

Skuteczność hydrofobizacji poprzez zastosowanie domieszek krzemoorganicznych w zaprawie cementowej

The effect of hydrophobic treatment by organosilicon admixtures of cement mortar

1. Wstęp

Wszelkie konstrukcje budowlane, w szczególności budynki i mosty, narażone są na niszczące działania czynników zewnętrznych. Duża część tych budowli wykonywana jest z wykorzystaniem cementu portlandzkiego. Oparte na tym cemencie materiały budowlane zazwyczaj mają porowatą budowę. Ta z kolei sprawia, że nie są one wystarczająco odporne na niektóre fizyczne i chemiczne oddziaływania środowiska zewnętrznego.

Główną przyczyną niszczenia porowatych materiałów budowlanych jest oddziaływanie wody. Poprzez kontakt porów z wodą następuje jej przenikanie do betonu w wyniku podciągania kapilarnego. Woda zamarzając zwiększa swoją objętość, co prowadzi do pęknięć materiału. Dodatkowo woda zawiera rozpuszczone sole mogące powodować agresję chemiczną. Wszystko to przyczynia się do zmniejszenia odporności i wytrzymałości termicznej materiałów budowlanych. Rozwiązaniem tego problemu może być obniżenie nasiąkliwości materiałów porowatych. Efekt ten można osiągnąć przez hydrofobizację objętościową z zastosowaniem związków krzemoorganicznych. Jedną z możliwości jest opracowanie obróbki objętościowej materiałów z cementu w celu zapewnienia długofalowej ochrony. Należy przy tym pamiętać, iż hydrofobizacja wewnętrzna nie powinna znacznie modyfikować właściwości mechanicznych materiału.

Hydrofobizacja objętościowa porowatych materiałów cementowych wydaje się być korzystniejszą i wygodniejszą metodą niż obróbka powierzchniowa. Niemniej jednak zastosowanie związków krzemoorganicznych wiąże się z wieloma trudnościami.

1.1. Hydrofobizacja

Termin „hydrofobizacja” pochodzi z greki i stanowi połączenie słów „hydro” – woda i „phóbos” – strach. Hydrofobowe powierzchnie i konstrukcje betonowe charakteryzują się nieznaczną zwilżalnością lub jej całkowitym brakiem. Związki hydrofobowe zawierają w swych strukturach grupy niepolarne (takie jak grupy alkilowe), dzięki którym są w stanie „odpychać” cząsteczki wody. W wy-

1. Introduction

All constructions, principally buildings and bridges, are exposed to damaging external factors, that can lead to their deterioration. A lot of them is manufactured from Portland cement. Building materials based on Portland cement are porous. It causes that they are not sufficiently resistant to some physical and chemical impacts of the environment.

Deterioration process of porous building materials is primarily due to water. When they are in contact with water, water will be absorbed by the pores, principally by open capillaries in concrete. Water freezing increases its volume, which causes the material to crack. Besides, water contains dissolved salts which can be aggressive for concrete. This is causing a decrease in durability and thermal resistance of building materials. The solution can be to reduce the water absorption capability by porous materials. It can be done by volume hydrophobization, with organosilicon compounds. One of the possibilities is to develop a bulk treatment for cement based materials which should ensure long term protection. Keeping in mind that internal hydrophobization should not drastically modify the mechanical properties of the materials.

Bulk hydrophobization of porous cementitious materials seems to be more attractive and convenient option than surface treatments. But volume hydrophobization by organosilicon compounds involves many difficulties.

1.1. Hydrophobization

Name 'hydrophobization' comes from the Greek language and means *hydro* – water and *phóbos* – fear. Hydrophobic surfaces or concrete structures are not or hardly water-wettable. Hydrophobic compounds contain in their structures non-polar groups (e.g alkyl groups) by which are capable of “repulsing” water molecules. As a result of a chemical reaction water-repellent admixture fills pores in the material and reduces the penetration of water. The measure of the hydrophobicity is wetting angle. High wettability occurs at a low wetting angle ($\Theta < 90^\circ$), and low wettability – thus

niku reakcji chemicznej domieszka hydrofobowa wypełnia pory w materiale i ogranicza przenikanie wody. Miarą hydrofobowości jest kąt zwilżania. Wysoka zwilżalność ma miejsce przy niskim kącie zwilżenia ($<90^\circ$), podczas gdy niska zwilżalność – czyli właściwości hydrofobowe – związana jest z wysokim kątem zwilżenia ($>90^\circ$). Hydrofobizację dzieli się na: powierzchniową i wewnętrzną. Obróbka powierzchniowa polega na zastosowaniu środków hydrofobowych na powierzchniowej warstwie materiału. Zastosowana substancja nie tworzy jednolitej powłoki, a pory i kapilary nie są nią wypełnione. Obróbka objętościowa polega natomiast na dodaniu domieszki hydrofobowej podczas mieszania mieszanki betonowej z wodą, w procesie produkcji. Domieszka ta nie tylko wypełnia pory powierzchniowe, ale może też przeniknąć do porów wewnętrznych, tworząc jednorodny materiał. Celem hydrofobizacji jest stworzenie powłoki nieprzepuszczającej wody, która jednocześnie nie wpływa na dyfuzję gazu i pary wodnej. Zastosowana domieszka hydrofobowa powinna być równomiernie i stosunkowo łatwo rozprowadzona. Ponadto domieszka powinna być wytrzymała na zmienne temperatury, promieniowanie UV i inne szkodliwe czynniki zewnętrzne (1-5, 8).

Istnieje kilka rodzajów substancji wykorzystywanych w obróbce hydrofobowej. Ze względu na skład chemiczny rozróżniamy (1):

- stearyniany
- oleiniany
- krzemowodory
- siloksany

Niniejsza praca koncentruje się na wpływie roztworu żywicy metylosilikonowej oraz domieszek krzemooorganicznych opartych na poli(dimetylosiloksanie) na podstawowe cechy zaprawy cementowej, takie jak: nasiąkliwość, kąt zwilżania, wytrzymałość mechaniczna oraz mikrostruktura zaprawy cementowej poddanej badaniom metodą porozymetrii ręciovej.

2. Domieszki krzemooorganiczne

Wiązania krzemowo-węglowe (Si-C) i siloksanowe (Si-O-Si) to główne struktury związków krzemooorganicznych, przy czym wiązania Si-O są znacznie mocniejsze niż typowe pojedyncze wiązania C-O. Łańcuch silikonowy (-O-Si-O-Si-O-) stanowi główny składnik budowy substancji opartych na związkach krzemooorganicznych. Hydrofobowe właściwości domieszki krzemooorganicznej zależne są przede wszystkim od struktury związku, rodzaju i zawartości podstawników oraz od zdolności odpowiedniej orientacji przestrzennej, na powierzchni materiału poddanego hydrofobizacji. Spośród wszystkich dostępnych dodatków zwiększających wodoodporność środki oparte na krzemie (żywice silikonowe, krzemowodory i siloksany) wykazują najlepsze działanie jako domieszki hydrofobowe chroniące materiały budowlane przed wnikaniem wody i oddziaływaniem środowiska zewnętrznego (1-5, 8).

Nieograniczona budowa łańcucha z wiązaniami Si-O o dużej polarności oraz niepolarnymi podstawnikami organicznymi złączonymi z atomem krzemu, wpływają na właściwości powierzch-

hydrofobic property is linked with a high wetting angle ($\Theta > 90^\circ$). Two types of hydrophobization can be distinguished: surface and structural – internal. Surface treatment consists in applying hydrophobic agents only into the near-surface zone of the material. The applied substance does not form a continuous coating, the pores and the capillary are not filled. Bulk treatment is to addition of a water-repelling admixture during the manufacturing process of concrete mix with mixing water. The hydrophobic admixture not only fills the surface pores, but it also can fill the internal pores, creating a homogeneous material. The purpose of hydrophobization is to create a water-impermeable layer that does not affect the diffusion of gas and water vapor at the same time. The applied hydrophobic admixture should be evenly and quite easily distributed. Besides, admixture should be resistant to different temperatures, UV radiation and other harmful external factors (1-5, 8).

There are several types of substances mainly used for hydrophobization. Considering the chemical composition, we can distinguish (1):

- stearates
- oleates
- silanes
- siloxanes



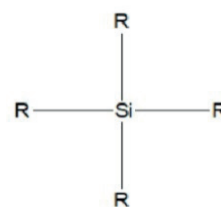
Rys. 1. Struktura stearynianów

Fig. 1. Structure of stearates



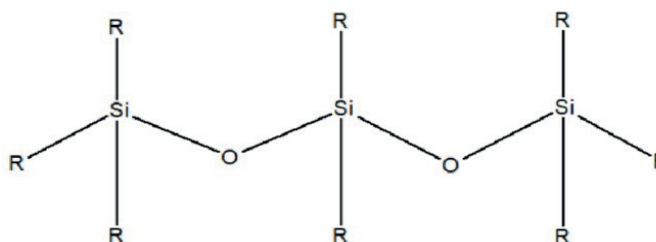
Rys. 2. Struktura oleinianów

Fig. 2. Structure of oleates



Rys. 3. Struktura krzemowodorów

Fig. 3. Structure of silanes



Rys. 4. Struktura siloksanów

Fig. 4. Structure of siloxanes

niowe związków krzemorganicznych. Ze względu na właściwości amfifilowe, domieszki oparte na krzemie charakteryzują się dobrą przepuszczalnością tlenu, azotu i pary wodnej oraz małym napięciem powierzchniowym. Hydrofobizacja materiałów cementowych z zastosowaniem domieszek krzemorganicznych, ze względu na ich reakcje z matrycą cementową, wyróżnia się stosunkowo długą wytrzymałością, doskonałą odpornością na działanie promieniowania UV oraz dobrą wytrzymałością termiczną i odpornością na utlenianie.

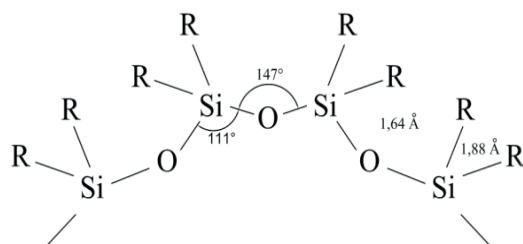
Wielkość cząsteczek w krzemorganicznych domieszkach hydrofobowych ma ogromny wpływ na proces hydrofobizacji. W zależności od wielkości cząsteczek, zdolność, głębokość i szybkość penetracji związków krzemorganicznych do porów kapilarnych materiałów hydrofobowych może się różnić. Przykładowo wielkość porów kapilarnych betonu waha się pomiędzy 10 nm a 1000 nm. Ze względu na duże rozmiary cząsteczek, żywice akrylowe i epoksydowe mogą wytworzyć jedynie powłokę ochronną na powierzchni takiego materiału. Krzemowodory i siloksany są w stanie przeniknąć do wnętrza materiału, ponieważ ich cząsteczki wahają się odpowiednio pomiędzy 1 nm a 2 nm oraz 2,5 nm a 7,5 nm (1-5, 8).

Środki krzemorganiczne najczęściej używane w procesie hydrofobizacji to między innymi: mieszanki siloksanów i krzemowodorów, fluorosilany, emulsje na bazie żywic silikonowych, emulsje krzemowodorowe, dodatki silikonowe, krzemowodory i siloksany (1).

2.1. Poli(dimetylosiloksan)

Poli(dimetylosiloksany) (PDMS) są najbardziej rozpowszechnionymi związkami z grupy potocznie nazywanej silikonami ($-R_2Si-O$). Łańcuchy tych polimerów składają się z połączonych na przemian atomów krzemu i tlenu [rys. 4]. Dzięki elastyczności i ruchomości łańcuchów PDMS, związki te przybierają strukturę helikalną, co daje im znaczące właściwości, takie jak odporność na promieniowanie UV i utlenienie oraz wytrzymałość termiczną, zmniejszoną zapalność, szybką dyfuzję przy powierzchni międzyfazowej, dobrą rozpuszczalność oraz przenikalność par i gazów. Co więcej łańcuch nieorganiczny z wiązaniami Si-O o dużej polarności oraz niepolarne grupy organiczne (np. CH_3) połączone z atomem krzemu dają silikonom właściwości amfifilowe.

Grupy metylowe w łańcuchach PDMS są skierowane na zewnątrz. Wpływają one na właściwości hydrofobowe i dobre właściwości antyadhezyjne (1).



Rys. 5. Struktura łańcucha silikonowego (6)

Fig. 5. Structure of a polysiloxane chain (6)

This study focused on impact of organosilicon admixtures based on poly(dimethylsiloxane) and water solution of methyl silicon resin on basic characteristics of cement mortar such as: water absorption, wetting angle, mechanical strength and microstructure of cement mortar analyzed by mercury intrusion porosimetry.

2. Organosilicon admixtures

Silicon-carbon (Si-C) and siloxane (Si-O-Si) bonds are the main structures in organosilicon compounds, but the Si-O bonds are much stronger than typical single C-O bond. Polysiloxane chain ($-O-Si-O-Si-O-$) is the main structure of substances based on organosilicon compounds. The hydrophobic properties of organosilicon admixture depend mainly on the structure of the compound, the type and content of substituents and the spatial orientation ability on the surface of the hydrophobized material. Among all available waterproof additives the silicon-based agents (e.g. silicone resins, silanes and siloxanes) have proved the best performance as hydrophobic admixtures in protecting building materials from water penetration and environmental influences (1-5, 8).

The unlimited structure of the chain with highly polar Si-O bonds and non-polar organic substituents linked to the silicon atom affects the surface properties of organosilicon compounds. Due to the amphiphilic properties, silicon-based admixtures are characterized by good oxygen, nitrogen and water vapor permeability and low surface tension. Hydrophobization of cementitious materials with organosilicon admixture, due to their capability to react with the cement matrix, is distinguished by a comparatively long durability, perfect UV stability and good thermal and oxidation resistance.

The size of molecules in organosilicon hydrophobic admixtures has a major impact on process of hydrophobization. Depending on the size of particle the ability, depth and rate of penetration of particle of organosilicon compounds into the capillary pores of hydrophobic materials can be different. For example capillary pores size in concrete varies between 10 nm and 1000 nm. Acrylic and epoxy resins can create only a protective film on the surface of the material, due to the large size of the molecules. Silanes and siloxanes can penetrate into the material, because the size of their molecules varies between 1 and 2 nm and 2.5 and 7.5 nm, respectively (1-5, 8).

The most popular organosilicon agents, used for hydrophobization, include: mixtures of siloxane and silane, fluorosilanes, silicone resin emulsions, silane emulsions, siliconates, silanes and siloxanes (1).

2.1. Poly(dimethylsiloxane)

Poly(dimethylsiloxanes) (PDMS) are the most widespread compounds in a group commonly referred to as silicones ($-R_2Si-O$). The chains of these polymers are constructed with alternating atoms of silicon and oxygen [Fig. 4]. Due to flexibility and mobility of PDMS chains, structure of compounds is arranged in helix which provide significant properties such as UV, thermal and oxidation resistance, reduced flammability, fast diffusion at the interface,

2.2. Roztwór wodny żywicy metylosilikonowej

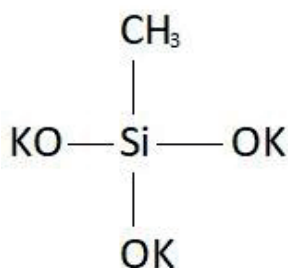
Dodatki krzemowe, a mianowicie roztwór wodny żywicy metylosilikonowej (MESI) stanowił niegdyś jeden z najczęściej stosowanych, najtańszych i najszerzej rozpowszechnionych domieszek opartych na krzemie, do hydrofobizacji. Przykładami związków silikonowych, wykorzystywanych do niedawna do hydrofobizacji powierzchniowej konstrukcji starożytnych, są roztwory wodne metylokrzemianu sodu lub potasu, alkoksylsilanów i żywic silikonowych. Proces hydrofobizacji zachodzi za pośrednictwem CO_2 obecnego w atmosferze. W wyniku reakcji chemicznej zachodzi powolny proces polimeryzacji. Materiały stają się hydrofobowe w wyniku karbonatyzacji. Dwutlenek węgla przyspiesza, a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ spowalnia proces hydrofobizacji. Główną wadą dostępnych na rynku roztworów wodnych żywicy metylosilikonowej jest ich silna zasadowość oraz opad alkaliów na powierzchnie hydrofobizowane, w wyniku reakcji związku hydrofobowego z CO_2 (1, 7-8).

3. Materiały

Zaprawę cementową przygotowano z wykorzystaniem cementu portlandzkiego CEM I 42,5R. Skład zaprawy podano w tablicy 1. Wszystkie próbki zaprawy cementowej zostały przygotowane zgodnie z normą PN-EN 196-1. Stosunek wody do cementu (w/c) wynosił 0,5. Badaniom mechanicznym nasiąkliwości poddano próbki zaprawy o wymiarach 160 x 40 x 40 mm. Próbki wyjęto z form po jednym dniu, a następnie przechowywano w temperaturze 20°C oraz >95% wilgotności względnej przez 27 dni (10). W celu przeprowadzenia analizy struktury porów zaprawy z wykorzystaniem porozymetru ręcznego, przygotowano próbki cylindryczne o wymiarach 12 x 23 mm.

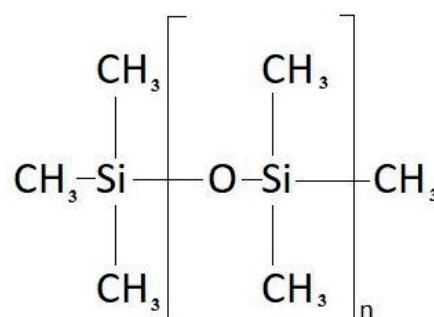
Pomiary wytrzymałości na ściskanie hydrofobizowanych próbek zaprawy przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 1015-11, a badania nasiąkliwości kapilarnej – z normą PN-EN 1015-18.

Do zapraw dodano dwie różne domieszki krzemooorganiczne. Domieszka A stanowi emulsję wodną złożoną z aktywnych materiałów na bazie silikonów reaktywnych. Głównym składnikiem czynnika A jest poli(dimetylosiloksan). Domieszka B stanowi skoncentrowany roztwór wodny żywicy metylosilikonowej. Ilość dodanej domieszki na bazie silikonu wynosiła 1%, 2% i 3% masy cementu. Producent środków hydrofobowych zapewnia, że obie domieszki są bardzo efektywne i mogą być dodawane zarówno do świeżej mieszanki



Rys. 7. Struktura metylokrzemianu potasu

Fig. 7. Structure of a potassium methylsilicate



Rys. 6. Struktura poli(dimetylosiloksanu)

Fig. 6. Structure of a poly(dimethylsiloxane)

good solubility and permeability of vapors and gases. Moreover, an inorganic chain with strongly polar bonds Si-O and non-polar organic groups (e.g. CH_3) on the silicon atom gives polysiloxanes an amphiphilic property (6).

Methyl groups present in PDMS chains are directed outside. They give a hydrophobic property and good antiadhesive properties (1).

2.2. Water solution of methyl silicon resin

Silicon-based additives such as water solution of methyl silicon resin (MESI) was one of the most popular, the cheapest and widespread silicon-based agents used to surface hydrophobization. Aqueous solutions of sodium or potassium methylsilicate, alkoxysilanes and silicone resins are examples of silicone-based compounds used for surface hydrophobization of antique constructions until recently. Hydrophobization process is mediated by CO_2 from atmospheric. As a result of chemical reaction slow polymerization takes place. Materials become hydrophobic as the result of carbonation reaction. The process of hydrophobization is accelerated by carbon dioxide, and delayed by $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The main disadvantage of water solutions of methyl silicon resin commercially available is strong alkalinity and precipitation of alkali slop on hydrophobized surfaces as a result of reaction hydrophobic compound with CO_2 (1, 7-8).

3. Materials

The Portland cement CEM I 42.5R was used for preparation of one type of cement mortar. Composition of mortar is given in Table 1. All samples of cement mortar were prepared according to PN-EN 196-1. Water to cement ratio (w/c) was 0.5. Samples of mortar, with dimensions 160x40x40 mm, were prepared to mechanical and absorption tests. The specimens were demoulded after one day and afterwards they were stored at 20°C and >95% relative humidity for 27 days (10). To analyze the pores structure of mortar by mercury intrusion porosimeter cylindrical samples with dimensions 12 x 23 mm have been assembled.

Measurements of compressive strength of hydrophobized mortar samples were carried out according to PN-EN 1015-11 and capillary water absorption in compliance with PN-EN 1015-18.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD ZAPRAWY CEMENTOWEJ
CEMENT MORTAR COMPOSITION

Składnik Component	Domieszka / Admixture					
	A			B		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
W/C	0,5					
Cement	450 g					
Piasek/Sand	1350 g					
Woda/Water	225g			220,5g	216g	211,5g
Domieszka hydrofobowa Hydrophobic admixture	4,5g	9g	13,5g	4,5g	9g	13,5g

betonowej jak i zaczynu cementowego. W przypadku stosowania domieszki B do hydrofobizacji objętościowej producent zaleca zmniejszenie ilości wody w mieszance o 10%. Niemniej jednak autorzy zdecydowali, że całkowita ilość użytej wody i zastosowanej domieszki powinna wynosić 225 g do próbki świeżej zaprawy. Opis środków hydrofobowych podano w tablicy 3.

4. Wyniki

4.1. Badanie mechaniczne

Wyniki przedstawione w Tablicy 4 prezentują właściwości mechaniczne otrzymane po 1, 2, 7 oraz 28 dniach dojrzewania. Pomiar wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 1015-11. Próbkę zaprawy cementowej przygotowano z cementu CEM I 42.5 R. Każdy wynik badania przedstawiony w tablicy 4 reprezentuje średnią wartość z sześciu próbek zaprawy cementowej o wymiarach 80 x 40 x 40 mm, otrzymaną w wyniku badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie (10-11). Po 28 dniach dojrzewania dodatek 1% i 2% domieszki B spowodował wyraźny wzrost wytrzymałości na ściskanie. Niezależnie od jej ilości, domieszka A spowodowała radykalny, niemal dwukrotny spadek wytrzymałości (po 28 dniach), w stosunku do zaprawy referencyjnej.

4.2. Absorpcja

Wpływ domieszek krzemooorganicznych na absorpcję zaprawy cementowej został przedstawiony w tablicy 5. Badania absorpcji przeprowadzono zgodnie z normą PN-85. Próbkę zaprawy cementowej przygotowano z cementu portlandzkiego CEM I 42.5 R.

Tablica 3 / Table 3

OPIS DOMIESZEK HYDROFOBOWYCH

DESCRIPTION OF THE WATER-REPELLENT ADMIXTURES

Domieszka Admixture	Czynnik Agent	Aktywna zawartość Active content	Rodzaj rozpuszczalnika Type of solvent
A	Poli(dimetylo-siloksan) / Poly(dime-thylsiloxane)	70%	Woda Water
B	Roztwór żywicy metylosilikonowej / Solution of methyl silicone resin	40%	

Two different organosilicon admixtures were added. Admixture A is a water emulsion composed of the active material based on reactive polysiloxanes. Poly(dimethylsiloxane) is the main component of agent A. Admixture B is concentrated, water solution of methyl silicon resin. It was added 1%, 2% or 3% silicon-based admixture per cement mass. Water repellents manufacturer assures that both used admixtures are very efficient water repellent agents, which can be added to the fresh concrete or mortar mix. Producer recommends reducing the amount of water by 10% in the mix if admixture B is used for bulk hydrophobization. But we decided that the sum of water used and the

added admixture should be equal to 225 grams per sample of fresh mix mortar. Description of hydrophobic agents is given in Table 3.

4. Results

4.1. Mechanical test

The results shown in Table 4 present mechanical properties after 1, 2, 7 and 28 days of ageing for hydrophobized cement mortars.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO CEM I (9)
CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT CEM I (9)

Skład chemiczny, % masy Chemical composition, %mass	
Strata prażenia / Ignition loss	2.8
Nierozpuszczalna pozostałość / Insoluble residue	0.46
SO ₃	2.76
Zawartość chlorków / Chloride content (Cl ⁻)	0.066
Na ₂ O	0.18
MgO	1.45
CaO	63.89
SiO ₂	19.96
Al ₂ O ₃	5.21
Fe ₂ O ₃	2.68
CaO wolny/free	1.87

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH PO 1, 2, 7 I 28 DNIACH DOJRZEWANIA

COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS AFTER 1, 2, 7 AND 28 DAYS OF AGEING

Czynnik hydrofobowy Water repellent agent	Ilość Amount	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa			
		1 dzień/day	2 dni/days	7 dni/days	28 dni/days
Próbka referencyjna Reference	0%	13,04	18,45	28,67	44,76
Domieszka A Admixture A	1%	5,03	8,76	10,47	25,84
	2%	3,83	8,31	9,02	23,53
	3%	3,65	9,07	11,91	22,16
Domieszka B Admixture B	1%	0,79	12,60	32,86	49,94
	2%	1,81	14,09	30,23	46,83
	3%	4,20	13,04	29,51	42,96

Tablica 5 / Table 5

ABSORPCJA ZAPRAW CEMENTOWYCH

ABSORBABILITY FOR CEMENT MORTARS

Czynnik hydrofobowy Water repellent agent	Ilość Amount	Absorpcja Absorbability
Próbka referencyjna Reference	0%	7,6%
Domieszka A Admixture A	1%	6,3%
	2%	3,7%
	3%	6,5%
Domieszka B Admixture B	1%	7,4%
	2%	6,3%
	3%	4,9%

Badania przeprowadzono na trzech próbkach pryzmatycznych zaprawy cementowej. Po 28 dniach twardnienia próbki suszono w 50°C, aż osiągnęły stałą masę. Następnie stopniowo zalewano je wodą i ważono co 24 godziny aż do otrzymania stałej masy zamoczonych próbek (13). Dodatek 1% lub 2% domieszki B oraz 3% domieszki A nie zmniejszył znacznie absorpcji. Niższą wartość stwierdzono w przypadku czynnika A dodanego w ilości 2%. Dodatek domieszki A znacznie zmniejszył badany parametr. Domieszka B nie wpłynęła pozytywnie na nasiąkliwość zaprawy cementowej.

4.3. Nasiąkliwość kapilarna

Tablica 6. zawiera wyniki badania nasiąkliwości kapilarnej. Pomiar te przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 1015-18. Próbkę zaprawy cementowej przygotowano z cementu CEM I 42.5 R.

Measurements of compressive strength were compliance with PN-EN 1015-11. Cement mortar specimens were prepared from cement CEM I 42.5 R. Each test result presented in Table 4 represents the average value taken over six samples with dimensions 80x40x40 mm of cement mortar received after flexural compressive test (10, 11). The addition 1% and 2% of admixture B, after 28 days ageing, caused measurably increase in the compressive strength. Regardless of the quantity of admixture A, it caused a radical decreased by almost a factor of two (after 28 days).

4.2. Absorbability

The influence of organosilicon admixtures on absorbability of cement mortar is shown in Table 5. Absorbability test was accomplished with PN-85. Cement mortar specimens were prepared from Portland cement CEM I 42.5 R.

Examination was carried out on three cement mortar prisms. After 28 days of curing samples were dried at 50°C, until a constant mass was obtained. Mortar prisms were progressively flooded with water and weighed every 24 hours until constant mass of specimens soaked with water was received (13). The addition of 1% or 2% of admixture B and 3% of admixture A does not decrease significantly absorbability. The lowest value was observed for agent A added in amounts of 2%. The addition of admixture A affect significantly decreased the tested parameter. Admixture B does not affect positively on water absorption of cement mortar.

Tablica 6 / Table 6

WSPÓŁCZYNNIK ABSORPCJI KAPILARNEJ ZAPRAWY CEMENTOWEJ
CAPILLARY WATER ABSORPTION COEFFICIENT FOR CEMENT MORTAR

Czynnik hydrofobowy Water repellent agent	Zawartość Content	Współczynnik absorpcji kapilarnej Capillary water absorption coefficient, kg/(m ² ·min ^{0.5})
Próbka referencyjna Reference	0%	0,21
Domieszka A Admixture A	1%	0,11
	2%	0,11
	3%	0,10
Domieszka B Admixture B	1%	0,25
	2%	0,26
	3%	0,26

Próbka Sample	Całkowita objętość rțęci, Total intrusion volume, ml/g	Całkowita powierzchnia porów Total pore area, m ² /g	Średnia średnica poru, Average pore diameter, nm	Porowatość Porosity, %
Referencyjna / Reference 0%	0,076	2,25	136,40	15,30
Domieszka / Admixture A 3%	0,085	1,14	297,40	15,61
Domieszka / Admixture B 3%	0,077	2,27	136,80	15,36

Wyniki badania podciągania kapilarnego reprezentują średnie wartości z trzech połówkowych próbek pryzmatycznych (łącznie sześciu). Po 28 dniach dojrzewania próbki suszono w 80°C, aż osiągnęły stałą masę. Na wszystkich czterech powierzchniach (40 x 80 mm) zastosowano uszczelniającą domieszkę wodoodporną. Próbki zanurzone pionowo w wodzie do głębokości 1 cm. Próbki pryzmatyczne zaprawy domieszkę ważono po 10, 30, 60 i 90 minutach oraz 2, 3, 4 i 24 godzinach (12).

4.4. Porozymetria rțęciowa

Badanie metodą porozymetrii rțęciowej przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Micromeritics AutoPore IV9500. Z próbek pryzmatycznych zaprawy cementowej wycięto próbki cylindryczne o wymiarach 12 x 23 mm. Stosowano cement CEM I 42.5 R. Próbki suszono w piecu w temperaturze 80°C. Tablica 7 ukazuje wpływ domieszek hydrofobowych na mikrostrukturę zaprawy cementowej. Każdy wynik przedstawiony w tablicy 7 reprezentuje średnią wartość z czterech próbek zaprawy cementowej. Natychmiast zauważyć można, że dodatek domieszki A doprowadził do zwiększenia średnicy i zmniejszenia powierzchni porów. Jednak żadna z zastosowanych domieszek nie wpłynęła na porowatość badanych próbek.

4.5. Kąt zwilżania

Ze względu na potwierdzone działanie hydrofobowe domieszki A opartej na bazie poli(dimetylosiloksanu), badaniu kąta zwilżania poddano jedynie próbki zaczynu cementowego zawierającego środek A. Próbki zaczynu cementowego przygotowano z cementu CEM I 42,5 R. Przedstawione wartości stanowią wartości średnie z sześciu próbek. Pomiary kąta zwilżania polegały na podaniu kropel wody destylowanej na płaską, gładką powierzchnię próbki. Kąt zwilżania określono za pomocą goniometra OCA15EC firmy DataPhysics wyposażonego w aparat Braun DS-D 1000 SF oraz strzykawkę. Krople były obserwowane i zmierzone przez program SCA20. Już 1% domieszki zwiększył kąt zwilżania (dla wody) z 14,6° do 53,7°. Kąt przy dodatku 2% był nieznacznie mniejszy – 43,6°. Największy kąt zwilżania stwierdzono przy domieszce 3% – 64°. Rysunki 9 i 10 ukazują kąt zwilżania wodą.

4.3. Capillary water absorption

Table 6 contains the effect of capillary water absorption test. Measurements were carried out according PN-EN 1015-18. Cement mortar specimens were prepared from cement CEM I 42.5 R. Results of capillary water absorption represents the average values taken over three halved, prismatic samples (six in total). After 28 days of ageing samples were dried at 80°C until a constant weight was obtained. All four side surfaces (40 x 80 mm) were applied weather resistant sealing material. Then specimens were vertically immersed in water to a depth of 1 cm. Mortar prisms were weighed after 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 2h, 3h, 4h and 24h (12).

4.4. Mercury intrusion porosimetry

The mercury intrusion porosimetry test was carried out with Micromeritics AutoPore IV9500 apparatus. Cylindrical samples with dimension 12 x 23 mm were cut out of the prismatic cement mortar. Cement CEM I 42.5 R was used. Specimens were dried in oven at 80°C. Table 7 presents impact of hydrophobic admixtures on microstructure of cement mortar. Each test result presented in Table 7 represents the average value taken over four samples of cement mortar. It is immediately noticeable that addition of admixture A has led to increase pore diameter and decrease pore area. But none of the added admixtures does affect the porosity of the tested sample.

4.5. Wetting angle

Due to confirmed hydrophobic effect of admixture A based on poly(dimethylsiloxane), only samples of cement paste with agent A was used to test the contact angle. Cement paste specimens were prepared from cement CEM I 42.5 R Presented results are the average value taken over six samples. Measurement of the wetting angle consisted of putting drops of distilled water on a flat, smooth surface of the sample. By using a goniometer OCA15EC of the DataPhysics company equipped with a Braun DS-D 1000 SF camera and syringe wetting angle was defined. Drops were observed and measured by SCA20 program. Already amount of 1% of admixture increase the contact angle (for water) from 14.6° to 53.7°. The addition of 2% angle is slightly smaller – 43.6°. The largest wetting angle is observed for 3% of admixture – 64°. Figs. 9 and 10 the wetting angle for water are showing.

5. Podsumowanie

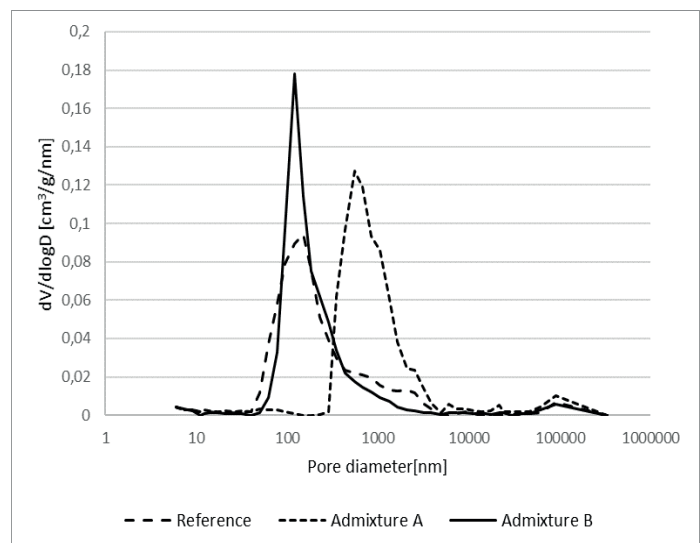
Głównym celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu domieszek krzemoorganicznych dodanych do świeżej zaprawy na właściwości zaprawy cementowej. W tym celu zbadano próbki z dodatkiem domieszki opartej na poli(dimetylosiloksanie) oraz roztworu żywicy metylosilikonowej.

5.1. Oddziaływanie domieszki poli(dimetylosiloksanie)

Zastosowanie domieszki opartej na poli(dimetylosiloksanie) dało widoczne efekty hydrofobowe. Obecność niepolarnych grup metylowych ($-CH_3$), przyłączonych do atomu krzemu, pozytywnie przyczyniło się do hydrofobizacji objętościowej zaprawy cementowej. Materiał z dodatkiem A można opisać jako bardziej wodoodporny niż zaprawa z domieszką B. Dodatek domieszki A z powodzeniem zmniejsza nasiąkliwość kapilarną. Zmierzony współczynnik wynosił $0,21 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$ dla próbki referencyjnej oraz $0,10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$ dla zaprawy cementowej zawierającej 3% domieszki. Zmniejszyła się również absorpcja hydrofobizowanej zaprawy cementowej z 7,6% do 3,7% dla zaprawy z domieszką czynnika hydrofobowego. Obróbka hydrofobowa zaprawy cementowej z zastosowaniem PDMS została zweryfikowana za pomocą badania kąta zwilżania. Dla próbki referencyjnej kąt ten wyniósł $14,6^\circ$, podczas gdy kąt dla zaprawy hydrofobizowanej wyniósł 64° . Należy jednak zauważyć, że domieszka ta zmniejsza wytrzymałość mechaniczną zaprawy cementowej niemal o połowę. Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany reakcją głównego składnika domieszki A z dwiema głównymi fazami klinkierowymi: krzemianem trójwapiowym (C_3S) oraz glinianem trójwapiowym (C_3A). Wchłanianie poli(dimetylosiloksanu) na powierzchni ziaren cementu może spowolnić lub doprowadzić do zatrzymania hydratacji cementu poprzez ograniczenie dostępu cząsteczek wody do powierzchni ziaren cementu. Prowadzi to do obniżenia wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej. Istnieje też możliwość, że przyczyną takiej zmiany jest zwiększenie średnicy porów pokazane na rysunku 8. Domieszka A doprowadziła do zmiany dominującego rozmiaru porów z $136,40 \text{ nm}$ na $297,40 \text{ nm}$. Najprawdopodobniej jednak obecność roztworu PDMS spowalnia hydratację cementu.

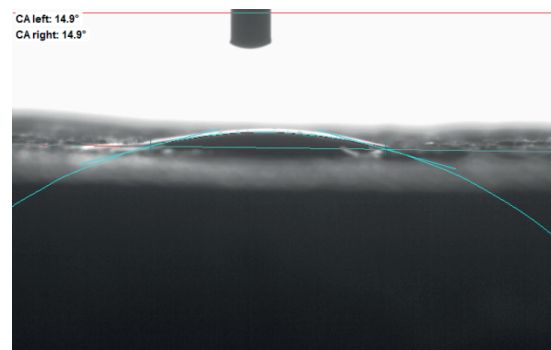
5.2. Oddziaływanie domieszki żywicy metylosilikonowej

W przypadku próbek z domieszką B na bazie roztworu wodnego żywicy metylosilikonowej, nie stwierdzono pożądanego efektu hydrofobizacji objętościowej zaprawy cementowej. Współczynnik podciągania kapilarnego określony dla próbek zaprawy cementowej z domieszkami był wręcz większy [$0,26 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$] niż ten sam parametr obliczony dla próbki referencyjnej [$0,21 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$]. Zmniejszenie absorpcji stwierdzono jedynie w przypadku próbek z największym dodatkiem domieszki B 4,9% dla 3% domieszki i 7,6% dla próbki referencyjnej. Jak wcześniej wspomniano w podpunkcie 2.2., aby osiągnąć efekt hydrofobowy, wymagana jest reakcja polimeryzacji żywicy [poprzez CO_2]. Dodatek 3% domieszki B mógłby wystarczyć do reakcji MESI z atmosferycznym CO_2 na powierzchni próbek. W tym przypadku mogłoby to doprowadzić do zmniejszenia absorpcji.



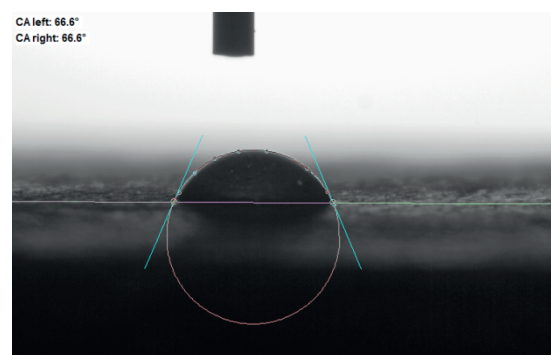
Rys. 8. Rozkład wymiarów porów w zaprawach cementowych z 3% domieszki A i 3% domieszki B

Fig. 8. Pore size distribution of cement mortars containing 3% of admixture A and 3% of admixture B



Rys. 9. Kropla wody na powierzchni próbki referencyjnej zaprawy cementowej

Fig. 9. Drop of water on the surface of reference sample of cement mortar



Rys. 10. Kropla wody na powierzchni próbki zaprawy cementowej z dodatkiem 3% domieszki

Fig. 10. Drop of water on the surface of sample of cement mortar with 3% of admixture A

5. Summary

The main aim of this paper was to investigate the impact of organosilicon admixtures added to the fresh mortar mix on physical

Niewystarczająca ilość CO_2 potrzebnego do polimeryzacji MESI oraz obecność przeszkadzającego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nie pozwoliły na otrzymanie satysfakcjonującego efektu hydrofobowego, w postaci obniżonej absorpcji lub maksymalnej wchłaniałości zaprawy cementowej. W porównaniu z domieszką A, czynnik B nieznacznie zwiększył wytrzymałość zaprawy cementowej. Nasiąkliwość żywicy metylosilikonowej w roztworze wodnym na powierzchni ziaren cementu prowadzi do lepszego rozproszczenia ziaren cementu, dzięki czemu mogą one być lepiej otoczone cząsteczkami wody. Prowadzi to do skuteczniejszej hydratacji, a przez to do lekkiego zwiększenia wytrzymałości na ściskanie. Domieszek na bazie MESI z powodzeniem używa się jako powierzchniowych środków hydrofobowych, lecz na tym etapie nie można potwierdzić ich skuteczności w przypadku obróbki wewnętrznej.

6. Wnioski

Hydrofobizacja wewnętrzna może stanowić metodę alternatywą dla obróbki powierzchniowej. W odróżnieniu od hydrofobizacji powierzchniowej, hydrofobizacja wewnętrzna nie jest zależna od głębokości penetracji czynnika hydrofobowego, czasu kontaktu produktu hydrofobowego z powierzchnią materiału, reaktywności stosowanego związku chemicznego, czy też rodzaju użytego rozpuszczalnika. Na skuteczność hydrofobizacji powierzchniowej składa się wiele czynników, takich jak: struktura i wchłaniałość substratu, jego wilgotność czy poziom zanieczyszczenia powierzchni. Skuteczność ta zależy też od techniki zastosowania i ilości produktu hydrofobowego, jego właściwości, stężenia, lepkości oraz rodzaju użytego rozpuszczalnika. Żadne z powyższych czynników nie mają znaczenia w przypadku hydrofobizacji objętościowej. Zaletą tego rodzaju hydrofobizacji są również ewentualne pęknięcia powstałe na powierzchni hydrofobowanego materiału, które nie prowadzą do nieciągłości powłoki ochronnej, podczas gdy w przypadku obróbki powierzchniowej prowadziłyby one do zmniejszenia wodoodporności.

Z badań opisanych w niniejszej pracy wyciągnąć można następujące wnioski:

- Negatywny wpływ wody i wilgoci na materiały budowlane można znacznie zmniejszyć poprzez dodanie do świeżej mieszanki zaprawy cementowej krzemooorganicznych, hydrofobowych domieszek.
- Wpływ poli(dimetylosiloksanu) na zmniejszenie nasiąkliwości jest szczególnie korzystny. Jednak jego niekorzystne oddziaływanie na właściwości mechaniczne wymaga przeprowadzenia dalszych doświadczeń.
- Stosowanie wodnego roztworu żywicy metylosilikonowej jako domieszki hydrofobowej w obróbce objętościowej wymaga dalszych badań uwzględniających analizy długoterminowe. Do tej pory jej właściwości wodoodporne nie zostały potwierdzone.

Podsumowując, poli(dimetylosiloksan) wydaje się stanowić dobrą podstawę do stworzenia skutecznej domieszki hydrofobowej do hydrofobizacji wewnętrznej, lecz ma on niekorzystny wpływ na modyfikację głównych właściwości mechanicznych materiału.

properties of cement mortar. The use of admixture based on poly(dimethylsiloxane) and water solution of methyl silicon resin as water repellent agents for cement mortar was analyzed.

5.1. Impact of the admixture based on PDMS

Application of this admixture, based on poly(dimethylsiloxane), gave a visible hydrophobic effects. The present of non-polar, methyl groups ($-\text{CH}_3$) attached to the silicon atom caused positive effect of volume hydrophobization of cement mortar. Material admixed agent A can be described as more resistant to water than mortar with admixture B. The addition of admixture A successfully reduces capillary water absorption. Measured coefficient was $0.21 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5})$ for reference sample and $0.10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5})$ for cement mortar containing 3% of admixture. Absorbability of hydrophobized cement mortar was also reduces from 7.6% to 3.7% for mortar admixed 2% of water repellent. Hydrophobic treatment of cement mortar by PDMS has also been confirmed by wetting angle test. For reference sample measured angle was 14.6° and for hydrophobized mortar 64° . However, it should be noted that this admixture decreases the mechanical strength of cement mortar almost by half. Probably, it is due to the reaction of the main component of the admixture A – PDMS with two main clinker phases: tricalcium silicate (C_3S) and tricalcium aluminate (C_3A). Absorption of poly(dimethylsiloxane) on the surface of cement grains may slow or lead to incomplete cement hydration, as a result of limiting the access of water molecules to the surface of cement grains. This results in lowering the cement mortar compressive strength. But, it is also likely that the situation is caused by increase pore diameter shown at Fig. 8. Admixture A caused shift of dominant pore size from 136.40 nm to 297.40 nm. The most probably is that the presence of PDMS solution slows down hydration of cement.

5.2. Impact of the admixture based on MESI

In the case of samples with admixture B, based on water solution of methyl silicon resin there, the desired effect of volume hydrophobization of cement mortar wasn't found. Coefficient of capillary water absorption determined for admixed samples of cement mortar was even bigger [$0.26 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5})$] than the same parameter for reference sample [$0.21 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5})$]. Decrease of absorbability was noticed only for samples with the largest amount of admixture B – 4.9% for 3% of admixture and 7.6% for reference sample. As it was mentioned in point 2.2, for hydrophobization effect the reaction of polymerization of MESI [occurs by CO_2] is required. The addition of 3% of admixture B could be sufficient for reaction MESI with atmospheric CO_2 through the surface of samples. That could cause decrease of absorbability in this case. An insufficient amount of CO_2 needed for the MESI polymerization and the presence of interfering $\text{Ca}(\text{OH})_2$ did not allow to obtain a satisfactory hydrophobic effect in the form of lower capillary water absorption, or maximum absorbability of cement mortar. Compared to admixture A, agent B, slightly strengthen cement mortar. Absorption of methyl silicon resin in water solution on the surface of cement grains causes the better disperse of cement grains, so water molecules can damp them better. This lead to more effective hydration, which results in

Literatura / References

1. D. Barnat-Hunek, Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych, Politechnika Lubelska, Lublin 2016.
2. V. Spaeth, M. P. Delplancke-Ogletree, J. P. Lecomte, Hydration Process and Microstructure Development of Integral Water Repellent Cement Based Materials, 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials Hydrophobe V, Belgium, 2008, Aedificatio Publisher, 245, 2008.
3. V. Spaeth, J. P. Lecomte, M. P. Delplancke-Ogletree, Integral water repellent based materials: impact of aging on cement microstructure and performances, 7th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials Hydrophobe VII, Portugal, 2014, LNEC, 57, 2014.
4. E. Wendler, E. von Plehwe-Leisen, Water and its Interaction with Porous Inorganic Building Materials, 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials Hydrophobe V, Belgium, 2008, Aedificatio Publisher, 155, 2008.
5. M. Najduchowska, P. Pichniarczyk, Cement Wapno Beton, 3, 141 (2010).
6. M. Cypryk, B. Delczyk, P. Pospiech, K. Strzelec, Polimery, 52, 496 (2007).
7. D. Barnat-Hunek, P. Smarzewski, Energ. Buildings, 103, 249 (2015).
8. P. Rościszewski, M. Zielecka, Silikony właściwości i zastosowanie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2016.
9. A. Wiczorek, D. Bednarska, M. Koniarczyk, Characterization of pore structure for permeability prediction of cement based materials under frost attack - The fractal approach, THERMOPHYSICS 2018: 23rd International Meeting of Thermophysics 2018, Slovakia, 2018, AIP Conference Proceedings 1988, 020005, 2018.
10. PN-EN 196-1:2006. Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength.
11. PN-EN 1015-11: 2001. Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar.
12. PN-EN 1015-18: 2003. Methods of test for mortar for masonry – Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar.
13. PN-85/B-04500. Mortars Physical and mechanical tests.

a slight increase in the compressive strength. Admixtures based on MESI are successfully used as surface water-repellent but at the moment we cannot confirm its effectiveness for internal treatment.

6. Conclusions

Internal hydrophobization might be an alternative method to surface treatment. The internal hydrophobization, unlike the surface one, does not depend on the depth of penetration of the hydrophobic agent, the time of contact between the hydrophobic product and the surface of the material, the reactivity of used chemical compound or the type of solvent used. A number of factors affect the effectiveness of surface hydrophobization, such as: structure and absorbability of the substrate, its humidity or degree of surface contamination. The effectiveness of surface hydrophobization depends on the technique of application and amount of hydrophobic product, its properties, concentration, viscosity as well the type of solvent. None of those issues matter in the case of volume hydrophobization. The advantage of this kind of hydrophobization is also the fact that the possible cracks appearing on the surface of the hydrophobized material does not lead to discontinuity of the protective coating, which in the case of surface treatment, would cause deterioration of water-repellent protection.

From the results of experiments described in this paper the following conclusion can be drawn:

- Negative effect of water and moisture can be significantly reduced by adding organosilicon, hydrophobic admixtures to the fresh cement mortar.
- The effect of poly(dimethylsiloxane) to reduce water absorption is particularly advantageous. But its negative impact on the mechanical properties must be solved.
- Use the water solution of methyl silicone resin as hydrophobic admixtures to bulk treatment requires further research taking into account the long-term studies. Until now its water-repellent properties hasn't been confirmed.

As a conclusion, it can be stated that poly(dimethylsiloxane) can be the good basis to create an effective hydrophobic admixture for internal hydrophobization but with modifying key mechanical properties of the material.