) and waterglass.

The chemical formula of the melamine derivative admixture is likewise altered when the admixture is dissolved in highly basic media. The bands at 1601 and 1454 cm^{-1} , corresponding to the N-H bonds on the

aumento en la intensidad de las bandas que aparecen a 1.601 y 1.454 cm⁻¹ y que corresponden a las vibraciones de los enlaces N-H de la amina y C-H de los CH₂ adyacentes a un heteroátomo, respectivamente. Sin embargo, mediante espectroscopía FT-Raman (ver Figura 9b) y UV-VIS no se aprecian cambios en su estructura cuando dicho aditivo permanece en NaOH (pH=13,6) (ver Figura 7b).

amine and C-H bonds in CH₂ groups adjacent to a heteroatom, respectively, grow slightly more intense on the infrared spectrum (see Figure 8b). No changes are observed in the FT-Raman (see Figure 9b) or UV-VIS spectra, however, for the samples dissolved in NaOH (pH=13,6) (see Figure 7b).

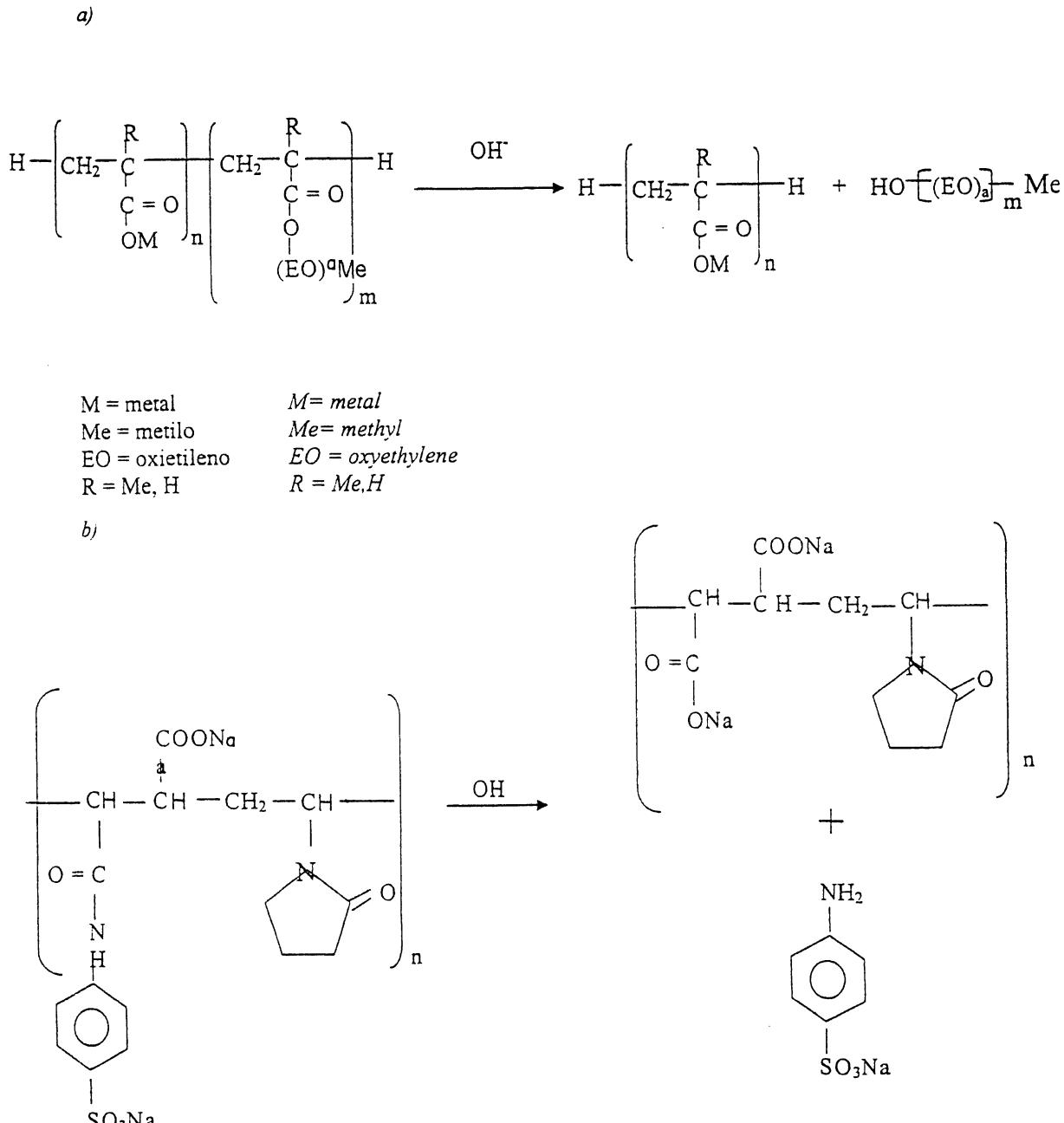


Figura 10.- Hidrólisis alcalina que experimentan los aditivos basados en policarboxilatos y copolímeros vinílicos en medios fuertemente básicos.

Figure 10.- Alkaline hydrolysis of polycarboxylate-and vinyl copolymer admixtures in highly alkaline media.

De acuerdo con los espectro infrarrojo, el aditivo derivado de naftaleno tampoco sufre modificaciones en su estructura cuando permanece en las diferentes disoluciones estudiadas a excepción de la de waterglass (ver Figura 8c). Además la espectroscopía UV-VIS muestra la elevada estabilidad del aditivo derivado de naftaleno cuando permanece en la disolución de NaOH ($pH=13.6$) al presentar dos bandas de absorción a 228 cm^{-1} y 268 cm^{-1} correspondientes a los anillos aromáticos, al igual que el aditivo original (ver Figura 7c). Sin embargo, cuando el aditivo derivado de naftaleno permanece en una disolución de waterglass se observan alteraciones en los espectros infrarrojo en las bandas que aparecen a 1.185 y 1.036 cm^{-1} y que corresponden a las bandas de vibración de los grupos sulfonato y que son los grupos funcionales responsables del efecto superplastificante de este aditivo. Esta misma alteración se observa en los espectros infrarrojo de los otros dos aditivos que contienen grupos sulfonato, como el derivado de melamina y el copolímero vinílico, cuando permanecen en la disolución de waterglass, siendo difícil de discriminar si esas alteraciones son debidas al aditivo o simplemente a interferencias en el espectro IR debidas al waterglass.

Por último, no se observan variaciones en la estructura del aditivo reductor de la retracción a través de FTIR (Figura 8e) y FT-Raman (Figura 9e) cuando permanece en medios fuertemente básicos. En el espectro infrarrojo de dicho aditivo cuando permanece en una disolución de waterglass se observa que la muestra se ha carbonatado (banda a 1.450 cm^{-1}), sin embargo, este aditivo derivado de polipropilenglicol presenta una elevada estabilidad en medios fuertemente alcalinos.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado la estabilidad de aditivos superplastificantes y reductor de la retracción en diferentes medios alcalinos a través de FTIR, FT-Raman y espectroscopía UV-VIS.

Todos los aditivos son estables a pH inferiores a 13, es decir, en agua y en las disoluciones de NaOH ($pH=11.7$) y Ca(OH)₂ ($pH=12.4$). Sin embargo, la mayoría experimentan cambios en su estructura cuando permanecen en disoluciones más básicas.

Todos los aditivos estudiados, a excepción del derivado de polipropilenglicol y el derivado de naftaleno, sufren modificaciones estructurales en la disolución de NaOH ($pH=13.6$), mientras que únicamente el aditivo derivado de polipropilenglicol presenta una elevada estabilidad en waterglass.

According to the infrared spectrum, the naphthalene derivative admixture does not undergo structural changes, either; in any of the different solutions studied, with the exception of waterglass (see Figure 8c). UV-VIS spectroscopy, moreover, corroborates the stability of this admixture in NaOH ($pH=13.6$), since the same two absorption bands -at 228 cm^{-1} and 268 cm^{-1} corresponding to the aromatic rings- observed for the initial compound also appear on the spectrum obtained after dissolution in this medium (see Figure 7c). However, the infrared spectrum of the naphthalene derivative in a waterglass solution shows alterations in the chemical structure of the admixture, with bands appearing at 1185 and 1036 cm^{-1} . These are assigned to sulphonate groups, the functions responsible for this admixture's superplasticizing effect. This same alteration is observed in the infrared spectra for the waterglass samples of the other two admixtures containing sulphonate groups, namely the melamine derivative and the vinyl copolymer. It is difficult to determine, however, whether these alterations are attributable to the admixture or simply to waterglass interference in the IR spectra.

Finally, the FTIR (Figure 8e) and FT-Raman (Figure 9e) spectra show no structural variations in the shrinkage-reducing admixture dissolved in very basic media. The waterglass sample is observed to have carbonated (band at 1450 cm^{-1} on the infrared spectrum), although this polypropylene glycol derivative admixture is very stable in highly alkaline media.

4. CONCLUSIONS

The present paper describes a study the stability of superplasticizing and shrinkage-reducing admixtures in different alkaline media through of FTIR, FT-Raman and UV-VIS spectroscopy.

All the admixtures are stable at pH values lower than 13, i.e., when dissolved in water, NaOH ($pH=11.7$) or Ca(OH)₂ ($pH=12.4$). Most, however, undergo structural change in more alkaline solutions.

In NaOH ($pH=13.6$), structural changes take place in all the admixtures studied except the polypropylene glycol and naphthalene derivatives, whilst only the polypropylene glycol derivative is stable in waterglass solution.

Los aditivos basados en policarboxilato y copolímero vinílico experimentan hidrólisis alcalina en medios fuertemente básicos. En el caso del aditivo basado en policarboxilato, la cadena principal que contiene los grupos ésteres, y que es la que se adsorbe en la superficie de los granos de cemento o escoria, se separa de las cadenas laterales que consisten en cadenas de éteres perdiendo sus propiedades dispersantes y fluidificantes. Además se ha realizado un análisis cuantitativo de los cambios estructurales que experimenta el aditivo basado en policarboxilato.

Both the polycarboxylate-based and vinyl copolymer admixtures are alkali hydrolysed in high alkaline media. In the polycarboxylate-based admixture, in turn, the backbone containing the ester groups that adsorbs on the surface of the cement or slag particles pulls away from the lateral, ether-containing chains, resulting in the loss of dispersive and fluidifying properties of the admixture. The paper also discusses the results of a quantitative analysis of the structural changes taking place in the polycarboxylate-based admixture.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a M^a M. Alonso, a la Dra. R. Valenzuela y a L. Ureña su colaboración en la realización de los espectros UV-VIS, Raman e infrarrojo, respectivamente. También agradecemos a C. Sierra, M. Málaga, B. Montalbán, A. Castro, A. Perea y S. Neira de REPSOL-YPF por su ayuda en la realización de los cromatogramas GPC y medidas de viscosidad intrínseca y rotacional. Los autores quieren agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología la subvención del proyecto MAT2001-1490, sin cuya financiación no se podría haber realizado este trabajo.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank M^a M. Alonso as well as Dr R. Valenzuela and L. Ureña for their co-operation in obtaining the UV-VIS, Raman and infrared spectra. Thanks likewise go to C. Sierra, M. Málaga, B. Montalbán, A. Castro, A. Perea and S. Neira of REPSOL-YPF for their assistance with the GPC chromatography and measurements of intrinsic and rotational viscosity. Authors wish to thank the Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) for their support in the project MAT2001-1490

BIBLIOGRAFÍA

- (1) UNE-EN 934:2:02. *Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones y requisitos* (2001).
- (2) LEA'S. *Chemistry of Cement and Concrete*. Ed. Arnold. (1988)
- (3) A. M. Neville. *Properties of Concrete* Ed. Longman pp. 257. (1995)
- (4) K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanahara, M. Matsuhira. *Effects of the chemical structure on the properties of poly-carboxylate-type superplasticizer*. Cem. Concr. Res., 30 pp. 197-207 (2000)
- (5) S. Hanchara, K. Yamada. *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture and paste rheology*. Cem. Concr. Res. 29 pp. 1159-1165 (1999)
- (6) J. Roncero, R. Gettu, M. A. Martín. *Influencia de los superfluidificantes y aditivos reductores de la retracción en el comportamiento diferido del hormigón estructural* V Simposium ANFAH, (2001).
- (7) C. Vollhardt. *Química Orgánica* 2nd edition. Ed. Omega, Barcelona (1996)
- (8) M. Y. A. Mollah, W. J. Adams, R. Schennach, D. L. Coeke. *A review of cement-superplasticizer interactions and their models*. Advances in Cement Research, 12, No 4., pp. 153-161 (2000).
- (9) K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata. *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*. Cem. Concr. Res., 32, pp. 1507-1513 (2002).
- (10) S. Chandra, J- Björnström. *Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars- Part I*. Cem. Concr. Res., 32, pp. 1605-1611(2002)
- (11) F. Puertas y T. Vázquez. *Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes*. Mater Construcc, Vol. 51, No. 262, pp. 53-61 (2001)
- (12) F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez. *Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes*. Adv. Cem. Res. (submitted).
- (13) T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y. B. Cheng. *Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete*. Cem. Concr. Res. 30 pp. 1367-1374 (2000)
- (14) J. Mora, A. Aguado, R. Gettu. *Influencia de los aditivos reductores de la retracción sobre la retracción plástica*. Mater Construcc, Vol. 53, nº 271-272 (2003)
- (15) F. Puertas, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. J. D. Izquierdo, M. L. Granizo. *Effect of superplasticisers on the behaviour and properties of alkaline cements*. Adv. Cem. Res., 15, No. 1, pp. 23-28 (2003)
- (16) M. Palacios, F. Puertas. *Effect of Organic Admixtures on the Mechanical Behavior of Alkali Activated Slag Mortars*. Eighth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Supplementary Papers pp. 497-511. Las Vegas (2004)

- (17) M. Palacios, C. Sierra, F. Puertas. *Métodos y técnicas de caracterización de aditivos para el hormigón*. Mater Construcc, Vol. 269, pp. 89-105 (2003)
- (18) R. Magarotto, I. Torresan and N. Zeminian. *Influence of the molecular weight of polycarboxilate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete*. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, "Cement's Contribution to the Development in the 21st Century", pp. 514-527. Durban (South Africa) (2003).
- (19) S. Grzeszczyk, M. Sudol. *The influence of the new generation superplasticizers on the rheological properties of cement pastes*. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, "Cement's Contribution to the Development in the 21st Century". Pp. 727-735. Durban (South Africa) (2003).
- (20) Pretsch, E., Clere, T., Seibl, J., Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. 2nd edition. Ed. Alhambra (1985)
- (21) Hans-Ulrich Gremlich. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. B 5, pp. 429- 469 (1994).
- (22) M. K. Marchewka, A. Pietraszko. *Structure and spectra melaminium citrate*. Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 pp. 2169-2181, (2003)
- (23) V. T. Yilmaz, A. Kindness, F. P. Glasser. *Quantitative analysis of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer in cement*. Adv. Cem. Res., 2, No. 7, pp. 107-110, 1989.
- (24) M. Alonso López. *Espectroscopía ultravioleta-visible (uv-vis) de líquidos and sólidos*. Técnicas de análisis and caracterización de materiales. Ed. M. Faraldos and C. Goberna. Madrid (2003)
- (25) K. Yamada, S. Hanchara. *Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics*. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, "Cement's Contribution to the Development in the 21st Century". pp. 727-735. Durban (South Africa) (2003).

* * *