

ANTONIO BORSINI*, SILVIA COLLEPARDI*, LUIGI COPPOLA*, ROBERTO TROLI* E MARIO COLLEPARDI**

Negli anni '70 ed '80, i principali ingredienti impiegati negli additivi superfluidificanti erano basati su polimeri idrosolubili caratterizzati tutti dalla presenza di un gruppo solfonico. Questi polimeri includono melammina solfonata con formaldeide (SMF), naftalina solfonata con formaldeide (SNF) ligninsolfonato modificato privo di zucchero (MLS).

Più recentemente, in questo decennio, è stata proposta ed impiegata una nuova famiglia di prodotti basati su polimeri acrilici (AP). Questi polimeri - che non contengono un gruppo solfonico - sono più efficaci di quelli a base di SMF o SNF in termini di minor rapporto acqua/cemento, ad un determinato slump, e di una minore perdita di lavorabilità. Inoltre, l'efficacia dei superfluidificanti a base di AP non dipende significativamente dalle modalità di aggiunta, mentre lo slump dei calcestruzzi con additivi a base di SMF e SNF è molto maggiore con un'aggiunta ritardata dell'additivo rispetto all'aggiunta immediata dell'additivo introdotto con l'acqua d'impasto.

AP rappresenta una famiglia di polimeri acrilici un po' più costosi del polimero SMF e molto più costosi dell'SNF e soprattutto dell'MLS. Perciò una combinazione di AP con gli altri polimeri potrebbe ridurre il costo dell'additivo. Tuttavia, la combinazione di AP con SNF appare inaffidabile in quanto può produrre riduzioni erratiche nella lavorabilità del calcestruzzo. Non vi è alcun vantaggio pratico, da un punto di vista tecnico o economico, nel combinare AP con SMF. D'altra parte, una combinazione di AP con MLS si comporta abbastanza bene purché la sostituzione di AP da parte di MLS non sia maggiore del 25%.

INTRODUZIONE

Gli additivi superfluidificanti possono essere usati nel calcestruzzo per tre diversi scopi o una loro combinazione:

- aumentare la lavorabilità, per una data composizione della miscela, allo scopo di esaltare le caratteristiche di messa in opera del calcestruzzo;
- ridurre l'acqua d'impasto per un dato dosaggio di cemento e per una data lavorabilità, al fine di ridurre il rapporto acqua/cemento (a/c) e perciò di aumentare la resistenza meccanica e migliorare la durabilità;
- ridurre sia l'acqua che elevati dosaggi di cemento, ad una data lavorabilità e per una certa resistenza meccanica, allo scopo di ridurre la deformazione viscosa, il ritiro igrometrico

In the '70 and '80, the main ingredients used in superplasticizers were based on water soluble polymers all characterized by the presence of a sulfonic group. These polymers include sulfonated melamine formaldehyde (SMF) condensate, sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF) condensate, and modified sugar-free lignosulfonate (MLS).

More recently, in the present decade, a new family of products - based on acrylic polymers (AP) - has been proposed and used. These polymers - which do not contain a sulfonic group - are more effective than those based on SMF or SNF in terms of lower water-cement ratio, at a given slump, and lower slump loss. Moreover, the effectiveness of the AP-based superplasticizers does not depend significantly on the mode of addition, whereas the slump level of concrete mixes with SMF- and SNF-based admixtures is much higher with a delayed addition with respect to an immediate addition with mixing water.

AP is a family of acrylic polymers which are a little more expensive than SMF and much more expensive than SNF and mainly than MLS. Therefore blending of AP with the other polymers could reduce the cost. However, the combination of AP with SNF appears to be unreliable because it can produce erratic reductions in the workability of the concrete. There is no practical advantage, from a technical or economical point of view, in combining AP with SMF. On the other hand, a combination of AP with MLS performs quite well provided that the replacement of AP by MLS is not higher than 25%.

INTRODUCTION

Superplasticizers can be used in concrete mixtures for three different purposes or a combination of these:

- *to increase workability, at a given mix composition, in order to enhance placing characteristics of concrete;*
- *to reduce the mixing water, at given cement content and workability, in order to reduce the water-cement ratio (w/c) and therefore to increase strength and improve durability;*
- *to reduce both water and relatively high cement factor, at given workability and strength, in order to reduce creep, drying shrinkage, and thermal strains caused by heat of cement hydration in massive structures.*

Due to the addition of superplasticizers, the slump increase at a given mix composition is about 150-200 mm, whereas the reduction in the amount of mixing water at a given slump is about 15-30% de-

trico e le sollecitazioni d'origine termica, nelle strutture massive, provocate dal calore d'idratazione del cemento.

A seguito dell'aggiunta dei superfluidificanti, l'aumento di slump per una data composizione è di circa 150-200 mm, mentre la riduzione nella quantità d'acqua d'impasto per un determinato slump è di circa 15-30% a seconda del dosaggio e del tipo di additivo. Il dosaggio ottimale di superfluidificanti commerciali è in genere compreso nell'intervallo 1-2% rispetto alla massa del cemento. Tuttavia il dosaggio effettivo degli ingredienti attivi è in realtà molto più basso poiché questi additivi sono disponibili in forma di soluzioni acquose al 30-40% allo scopo di facilitare un dosaggio accurato, affidabile ed automatico sull'impianto di betonaggio.

COMPOSIZIONE DEI SUPERFLUIDIFICANTI

Durante le ultime due decadi i principali ingredienti negli additivi superfluidificanti sono stati i polimeri sintetici idrosolubili come la melammina solfonata condensata con formaldeide (SMF), il naftalensolfonato condensato con formaldeide (SNF) e il ligninsolfonato modificato privo di zucchero (MLS). I progressi nei superfluidificanti, contenenti prodotti sintetici alternativi idrosolubili, sono stati proposti in questa decade [1-8] per ridurre l'inconveniente della perdita di slump che può in parte o in tutto cancellare i vantaggi tecnici associati all'uso di superfluidificanti (basso rapporto a/c o alto livello di lavorabilità). Più recentemente, questi nuovi superfluidificanti - tutti basati sulla famiglia dei polimeri acrilici (AP) - sono stati investigati approfonditamente, e numerosi lavori su questi additivi sono stati presentati alla Quinta Conferenza Internazionale CANMET/ACI sui "Superfluidificanti ed altri additivi chimici" [9-24].

Le Figure 1 e 2 mostrano la struttura chimica dei più importanti polimeri solfonati (SNF, SMF, AS, LS) ed acrilici (CAE, PC, CLAP) usati come ingredienti degli additivi superfluidificanti.

Oltre ad una più bassa perdita di lavorabilità, i superfluidificanti a base di AP si comportano meglio dei polimeri solfonati tradizionali anche in termini di una più alta riduzione nel rapporto a/c ad una data lavorabilità, o di un più alto livello di slump ad una determinata composizione della miscela. Tuttavia, i superfluidificanti a base di AP appaiono essere più costosi degli altri. La Tabella 1 mostra il costo comparativo di alcuni tra gli ingredienti più importanti (SNF, SMF, MLS, CAE) usati come componenti capaci di ridurre l'acqua negli additivi superfluidificanti [15]. Poiché i prodotti commerciali di questi polimeri sono disponibili in diverse concentrazioni di soluzioni acquose

pending on the dosage and type of the admixtures. The optimum dosage of commercial superplasticizers is in general in the range 1-2% by mass of cement. However, the actual dosage of the active ingredients is really much lower than the above figures since they are available in form of 30-40% aqueous solution to facilitate an accurate, reliable, and automatic dispensing at the batching plant.

COMPOSITION OF SUPERPLASTICIZERS

During the last two decades the main ingredients in the superplasticizers were synthetic water-soluble polymers such as sulfonated melamine formaldehyde (SMF) condensate, sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF) condensate, and modified sugar-free lignosulfonate (MLS). Advances in superplasticizers, containing alternative water soluble synthetic products, have been proposed in the present decade [1-8] to reduce the slump-loss drawback which can partly or completely cancel the initial technical advantage associated with the use of superplasticizers (low w/c ratio or high slump level). More recently, these new superplasticizers - all based on the family of acrylic polymers (AP) - have been deeply investigated, and numerous papers on these admixtures were presented at the Fifth CANMET-ACI International Conference on "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures" [9-24].

Figures 1 and 2 show the chemical structure of the most important sulfonated (SNF, SMF, AS, LS) and acrylic polymers (CAE, PC, CLAP) used as active ingredients of superplasticizing admixtures.

Besides a lower slump loss, AP-based superplasticizers perform better than the traditional sulfonated polymers even in terms of either higher reduction in the w/c at a given workability or higher slump level at a given mixture composition. However, the AP superplasticizers appear to be more expensive than the others. Table 1 shows the comparative cost of some important ingredients (SNF, SMF, MLS, CAE) used as water-reducing component in the superplasticizing admixtures [15]. Since commercial products of these polymers are available in different concentrations of aqueous solutions (40% for NSF; 30-40% for SMF; 30-50% for MLS; 30% for CAE) the comparative costs of these four products are referred to 1 kg of dry polymer (Table 1). These data are based on the cost of the raw materials presently available in Italy, and can change in other countries.

MECHANISMS OF ACTION OF SUPERPLASTICIZERS

Superplasticizers cause dispersion into smaller cement particles of coarse agglomerates which predominate in the cement

* Eni, Spresiano (TV).

** Dipartimento dei Materiali e Scienza della Terra, Università di Ancona.

* Eni, Spresiano (Treviso), Italy

** Department of Materials and Earth Science, University of Ancona, Italy.

(40% per NSF; 30% per MSF; 30-50% per MLS; 30% per CAE) i costi comparativi di questi quattro prodotti sono riferiti ad un kg di polimero secco (Tabella 1). Questi dati sono basati sul costo delle materie prime disponibili attualmente in Italia e possono cambiare in altri paesi.

MECANISMI D'AZIONE DEI SUPERFLUIDIFICANTI

I superfluidificanti provocano la dispersione in particelle cementizie più piccole dei grossi agglomerati che predominano nella pasta di cemento del calcestruzzo (Fig. 3). A causa dell'effetto di dispersione, vi è un aumento di fluidità nella miscela cementizia. In passato l'effetto di dispersione è stato attribuito solo allo sviluppo delle cariche elettrostatiche negative dello stesso segno sulle par-

te di the concrete mix (Fig. 3). Due to the dispersion effect, there is a fluidity increase in the cement mixture. In the past time the dispersion effect was ascribed only to the development of the same electrostatic (negative) charge on the cement particles [25]. The electrostatic attractive forces, existing among cement particles and causing agglomeration, would be neutralized by the adsorption of anionic polymers negatively charged, such as SNF or SMF, for the presence of SO_3^- groups on the surface of cement particles. The dispersion of cement particles (Fig. 4) would be related with the electrical repulsion produced by the adsorption of negatively charged groups (SO_3^-) and determined through zeta potential measurements.

Additional available experimental results did not confirm this mechanism for the superplasticizing action of the acrylic polymers [4, 7, 8, 14, 17, 20]. Table 2, for instance, indicates that AP-based

TABLE 1
COSTI COMPARATIVI DI SUPERFLUIDIFICANTI IN PERCENTO RISPETTO A QUELLO DI 1 KG DI POLIMERO SECCO [15]
COMPARATIVE COSTS OF SUPERPLASTICIZERS IN PERCENTAGE WITH RESPECT TO THAT OF 1 KG OF DRY ACRYLIC POLYMER [15].

tipo di superfluidificante (type of superplasticizer)	costo del polimero secco (cost of dry polymer)	concentrazione della soluzione acquosa (concentration of the aqueous solution)	costo della soluzione acquosa (cost of aqueous solution)
AP-based	100	30%	30
MSF-based	80	40%	32
NSF-based	40	40%	16
MLS-based	20	40%	8

telle di cemento [25]. Le forze di attrazione elettrostatica, che esistono tra le particelle di cemento e provocano l'agglomerazione, verrebbero neutralizzate dall'adsorbimento dei polimeri anionici carichi negativamente, come quelli dell'SNF o SMF, per la presenza dei gruppi SO_3^- sulla superficie delle particelle di cemento. La dispersione delle particelle di cemento (Fig. 4) sarebbe da mettere in relazione con la repulsione elettrostatica prodotta per adsorbimento di gruppi carichi negativamente (SO_3^-) e misurabile attraverso determinazioni di potenziale zeta.

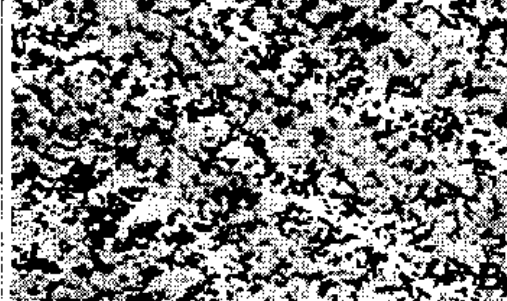
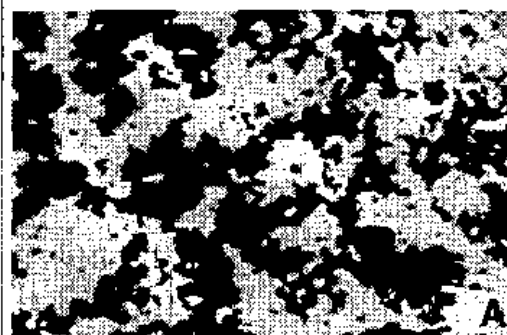


Fig. 3 - Particelle di cemento agglomerate (A) e disperse (B) a seguito dell'aggiunta di superfluidificante.
Fig. 3 - Agglomeration (A) of cement particles and their dispersion (B) produced by superplasticizer.

superplasticizers produce negligible zeta potential change (0.3-5 mV), with respect to that caused by SNF-based admixtures (23-28 mV), in aqueous suspensions of cement particles [14].

Figures 5 and 6 show the adsorption on cement particles and zeta-potential measurements of CAE copolymer in comparison with SNF polymer. In particular, Fig. 5 shows the percentage of polymer adsorbed on cement particles as a function of the admixture dosage expressed as percentage of dry polymer by mass of cement. The adsorption of CAE copolymer (about 85%) appears to be higher than that recorded for the SNF polymer (75%). Figure 6 indicates that the zeta potential of cement particles treated by CAE appears to be much lower than those recorded in the presence of SNF. In particular, when 0.35% of CAE by mass of cement was used, the cement particles appeared to be almost electrically neutral.

All these results would indicate that the dispersion of cement particles, responsible for the fluidity increase caused by superplasticizer, is not necessarily related to the electrostatic repulsion associated with zeta potential measurements. It would seem that, at least for the acrylic polymer-based admixtures, the polymer adsorption itself (Fig. 5) rather than the electrostatic repulsion (Fig. 6) is responsible for the dispersion of large agglomerates of cement particles into smaller ones resulting in a remarkable increase in the fluidity of cement mixes.

The dispersion mechanism performed by the AP-based superplasticizers could be related more to a steric hindrance effect (produced by the presence of side long graft chains) rather than to the presence of negatively charged anionic groups (COO^-). In other words, the graft chains of the polymer molecules on the surface of cement would hinder by themselves from flocculating into large and irregular agglomerates of cement particles (Fig. 7). This mechanism would be in agreement with the relatively smaller number of negative anionic groups (COO^-) in the acrylic polymers in comparison with those present as SO_3^- in the SMF and SNF polymers [4].

MODE OF ADDITION

The SMF- or SNF-based superplasticizers are able to transform a no-slump concrete into a self-leveling mix with a slump increase of about 200 mm. However, the method of addition of these superplasticizers affects the slump-increase effect. An immediate addition procedure (superplasticizer with gauging water) produces a

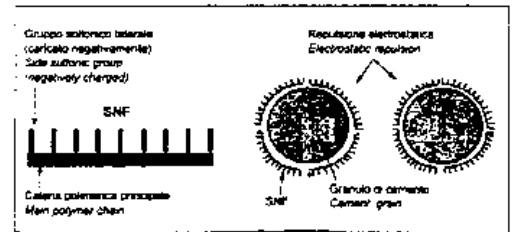


Fig. 4 - Rappresentazione schematica di un polimero solfonato (SNF) e del suo effetto di repulsione elettrostatica sulla dispersione delle particelle di cemento.
Fig. 4 - Schematic picture of sulfonated polymer (SNF) and its electrostatic repulsive effect on the dispersion of cement particles.

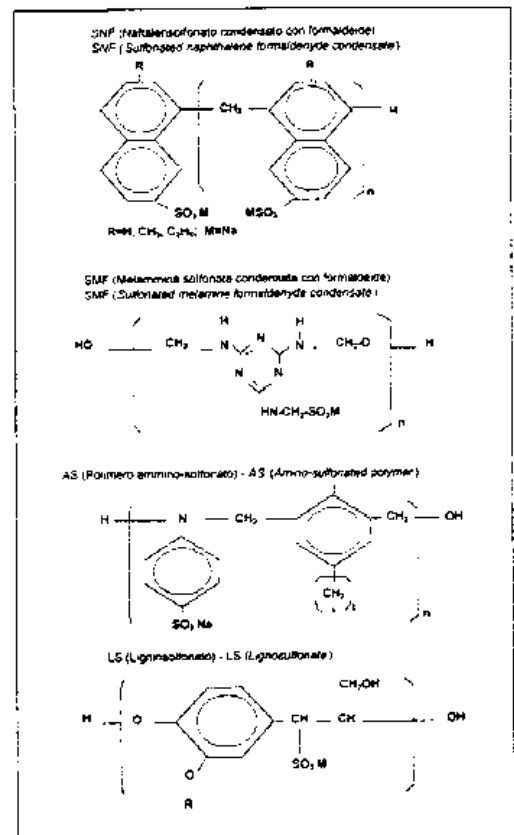


Fig. 1 - Struttura chimica dei superfluidificanti a base di polimeri solfonati [3].
Fig. 1 - Chemical structure of superplasticizer based on sulfonated polymers [3].

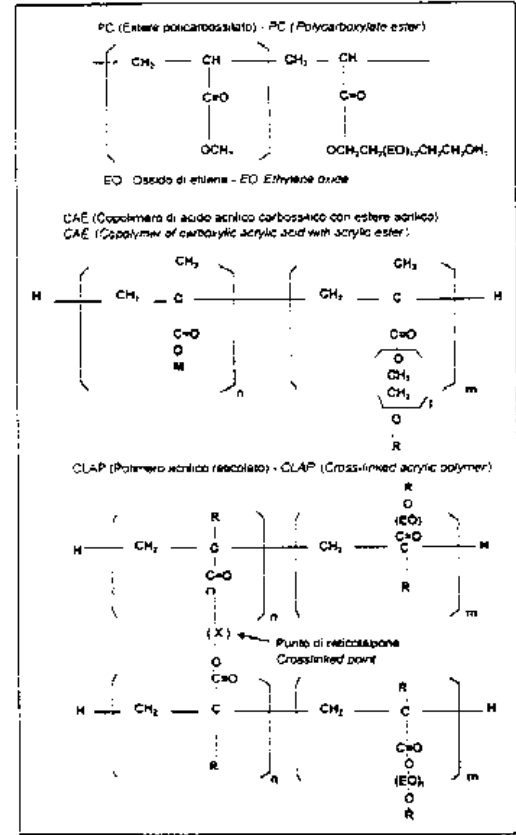


Fig. 2 - Struttura chimica dei superfluidificanti a base di polimeri acrilici [3, 7, 8].
Fig. 2 - Chemical structure of superplasticizer based on acrylic polymers [3, 7, 8].

Ulteriori risultati sperimentali disponibili non hanno confermato questo meccanismo per l'azione dei superfluidificanti a base di polimeri acrilici [4, 7, 8, 14, 17, 20]. La Tabella 2, per esempio, indica che i superfluidificanti a base di poliacarbossilato (PC) producono una variazione di potenziale zeta trascurabile (0,3-5 mV), rispetto a quello provocato dagli additivi a base di SNF (23-28 mV), in sospensioni acquose di particelle di cemento [14].

Le Figg. 5 e 6 mostrano l'adsorbimento sulle particelle di cemento e le misure di potenziale zeta del polimero CAE in confronto con il polimero SNF. In particolare, la Fig. 5 mostra la percentuale di polimero adsorbito sulle particelle di cemento in funzione del dosaggio di additivo espresso in % di polimero secco rispetto alla massa del cemento. L'adsorbimento del co-polimero CAE (circa 85%) appare essere maggiore di quello registrato per il polimero SNF (75%). La Fig. 6 indica che il potenziale zeta delle particelle di cemento trattate con CAE risulta essere molto minore di quello registrato in presenza di SNF. In particolare, quando è usato 0,3% di CAE rispetto alla massa di cemento le particelle cementizie risultarono essere quasi neutre dal punto di vista elettrostatico.

Tutti questi risultati indicherebbero che la dispersione delle particelle di cemento, responsabili per l'aumento di fluidità provocato dal superfluidificante, non è necessariamente in relazione alla repulsione elettrostatica associata con le misure di potenziale zeta. Sembrerebbe che, almeno per gli additivi a base di polimeri acrilici, l'adsorbimento del polimero stesso (Fig. 5) piuttosto che la repulsione elettrostatica (Fig. 6) sia responsabile della dispersione dei grossi agglomerati di particelle di cemento in quelli più piccoli, provocando un aumento considerevole nella fluidità delle miscele di cemento.

Il meccanismo di dispersione che si verifica con i superfluidificanti a base di AP potrebbe essere messo in relazione più con l'effetto di impedimento sterico (prodotto dalla presenza di catene laterali innestate su quella centrale) che con la presenza di gruppi anionici carichi negativamente (COO^-). In altre parole le catene di molecole polimeriche innestate lateralmente sulla superficie del cemento impedirebbero esse stesse la flocculazione del cemento in agglomerati grossi ed irregolari (Fig. 7). Questo meccanismo sarebbe in accordo con il numero relativamente più piccolo di gruppi anionici carichi negativamente (COO^-) pre-

TABELLA/TABLE 2
POTENZIALE ZETA DI PARTICELLE DI CEMENTO IN SOSPENSIONI ACQUOSE IN PRESENZA DI SUPERFLUIDIFICANTI [14]
ZETA POTENTIAL OF CEMENT PARTICLES IN AQUEOUS SUSPENSION WITH SUPERPLASTICIZERS [14].

Superfluidificante Superplasticizer	Principali componenti Main component	Potenziale Zeta Zeta potential (mV)
A	PC	5,0
B	PC	0,3
C	PC	1,0
D	PC	4,0
E	PC	+0
F	PC	2,0
G	SNF	23,0
H	SNF	28,0

PC = Poliacarbossilato F Polycarboxylate

less workable mix with respect to a delayed addition of the same superplasticizers (after an initial mixing period of 1 min).

The influence of the method of addition on the effect of superplasticizer has been ascribed to the different capability of SMF or SNF polymer molecules to be adsorbed on anhydrous or hydrated cement particles [26]. For instance, a preliminary treatment of cement even with a small amount of water (1-2%) produces superplasticized concrete mixes which, independently of the method of addition of the superplasticizer, always perform as well as the best concrete produced by delayed addition [27]. This effect seems to be related with the production of an ettringite coating on the surface of cement particles during the preliminary water treatment. It seems that addition of superplasticizers with mixing water causes a strong incorporation of the polymer molecules into the C_3A -gypsum system, leaving only small amounts of polymer for dispersion of C_2S and C_3S . Consequently, the adsorption of SMF or SNF polymer molecules on the pre-hydrated cement surface is reduced and the subsequent dispersing action appears to be much more effective than that recorded in the absence of the preliminary water treatment.

A superplasticizer which could perform independently of the method of addition would be much appreciated at the batching plant

enti nei polimeri acrilici in confronto con quelli presenti come SO_3^- nei polimeri SMF ed SNF [14].

MODALITA' DI AGGIUNTA

I superfluidificanti a base di SMF o SNF sono capaci di trasformare un calcestruzzo a slump zero in un calcestruzzo autolivellante con un aumento di slump di circa 200 mm. Tuttavia, il modo di aggiunta di questi superfluidificanti influenza l'aumento dello slump. Un'aggiunta immediata (superfluidificante con acqua d'impasto) produce un calcestruzzo meno lavorabile rispetto a quello ottenibile con un'aggiunta ritardata dello stesso additivo (dopo un periodo iniziale di mescolamento del calcestruzzo per un minuto).

L'influenza del metodo di aggiunta sull'effetto del superfluidificante è stato attribuito alla diversa capacità delle molecole polimeriche di SMF o SNF di essere adsorbite su particelle di cemento anidre o idratate [26]. Per esempio un trattamento preliminare di cemento anche con piccole quantità d'acqua (1-2%) produce calcestruzzi i quali, indipendentemente dal metodo di aggiunta del superfluidificante, si comportano sempre come calcestruzzi trattati con superfluidificante con aggiunta ritardata [27]. Questo effetto sembra essere in relazione con la produzione di una pellicola di ettringite sulla superficie delle particelle di cemento durante il preliminare trattamento con acqua. Sembra che l'aggiunta di superfluidificanti con l'acqua d'impasto provochi un considerevole inglobamento delle molecole di polimero nel sistema C_3A -gesso, lasciando solo piccole quantità di polimero disponibili per la dispersione del C_2S e C_3S . Conseguentemente, l'adsorbimento di SMF o SNF sulla superficie pre-idratata di cemento è ridotta e la successiva azione disperdente appare essere molto più efficace di quella che si verifica in assenza del preliminare trattamento con acqua.

Un superfluidificante che potesse comportarsi indipendentemente dal metodo di aggiunta sarebbe meglio apprezzato sull'impianto di betonaggio di un calcestruzzo preconfezionato o di un calcestruzzo prefabbricato per ridurre la variabilità nella lavorabilità del calcestruzzo o nella resistenza meccanica del prodotto indurito provocato dal cambio di procedura di aggiunta del superfluidificante. I superfluidificanti a base di polimeri acrilici sembrano essere additivi molto interessanti poiché essi si comportano

of ready-mixed or precast concrete in order to reduce the variability in the slump of fresh mix or in the strength of hardened concrete caused by change in the procedure of superplasticizer addition. The acrylic polymer based superplasticizers seem to be very interesting admixtures because they perform without depending on the addition procedure. Table 3 shows the slump of concrete mixes as a function of the superplasticizer procedure addition (delayed or immediate) when SMF and SNF or CAE based polymers are used [3].

Results by Uchikawa [7] confirm that SNF polymer is more adsorbed, particularly on the C_3A hydration products, when the immediate addition procedure is adopted. Moreover, according to Uchikawa [7], the superplasticizing effect is improved with a delayed SNF-polymer addition because of the lower adsorption of the polymer on the C_3A hydration products; on the other hand, the adsorption of the PC acrylic polymer (Fig. 2) does not depend on the mode of addition (immediate or delayed).

SLUMP LOSS

The slump loss problem appears to be even more serious than that related with different performances caused by the superplasticizer addition procedure. When a concrete mix must be transported for a long time, particularly in hot weather, it should keep us for as possible at the initial slump level to avoid the practice of redosing the concrete with water above and beyond that required in the mix design. Results of investigations of retempered concrete indicate that many of the properties of the hardened concrete (strength, durability, abrasion resistance, etc.) are significantly affected, since retempered concrete does not perform as well as concrete which has not been retempered [28]. However, slump loss is unavoidable because of the intrinsic requirement for cement mixes which should set and harden in a relatively short time. Therefore, a right and proper compromise would be a zero-slump-loss concrete mix for about 1 hour. By using traditional superplasticizers based on SNF or SMF polymers it is not easy to achieve this target, because in general slump loss is higher in superplasticized concrete with respect to the corresponding plain mix at given initial slump (Fig. 8). The lower the *w/c*, the higher is the slump loss for the same initial slump level. It seems that the lower *w/c* in superplasticized concrete and the consequent lower distance among cement particles cause a more significant slump loss when the same amount of water is lost through evaporation or by reaction with cement during the transportation time (Fig. 9).

Several methods have been adopted to control the rate of slump loss. One method is to add the superplasticizer at the point of discharge but there are some practical problems associated with this approach. For instance, the concrete into the truck-mixer before the superplasticizer addition would be too stiff when a high-quality concrete, (with low *w/c*), should be produced. Moreover, dosing the superplasticizer at the work site is too time consuming and does not allow an accurate control of the final slump and admixture dosage.

Other methods to control slump loss include adding a higher than normal dosage of superplasticizer or using some type of retarding admixture in the formulation. However, there are some limits in this approach, because sometimes the final effect is to produce concrete with un-acceptable low early strength or surprisingly to aggravate more seriously slump loss. For instance, slump loss accompanied by a surprisingly quick set may sometimes occur by using retarders such as sugar, sucrose, corn syrup or calcium lignosulfonate [29]. The cement content, as well as the chemical and mineralogical composition of cement, play an important role in determining such a singular slump loss although the detailed mechanism is not clear.

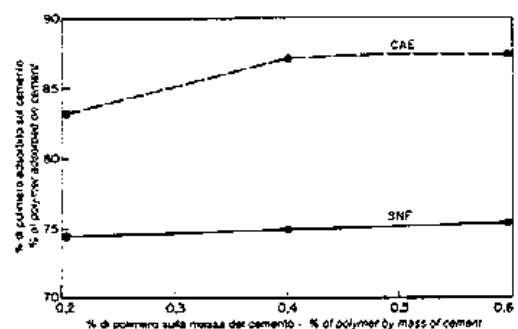


Fig. 5 - Adsorbimento di CAE o SNF sulla superficie del cemento in funzione del dosaggio di polimero [3].
Fig. 5 - Adsorption of CAE or SNF on the cement surface as a function of polymer dosage [3].

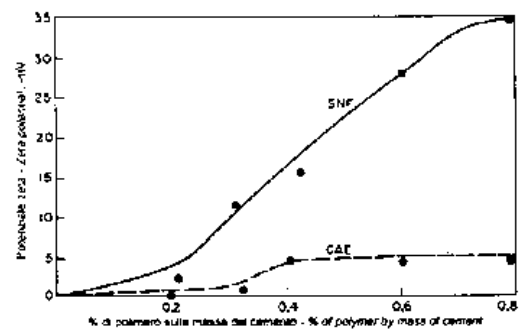


Fig. 6 - Potenziale zeta di particelle cementizie con CAE ed SNF in funzione del dosaggio di polimero [3].
Fig. 6 - Zeta potential of cement particles with CAE or SNF as a function of polymer dosage [3].

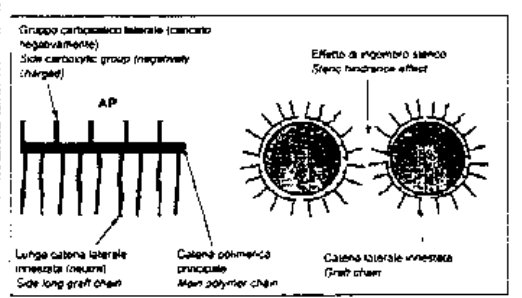


Fig. 7 - Rappresentazione schematica di un polimero acrilico (AP) e suo effetto di impedimento sterico sulla dispersione delle particelle di cemento.
Fig. 7 - Schematic picture of acrylic polymer (AP) and its steric hindrance effect on the surface of cement particles.

senza dipendere dalla modalità di aggiunta. La Tabella 3 mostra lo slump di calcestruzzi in funzione della procedura di aggiunta del superfluidificante (ritardata o immediata) quanto l'SMF o l'SNF o il CAE sono usati come polimeri per superfluidificanti [3].

I risultati di Uchikawa [7] confermano che il polimero a base di SNF è più adsorbito, particolarmente sui prodotti di idratazione del C₃A, quando viene adottata una procedura di aggiunta immediata. Tuttavia, secondo Uchikawa [7], l'effetto superfluidificante viene migliorato con una aggiunta ritardata di polimero a base di SNF a causa del minore adsorbimento del polimero sui prodotti di idratazione del C₃A; d'altra parte, l'adsorbimento del polimero acrilico PC (Fig. 2) non dipende dalle modalità di aggiunta (immediata o ritardata).

PERDITA DI LAVORABILITÀ

Il problema della perdita di lavorabilità appare essere ancora più serio di quello relativo alle prestazioni variabili provocate dal tempo di aggiunta del superfluidificante. Quando il calcestruzzo deve essere trasportato per un lungo periodo, particolarmente in climi caldi, esso dovrebbe conservare il più possibile lo slump iniziale per evitare la pratica di riaggiungere acqua al calcestruzzo oltre quella richiesta dal mix-design. I risultati di ricerche su calcestruzzi con riaggiunta d'acqua sul cantiere indicano che molte proprietà del calcestruzzo indurito (resistenza meccanica, durabilità, resistenza all'abrasione, ecc.) sono significativamente influenzate poiché i calcestruzzi con riaggiunta d'acqua si com-

portano peggio dei calcestruzzi che non hanno subito la riaggiunta d'acqua [28]. Tuttavia, la perdita di lavorabilità è un evento inevitabile per l'esigenza intrinseca delle miscele cementizie che devono far presa ed indurire in un tempo relativamente breve. Perciò un giusto ed adeguato compromesso potrebbe essere un calcestruzzo con una perdita di lavorabilità nulla per circa un'ora. Usando i superfluidificanti tradizionali a base SNF o SMF non è facile raggiungere questo obiettivo, poiché in generale la perdita di lavorabilità è molto più alta nei calcestruzzi trattati con superfluidificante rispetto ai corrispondenti calcestruzzi di pari lavorabilità senza additivo (Fig. 8). Minore è il rapporto *w/c*, maggiore è la perdita di lavorabilità in calcestruzzi di pari slump iniziale. Sembra che il più basso rapporto *w/c* in calcestruzzi con superfluidificante, e la conseguente minor distanza tra le particelle di cemento provocata dal minor rapporto acqua/cemento, provochi una più significativa perdita di lavorabilità quando la stessa quantità d'acqua è persa per effetto dell'evaporazione o per reazione con il cemento durante il trasporto (Fig. 9).

Sono stati adottati alcuni metodi per contrastare la perdita di lavorabilità. Un metodo è quello di aggiungere il superfluidificante al momento del getto del calcestruzzo sul cantiere, ma vi sono alcuni problemi pratici che rendono difficile questa soluzione del problema. Per esempio, se si dovesse gettare un calcestruzzo di qualità cioè con un basso rapporto *w/c*, il calcestruzzo nell'autobetoniera prima dell'aggiunta del superfluidificante risulterebbe essere troppo asciutto e difficilmente mescolabile. Inoltre, l'aggiunta di superfluidificante sul cantiere fa perdere del tempo e non consente un controllo accurato dello slump finale e del dosaggio di additivo.

Altri metodi per controllare la perdita di lavorabilità includono l'aggiunta di una maggiore quantità di additivo o l'uso di alcuni additivi ritardanti nella formulazione del superfluidificante. Tuttavia, vi sono alcuni limiti in questo approccio poiché talvolta l'effetto finale è di produrre un calcestruzzo con una inaccettabile bassa resistenza meccanica alle brevi stagionature o, sorprendentemente, quello di aggravare più seriamente la perdita di lavorabilità. Per esempio la perdita di lavorabilità accompagnata da una sorprendente presa rapida si può talvolta verificare quando si usano ritardanti a base di zucchero, saccarosio, sciroppo d'amido o ligninsolfonato di calcio [29]. Il contenuto di cemento, come anche la composizione chimica e mineralogica del cemento stesso, giocano un ruolo importante nel determinare questo singolare comportamento nella perdita di lavorabilità sebbene il meccanismo in dettaglio non sia ancora chiaro: sembra che il contenuto di C₃A, di gesso e di alcali, come anche la forma di solfato di calcio utilizzato come regolatore della presa, possano influenzare la perdita di lavorabilità.

Anche la ri-aggiunta di additivo superfluidificante ad intervalli regolari di tempo è stata suggerita come un metodo per ridurre la perdita di lavorabilità, ma questo metodo appare non sempre facilmente adottabile in pratica. Inoltre, il dosaggio totale di superfluidificante, come anche il costo corrispondente, non può essere tenuto sotto controllo secondo un piano predeterminato.

Si sente pertanto l'esigenza di un superfluidificante che di per sé sia capace di mantenere la lavorabilità per un lungo periodo di tempo indipendentemente dalla temperatura e dal tipo o contenuto di cemento. Collepari et al. [3] hanno studiato gli effetti di un co-polimero mono-componente idrosolubile (CAE) sulle proprietà di miscela di calcestruzzo preconfezionato. Questo additivo agisce sia come immediato superfluidificante, sia come agente riduttore della perdita di lavorabilità. La concentrazione dell'ingrediente attivo CAE nella fase acquosa di questo superfluidificante è più bassa di quella dei tradizionali superfluidificanti a base di SNF (30% contro 40%). Tuttavia, sebbene en-

portano peggio dei calcestruzzi che non hanno subito la riaggiunta d'acqua [28]. Tuttavia, la perdita di lavorabilità è un evento inevitabile per l'esigenza intrinseca delle miscele cementizie che devono far presa ed indurire in un tempo relativamente breve. Perciò un giusto ed adeguato compromesso potrebbe essere un calcestruzzo con una perdita di lavorabilità nulla per circa un'ora. Usando i superfluidificanti tradizionali a base SNF o SMF non è facile raggiungere questo obiettivo, poiché in generale la perdita di lavorabilità è molto più alta nei calcestruzzi trattati con superfluidificante rispetto ai corrispondenti calcestruzzi di pari lavorabilità senza additivo (Fig. 8). Minore è il rapporto *w/c*, maggiore è la perdita di lavorabilità in calcestruzzi di pari slump iniziale. Sembra che il più basso rapporto *w/c* in calcestruzzi con superfluidificante, e la conseguente minor distanza tra le particelle di cemento provocata dal minor rapporto acqua/cemento, provochi una più significativa perdita di lavorabilità quando la stessa quantità d'acqua è persa per effetto dell'evaporazione o per reazione con il cemento durante il trasporto (Fig. 9).

Sono stati adottati alcuni metodi per contrastare la perdita di lavorabilità. Un metodo è quello di aggiungere il superfluidificante al momento del getto del calcestruzzo sul cantiere, ma vi sono alcuni problemi pratici che rendono difficile questa soluzione del problema. Per esempio, se si dovesse gettare un calcestruzzo di qualità cioè con un basso rapporto *w/c*, il calcestruzzo nell'autobetoniera prima dell'aggiunta del superfluidificante risulterebbe essere troppo asciutto e difficilmente mescolabile. Inoltre, l'aggiunta di superfluidificante sul cantiere fa perdere del tempo e non consente un controllo accurato dello slump finale e del dosaggio di additivo.

Altri metodi per controllare la perdita di lavorabilità includono l'aggiunta di una maggiore quantità di additivo o l'uso di alcuni additivi ritardanti nella formulazione del superfluidificante. Tuttavia, vi sono alcuni limiti in questo approccio poiché talvolta l'effetto finale è di produrre un calcestruzzo con una inaccettabile bassa resistenza meccanica alle brevi stagionature o, sorprendentemente, quello di aggravare più seriamente la perdita di lavorabilità. Per esempio la perdita di lavorabilità accompagnata da una sorprendente presa rapida si può talvolta verificare quando si usano ritardanti a base di zucchero, saccarosio, sciroppo d'amido o ligninsolfonato di calcio [29]. Il contenuto di cemento, come anche la composizione chimica e mineralogica del cemento stesso, giocano un ruolo importante nel determinare questo singolare comportamento nella perdita di lavorabilità sebbene il meccanismo in dettaglio non sia ancora chiaro: sembra che il contenuto di C₃A, di gesso e di alcali, come anche la forma di solfato di calcio utilizzato come regolatore della presa, possano influenzare la perdita di lavorabilità.

Anche la ri-aggiunta di additivo superfluidificante ad intervalli regolari di tempo è stata suggerita come un metodo per ridurre la perdita di lavorabilità, ma questo metodo appare non sempre facilmente adottabile in pratica. Inoltre, il dosaggio totale di superfluidificante, come anche il costo corrispondente, non può essere tenuto sotto controllo secondo un piano predeterminato.

Si sente pertanto l'esigenza di un superfluidificante che di per sé sia capace di mantenere la lavorabilità per un lungo periodo di tempo indipendentemente dalla temperatura e dal tipo o contenuto di cemento. Collepari et al. [3] hanno studiato gli effetti di un co-polimero mono-componente idrosolubile (CAE) sulle proprietà di miscela di calcestruzzo preconfezionato. Questo additivo agisce sia come immediato superfluidificante, sia come agente riduttore della perdita di lavorabilità. La concentrazione dell'ingrediente attivo CAE nella fase acquosa di questo superfluidificante è più bassa di quella dei tradizionali superfluidificanti a base di SNF (30% contro 40%). Tuttavia, sebbene en-

under some circumstances, the effect produced was worse than that expected for the individual superplasticizers [15]. This effect is shown in Fig. 12 where slump as a function of time is reported for concrete mixtures with pure and blended superplasticizers (a 30% aqueous solution of AP was blended with a 40% aqueous solution of SNF). In general, when AP is replaced by SNF in the blended superplasticizers the initial slump level of the concrete mix is reduced and the slump-loss is increased, in comparison to the performance of the pure AP-based superplasticizer. However, a sort of antithetical effect (as the opposite of synergic) is sometimes and surprisingly recorded for the slump of the concrete mixture when the superplasticizer composition is 25% of AP and 75% of SNF. This specific blended superplasticizer performs significantly worse than any other blended superplasticizers or pure individual polymers. This effect is more evident when the slump at different mixing times is plotted as a function of the superplasticizer composition (Fig. 13).

However, by changing the source of a given cement type, the

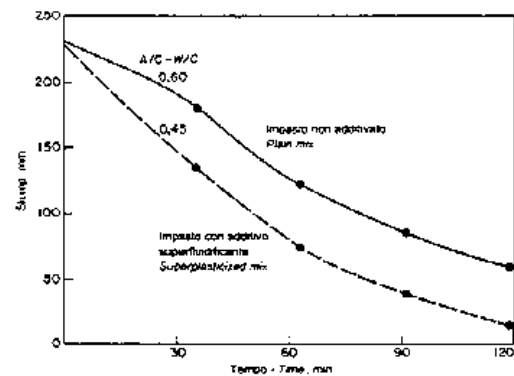


Fig. 8 - Perdita di lavorabilità a 20°C per un calcestruzzo di riferimento (senza additivo) e per quello con superfluidificante a parità di slump iniziale. Superfluidificante 0,4% di SNF con polimero secco sulla massa del cemento.

Fig. 9 - Stabilità a 20°C nel più basso rapporto *w/c* (0,45) di un calcestruzzo Superplasticized 0,4% di SNF con diversi tipi di cemento.

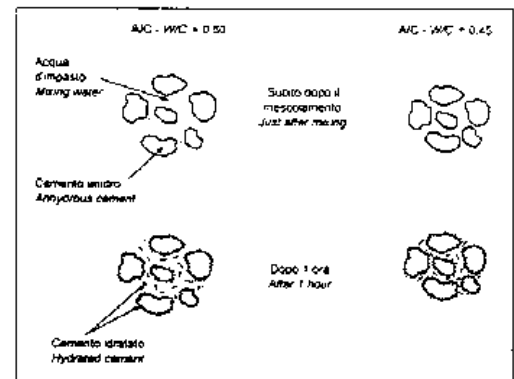


Fig. 9 - Rappresentazione schematica di una pasta di cemento in un calcestruzzo con superfluidificante senza additivo (*w/c* = 0,60) ed in un calcestruzzo con superfluidificante (*w/c* = 0,45).

Fig. 10 - Schematic picture of cement paste in a plain mix (*w/c* = 0,60) and superplasticized concrete (*w/c* = 0,45).

TABELLA/TABLE 3
EFFETTO DEL MODO DI AGGIUNTA DI SUPERFLUIDIFICANTI A BASE DI CAE, SMF ED SNF SULLO SLUMP DI CALCESTRUZZI CON CEMENTI PORTLAND [4].
EFFECT OF MODE OF ADDITION OF CAE, SMF AND SNF SUPERPLASTICIZERS ON THE SLUMP OF PORTLAND CEMENT CONCRETE MIXES [4].

Tipo Type	Additivo/Admixture		Miscela Cementizia Concrete Mixture	
	Dosaggio (% di polimero secco sulla massa del cemento) Dosage (% dry polymer by cement mass)	Modalità di aggiunta/Mode of addition*	Rapporto <i>w/c</i> <i>w/c</i> ratio	SLUMP (mm)
SMF	0,50	Immediata Immediate	0,41	100
SMF	0,50	Ritardata/Delayed	0,41	215
SNF	0,48	Immediata Immediate	0,40	100
SNF	0,48	Ritardata/Delayed	0,40	230
CAE	0,30	Immediata Immediate	0,39	230
CAE	0,30	Ritardata/Delayed	0,39	235

*Immediata: additivo con acqua di impasto. Ritardata: additivo dopo 1 min di mescolazione / Immediate: admixture with mixing water. Delayed: admixture after 1 min of mixing

(*) Spatial hindrance due to the graft chains of the admixture that avoid the flocculation of the cement grains (Fig. 2)

trambi questi additivi siano stati usati allo stesso dosaggio (1% in massa di cemento) e perciò con diversi contenuti di polimero acrilico attivo (0,30% contro 0,40%), il superfluidificante a base di CAE è risultato essere più efficace di quello a base di SNF per la maggiore capacità di ridurre l'acqua ($w/c = 0,43$ contro 0,47) come anche per la capacità di conservare meglio lo slump iniziale (Fig. 10). La resistenza meccanica a compressione dei calcestruzzi con SNF alle stagionature iniziali ed in modo particolare a quelle più lunghe a causa del più basso rapporto acqua/cemento: l'effetto ritardante dell'additivo CAE, che è stato benefico nella riduzione della perdita di lavorabilità, non ha ridotto la resistenza meccanica a 1 giorno rispetto al calcestruzzo contenente il superfluidificante SNF meno ritardante (Fig. 11).

Tanaka et al. [8] hanno studiato l'effetto di un superfluidificante a base di CLAP sulla perdita di lavorabilità del calcestruzzo. Questo superfluidificante e un co-polimero di acido acrilico e di polietilenglicole mono-alcilil etere del tipo reticolato (Fig. 2). Secondo Tanaka e collaboratori il polimero reticolato viene idrolizzato dalla fase acquosa alcalina presente nella pasta di cemento e quindi converto in un polimero acrilico. Sia l'effetto di impedimento sterico (*) che quello dovuto alle forze elettrostatiche e responsabili dovute alla presenza di gruppi carbossilici sarebbero responsabili della dispersione delle particelle di cemento e dell'azione fluidificante dell'additivo. L'effetto della bassa perdita di lavorabilità di questo additivo dovrebbe essere messo in relazione con la presenza di catene laterali di polimero acrilico che prolungherebbero l'azione disperdente nei confronti delle particelle di cemento idratato attraverso un effetto di impedimento sterico.

COMBINAZIONE DI SUPERFLUIDIFICANTI

Sono già state eseguite ricerche sulla combinazione di diversi superfluidificanti [30]. Per esempio la miscelazione di MLS con SMF o SNF presenta vantaggi economici in quanto MLS è più economico di SMF ed SNF. Una miscela di SNF ed SMF può essere usata per aumentare la resistenza meccanica iniziale rispetto all'SNF da solo [31].

Più recentemente è stata studiata [15] la prestazione di un additivo combinato basato sulla miscelazione di AP da una parte e di vari disponibili superfluidificanti (SMF, SNF ed MLS) dall'altra. In alcuni casi i produttori di calcestruzzo sono soliti combinare additivi a base di AP con superfluidificanti a base di naltalina più economici (Tabella 1) allo scopo di ridurre il costo dell'additivo superfluidificante per un calcestruzzo con una moderata perdita di lavorabilità. Tuttavia, in alcune circostanze, l'effetto prodotto è stato peggiore di quello che ci si poteva aspettare dal comportamento degli additivi da soli [15]. Questo effetto è mostrato in Fig. 12 dove lo slump viene riportato in funzione del tempo di miscelazione per calcestruzzi con superfluidificanti puri o combinati (una soluzione al 30% di AP mescolata con una soluzione al 40% di SNF). In generale, quando AP viene sostituito da SNF, nell'additivo combinato lo slump iniziale del calcestruzzo subisce una riduzione mentre la perdita di lavorabilità aumenta, in confronto alle prestazioni del superfluidificante a base di AP puro. Tuttavia, talvolta una sorta di effetto antitetico (inteso come opposto a sinergico) si registra sorprendentemente per lo slump del calcestruzzo quando la composizione del superfluidificante è 25% di AP e 75% di SNF. Questo specifico su-

perfluidificante combinato si comporta significativamente peggio di qualsiasi altro superfluidificante combinato o dei polimeri individuali puri. Questo effetto è più evidente quando lo slump a diversi tempi di miscelazione viene diagrammato in funzione della composizione del superfluidificante (Fig. 13).

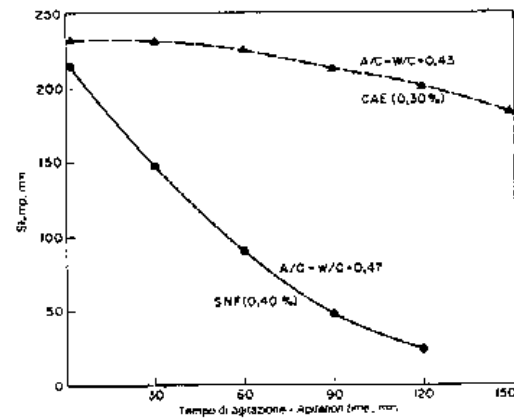


Fig. 10 - Perdita di lavorabilità in calcestruzzi con cemento Portland e additivi superfluidificanti a base di CAE o SNF [5]. Le percentuali sulle curve si riferiscono al polimero secco.

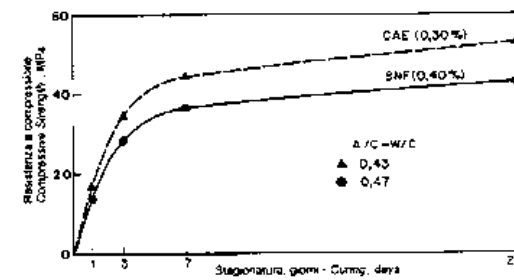


Fig. 11 - Resistenza meccanica a compressione di calcestruzzi con additivi a base di CAE o SNF [5]. Le percentuali sulle curve si riferiscono al polimero secco.

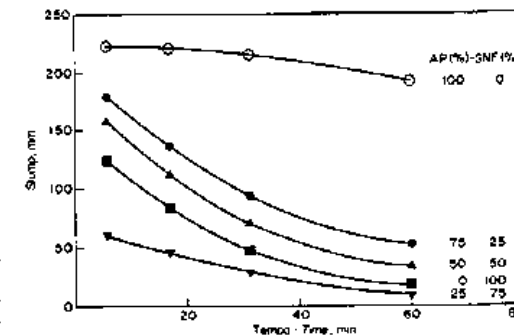


Fig. 12 - Perdita di lavorabilità in calcestruzzi con superfluidificanti a base di AP e SNF singoli (100%) o mescolati tra loro [15].

*1 Inombrina spaziale delle catene laterali mescolate all'additivo che impediscono fisicamente la flocculazione dei granuli di cemento [12].

Tuttavia, cambiando la fonte di un determinato cemento l'effetto antitetico avviene in maniera erratica ed indipendentemente dal tipo e classe di resistenza del cemento. In alcuni casi, anche partite dello stesso tipo e della stessa classe di resistenza del cemento proveniente dalla stessa fonte, ma immagazzinate per diversi periodi di tempo, si sono comportate erraticamente con (Fig. 13) o senza (Fig. 14) l'effetto antitetico del superfluidificante combinato a base di AP ed SNF.

Sebbene i dati attualmente disponibili non possano spiegare il meccanismo dell'effetto antitetico della miscela AP-SNF e perché esso sia così erratico, da un punto di vista pratico questi dati sono in grado di spiegare come mai, in alcune circostanze, un additivo combinato a base di AP ed SNF su impianti di betonaggio si comporta peggio rispetto al superfluidificante costituito solo da AP o SNF.

La prestazione di superfluidificanti combinati a base di AP-SMF diminuisce sempre quando il contenuto di SMF aumenta

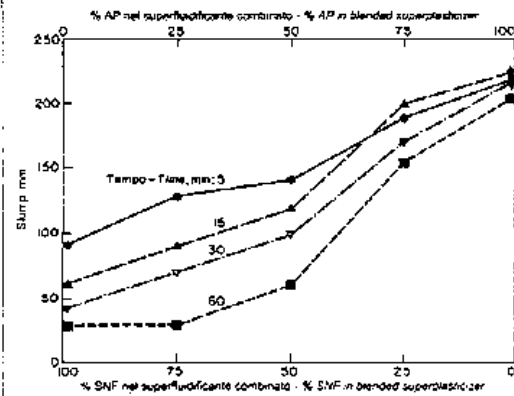


Fig. 14 - Influenza della composizione del superfluidificante (in termini di % di AP ed SNF) sullo slump del calcestruzzo a diversi tempi [15].

(Fig. 15). In altre parole, l'effetto antitetico, che talvolta è stato registrato per i superfluidificanti a base di AP-SNF (Fig. 13), non si verifica per le miscele di polimero a base di AP-SMF indipendentemente dal cemento usato.

La Fig. 16 mostra le curve di perdita di lavorabilità per i superfluidificanti individuali o combinati a base di AP-MLS. Di nuovo il polimero acrilico puro si comporta meglio del lignin-solfonato puro in termini di un più elevato slump iniziale. Tuttavia, la differenza è più piccola di quella che si registra nelle combinazioni AP-SNF oppure AP-SMF. L'iniziale livello di slump nei calcestruzzi trattati soltanto con MLS è relativamente elevato per il maggior contenuto di aria in forma di macrobolle. La successiva perdita di lavorabilità di questo calcestruzzo è sostanzialmente da attribuire alla perdita di una parte di questa aria instabile. I superfluidificanti combinati con un 25% di MLS e 75% di AP si comportano abbastanza bene in termini di alto slump iniziale e trascurabile perdita di lavorabilità entro i primi 60 minuti. Tuttavia, poiché il contenuto d'aria dei calcestruzzi

stored for different periods of time, performed erratically with (Fig. 13) or without (Fig. 14) the antitetical composition effect of the AP-SNF blended superplasticizer.

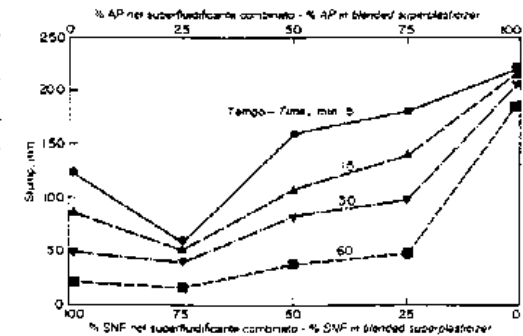


Fig. 13 - Influenza della composizione del superfluidificante (in termini di % di AP ed SNF) sullo slump del calcestruzzo a diversi tempi [15].

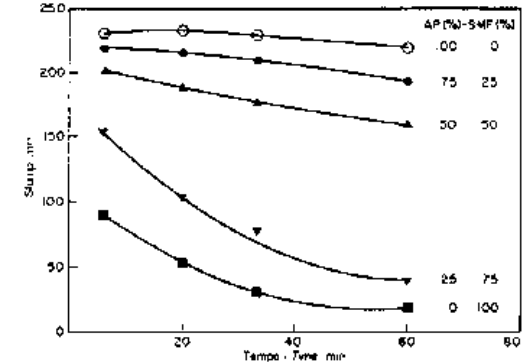


Fig. 15 - Perdita di lavorabilità in calcestruzzi con superfluidificanti a base di AP ed SNF singoli (100%) o mescolati tra loro [15].

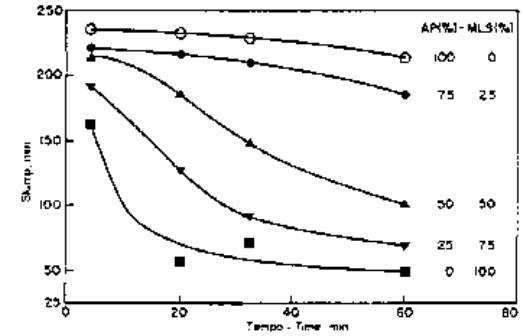


Fig. 16 - Perdita di lavorabilità in calcestruzzi con additivi a base di AP ed MLS da soli (100%) o mescolati tra loro [15].

con questo superfluidificante AP-MLS e relativamente basso e paragonabile a quello di altri calcestruzzi trattati con additivi acrilici ($\approx 2\%$), anche lo sviluppo di resistenza meccanica è altrettanto buono come quello dei calcestruzzi con additivo acrilico puro (Fig. 17). Questo risultato appare essere molto interessante per il minor costo del lignosolfonato rispetto a quello del polimero acrilico puro (Tabella 1).

Con maggiori contenuti di lignosolfonato ($> 25\%$), la perdita di lavorabilità diventa considerevole (Fig. 16) e la resistenza meccanica è ridotta ad un livello più basso di quello del calcestruzzo di riferimento (Fig. 17).

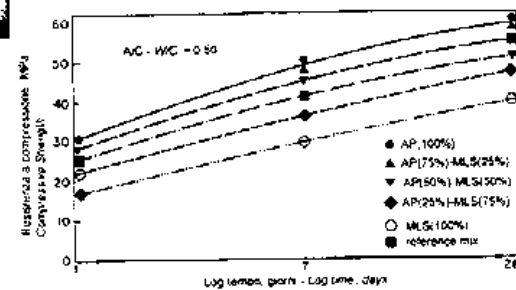


Fig. 17 - Resistenza meccanica a compressione in funzione del tempo per calcestruzzi con e senza additivi AP ed MLS singoli (100%) o immediati tra loro (1:1).
Fig. 17 - Compressive strength versus time for concrete with pure polymers or blended AP-MLS superplasticizers (1:1).

CONCLUSIONI

I superfluidificanti sono in grado di migliorare le caratteristiche di getto del calcestruzzo migliorando la lavorabilità ad un determinato rapporto *w/c*. Perciò essi facilitano il getto dei calcestruzzi anche con bassi rapporti acqua/cemento richiesti per ragioni di resistenza meccanica o di durabilità.

Due inconvenienti nei calcestruzzi con superfluidificanti possono avvenire quando si usano additivi a base di polimeri solfonati: l'efficacia dell'azione superfluidificante dipende dalle modalità d'aggiunta (immediata o ritardata); la perdita di lavorabilità può ridurre o addirittura cancellare il vantaggio di usare questi superfluidificanti particolarmente in climi caldi, con lunghi tempi di trasporto e cementi reattivi.

Una nuova famiglia di superfluidificanti - tutti basati su polimeri acrilici - è disponibile con caratteristiche di messa in opera migliorate: a) calcestruzzi fluidi che possono essere prodotti con rapporti *w/c* più bassi rispetto ai calcestruzzi contenenti superfluidificanti a base di polimeri solfonati; b) l'efficacia non dipende dalle modalità di aggiunta degli additivi (immediata o ritardata); c) la perdita di lavorabilità risulta essere molto ridotta rispetto a quella dei calcestruzzi con additivi tradizionali a base di polimeri solfonati.

Poiché il polimero acrilico (AP) è più costoso dei polimeri solfonati, una combinazione di AP con gli altri ingredienti ridurrebbe il costo. Tuttavia, non vi è un vantaggio tecnico o economico nel mescolare AP con polimeri a base di naphthalina o melamina rispettivamente. D'altra parte una combinazione di 75% di AP con 25% di lignosolfonato modificato esente da zucchero potrebbe ridurre il costo senza una significativa perdita delle prestazioni rispetto a quelle ottenibili con il polimero acrilico puro.

Although the available data cannot explain the mechanism of the antithetical AP-SNF composition effect and why it is so erratic, from a practical point of view these data are able to explain why, under some circumstances, the combined use of AP and SNF in concrete batching plants performed worse than that of each individual superplasticizer.

The performance of blended AP-SMF superplasticizers always decreases when the content of SMF increases (Fig. 15). In other words, the antithetical composition effect, which sometimes was recorded for the AP-SNF blended superplasticizer (Fig. 13), does not occur for the AP-SMF blended polymers regardless of the cement used.

Figures 16 shows slump loss curves for pure and blended AP-MLS superplasticizers. Again, pure acrylic polymer performs better than pure lignosulfonate in terms of higher initial slump. However, the difference is smaller than that found in the AP-SNF or AP-SMF combination. The initial slump level of pure MLS treated concretes is relatively high due to the very high air content in form of large bubbles. The subsequent slump loss of this concrete is substantially due to the loss of part of this unstable air.

The blended superplasticizer with 25% of MLS and 75% of AP performs quite well in terms of high initial slump level and negligible slump loss up to 60 min. Moreover, since the air content of the concretes with this AP-MLS blended superplasticizer is relatively low ($\approx 2\%$), even the strength development is as good as that of the pure acrylic concretes (Fig. 17). This result appears to be very interesting in view of the lower cost of lignosulfonate with respect to that of the acrylic polymer (Table 1).

With higher lignosulfonate contents ($> 25\%$), the slump loss is more remarkable (Fig. 16) and the strength is reduced to a level lower than that of the reference mix (Fig. 17).

CONCLUSIONS

Superplasticizers are able to enhance the placing characteristics of concrete mixtures by increasing the workability level at a given *w/c*. Therefore they allow to make easy placement of concrete mixtures even with low *w/c* as required by strength or durability reasons.

Two drawbacks of superplasticized concrete mixtures can occur when traditional sulfonated polymer-based admixtures are used: the effectiveness of the fluidizing action depends on the addition procedure (immediate or delayed); the slump-loss can reduce or cancel the advantage of using these superplasticizers particularly in hot weather, with long transportation times and reactive cement.

A new family of superplasticizers - all based on acrylic polymers - is available with improved placing characteristics: a) flowing concretes can be produced at lower *w/c* with respect to concrete mixtures containing sulfonated superplasticizers; b) the effectiveness does not depend on the addition procedure (immediate or delayed); c) the slump-loss is much more reduced with respect to concrete mixes with traditional sulfonated superplasticizers.

Since the acrylic polymer (AP) is more expensive than the sulfonated polymers, a combination of AP with the other ingredients would reduce the cost. However, there is no technical or economical advantage in blending AP with naphthalene- or melamine-based polymers, respectively. On the other hand, a combination of 75% of AP with 25% of modified sugar-free lignosulfonate would reduce the cost without any significant loss in the performance with respect to the pure acrylic polymer.

BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- K. FUKUDA, T. MIZUNUMA, T. IZUMI, M. IZUKA, M.M. HISAKA, "Slump Control and Properties of Concrete with a New Superplasticizer - I. Laboratory studies and tests methods", Proceedings of the Intern. RILEM Symposium on "Admixtures for Concrete. Improvement of Properties", Editor: E. Vasquez, Chapman & Hall, London, pp. 10-19 (1990).
- I. YAMAKAWA, K. KISHITANI, I. FUKUSHI, K. KUROHA, "Slump Control and Properties of Concrete with a New Superplasticizer. II. High strength in situ concrete work at Hvariga-Oka Housing project", RILEM Symposium on "Admixtures for Concrete. Improvement of Properties", Editor: E. Vasquez, Chapman & Hall, London, pp. 94-105 (1990).
- M. COLLEPARDI, "The World of Chemical Admixtures in Concrete", Proceedings of the Congress "Our World in Concrete and Structures", Singapore, pp. 63-72 (1993).
- M. COLLEPARDI, L. COPPOLA, T. CERULLI, G. FERRARI, C. PISTOLESI, P. ZAFFARONI, F. QUEK, "Zero Slump Loss Superplasticized Concrete", Proceedings of the Congress "Our World in Concrete and Structures", Singapore, pp. 73-80 (1993).
- M. COLLEPARDI, "Advances in Chemical Admixtures for Concrete", Proceedings of the "Advances in Cement and Concrete", Editors: M.W. Grutzeck and S.L. Sarkar, Durham, U.S.A., pp. 257-291 (1994).
- M. COLLEPARDI, "Superplasticizers and Air-Entraining Agents: State of the Art and Future Needs", Proceedings of the "V.M. Malhotra Symposium. Concrete Technology: Past, Present, Future", Editor: P.K. Mehta, S. Francisco, U.S.A., pp. 399-416 (1994).
- H. UCHIKAWA, "Hydration of Cement and Structures Formation and Properties of Cement Paste in the Presence of Organic Admixtures", Proceedings of the "Concrete in The Service of Mankind", Editors: R.K. Dhir and M.J. McCarthy, pp. 3-47 (1993).
- M. TANAKA, S. MATSUO, A. OHTA AND M. VEDA, "A New Admixture for High Performance Concrete", Proceedings of the "Concrete in The Service of Mankind", Editors: R.K. Dhir and M.J. McCarthy, pp. 291-300 (1996).
- M. COLLEPARDI, L. COPPOLA, R. TROLI AND M. COLLEPARDI, "Mechanical Properties of Modified Reactive Powder Concrete", Proceedings of the Fifth International Conference on "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures", Editor V.M. Malhotra, ACI SP-173, Rome, Italy, pp. 1-22 (1997).
- H. UCHIKAWA AND S. HANEHARA, "Influence of Characteristics of Sulfonic Acid-Based Admixture on Interactive Force Between Cement Particles and Fluidity of Cement-Paste", ibidem, pp. 23-34 (1997).
- A.A. JEKNAVORIAN, L.R. ROBERTS, L. JARDINE, H. KOYATA AND D.C. DARWIN, "Condensed Polyacrylic Acid-Aminated Polyether Polymers as Superplasticizers for Concrete", ibidem, pp. 55-82 (1997).
- R. KHURANA AND I. TORRESAN, "New Admixtures for Eliminating Steam Curing and Its Negative Effects on Durability", ibidem, pp. 83-104 (1997).
- M. KINOSHITA, T. SUZUKI, K. SOEDA AND T. NAWA, "Properties of Methacrylic", ibidem, pp. 23-34 (1997).
- E. SAKAI AND M. DAIMON, "Dispersion Mechanisms of Alite Stabilized by Superplasticizers Containing Polyethylene Oxide Graft Chains", ibidem, pp. 187-202 (1997).
- L. COPPOLA, E. ERALI, R. TROLI AND M. COLLEPARDI, "Blending of Acrylic Superplasticizer with Naphthalene, Melamine or Lignosulfonate-Based Polymers", ibidem, pp. 203-224 (1997).
- E. SAKAI, H. WATANABE AND M. KINOSHITA, "Slump-Loss Improvement of Low-Heat High-Strength Concrete", ibidem, pp. 287-300 (1997).
- A. OHTA, T. SUGIYAMA AND Y. TANAKA, "Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizer", ibidem, pp. 359-378 (1997).
- L. COPPOLA, R. TROLI, A. BORSOLI, P. ZAFFARONI AND M. COLLEPARDI, "Influence of Superplasticizer Type on the Compressive Strength of Reactive Powder Mortars", ibidem, pp. 537-538 (1997).
- J. NORBERG, O. PETERSON AND P. BILLBERG, "Effects of a New Generation of Superplasticizers on the Properties of Fresh Concrete", ibidem, pp. 583-598 (1997).
- M. SHONAKA, K. KITAGAWA, H. SATOH, T. IZUMI AND T. MIZUNUMA, "Chemical Structures and Performance of New High-Range Water-Reducing and Air-Entraining Agents", ibidem, pp. 599-614 (1997).
- E. TAZAWA, B. MTASIWA AND M. TAKAHASHI, "Effect of Types of Superplasticizers and Mixing Methods on the Properties of Cementitious System", ibidem, pp. 637-656 (1997).
- R.J. FLATT, Y.F. HOUST, P. BOWEN, H. HOFMANN, J. WIDMER, U. SULSER, U. MAEDER AND T.A. BÜRGE, "Interaction of Superplasticizers with Model Powders in a Highly Alkaline Medium", ibidem, pp. 743-762 (1997).
- M.C. SANTAGATA, G. BONORA AND M. COLLEPARDI, "Superplasticized Micronement Grouts", ibidem, pp. 909-936 (1997).
- G. FERRARI, V. RIUNNO, D. SALVIONI AND P. TASSONE, "Improved Superplasticized Precast Concrete Tiles", ibidem, pp. 953-972 (1997).
- M. COLLEPARDI AND V.S. RAMACHANDRAN, "Effect of Admixtures", Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehly, India, Vol. 1, Theme III D, pp. 529-570 (1992).
- M. COLLEPARDI, M. CORRADI AND M. VALENTE, "Influence of Polymerization of Sulfonated Naphthalene Condensate and its Interaction with Cement", Proceedings of the "2nd International Conference on Superplasticizers in Concrete", Editor: V.M. Malhotra, ACI SP-68, pp. 485-498 (1981).
- S. BIAGINI AND M. COLLEPARDI, "Hydraulic Cement Improved by Superplasticizers and Plasticizers", Eur. Pat. Appl. EP 290, 394, Nov. 9, 1988; Chem. Abstr., 110, +3946 (1989).
- F. ANDERSON AND R.L. CARRASQUILLO, "The Effects of Withholding Mixing Water and Retempering on Properties of Concrete", Res. Rep. 117-1, Center for Transportation Research, The University of Texas at Austin, USA (1988).
- A. GREEN, "A Setting Problem Involving White Cement and Admixture", Transportation Research record, N° 564, pp. 21-26 (1976).
- V.M. MALHOTRA AND V.S. RAMACHANDRAN, "Superplasticizers", Chapter 7, pp. 410-506, in "Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science and Technology", Editor: V.S. Ramachandran, 2nd ed., Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1995).
- M. VENUAT, "Adjuvants et Traitements", Chantillon-Jours-Bagneux, 1984, pp. 830.