

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII LĄDOWEJ I TRANSPORTU
INSTYTUT BUDOWNICTWA



ROZPRAWA DOKTORSKA

**ROLA FUNKCJONALIZOWANYCH
ZWIĄZKÓW KRZEMOORGANICZNYCH
W KSZTAŁTOWANIU WYBRANYCH
WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW
CEMENTOWYCH**

mgr inż. MARTA THOMAS

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Agnieszka Śłosarczyk, prof. PP

Promotor pomocniczy rozprawy: dr Joanna Karasiewicz

POZNAŃ 2026

PODZIĘKOWANIA

Rozprawa ta nie powstałaby gdyby nie wsparcie i życzliwość wielu osób. W tym miejscu chciałabym szczególnie podziękować:

- Pani Promotor dr hab. inż. Agnieszce Śłosarczyk prof. PP za przyjęcie do zespołu, zaufanie, wsparcie, możliwość rozwoju oraz cierpliwość, życzliwość i zawsze cenne wskazówki,
- Pani dr Joannie Karasiewicz za pełnienie roli promotora pomocniczego, wprowadzenie i szansę na rozwój w obszarze funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych,
- Pani dr Paulinie Nowickiej-Krawczyk za wsparcie i cenne wskazówki,
- Pani dr Ewie Bakinowskiej za poświęcony czas i życzliwość,
- Marysi, Izie, Wojtkowi, Jackowi i Patrykowi za serdeczność, otwartość, wsparcie i dzielenie się swoim doświadczeniem w pracy laboratoryjnej,
- Rodzicom, za wychowanie, edukację i wiele miłości,
- Mężowi i Dzieciom za miłość, wyrozumiałość i przypominanie, o tym co najważniejsze.

Spis treści

STRESZCZENIE	5
ABSTRACT	7
WPROWADZENIE	9
1. TRWAŁOŚĆ KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH	11
1.1. Karbonatyzacja	14
1.2. Korozja chlorkowa	15
1.3. Korozja siarczanowa	15
1.4. Cykliczne zamrażanie i rozmrażanie	16
1.5. Ścieranie	17
1.6. Korozja biologiczna	17
1.7. Aspekty środowiskowe	21
2. RODZAJE ZABEZPIECZEŃ KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH PRZECIW EKSPOZYCJOM ŚRODOWISKOWYM	22
2.1. Zabezpieczenia kompozytów cementowych w masie	22
2.2. Powierzchniowe zabezpieczenia kompozytów cementowych	24
3. FUNKCJONALIZOWANE ZWIĄZKI KRZEMOORGANICZNE	25
3.1. Rodzaje związków krzemoorganicznych stosowanych w budownictwie	27
3.2. Rodzaje związków krzemoorganicznych stosowanych w kompozytach cementowych	27
3.3. Luka badawcza	31
4. MOTYWACJA I CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	33
4.1. Motywacja rozprawy doktorskiej	33
4.2. Cel pracy	33
4.3. Hipotezy badawcze	34
5. METODOLOGIA BADAŃ	35
5.1. Charakterystyka materiałów	35
5.1.1. Synteza i charakterystyka funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych	35
5.1.2. Przygotowanie kompozytów cementowych	40
5.2. Zastosowanie FZK w kompozytach cementowych	41
5.3. Procedury badawcze	43
5.3.1. Badanie konsystencji przy pomocy stolika rozplywu	43
5.3.2. Badanie ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną	43
5.3.3. Badanie gęstości	43
5.3.4. Badanie nasiąkliwości	43
5.3.5. Badanie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i ściskanie	43
5.3.6. Badanie odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie	44
5.3.7. Badanie przeciwdziałania rozwojowi alg	44
5.3.8. Badanie porowatości	45

6. WYNIKI BADAŃ.....	46
6.1. Zastosowanie komercyjnego funkcjonalizowanego związku krzemoorganicznego REF – sprawdzenie czy związek może być stosowany jako domieszka	49
6.1.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem REF jako domieszką w masie	49
6.1.2. Wyniki biologiczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem REF jako domieszką w masie	54
6.1.3. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem REF	55
6.1.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem REF	56
6.1.5. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku REF	58
6.2. MODYFIKACJA 1 – 1 grupa polieteterowa w silanie – związek L44.....	59
6.2.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L44 jako domieszką w masie	59
6.2.2. Wyniki biologiczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L44 jako domieszką w masie	66
6.2.3. Wyniki badań fizyko–mechanicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L44 jako domieszką w masie	67
6.2.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L44 jako domieszką w masie	75
6.2.5. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku L44	77
6.3. MODYFIKACJA 2 – 1 grupa polieteterowa w siloksanie – związek HOL9.....	78
6.3.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem HOL 9 jako domieszką w masie	78
6.3.2. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem HOL9 jako domieszką w masie	83
6.3.3. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem HOL9	84
6.3.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem HOL9	85
6.3.5. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II oraz CEM V pokrytych związkiem HOL9	87
6.3.6. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku HOL9	89
6.4. MODYFIKACJA 3 – 2 grupy polieteterowe w siloksanie – związek L42	90
6.4.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L42 jako domieszką w masie	90
6.4.2. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L42 jako domieszką w masie	96
6.4.3. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L42	97
6.4.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L42	98

6.4.5.	Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V pokrytych związkami L42	100
6.4.6.	Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku L42	102
6.5.	MODYFIKACJA 4 – 25 grup polieterowych w siloksanie – związek AP6	103
6.5.1.	Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem AP6 jako domieszką w masie.....	103
6.5.2.	Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem AP6 jako domieszką w masie.....	108
6.5.3.	Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku AP6.....	110
6.6.	MODYFIKACJA 5 – 1 grupa polieterowa i 1 grupa fluoroalkilowa – związek L43	111
6.6.1.	Wyniki fizyko–mechaniczne dla kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L43 jako domieszką w masie	111
6.6.2.	Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L43 jako domieszką w masie	118
6.6.3.	Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L43 jako domieszką w masie.....	120
6.6.4.	Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L43 jako domieszką w masie.....	127
6.6.5.	Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L43	129
6.6.6.	Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L43	129
6.6.7.	Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V oraz pokrytych związkiem L43	131
6.6.8.	Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku L43	133
7.	ANALIZA STATYSTYCZNA.....	134
7.1.	Wyniki analizy statystycznej dla grupy 1 – kompozyty cementowe wykonane z CEM I z FZK jako domieszką w masie	135
7.2.	Wyniki analizy statystycznej dla grupy 2 – kompozyty cementowe wykonane z CEM I zabezpieczone FZK powierzchniowo.....	140
7.3.	Wyniki analizy statystycznej dla grupy 3 – kompozyty cementowe wykonane z CEM II i CEM V z FZK jako domieszkami w masie.....	142
7.4.	Wyniki analizy statystycznej dla grupy 4 – kompozyty cementowe wykonane z CEM II i CEM V zabezpieczone FZK powierzchniowo	146
8.	ANALIZA I INTERPRETACJA WYNIKÓW W ŚWIELE BADAŃ INNYCH AUTORÓW	148
9.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	151
10.	BIBLIOGRAFIA.....	155

STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są badania nad wpływem budowy funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych (FZK) na wybrane właściwości kompozytów cementowych. Głównym celem pracy było zbadanie wpływu nowych FZK na właściwości kompozytów cementowych, w których związki stosowane były powierzchniowo lub w masie. W badaniach uwzględniono również wpływ stosunku wodno–cementowego oraz rodzaj zastosowanego cementu. Badania obejmowały jeden komercyjnie dostępny związek oktylotrietoksylan (OTES) oraz 5 nowych, funkcjonalizowanych grupami polieterową i fluoroalkilową związków krzemoorganicznych. Dla kompozytów cementowych z FZK jako domieszką oraz pokrytych FZK badano wybrane właściwości fizyko–mechaniczne oraz odporność na rozwój alg na powierzchni materiału. Badania właściwości fizyko–mechanicznych przeprowadzono zgodnie z procedurami zawartymi w normach dla zapraw cementowych i betonów, natomiast rozwój alg oceniono na podstawie intensywności fluorescencji chlorofilu po 21–dniowej inkubacji biofilmu zawierającego 4 gatunki zielenic, z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego.

Przeprowadzone badania wykazały, iż budowa FZK istotnie wpływa na właściwości kompozytów cementowych, zarówno w przypadku zastosowania związków jako domieszek w masie, jak i jako zabezpieczeń powierzchniowych. Wykazano, że w zależności od struktury, rodzaju oraz ilości przyłączonych grup funkcyjnych FZK mogą pełnić funkcję domieszek w masie poprawiających mrozoodporność, opóźniających wiązanie lub ograniczających rozwój alg.

Zaprezentowane FZK mogą być również stosowane jako powierzchniowe zabezpieczenie kompozytów cementowych przed rozwojem zielonych alg bez pogorszenia właściwości fizyko–mechanicznych materiału. Szczególnie korzystne wyniki uzyskano dla bifunkcyjnego siloksanu zawierającego zarówno grupę polieterową jak i fluoroalkilową (L43). Związek ten zastosowany jako domieszka w ilości 0,2% masy cementu wraz z obniżonym w/c poprawił odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie oraz odporność na rozwój alg w porównaniu z próbkami kontrolnymi o odpowiednio 50% i 82%. Natomiast zastosowany jako zabezpieczenie powierzchniowe poprawił odporność na rozwój alg o 68%.

Uzyskane wyniki wskazują, że odpowiednia modyfikacja struktury FZK umożliwia kształtowanie właściwości kompozytów cementowych stwarzając możliwość zastosowania tych związków jako kompleksowe domieszki w masie oraz zabezpieczenia powierzchniowe kompozytów cementowych.

ABSTRACT

The subject of this doctoral dissertation is the investigation of the influence of the structure of functionalized organosilicon compounds (FSCs) on selected properties of cementitious composites. The main objective of the study was to investigate the effect of novel FSCs on the properties of cementitious composites in which the compounds were used either as surface treatments or as bulk admixtures. The study also took into account the influence of the water-to-cement ratio and the type of cement used. The research included one commercially available compound octyltriethoxysilane (OTES) and five novel FSCs functionalized with polyether and fluoroalkyl groups. For cementitious composites containing FSCs as admixtures and for those coated with FSCs, selected physico-mechanical properties and resistance to algal growth on the material surface were investigated. The physico-mechanical properties were determined in accordance with the procedures specified in standards for cement mortars and concretes, whereas algal growth was assessed based on the intensity of chlorophyll fluorescence after 21 days of incubation of a biofilm containing four species of green algae, using a confocal microscope.

The conducted research demonstrated that the structure of FSCs significantly affects the properties of cementitious composites, both when the compounds are used as bulk admixtures and when they are applied as surface treatments. It was demonstrated that, depending on their structure, type, and amount of attached functional groups, FSCs can act as bulk admixtures that improve freeze-thaw resistance, delay setting, or limit algal growth.

The FSCs presented in this study can also be used as surface protection for cementitious composites against the growth of green algae without adversely affecting the physico-mechanical properties of the material. Particularly favorable results were obtained for the bifunctional siloxane containing both a polyether group and a fluoroalkyl group (L43). When used as an admixture at a dosage of 0.2% by mass of cement in combination with a reduced water-to-cement ratio, this compound improved resistance to cyclic freezing and thawing and resistance to algal growth by 50% and 82%, respectively, compared with the control specimens. When applied as a surface treatment, it improved resistance to algal growth by 68%.

The obtained results indicate that appropriate modification of the FSC structure enables the properties of cementitious composites to be tailored, creating the possibility of using these compounds as multifunctional bulk admixtures and surface treatments for cementitious composites.

WPROWADZENIE

Jako ludzie, zobowiązani jesteśmy do troski o środowisko przez zrównoważone wykorzystywanie zasobów naturalnych oraz perspektywiczne myślenie, o dobrach które wytwarzamy. Jednym z mierników zagrożeń dla środowiska jest emisja CO₂. Biorąc pod uwagę, iż sektor budowlany odpowiedzialny jest za 40% globalnej emisji CO₂, to właśnie przedstawiciele branży budowlanej mogą odgrywać istotną rolę w obniżaniu globalnej emisji CO₂. Misję tę mogą realizować przez zmniejszanie zużycia energii, ograniczenie powstawania odpadów i stosowanie materiałów przyjaznych środowisku w procesach budowlanych. Kluczowe jednak, by nowo powstałe materiały, konstrukcje czy obiekty budowlane były trwałe, nie wymagały częstych napraw, tym bardziej szybkiej wymiany, a wymiana na nowe umożliwiała ich ponowne wykorzystanie. Najpopularniejszymi materiałami budowlanymi z uwagi na wszechstronność zastosowania, cenę oraz dostępność są kompozyty cementowe, takie jak zaprawy czy betony. W związku z tym, praca ta skupia się na możliwościach modyfikowania wybranych właściwości oraz badaniu trwałości kompozytów cementowych z wykorzystaniem nowych funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych (FZK). Zastosowane w pracy FZK w zależności od budowy tj. rodzaju i struktury przyłączonej grupy funkcyjnej, mogą modyfikować poszczególne właściwości materiału, w tym, przede wszystkim parametry mechaniczne, odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie oraz na degradację biologiczną wywołaną przez algi. Skuteczność związków została zbadana zarówno przy użyciu cementu portlandzkiego CEM I oraz cementów o obniżonym śladzie węglowym tj. CEM II oraz CEM V, by zweryfikować ich kompatybilność z matrycą cementową zawierającą różne ilości dodatków mineralnych.

1. TRWAŁOŚĆ KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

Obowiązująca w Polsce norma PN-EN 206 [1] definiuje klasy ekspozycji betonu w zależności od przewidywanych warunków środowiskowych oddziałujących na beton w konstrukcji wpływających na jego trwałość. Dodatkowo norma PN-B-06265 [2] będąca krajowym uzupełnieniem normy PN-EN 206 dodaje do klas ekspozycji kategorię związaną z agresją wywołaną ścieraniem. Główne czynniki korozji środowiskowej przedstawiono w Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Klasy ekspozycji [1]

Oznaczenie	Opis środowiska	Przykłady występowania
Brak zagrożenia korozją lub agresją środowiska		
X0	W przypadku betonów niezawierających zbrojenia i innych elementów metalowych: wszystkie oddziaływania środowiska z wyjątkiem występowania zamrażania/rozmarzania, ścierania lub agresji chemicznej. W przypadku betonów zbrojonych lub zawierających inne elementy metalowe: środowisko bardzo suche.	Beton wewnątrz budynków o bardzo niskiej wilgotności powietrza.
Korozja spowodowana karbonatyzacją		
W przypadku, gdy beton zawierający zbrojenie lub inne materiały metalowe, jest narażony na kontakt z powietrzem i wilgocią, ekspozycja powinna być klasyfikowana w następujący sposób:		
XC1	Suche lub stale mokre	Beton wewnątrz budynków o niskiej wilgotności powierza, Beton stale zanurzony w wodzie
XC2	Mokre, sporadycznie suche	Powierzchnie betonowe narażone na długotrwały kontakt z wodą; Wiele fundamentów
XC3	Umiarkowanie wilgotne	Beton wewnątrz budynków o umiarkowanej lub wysokiej wilgotności powietrza; Beton na zewnątrz osłonięty przed deszczem
XC4	Cyklicznie mokre i suche	Powierzchnie betonowe narażone na kontakt z wodą, ale nie jak w klasie XC2
Korozja spowodowana chlorkami nie pochodzącymi z wody morskiej		
W przypadku, gdy beton zawierający zbrojenie lub inne elementy metalowe jest narażony na kontakt z wodą zawierającą chlorki, w tym sole odladzające, pochodzące		

z innych źródeł niż woda morska, ekspozycja powinna być klasyfikowana w następujący sposób:		
XD1	Umiarkowanie wilgotne	Powierzchnie betonowe narażone na działanie chlorków z powietrza
XD2	Mokre, sporadycznie suche	Baseny; beton narażony na działanie wody przemysłowej zawierającej chlorki
XD3	Cyklicznie mokre i suche	Elementy mostów narażone na działanie rozpylonych cieczy zawierających chlorki; nawierzchnie drogowe; płyty parkingowe
Korozja spowodowana chlorkami pochodzącymi z wody morskiej		
W przypadku, gdy beton zawierający zbrojenie lub inne elementy metalowe jest narażony na kontakt z chlorkami pochodzącymi z wody morskiej, znajdującymi się w wodzie lub w powietrzu, ekspozycja powinna być klasyfikowana w następujący sposób:		
XS1	Narażenie na działanie soli zawartych w powietrzu, ale nie na bezpośredni kontakt z wodą morską	Budowle zlokalizowane na wybrzeżu lub w jego pobliżu
XS2	Stałe zanurzenie	Elementy budowli morskich
XS3	Strefy pływów, rozbryzgów i aerozoli	Elementy budowli morskich
Agresja spowodowana zamrażaniem/rozmarzaniem przy udziale środków odladzających lub bez ich udziału		
W przypadku, gdy beton w stanie mokrym jest narażony na znaczącą agresję spowodowaną cyklicznym zamrażaniem/rozmarzaniem, ekspozycja powinna być klasyfikowana w następujący sposób:		
XF1	Umiarkowane nasycenie wodą bez środków odladzających	Pionowe powierzchnie betonowe narażone na deszcz i zamrażanie
XF2	Umiarkowane nasycenie wodą ze środkami odladzającymi	Pionowe powierzchnie betonowe konstrukcji drogowych narażone na zamrażanie i działanie środków odladzających z powietrza
XF3	Silne nasycenie wodą bez środków odladzających	Poziome powierzchnie betonowe narażone na deszcz i zamarzanie
XF4	Silne nasycenie wodą ze środkami odladzającymi lub wodą morską	Jezdnie dróg i mostów narażone na działanie środków odladzających; Powierzchnie betonowe bezpośrednio narażone na działanie aerozoli zawierające środka odladzające i zamarzanie; Strefy rozbryzgu w budowlach morskich narażonych na zamarzanie
Agresja chemiczna		

W przypadku, gdy beton jest narażony na agresję chemiczną gruntów naturalnych lub wody gruntowej, ekspozycja powinna być klasyfikowana wępujący sposób		
XA1	Środowisko chemiczne mało agresywne	Beton narażony na kontakt z gruntem naturalnym i wodą gruntową zgodnie z Tablicą 2 [1]
XA2	Środowisko chemiczne średnio agresywne	Beton narażony na kontakt z gruntem naturalnym i wodą gruntową zgodnie z Tablicą 2 [1]
XA3	Środowisko chemiczne silnie agresywne	Beton narażony na kontakt z gruntem naturalnym i wodą gruntową zgodnie z Tablicą 2 [1]
Agresja wywołana ścieraniem		
W przypadku, gdy powierzchnia betonu narażona jest na obciążenie mechaniczne, oddziaływani środowiska należy klasyfikować wępujący sposób:		
XM1	Umiarkowane zagrożenie ścieraniem	Posadzki i nawierzchnie eksploatowane przez pojazdy o ogumieniu pneumatycznym
XM2	Silne zagrożenie ścieraniem	Posadzki i nawierzchnie eksploatowane przez pojazdy o ogumieniu pełnym oraz wózki podnośnikowe z ogumieniem elastomerowym lub na rolkach stalowych
XM3	Ekstremalnie silne zagrożenie ścieraniem	Posadzki i nawierzchnie często najeżdżane przez pojazdy gąsienicowe, filary mostów, powierzchnie przelewów, ściany spustów i sztolni hydrotechnicznych, niecki wypadowe

Wszystkie wymienione w normach [1,2] rodzaje korozji mają znaczący wpływ na trwałość kompozytów cementowych. W związku z tym konieczne jest takie projektowanie składu mieszanki, by przeciwdziałać wpływowi środowiska, zależnie od miejsca wbudowania materiału. Załącznik F normy [1] definiuje wartości graniczne parametrów takie jak maksymalny stosunek wodno–cementowy, minimalna klasa wytrzymałości, minimalna zawartość cementu, minimalna zawartość powietrza oraz rodzaj kruszywa (jedynie dla klas XF), zależnie od klasy ekspozycji.

Dodatkową możliwością poprawy odporności kompozytów cementowych na poszczególne środowiska agresywne może być stosowanie dodatków, w szczególności dodatków mineralnych, takich jak popioły lotne, mikrokrzemionka, metakaolin czy zeolit, które zwiększają szczelność betonu, obniżając równocześnie podatność na penetrację chlorków i siarczanów [3–5] oraz cementów z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego, który wykazuje szczególną odporność na korozję siarczanową

i penetrację jonów chlorkowych [6,7]. Zastosowanie domieszek, w tym plastyfikatorów i superplastyfikatorów pozwala na obniżenie stosunku wodno–cementowego bez utraty urabialności [8], a zastosowanie domieszek przeciwmrozowych pozwala na podniesienie odporności kompozytu na cykliczne zamrażanie/rozmarzanie [9].

Aby efektywnie zabezpieczać kompozyt cementowy przed korozyjnym działaniem środowiska, konieczna jest analiza czynników, które mogą działać w sposób niekorzystny na materiał oraz mechanizmów działania poszczególnych typów korozji.

1.1. Karbonatyzacja

Karbonatyzacja materiałów cementowych jest zjawiskiem fizykochemicznym polegającym na reakcji dwutlenku węgla CO_2 z produktami procesu hydratacji cementu. Proces ten, chociaż pod wieloma względami korzystny dla kompozytu cementowego oraz obniżający ślad węglowy przemysłu cementowego dzięki pochłanianiu dwutlenku węgla przez kompozyty cementowe [10], jest niebezpieczny dla stali zbrojeniowej, a w konsekwencji dla wszystkich zbrojonych elementów betonowych.

Porowata struktura kompozytu cementowego pozwala na wnikanie dwutlenku węgla z atmosfery w głąb materiału. Na przebieg dyfuzji wpływ ma wilgotność, porowatość, przepuszczalność oraz stosunek wodno–cementowy materiału, kluczowy jest również skład spoiwa oraz temperatura [11,12]. Gazowe CO_2 rozpuszcza się w cieczy porowej tworząc kwas węglowy H_2CO_3 . Kwas ten reaguje z portlandytem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), prowadząc do powstania węglanu wapnia, głównie w postaci kalcytu (CaCO_3). Karbonatyzacji ulegają również inne produkty hydratacji cementu, w szczególności faza C–S–H, która ulega dekalcyfikacji, prowadzącej do powstawania faz C–S–H o niższym stosunku Ca/Si oraz amorficznych lub słabo uporządkowanych faz krzemianowych i glinokrzemianowych [13–16]. Reakcje te skutkują wypełnieniem porów kompozytu przez CaCO_3 , co przekłada się na obniżenie porowatości materiału oraz chwilowe zwiększenie jego wytrzymałości przy jednoczesnym ograniczeniu dalszej dyfuzji CO_2 [17]. Proces ten powoduje jednak stopniowe i krytyczne dla stali zbrojeniowej obniżenie pH matrycy cementowej, powodując depasywację oraz postępującą korozję stali zbrojeniowej [14,18]. Matryca cementowa jest silnie alkaliczna, a jej pH wynosi między 12,5 a 13 dla cementu portlandzkiego [19]. Warstwa stwardniałego zaczynu chroni stal przed korozją, gdy jej pH przekracza 11,5 [20]. Karbonatyzacja obniża pH matrycy cementowej na powierzchni nawet do 9 [21]. W wyniku korozji stali powstaje rdza, która zwiększa objętość elementu stalowego powodując powstanie napięcia na styku stali i betonu, co z kolei prowadzi do wytworzenia naprężeń

rozciągających w otaczającym stal betonie [22,23]. Gdy naprężenia przekroczą wytrzymałość betonu na rozciąganie powstają pęknięcia, a następnie dochodzi do odpryskiwania kawałków matrycy i rozpadu materiału [24,25]. Warto również pamiętać, że cementy zawierające aktywne dodatki pucolanowe lub hydrauliczne (z ang. *Supplementary Cementitious Materials – SCMs*) charakteryzuje niższe pH w porównaniu z cementem portlandzkim. Niższe pH jest skutkiem niższej zawartości wodorotlenku wapnia [26]. Zastępowanie klinkieru dodatkami bogatymi w krzemionkę, takimi jak pył krzemionkowy czy metakaolin, może obniżyć pH matrycy cementowej nawet poniżej 11 [27]. Z kolei Ha i in. wykazali, że zastąpienie klinkieru popiołem lotnym w ilości powyżej 30% masowo skutkowało obniżeniem pH nawet do 10 (przy zastąpieniu 50% masy klinkieru) [28].

1.2. Korozja chlorkowa

Korozja spowodowana przez chlorki jest szczególnie niebezpieczna dla żelbetowych elementów. Powodują ją jony chlorkowe Cl^- wnikające w materiał. Jony chlorkowe mogą pochodzić z wody morskiej, soli odladzających lub środowisk o wysokim stężeniu chlorków. Jony te wnikają w materiał cementowy przez dyfuzję, konwekcję lub podciąganie kapilarne. Na przebieg transportu jonów chlorkowych w głąb materiału wpływa struktura porów matrycy cementowej oraz interakcja z produktami hydratacji cementu [29,30]. Korozja rozpoczyna się, gdy jony dotrą do stali zbrojeniowej, a ich stężenie na powierzchni stali przekroczy próg krytyczny. Poziom ten zależy od wielu czynników, między innymi rodzaju cementu oraz warunków środowiskowych takich jak wilgotność czy obecność tlenu [30,31]. Podobnie jak w przypadku karbonatyzacji, po rozpoczęciu korozji pojawia się rdza składająca się z wodorotlenków żelaza, powodując ciśnienie wewnętrzne i odpryskiwanie otuliny betonowej, co dodatkowo przyspiesza migrację chlorków oraz rozwój korozji [32].

1.3. Korozja siarczanowa

Rodzaj korozji spowodowanej środowiskiem agresywnym chemicznie zależy od tego, jakie związki (siarczany, dwutlenek węgla, jony amonowe i jony magnezowe) oraz w jakim stężeniu występują. Kluczowym parametrem jest również pH. Najniebezpieczniejszym rodzajem korozji chemicznej jest korozja siarczanowa. Podczas tego rodzaju korozji występują zarówno reakcje chemiczne, fizyczne zmiany jak i deterioracja strukturalna. Jony siarczanowe wnikają w pory matrycy cementowej na skutek dyfuzji lub migracji, często w obecności wody [33]. Wewnątrz porów reagują z produktami hydratacji cementu, takimi jak wodorotlenek wapnia i hydraty krzemianu wapnia C-S-H [34]. W wyniku reakcji

chemicznych następuje formowanie etryngitu oraz gipsu, które zwiększając swoją objętość powodują naprężenia wewnętrzne skutkujące pękaniem i odpryskiwaniem matrycy cementowej prowadząc do dalszej degradacji materiału [35–37]. Dodatkowo obecność siarczanów może również powodować depasywację i korozję stali zbrojeniowej [38]. Wśród czynników, które przyspieszają rozwój korozji siarczanowej wymienić można podwyższoną temperaturę (przyspieszenie reakcji), cykliczne zawilgocenie i osuszanie materiału (przyspieszenie migracji jonów i uszkodzenia zmęczeniowe) oraz obecność prądów błądzących w konstrukcjach podziemnych (zwiększenie ruchliwości jonów siarczanowych) [34,36,39]. Natomiast obecność dodatków mineralnych, takich jak popiół lotny czy żużel może poprawiać odporność siarczanową. Korzystne działanie dodatków można podzielić na chemiczne gdzie w wyniku reakcji puculanowych następuje wiązanie wodorotlenku wapnia (CH), co prowadzi do zmniejszenia się ilości CH mogącego reagować z jonami siarczanowymi. Żel C–S–H tworzony w matrycach z dodatkami ma niski stosunek Ca/Si co również poprawia odporność na działanie siarczanów. Fizyczne przeciwdziałanie korozji siarczanowej jest związane z drobnymi cząstkami dodatków oraz reakcją puculanową, które powodują uszczelnienie mikrostruktury matrycy i zmniejszenie jej przepuszczalności ograniczając w ten sposób transport jonów siarczanowych do wnętrza materiału [40,41].

1.4. Cykliczne zamrażanie i rozmrażanie

Cykliczne zamrażanie i rozmrażanie jest procesem degradacji kompozytów cementowych, na który wpływ mają głównie czynniki fizyczne. Proces ten jest szczególnie niebezpieczny w strefach klimatycznych, w których w ciągu roku występuje wiele cykli zamrażania i rozmrażania, spowodowanych dużą ilością przejścia przez temperaturę 0°C.

Niszczenie kompozytów cementowych spowodowane jest zwiększaniem objętości wody zamarzającej w porach. Uszkodzenia te występują, gdy materiał osiągnie krytyczny poziom nasycenia wodą [42]. Proces ten powoduje wzrost ciśnienia wewnątrz porów, co prowadzi do mikropęknięć i destrukcji porów [43]. Warto zauważyć, że w pierwszym etapie niszczenia materiału pod wpływem cyklicznego zamrażania i rozmrażania, gdy występuje niewiele mikropęknięć oraz uszczelnienie porów, można zaobserwować tymczasowy wzrost wytrzymałości na ściskanie [44]. Jednakże dalsze działanie mrozu powoduje, że porowatość wzrasta, dynamiczny moduł sprężystości maleje, a na powierzchni materiału można zaobserwować złuszczenie [43,45,46]. Następnie na powierzchni materiału występuje coraz więcej pęknięć, które prowadzą do znacznej utraty masy, wytrzymałości oraz integralności

strukturalnej materiału [46]. Jeżeli dodatkowo kompozyt jest narażony na działanie soli odladzających lub siarczanów uszkodzenia są jeszcze bardziej rozległe [46,47].

1.5. Ścieranie

Krajowe uzupełnienie normy EN 206 [2] wprowadza dodatkową klasę ekspozycji, związaną z agresją wywołaną ścieraniem XM. Ścieranie powierzchni betonu występuje szczególnie na posadzkach i nawierzchniach betonowych takich jak drogi, lotniska, hale przemysłowe, ale również jest szczególnie niebezpieczne w obiektach hydrotechnicznych, przelewach i spustach, filarach słuz czy umocnieniach brzegowych [48]. Ścieranie posadzek nawierzchni spowodowane jest ruchem kołowym. Z kolei w obiektach hydrotechnicznych związane jest z przemieszczaniem cząstek stałych, takich jak piasek czy żwir, przez wodę. Skutkuje to ich ciągłym uderzaniem i tarcie o powierzchnię betonu [49,50]. Na powierzchni materiału powstają kratery, spłaszczenia, mikropęknięcia oraz odpryski [50]. Prowadzi to do utraty matrycy cementowej, osłabienia strefy kontaktowej, co przekłada się na obniżenie wytrzymałości oraz trwałości betonu [48]. Zmniejszona szczelność powierzchni ułatwia migrowanie innych substancji agresywnych powodując korozję betonu i prowadząc do korozji stali zbrojeniowej [51].

1.6. Korozja biologiczna

Należy zwrócić uwagę, że normy [1,2] nie definiują wszystkich rodzajów korozji. Rodzajem korozji nie uwzględnionej w normach dla betonów i zapraw jest korozja biologiczna, której przykłady przedstawiono na rysunku 1.1. Korozja biologiczna definiowana jest jako degradacja materiału na skutek oddziaływania organizmów żywych i/lub produktów ich aktywności metabolicznej [52]. Wyróżnić można 4 mechanizmy działania biodeterioracji, które obejmują: (i) procesy mechaniczne, czyli bezpośrednie mechaniczne zniszczenie materiału na skutek działania organizmu, (ii) procesy chemicznej asymilacji tzn., iż uszkodzany materiał jest pożywieniem dla niszczącego organizmu, (iii) procesy chemicznej desymilacji, gdy to produkty metaboliczne organizmów niszczą materiał najczęściej powodując korozję chemiczną oraz (iv) procesy polegające na porastaniu materiału przez organizmy żywe [53]. Organizmami, które powodują biodeteriorację materiałów budowlanych na bazie cementu są: bakterie, grzyby, algi, oraz porosty [54].

W literaturze szeroko opisana jest korozja wywołana przez mikroorganizmy (z ang. *Microbial-Induced Corrosion MIC* lub *Microbial-Induced Deterioration MID*).

Mechanizm korozji zależy od rodzaju mikroorganizmów występujących w danym środowisku.



Rysunek 1.1. Przykład rozwoju biokorozji na powierzchni materiałów cementowych w Poznaniu

Korozja wywołana przez bakterie najczęściej występuje w systemach odprowadzania nieczystości. Korozja ta jest skutkiem utlenienia związków siarki do kwasu siarkowego przez bakterie (z ang. *Sulfur-Oxidizing Bacteria* – *SOB*). Bogate w wapń fazy matrycy cementowej wchodzi w reakcję z kwasem siarkowym, a powstający gips oraz etryngit osłabiają strukturę betonu. Aktywność SOB powoduje ciągłą produkcję kwasu siarkowego, co przyspiesza degradację materiału [55–57].

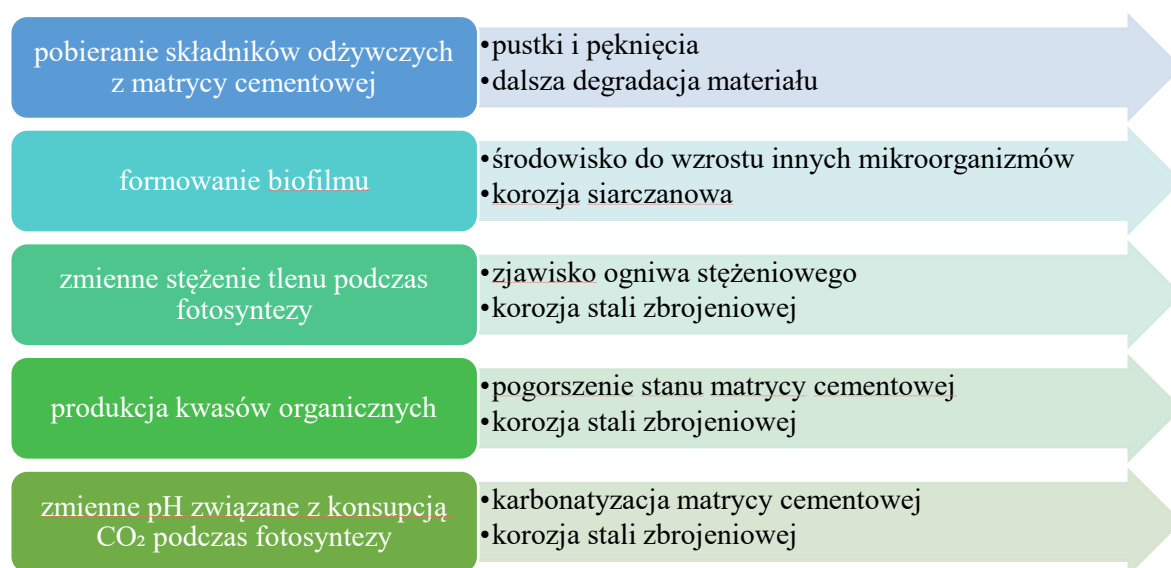
Natomiast grzyby porastające materiały cementowe wydzielają między innymi dwutlenek węgla przyspieszając się do przyspieszenia karbonatyzacji matrycy cementowej bogatej w związki wapnia, a w kolejnym kroku również degradacji glinianów i krzemianów. Grzyby w procesach metabolicznych produkują również kwasy organiczne takie jak cytrynowy, winowy, itakonowy, glukonowy, jabłkowy, bursztynowy, fumarowy czy szczawiowy [58], które w reakcji ze składnikami matrycy cementowej wytwarzają sole charakteryzujące się różną rozpuszczalnością w wodzie, których wytrącenie może prowadzić do zmian mikrostruktury materiału [59]. Szczególnie niebezpieczną dla matrycy cementowej solą jest mleczan wapnia, który pęcznieje i uszkadza strukturę matrycy cementowej [53]. Kolejnym z produktów procesów metabolicznych grzybów są związki gazowe takie jak wodór, tlen, związki węgla, związki azotu czy siarki, które również powodują uszkodzenie materiału na bazie cementu [60].

Innym rodzajem biodeterioracji spowodowanej przez mikroorganizmy jest korozja wywoływana przez rozwój alg na powierzchni kompozytów cementowych [61,62]. Rozwój

alg następuje, gdy spełniony jest szereg warunków zarówno środowiskowych, materiałowych jak i biologicznych. Algi z powodzeniem rozwijają się w miejscach, w których występuje wysoka wilgotność lub stały dostęp do wody spowodowany zarówno opadami deszczu jak i kondensacją pary wodnej czy wysoką wilgotnością powietrza [63,64]. Kolejnymi czynnikami, które umożliwiają rozwój alg jest temperatura powierzchni pomiędzy 0°C a 45°C oraz umiarkowane natężenie światła słonecznego pomiędzy 345 a 4390 lux [65,66]. Specyficzny mikroklimat sprzyjający rozwojowi alg pojawia się w wielu miejscach na świecie, nie tylko w strefach klimatu morskiego, a ich rozwój zauważalny jest na elewacjach, dachach oraz podjazdach, chodnikach i ogrodzeniach [63,67]. Rodzaj podłoża, ma również istotny wpływ na to czy algi będą mogły się rozwijać. Powierzchnie chropowate oraz porowate sprzyjają rozwojowi alg, przykładem takich materiałów są płyty wapienne, gliniane czy kompozyty cementowe [68]. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym ze strony podłoża jest alkaliczność oraz obecność składników odżywczych w szczególności azotu oraz fosforu [68,69]. Co więcej algi mają zdolność przystosowywania się do abiotycznych czynników stresogennych, takich jak zasolenie, niedobór składników odżywczych czy promieniowanie UV, dzięki wytwarzaniu metabolitów wtórnych i uruchamianiu mechanizmów obronnych, dzięki czemu usunięcie ich może nie być łatwe [70]. Warto zauważyć, że szczególnie niekorzystnym i niebezpiecznym zjawiskiem jest szkodliwy zakwit glonów (z ang. *Harmful Algae Blooms* – *HABs*), który występuje w wodach morskich, a w sposób znaczący pogarsza jakość wody, stanowiąc niebezpieczeństwo dla organizmów wodnych takich jak ryby. Zakwit glonów jest również szczególnie niebezpieczny dla zdrowia ludzi, w regionach, w których wodę pitną uzyskuje się przez odsolenie wody morskiej np. w Zatoce Arabskiej [71].

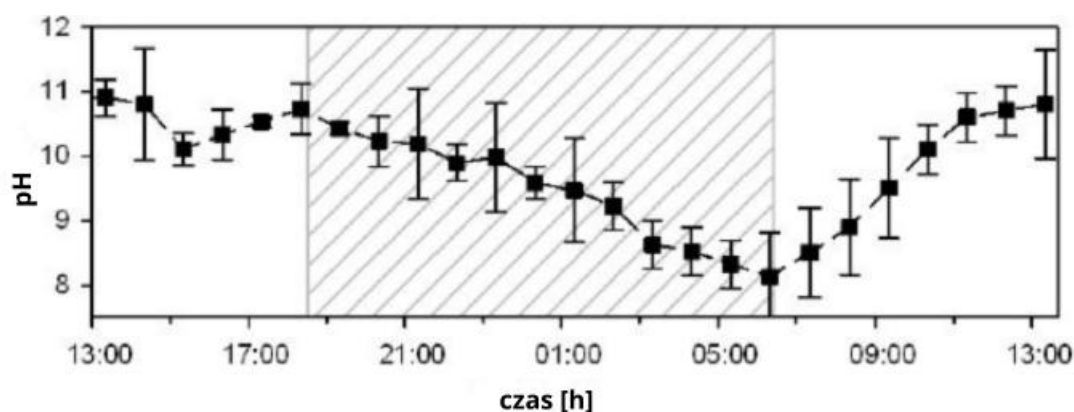
Na rysunku 1.2 przedstawiono sposoby niszczenia matrycy cementowej przez algi rozwijające się na powierzchni materiałów cementowych. Javaherdashti i in. [61] wyróżnili następujące mechanizmy: pobieranie substancji odżywczych (wapnia, krzemu i magnezu) z matrycy cementowej powodujące powstawanie pustek i pęknięć, formowanie biofilmu, który staje się miejscem bytowania innych mikroorganizmów, takich jak grzyby i bakterie, powodując korozję siarczanową. Kolejny mechanizm deterioracji biologicznej jest związany z elektrochemicznym zjawiskiem nierównomiernego natlenienia. W miejscu, w którym stężenie tlenu jest najniższe powstaje anoda i zaczyna rozwijać się korozja wżerowa [72]. Za zróżnicowane natlenienie odpowiedzialne są algi, które produkują tlen w procesie fotosyntezy podczas dostępu światła, a konsumują go w ciemności. Zmiany stężenia tlenu w ciągu doby skutkują korozją stali zbrojeniowej. Kolejnym mechanizmem, dzięki któremu

glony mogą przyczyniać się do uszkodzeń betonu, jest fakt, że algi mogą wydzielać kwasy organiczne, które są szczególnie niebezpieczne dla matrycy cementowej [73,74].



Rysunek 1.2. Sposoby niszczenia matrycy cementowej przez algi rozwijające się na powierzchni materiału [61]

Niepożądane działanie alg związane jest również z zachodzącym w nich procesem fotosyntezy. Zależnie od pory dnia oraz natężenia promieni słonecznych algi pochłaniają różną ilość atmosferycznego CO₂, a pH na ich powierzchni może obniżyć się nawet do 8 [72], co przedstawiono na rysunku 1.3. Proces karbonatyzacji zachodzący w matrycy cementowej na skutek obniżonego pH oraz wnikania CO₂, może być korzystny dla betonu z uwagi na doszczelnienie jego struktury. Postępujący w głąb materiału proces karbonatyzacji z czasem skutkuje jednak obniżeniem pH i w miejscu występowania stali zbrojeniowej rozpoczyna procesy korozyjne, których efektem są uszkodzenia matrycy cementowej. Procesy korozyjne przyspieszają w miejscach wystąpienia uszkodzeń takich jak rysy czy spękania [75].



Rysunek 1.3. Zmiana pH w ciągu 24-godzinnej doby dla glonu *Pleurochrysis carterae* [72]

1.7. Aspekty środowiskowe

Biorąc pod uwagę szeroki zakres mechanizmów deterioracji biologicznej spowodowanej rozwojem alg na powierzchni kompozytu cementowego, otwieranie drogi innym organizmom niszczącym matrycę cementową oraz obniżenie walorów estetycznych materiałów, na powierzchni których rozwijają się algi, konieczne jest zabezpieczanie materiałów przed korozją tego rodzaju. Należy pamiętać również o zabezpieczaniu materiałów przez pozostałymi rodzajami korozji. Jest to konieczne przede wszystkim ze względów ekologicznych oraz ekonomicznych. Idea zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki obiegu zamkniętego realizowana jest najefektywniej dzięki wydłużaniu cyklu życia materiału, przez projektowanie oraz wykonywanie go w taki sposób, by był możliwie trwały i odporny na działanie środowiska zewnętrznego, nie wymagał zbyt wielu napraw, szczególnie tych kosztownych oraz nadawał się do ponownego użycia lub recyklingu, gdy będzie wymagał wymiany. Warto zauważyć, że część inwestorów decyduje się na kosztowne i nieekologiczne wymiany materiałów budowlanych, takich jak podjazdy czy elewacje, nie tylko w momencie, gdy materiał traci swoje właściwości mechaniczne czy fizyczne, ale coraz częściej również wtedy, gdy traci walory estetyczne. Stąd konieczne jest szukanie takich rozwiązań materiałowych, które umożliwią możliwie długie zachowanie również właściwości estetycznych.

2. RODZAJE ZABEZPIECZEŃ KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH PRZECIW EKSPOZYCJOM ŚRODOWISKOWYM

Sposoby zabezpieczania materiałów na bazie cementu podzielić możemy na te, które są wprowadzane do masy materiału na etapie jego wykonywania oraz na te, które zabezpieczają materiał po jego wykonaniu i stwardnieniu zarówno całościowo w masie jak i tylko powierzchniowo, lub wprowadzane są do materiału w celu poprawy jego właściwości i ograniczaniu degradacji materiału po czasie.

2.1. Zabezpieczenia kompozytów cementowych w masie

Materiały cementowe można zabezpieczać na etapie projektowania oraz wykonywania na różne sposoby. Jednym z nich może być stosowanie dodatków mineralnych w szczególności granulowanego żużla wielkopiecowego, popiołu lotnego czy proszku z recyklingu betonu, które zagęszczają mikrostrukturę materiału, zmniejszają porowatość, poprawiają odporność na wnikanie chlorków i działanie siarczanów oraz mogą obniżać nasiąkliwość oraz karbonatyzację [76–78]. Innym sposobem jest dodawanie nanomateriałów takich jak np. nanorurki węglowe czy stosowanie krótkich włókien w formie rozproszonej np. włókien polipropylenowych lub bazaltowych. Nanorurki zmniejszają porowatość oraz zwiększają odporność termiczną kompozytów cementowych [79]. Natomiast włókna bazaltowe i polimerowe poprawiają trwałość przez zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz przeciwdziałanie powstawaniu mikropęknięć [80]. Kolejnym sposobem może być stosowanie materiałów zmiennofazowych a nawet bakterii, dzięki którym kompozyt cementowy może uzyskać właściwości samonaprawiające, samoczule i samoregulujące [81,82].

Szerokie zastosowanie mają również domieszki modyfikujące konsystencję. Wyróżnić można superplastyfikatory w postaci eterów polikarboksylowych (PC), które wykorzystują efekt steryczny, sulfononiany naftalenowe (SNF) oraz ligninosulfoniany (LS), które korzystają z efektu odpychania elektrostatycznego i zmniejszenia napięcia powierzchniowego wody, by zwiększyć płynność i plastyczność świeżej mieszanki [83–85]. Związki te umożliwiają redukcję wody zarobowej. Obniżenie stosunku wodno–cementowego skutkuje poprawą wytrzymałości stwardniałego materiału oraz zagęszczeniem mikrostruktury. Większa wytrzymałość oraz bardziej zwarta struktura podwyższają odporność materiału na agresję chlorkową, siarczanową oraz mrozową. Konieczne jest odpowiednie dozowanie domieszek, ponieważ za duża ilość może skutkować segregacją mieszanki oraz wpływać negatywnie na hydratację spoiwa cementowego [86,87].

Wyróżnić możemy również domieszki poprawiające mrozoodporność. Największa grupa związków działająca w ten sposób to związki napowietrzające (z ang. *AEAs*– *Air-Entraining Agents*), które wprowadzają do matrycy stabilne mikropory powietrza zapewniające miejsce zamarzającej w materiale wodzie. Związki są powszechne, a ich skuteczność jest potwierdzona wieloma badaniami. Domieszki napowietrzające są wrażliwe na czas i sposób mieszania oraz oddziaływanie między składnikami mieszanki. Pogarszają również wytrzymałość na ściskanie materiału [88,89]. Inne rodzaje związków, które literatura podaje, że wykazują poprawę odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, to dodatki mineralne (m.in. granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny, pył krzemionkowy), nanomateriały (nanokrzemionka, hydrofobowe nanocząstki, nanorurki), związki hydrofobizujące (ograniczające wchłanianie wilgoci) czy też materiały zmiennofazowe [42,90–95]. Dodatki oraz nanomateriały takie jak mikrokrzemionka poprawiają mrozoodporność kompozytów cementowych, gdy są dodane w odpowiedniej ilości. Efekt ten jest związany z efektem wypełnienia oraz aktywnością pucolanową. Uszczelniona mikrostruktura ogranicza transport cieczy i gazów w głąb materiału, przeciwdziałając rozwojowi różnego rodzaju korozji [96–99]. Domieszki hydrofobizujące skutecznie ograniczają wnikanie wody do betonu, co prowadzi do poprawy jego odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie [100]. Z kolei materiały zmiennofazowe poprawiają mrozoodporność dzięki tłumieniu wahań temperatury i ograniczaniu naprężeń termicznych, przy czym mogą powodować obniżenie wytrzymałości na ściskanie [101,102].

Szeroko rozpoznane są również domieszki hydrofobizujące, które tworzą systemy hydrofobowych porów powietrznych, poprawiając właściwości takie jak hydroizolacyjność i wodoszczelność, przy czym mogą skutkować spadkiem wytrzymałości na ściskanie [103,104]. Mechanizm działania domieszki hydrofobizującej zależy od rodzaju związku. Najbardziej rozpowszechnione są pochodne kwasów tłuszczowych, takie jak stearyniany wapnia, cynku, glinu i baru czy oleinian sodu, które wchodzą w reakcję z Ca(OH)_2 i tworzą hydrofobowe mydła wapniowe. Związki te zwiększają kąt zwilżania, czyli kąt jaki tworzy kropla wody z podłożem w miejscu ich zetknięcia przez co ograniczają wchłanianie wody oraz zmniejszają przepuszczalność materiału [105–107]. Inną grupą związków o działaniu hydrofobizującym są substancje krystalizujące w strukturze kompozytu cementowego, takie jak krzemiany sodu, które na skutek krystalizacji uszczelniają pory [103,108,109], związki krzemoorganiczne, takie jak silany i siloksany, które przez oddziaływanie z krzemianami lub ścianami porów tworzą warstwy hydrofobowe i ograniczają podciąganie kapilarne wody

[110–112]. Działanie silanów i siloksanów zostanie szczegółowo omówione w kolejnym rozdziale.

Fakt, iż niektóre grupy wykazują działanie zarówno polepszające mrozoodporność jak i inne parametry, np. wykazują również działanie hydrofobizujące, świadczy o tym, że mało która domieszka działa tylko na jedną cechę kompozytu cementowego. Większość z nich wpływa na różne cechy, a wpływ ten może być zarówno pozytywny jak i negatywny. W związku z tym konieczne jest weryfikowanie różnych aspektów działania nowych związków chemicznych, które wykazują potencjał do zastosowania w materiałach takich jak zaprawa czy beton.

2.2. Powierzchniowe zabezpieczenia kompozytów cementowych

W przypadku zabezpieczenia powierzchniowego kompozytów cementowych możemy wyróżnić 3 kategorie: impregnację hydrofobizującą (wypełnienie porów), impregnację uszczelniającą (wypełnienie porów) oraz powłoki (warstwy powierzchniowe tworzące warstwę ochronną). Powłoki podzielić można na epoksydowe, akrylowe, poliuretanowe, silanowe i siloksanowe. Ten rodzaj zabezpieczenia jest szczególnie skuteczny z uwagi na wytworzenie nieprzepuszczalnej warstwy polimerowej, którą cechuje wysoka odporność chemiczna. Głównymi wadami zabezpieczenia powłokowego jest brak odporności na starzenie pod wpływem promieniowania UV oraz tendencja do pękania, odspajania od podłoża oraz powstawanie pęcherzy [108,113–116]. Natomiast powierzchniowe środki, które wypełniają pory matrycy cementowej, takie jak krzemiany i fluorokrzemiany reagują z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tworząc C-S-H , dzięki czemu zagęszczona zostaje warstwa powierzchniowa i strefa ITZ (ang. *Interfacial Transition Zone*). Taki sposób zabezpieczenia kompozytów cementowych skutkuje obniżeniem nasiąkliwości, zmniejszeniem migracji chlorków i redukcją porowatości. Największym ograniczeniem zabezpieczeń powierzchniowych jest niewielka głębokość wnikania substancji w stwardniały materiał [117,118]. Z kolei do grupy impregnatów hydrofobizujących możemy zaliczyć przede wszystkim silany i siloksany. Silany z uwagi na obecność grup alkoksylowych ulegają hydrolizie, w wyniku której powstają reaktywne grupy silanolowe, które następnie ulegają kondensacji tworząc struktury zawierające wiązania Si-O-Si . Grupy silanolowe mogą reagować z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni matrycy cementowej, w wyniku czego dochodzi do powstania wiązań typu Si-O-Ca pomiędzy impregnatem a podłożem. W efekcie modyfikują powierzchnię ścian porów, nadając właściwości hydrofobowe, natomiast nie wypełniają ani nie zamykają całkowicie struktury porowatej kompozytu [119–121].

3. FUNKCJONALIZOWANE ZWIĄZKI KRZEMOORGANICZNE

Funkcjonalizowane związki krzemoorganiczne FZK to związki, które w swojej budowie mają krzem połączony z grupami organicznymi, które dodatkowo mogą zawierać grupy funkcyjne nadające im specyficzne właściwości powierzchniowe czy reaktywność. Związki krzemoorganiczne stanowią grupę związków chemicznych, w których atomy krzemu są połączone wiązaniami kowalencyjnymi z grupami organicznymi, między innymi przez wiązania Si–C, Si–O, Si–N oraz Si–S. Ich hybrydowy charakter, łączący właściwości fragmentów organicznych z właściwościami nieorganicznych szkieletów krzemowych, umożliwia projektowanie materiałów o szerokim zakresie właściwości fizykochemicznych. Ta dwoistość stanowi podstawę ich powszechnego stosowania w zaawansowanych materiałach, magazynowaniu energii, technologiach środowiskowych oraz farmacji. Dzięki funkcjonalizacji możliwa jest precyzyjna kontrola właściwości i wydajności tych materiałów [122,123]. Zdolność krzemu do tworzenia stabilnych wiązań z pierwiastkami takimi jak węgiel, azot, tlen czy siarka pozwala na uzyskanie szerokiej gamy struktur z możliwością ich kierunkowego zaprojektowania [124]. Pod względem struktury funkcjonalizowane związki krzemoorganiczne można podzielić na:

- silany R_nSiX_{4-n} , gdzie R to grupa organiczna, a X to H, Cl lub OR – które mają jeden atom krzemu oraz 4 podstawniki organiczne,
- siloksany $(-R_2Si-O-SiR_2-)$ – liniowe lub cykliczne szkielety z naprzemiennymi atomami krzemu i tlenu, które również mogą mieć podstawniki organiczne,
- silanole (R_3Si-OH) – atomy krzemu z grupą hydroksylową oraz podstawnikami organicznymi,
- silazany $(R_3Si-NR'_2)$ – związki krzemowo–azotowe z podstawnikami organicznymi.

Kluczowy wpływ na właściwości FZK ma rodzaj grupy funkcyjnej. Literatura wskazuje, iż podstawniki winylowe i aromatyczne mogą zwiększać odporność termiczną siloksanowych FZK [125,126]. Natomiast obecność grup metylowych i innych ugrupowań niepolarnych w siloksanie może prowadzić do obniżenia energii powierzchniowej oraz zwiększenia hydrofobowości FZK, co może korzystnie wpływać na ich odporność na oddziaływanie wilgoci i odporność na starzenie [127]. Z kolei silany aminowe i epoksydowe poprawiają adhezję między włóknami, a zaczynem cementowym oraz wytrzymałość mechaniczną, choć ich właściwości mogą ulec pogorszeniu w wyniku zarówno starzenia, jak i w warunkach zmiennych temperatur i wilgotności [126,127]. Funkcjonalizacja poliolefin różnymi związkami krzemoorganicznymi (alkoksylanami, chlorosilanami lub

silanolami) może poprawiać również dyspersję wypełniacza, interakcję między wypełniaczem a matrycą, albo oddziaływania na granicy wypełniacz–matryca, jak również wpływać na plastyczność mieszanek polimerowych i nanokompozytów [125]. W związku z tym wybór grupy funkcyjnej i sposób jej wbudowania mają kluczowe znaczenie dla właściwości FZK pod kątem ich konkretnego zastosowania.

Szerokie możliwości modyfikacji związków krzemoorganicznych umożliwiają ich zastosowanie jako środków sieciujących i modyfikujących właściwości silikonów, poliuretanów, żywic epoksydowych i poliolefin [123,125]. Użyte w powłokach, klejach i uszczelniaczach nadają powierzchniom właściwości hydrofobowe, odporność termiczną oraz poprawiają adhezję do różnych powierzchni. Znajdują zastosowanie również w nanotechnologii jako budulec materiałów hybrydowych [124]. Związki krzemoorganiczne odgrywają również coraz większą rolę w zaawansowanych systemach akumulatorowych. Wang [128] opisuje zastosowanie funkcjonalizowanych silanów i siloksanów jako dodatków i współrozpuszczalników, natomiast polisiloksanów jako składników elektrolitów, zarówno żelowych jak i stałych, w akumulatorach litowo–jonowych. Ma to na celu poprawę przewodności jonowej, stabilności chemicznej i termicznej oraz bezpieczeństwa (zaprezentowane związki były trudnopalne oraz tworzyły warstwę pasywacyjną) [128,129]. Z kolei w farmacji związki krzemoorganiczne służą jako półprodukty syntetyczne umożliwiające selektywną funkcjonalizację i budowę złożonych struktur zawierających krzem co stwarza możliwości wykorzystania ich do produkcji leków [130], a także jako biokompatybilne nośniki umożliwiające kontrolowane i reagujące na bodźce uwalnianie leków [131–133]. W obszarze ochrony środowiska FZK także znajdują zastosowanie np. w oczyszczaniu wody jako absorbenty i flokulanty, które skutecznie usuwają zanieczyszczenia ze ścieków dzięki dużej powierzchni właściwej oraz dostosowanej strukturze chemicznej [134]. Szerokie zastosowanie znajdują również jako powłoki hydrofobowe i powłoki przeciwporostowe obiektów morskich [135].

Głównymi zaletami FZK jest szerokie zastosowanie wynikające z różnorodności struktur oraz możliwości wprowadzania różnych grup funkcyjnych [136]. Ich szerokie zastosowanie wynika także z wysokiej odporności termicznej i oksydacyjnej [125]. Dodatkowo niepolarne grupy krzemoorganiczne mogą obniżać energię powierzchniową, nadając materiałowi właściwości hydrofobowe i zwiększając odporność na starzenie [136].

3.1. Rodzaje związków krzemoorganicznych stosowanych w budownictwie

Funkcjonalizowane związki krzemoorganiczne znajdują zastosowanie również w przemyśle materiałów budowlanych. Związki te wykorzystuje się głównie do modyfikacji powierzchni, w tym hydrofobizacji, ochrony antykorozyjnej, poprawy właściwości mechanicznych w zależności od zastosowanej grupy funkcyjnej oraz w inżynierii połączeń kompozytowych. Literatura wskazuje, że w budownictwie stosowane są silany o różnych grupach funkcyjnych [137–146], siloksany i żywice silikonowe [137,139,146–151]. Odnotowano również modyfikację polimerów i nanomateriałów z wykorzystaniem FZK [142,145,152–157].

3.2. Rodzaje związków krzemoorganicznych stosowanych w kompozytach cementowych

Związki stosowane w połączeniu z cementowymi materiałami budowlanymi takimi jak zaprawa czy też beton zebrano w Tabeli 3.2. Związki te stosowane są albo wewnętrznie jako domieszki dodawane do świeżej mieszanki lub zewnętrznie przez chemiczną lub fizyczną modyfikację powierzchniową materiału.

Wpływ silanów zastosowanych jako domieszka w kompozytach cementowych zależy od rodzaju użytej grupy funkcyjnej. Badania przeprowadzone przez Feng i in. [158] wykazały, że silany z grupami aminowymi, winylowymi oraz na bazie żywic epoksydowych, mogą opóźniać hydratację spoiwa cementowego, gdy zastosowane są jako domieszka w ilości do 1% m.c. Największe, przekraczające 11 godzin, opóźnienie odnotowano dla silanu z grupą epoksydową. Zastosowanie silanów z grupą epoksydową oraz winylową skutkowało również obniżeniem wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania, o odpowiednio 28% i 38%. Próbkki zawierające silan z grupą aminową osiągnęły wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach zbliżoną do próbek kontrolnych, natomiast ich wytrzymałość po 7 dniach była niższa niż próbek kontrolnych o 30%. Z kolei badania Kong i in. [159] wykazały uplastycznienie świeżej mieszanki po dodaniu jako domieszki tetraetoksylanu (TEOS) oraz 3–aminopropylotrietoksylanu (APTES). Związek TEOS obniżał główny efekt egzotermiczny bez wydłużania fazy indukcji, zwiększał porowatość matrycy cementowej oraz obniżał wytrzymałość na ściskanie. Związek APTES znacznie wydłużał okres indukcji, matryca cementowa kompozytu z APTES była bardziej zwarta, a porowatość mniejsza niż w przypadku TEOS. Odnotowano również pozytywny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu kompozytów z domieszką APTES. Z kolei Grabowska i Koniorczyk [160] odnotowali obniżenie nasiąkliwości kompozytów cementowych zawierających oktylotrietoksylan (OTES)

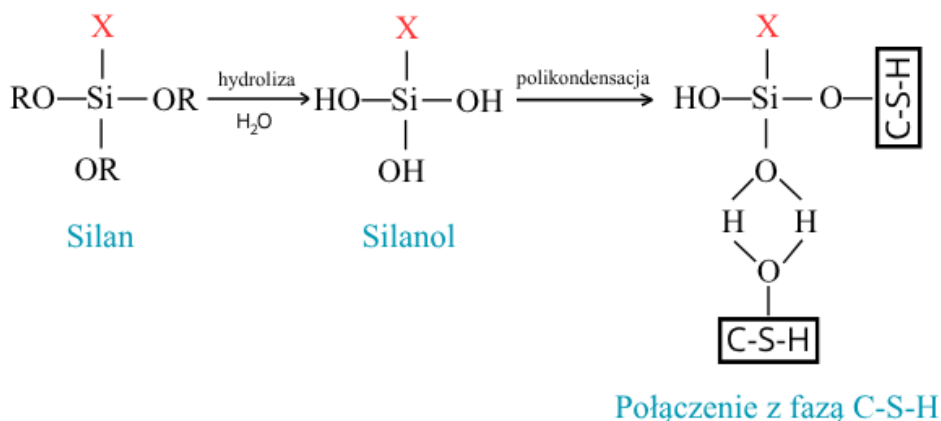
w ilości 3% m.c. nawet o 90% oraz o 50% dla takiej samej zawartości poli(dimetylosiloksanu) (PDMS). Związek OTES wpływał nieznacznie na przebieg hydratacji w badaniach z cementem portlandzkim [160], natomiast stosowany w układach z dodatkami, takimi jak granulowany żużel wielkopiecowy czy mikrokrzemionka, modyfikował przebieg hydratacji w sposób bardziej istotny wydłużając okres indukcji [161].

Tabela 3.2. Rodzaje FZK stosowane w kompozytach cementowych.

Rodzaj związku	Grupy funkcyjne	Zastosowanie	Wpływ na właściwości	Źródło
Silany np. OTES	Alkilowa (np. metylowa –CH ₃ , etylowa –C ₂ H ₅), aminowa –NH ₂ , winyłowa –CH=CH ₂ , tiolowa –SH	Powierzchniowo Domieszka	Hydrofobowość, wodoodporność, kinetyka hydratacji, adhezja, trwałość	[111,112,158– 160,162–164]
Siloksany (PDMS, PMSQ)	Alkilowa (np. metylowa –CH ₃ , etylowa –C ₂ H ₅), fenyłowa –C ₆ H ₅ , winyłowa –CH=CH ₂	Powierzchniowo Domieszka	Hydrofobowość, mrozoodporność, uszczelnianie porów, trwałość	[119,161,165– 167]
Polimery modyfikowane silanami	Metakrylowa CH ₂ =C(CH ₃)– COO– karboksylowa –COOH,	Domieszka	Wytrzymałość, skurcz, odporność siarczanowa, urabialność, trwałość	[168,169]

Na rysunku 3.1 przedstawiono mechanizm reakcji silanów z fazą C–S–H. Grupy alkoksylowe (–OR) ulegają w alkalicznym środowisku matrycy cementowej hydrolizie, prowadząc do zastąpienia ich grupami hydroksylowymi (–OH) i powstania silanolu. Następnie grupy hydroksylowe silanolu mogą ulegać kondensacji z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni C–S–H tworząc wiązania Si–O–Si. W efekcie

tego procesu organiczna grupa funkcyjna pozostaje związana z atomem krzemu umożliwiając modyfikację właściwości powierzchniowych spoiwa cementowego [158].



Rysunek 3.1. Schemat hydrolizy i polikondensacji silanu z C-S-H (RO=CH₃O- albo C₂H₅O-, X – grupa organiczna) na podstawie [158]

Silany stosowane jako powierzchniowe zabezpieczenie kompozytów cementowych na ogół zwiększają hydrofobowość powierzchni oraz przeciwdziałają wnikaniu chlorków. Grupa alkilowa odpowiada za znaczne ograniczenie nasiąkliwości oraz skutecznie ogranicza wnikanie jonów chlorkowych [170,171]. Według Christodoulou i in. [172] po wniknięciu silanu w matrycę grupy alkoksylowe silanu ulegają związaniu z podłożem przez wiązanie Si-O. Grupy alkilowe skierowane są na zewnątrz ścian porów, co zwiększa hydrofobowość materiału.

Siloksany stosowane powierzchniowo, podobnie jak silany, poprawiają hydrofobowość, ograniczają wchłanianie chlorków oraz poprawiają mrozoodporność dzięki tworzeniu ochronnej powłoki na powierzchni kompozytu cementowego [119,173]. Utworzenie powłoki ochronnej jest możliwe dzięki wiązaniu powierzchniowemu oraz ograniczonej penetracji, co prowadzi do uszczelnienia struktury porowej i zwiększenia odporności na działanie wody.

Polimery modyfikowane silanami stosowane są jako hybrydowe domieszki do materiałów cementowych. Głównie wpływają na dyspersję, adhezję oraz skurcz, a w niektórych przypadkach również na odporność siarczanową. Efekty te są możliwe do osiągnięcia głównie ze względu na grupy silanowe, które wiążą chemicznie, zarówno z fazą C-S-H jak i innymi powierzchniami mineralnymi. Polimery te mogą również modyfikować strefę międzyfazową przez wzmocnienie połączenia między matrycą cementową, a włóknami, kruszywem lub podłożem [168,169,174]. Materiały te obejmują polimery akrylowe modyfikowane silanami, silanizowane superplastyfikatory polikarboksyłanowe

(PCE), superplastyfikatory PCE modyfikowane organosilanami oraz hydrożele i kleje na bazie polieterów modyfikowane silanami. Ich podstawową cechą jest to, że łańcuch główny polimeru jest funkcjonalizowany grupami silanowymi lub siloksanowymi, dzięki czemu materiał pełni jednocześnie funkcję polimeru organicznego oraz nieorganicznego środka sprzęgającego [168,175–177].

Niewiele jest jednak badań prezentujących użycie FZK z grupami polieterowymi jako modyfikatorów właściwości kompozytów na bazie cementu. Grupy polieterowe ($-(CH_2CH_2O)_n-$ lub $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-$) są polarne oraz charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie dzięki wysokiej hydrofilowości (w przeciwieństwie do np. grup alkilowych, które mają właściwości hydrofobowe) [178–180]. Związki zawierające grupy polieterowe cechuje wysoka aktywność powierzchniowa oraz wysoka stabilność termiczna [181–183]. Zmiana charakteru grupy funkcyjnej może w istotny sposób zmieniać charakter związku i jego wpływ na strukturę matrycy cementowej. W dotychczasowych badaniach z udziałem zaczynów i zapraw cementowych FZK występowały jako oleje silikonowe modyfikowane polieterami, emulgatory na bazie olejów silikonowych modyfikowanych polieterami oraz pokrewne kopolimery siloksanowo–polieterowe [184–187]. Stosowane zarówno jako domieszki hydrofobizujące, emulgatory lub nanoszone powierzchniowo. Mogą poprawiać właściwości takie jak odporność na działanie wody, odporność na korozję, czasami również wytrzymałość na ściskanie. Związek zaproponowany przez Luo i in. [184] tj. olej silikonowy modyfikowany polieterem (PMSO) pozwolił na obniżenie absorpcji wody o ponad 50% względem próbek kontrolnych (zaprawy o $w/c=0,44$ bez domieszki) oraz obniżył dyfuzję chlorków w betonie o 70% przy dozowaniu 0,5% masy cementu. Przy dozowaniu 0,1% masy cementu uzyskano poprawę wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie zapraw, odpowiednio o 12,5% i 14,2% względem próbek kontrolnych. Amfifilowy charakter cząstki pozwolił na tworzenie stabilnych micel. Efekt samoemulgacji sprzyjał równomiernemu rozprowadzeniu związków w zaczynie cementowym oraz zagęszczeniu struktury. Z kolei grupy polieterowe użyte w związkach krzemoorganicznych o zastosowaniu przeciw piennym do produkcji betonów ultrawysokowartościowych umożliwiły redukcję porowatości o 34% względem próbek kontrolnych oraz zwiększenie wytrzymałości na ściskanie o 7% [188].

Z kolei grupa fluoroalkilowa ($-R_f$), podobnie jak grupa alkilowa ma charakter hydrofobowy, ale nadaje FZK odmienne do grupy alkilowej właściwości fizykochemiczne [189]. Związki z grupą $-R_f$ charakteryzuje niska energia powierzchniowa oraz wysoka hydrofobowość [190,191]. W związku z tym, związki z grupą $-R_f$ znajdują zastosowanie do

wytwarzania powierzchni o właściwościach antyadhezyjnych (w tym przeciwporostowych), które są łatwe do utrzymania w czystości [190]. W literaturze brakuje badań nad możliwością stosowania związków z grupą $-Rf$ do zabezpieczania materiałów cementowych. Natomiast impregnacja wapienia oraz tynków gipsowych w badaniach przeprowadzonych przez Yarosh i in. [192] skutkowałą zwiększeniem hydrofobowości powierzchni przy jednoczesnej poprawie odporności na zamrażanie i rozmrażanie oraz działanie soli. Z kolei według Weissenbach i in. [191] fluorosilany umożliwiają tworzenie niewidocznych, paroprzepuszczalnych i odpornych na warunki atmosferyczne powłok na porowatych powierzchniach mineralnych jako zabezpieczenia antygraffiti.

3.3. Luka badawcza

Analiza dostępnej literatury pozwala na sprecyzowanie luk badawczych w obszarze zastosowania FZK do ochrony kompozytów cementowych zarówno powierzchniowo, jak i dodawanych jako domieszka.

Większość z omówionych badań nad wpływem FZK na właściwości kompozytów cementowych takie jak nasiąkliwość, wytrzymałość na zginanie i ściskanie czy przebieg hydratacji spoiwa prezentuje komercyjnie dostępne związki takie jak TEOS, OTES, APTES czy PDMS. Brakuje badań skupiających się na użyciu funkcjonalizowanych związków krzemooorganicznych w celu modyfikowania właściwości kompozytów cementowych przez wprowadzenie ich do matrycy na etapie mieszania lub powierzchniowo po stwardnieniu. Brakuje w literaturze również doniesień dotyczących zastosowania związków krzemooorganicznych zawierających grupy polieterowe i fluoroalkilowe w kompozytach cementowych. Badacze analizują wpływ długości łańcucha grup alkilowych w związkach krzemooorganicznych na właściwości matrycy cementowej [112,160], jednak nie ma badań odnoszących się do rodzaju oraz ilości użytych grup funkcyjnych.

Szeroko omawiany jest w literaturze aspekt trwałości kompozytów cementowych, możliwości ich zabezpieczeń czy procedur badawczych umożliwiających przyspieszanie procesów korozyjnych. Jednakże, badania skupiają się na środowiskach agresywnych definiowanych przez normę PN-EN 206 [1,2] czyli odporności na karbonatyzację, korozję chlorkową, chemiczną, cykliczne zamrażanie i rozmrażanie czy też korozję spowodowaną ścieraniem. Brakuje natomiast procedur badawczych oraz badań sprawdzających odporność materiału na rozwój korozji biologicznej, w szczególności korozji spowodowanej rozwojem alg na powierzchni kompozytów cementowych. Skutkuje to również brakiem środków zabezpieczających kompozyty cementowe przed tym rodzajem korozji. Rozwój alg na

powierzchni materiału w pierwszej kolejności wpływa na jego walory estetyczne, które często są kluczowym parametrem z perspektywy inwestorów i zarządców nieruchomości oraz ma wpływ na długość cyklu życia wbudowanego materiału. Natomiast w drugiej kolejności, korozja biologiczna, prowadzi do stopniowej degradacji materiałów, utraty właściwości użytkowych i trwałościowych kompozytów cementowych.

4. MOTYWACJA I CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

4.1. Motywacja rozprawy doktorskiej

Bardzo często aspekt wizualny jest pomijany podczas projektowania nowych materiałów. Jest on jednak kluczowy z perspektywy długości cyklu życia materiału, ponieważ częsta pielęgnacja, czyszczenie oraz przedwczesna wymiana materiału skutkują skróceniem cyklu życia materiału. W związku z tym, chociaż materiał jest trwały i nie utracił swoich podstawowych właściwości mechanicznych ulega on przedwczesnej wymianie, wielokrotnej impregnacji lub czyszczeniu, przez co jego ślad węglowy w całym cyklu życia (szczególnie w fazie B) znacznie się zwiększa. Kluczowe jest również projektowanie kompleksowych domieszek do kompozytów cementowych, które mogą zabezpieczać materiał przed różnymi rodzajami środowisk agresywnych już na etapie wbudowania.

Motywacją do przeprowadzenia badań było poszukiwanie nowych związków mogących znaleźć zastosowanie jako składnik powierzchniowych powłok ochronnych lub domieszka w masie, które umożliwiłyby poprawę właściwości kompozytów cementowych. Zastosowanie tychże związków umożliwiłoby modyfikację oraz poprawę właściwości kompozytów cementowych, w szczególności mrozoodporności oraz odporności na rozwój zielonych alg na powierzchni materiału. Zaproponowane rozwiązania mogłyby zatem przyczynić się do wydłużenia cyklu życia materiału, być trwałe oraz przyjazne środowisku.

4.2. Cel pracy

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu nowych funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych na właściwości kompozytów cementowych, w których FZK były stosowane powierzchniowo lub w masie. Ponadto celem pracy była weryfikacja wpływu rodzaju związku (silan/siloksan), zastosowanych w nim grup funkcyjnych, ilości użytego związku oraz sposobu jego wprowadzenia na właściwości kompozytów cementowych. Istotnym etapem badań było sprawdzenie wpływu stosunku wodno–cementowego oraz rodzaju zastosowanego cementu na skuteczność działania FZK. Analizie poddano konsystencję świeżej mieszanki, przebieg procesu hydratacji, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i na ściskanie, odporność na cykliczne działanie mrozu oraz przeciwdziałanie rozwojowi alg na powierzchni kompozytów cementowych.

4.3. Hipotezy badawcze

- Rodzaj funkcjonalizowanego związku krzemoorganicznego, jego struktura, rodzaj grupy funkcyjnej oraz ilość grup funkcyjnych wpływa na właściwości kompozytu cementowego pokrytego nim powierzchniowo, a metoda naniesienia ma wpływ na uzyskane wyniki.
- Rodzaj funkcjonalizowanego związku krzemoorganicznego, jego struktura, rodzaj grupy funkcyjnej oraz ilość grup funkcyjnych wpływa na właściwości kompozytu cementowego, do którego zostaje wprowadzony jako domieszka w masie, a ilość wprowadzonej domieszki wpływa na uzyskane parametry kompozytu cementowego.
- Stosunek wodno–cementowy ma wpływ na skuteczność wprowadzanych domieszek w poprawie właściwości fizyko–mechanicznych oraz ograniczeniu rozwoju alg na powierzchni kompozytów cementowych.
- Rodzaj użytego cementu może wpływać na skuteczność użytych domieszek zarówno w masie jak i powierzchniowo.

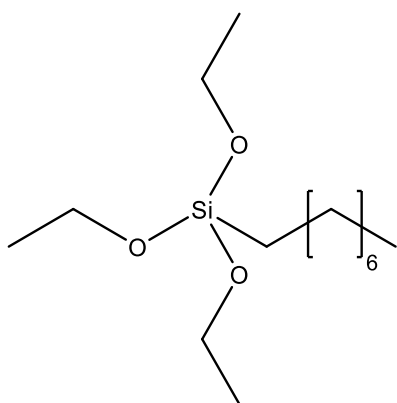
5. METODOLOGIA BADAŃ

5.1. Charakterystyka materiałów

5.1.1. Synteza i charakterystyka funkcjonalizowanych związków krzemooorganicznych

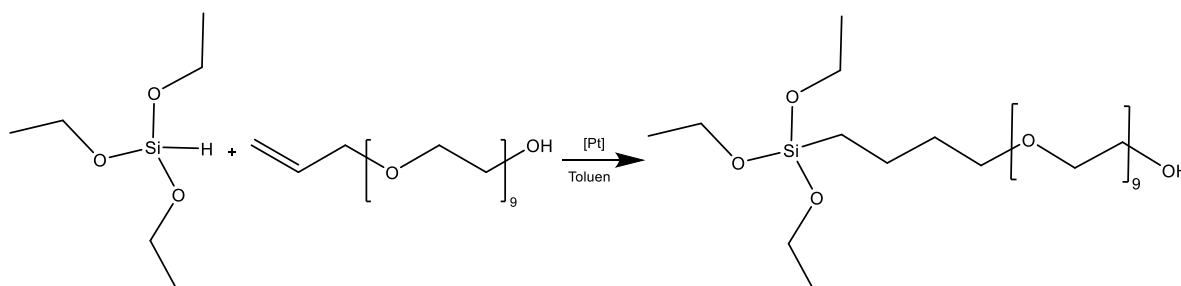
Charakterystyka związku referencyjnego – REF (OTES)

Komercyjnie dostępny oktylotrietoksysilan (OTES) do syntezy o numerze CAS 2943–75–1 o wzorze empirycznym $C_{14}H_{32}O_3Si$.



Synteza silanu z 1 grupą polieterową – związek L44

Produkt otrzymano na drodze reakcji hydrosililowania. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono reagenty: trietoksysilan, polieter allilowy (w stosunku stechiometrycznym wynoszącym 1:1), katalizator Karstedt'a (w ilości odpowiadającej 3×10^{-5} mola Pt/ 1 mol Si–H) oraz toluen (w ilości odpowiadającej połowie całkowitej ilości mieszaniny reakcyjnej). Zawartość kolby podgrzewano do temperatury $110^{\circ}C$, cały czas mieszając. Przebieg procesu hydrosililowania monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni w czasie rzeczywistym, obserwując zanik pasma przy długości fali 904 cm^{-1} pochodzącego od wiązania Si–H obecnego w silanie. Reakcję kontynuowano do momentu zaniku wszystkich pasm pochodzących od wiązania Si–H. Otrzymano produkt w postaci oleistej cieczy z wydajnością 97%.



Analiza spektroskopowa:

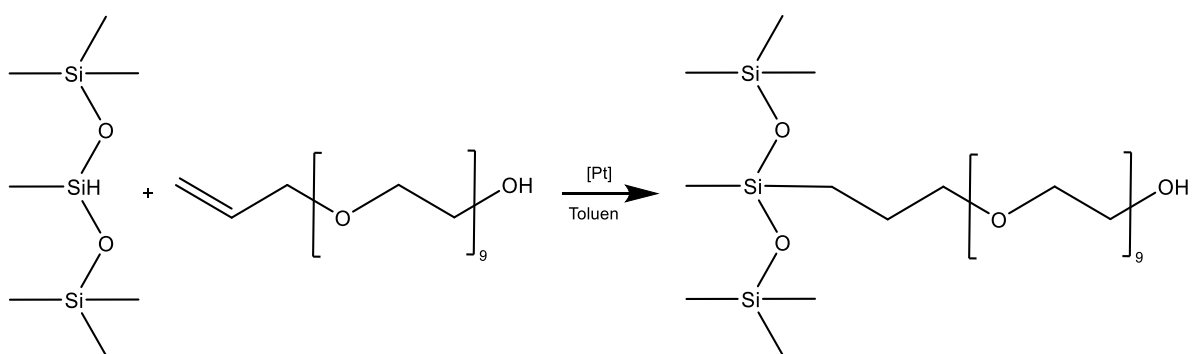
^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0,57 (SiCH_2); 1,16 (6 CH_3); 1,60 (CH_2); 3,35 (CH_2O); 3,52 (OCH_2); 5,72 (OH);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 6,31 (SiCH_2); 18,23 (CH_3); 22,68 (CH_2); 58,16 (OCH_2); 70,44 (OCH_2); 71,92 (CH_2O);

^{29}Si NMR (CDCl_3) δ (ppm): -44,92 ($((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2)$).

Synteza siloksanu z 1 grupą polieterową – związek HOL9

Produkt otrzymano na drodze reakcji hydrosililowania. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono reagenty: 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan, polieter allilowy (w stosunku stechiometrycznym wynoszącym 1:1), katalizator Karstedt'a (w ilości odpowiadającej 3×10^{-5} mola Pt/ 1 mol Si-H) oraz toluen (w ilości odpowiadającej połowie całkowitej ilości mieszaniny reakcyjnej). Zawartość kolby podgrzewano do temperatury 110°C , cały czas mieszając. Przebieg procesu hydrosililowania monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni w czasie rzeczywistym, obserwując zanik pasma przy długości fali 904 cm^{-1} pochodzącego od wiązania Si-H obecnego w siloksanie. Reakcję kontynuowano do momentu zaniku wszystkich pasm pochodzących od wiązania Si-H. Otrzymano produkt w postaci oleistej cieczy z wydajnością 98%.



Analiza spektroskopowa:

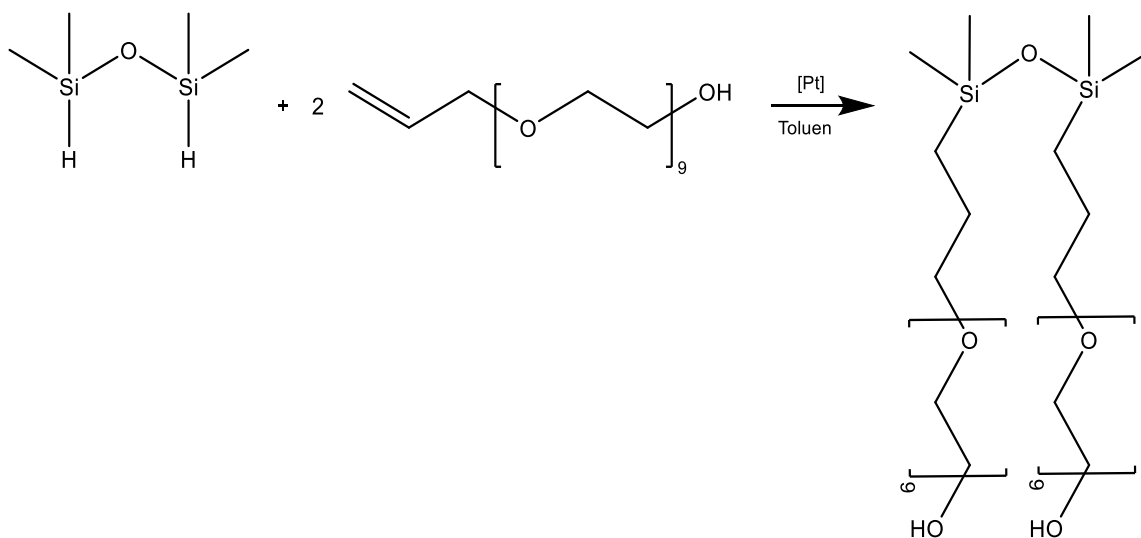
^1H NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): -0,13 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)$); -0,02 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0,33 ($-\text{SiCH}_2-$); 1,44 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 3,24 ($-\text{CH}_2\text{O}-$); 3,40-3,52 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$); 3,51 ($-\text{OH}$);

^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): -0,74 ($-\text{SiCH}_3$); 1,49 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 13,11 ($-\text{SiCH}_2-$); 22,79 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 61,19 ($-\text{CH}_2\text{O}-$); 70,18 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$);

^{29}Si NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): -21,76 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 6,98 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Synteza siloksanu z 2 grupami polieterowymi – związek L42

Produkt otrzymano na drodze reakcji hydrosililowania. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono reagenty: 1,1,3,3-tetrametylodisiloksan, polieter allilowy (w stosunku stechiometrycznym wynoszącym 1:1), katalizatora Karstedt'a (w ilości odpowiadającej 3×10^{-5} mola Pt/ 1 mol Si-H) oraz toluen (w ilości odpowiadającej połowie całkowitej ilości mieszaniny reakcyjnej). Zawartość kolby podgrzewano do temperatury 110°C , cały czas mieszając. Przebieg procesu hydrosililowania monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni w czasie rzeczywistym, obserwując zanik pasma przy długości fali 904 cm^{-1} pochodzącego od wiązania Si-H obecnego w siloksanie. Reakcję kontynuowano do momentu zaniku wszystkich pasm pochodzących od wiązania Si-H. Otrzymano produkt w postaci oleistej cieczy z wydajnością 99%.



Analiza spektroskopowa:

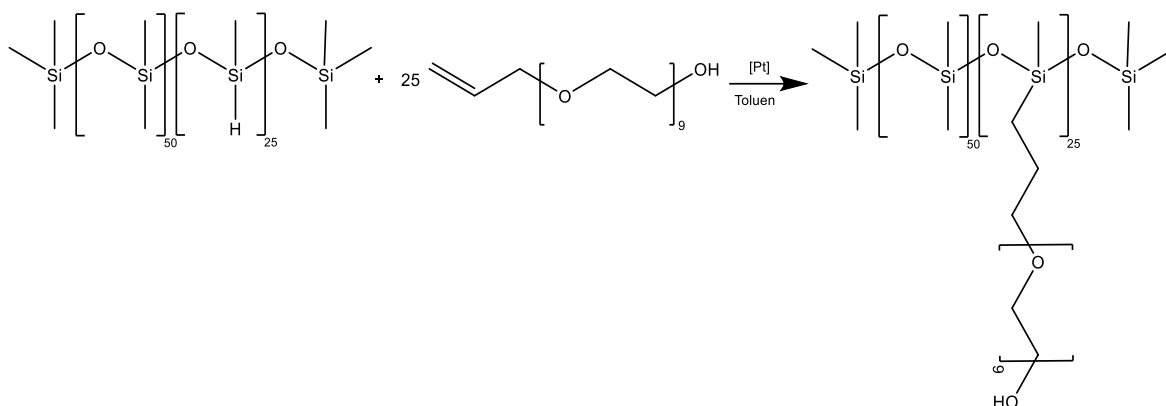
^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0,01 ($\text{Si}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$); 0,03 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0,46 (SiCH_2); 1,51 (SiCH_2CH_2); 3,36 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,54 (OCH_2CH_2), 3,60 (OCH_2CH_2), 5,92 (OH);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0,01 ($\text{Si}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$); 0,99 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 13,87 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23,06 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 61,12 (OCH_2CH_2) 69,98 (OCH_2CH_2);

^{29}Si NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7,57 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); -21,30 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

Synteza siloksanu z 25 grupami polieterowymi – związek AP6

Produkt otrzymano na drodze reakcji hydrosililowania. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono reagenty: poli(wodorometylo, dimetylo)siloksanem (PWS 50/25), polieter allilowy (w stosunku stechiometrycznym wynoszącym 1:1), katalizator Karstedt'a (w ilości odpowiadającej 3×10^{-5} mola Pt/ 1 mol Si–H) oraz toluen (w ilości odpowiadającej połowie całkowitej ilości mieszaniny reakcyjnej). Zawartość kolby podgrzewano do temperatury 110°C , cały czas mieszając. Przebieg procesu hydrosililowania monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni w czasie rzeczywistym, obserwując zanik pasma przy długości fali 904 cm^{-1} pochodzącego od wiązania Si–H obecnego w siloksanie. Reakcję kontynuowano do momentu zaniku wszystkich pasm pochodzących od wiązania Si–H. Otrzymano produkt w postaci oleistej cieczy z wydajnością 98%.



Analiza spektroskopowa:

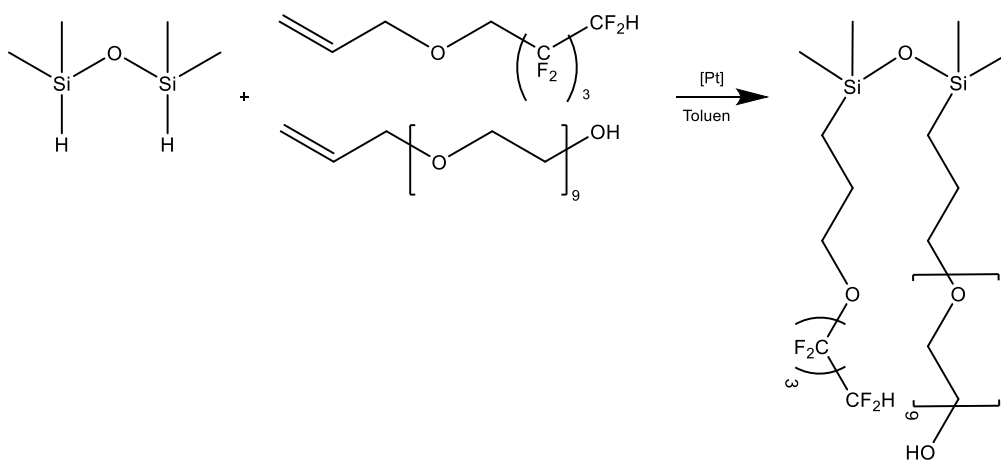
^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0,1 [$\text{Si}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$]; 0,2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0,42 (SiCH_2); 1,51 (SiCH_2CH_2); 3,34 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,53 (OCH_2CH_2); 3,58 (OCH_2CH_2); 5,80 (OH);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0,87 ($\text{Si}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$); 1,61 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 9,04 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 13,10 (SiCH_2CH_2); 12,80 (SiCH_2); 61,40 (OCH_2CH_2); 70,31 (OCH_2); 72,41 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$);

^{29}Si NMR (CDCl_3) δ (ppm): -20,95 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$); -22,58 (OSiCH_3).

Synteza bifunkcyjnego siloksanu z 1 grupą polieterową oraz 1 grupą fluoroalkilową– związek L43

Produkt otrzymano na drodze reakcji następczego hydrosililowania dwiema olefinami. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono reagenty: 1,1,3,3–tetrametylodisiloksan, eter allilowo–oktafluoropentylowy (w stosunku stechiometrycznym wynoszącym 1:1), katalizator Karstedt’a (w ilości odpowiadającej 3×10^{-5} mola Pt/ 1 mol Si–H) oraz toluen (w ilości odpowiadającej połowie całkowitej ilości mieszaniny reakcyjnej). Zawartość kolby podgrzewano do temperatury 110°C , cały czas mieszając. Przebieg procesu hydrosililowania monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni w czasie rzeczywistym, obserwując zanik pasma przy długości fali 904 cm^{-1} pochodzącego od wiązania Si–H obecnego w siloksanie. Po stwierdzeniu podstawienia pierwszej olefiny do układu wkroplono polieter allilowy w ilości stechiometrycznej do pozostałych substratów wynoszącej 1:1:1 podtrzymując warunki reakcji (temperatura, mieszanie). Reakcję kontynuowano do momentu zaniku wszystkich pasm pochodzących od wiązania Si–H. Otrzymano produkt w postaci oleistej cieczy z wydajnością 98%.



Analiza spektroskopowa:

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): $-0,08$ ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); $-0,04$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $0,40$ (SiCH_2); $1,49$ (SiCH_2CH_2); $3,31$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $3,51$ (OCH_2CH_2), $3,66$ (OCH_2CH_2), $6,01$ (OH); $7,26$ (CF_2H);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): $-0,05$ ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); $0,88$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); $13,94$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $23,06$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $61,39$ (OCH_2CH_2), $64,15$ ($\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$); $70,33$ (OCH_2CH_2); $105,78$ ($\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$); $107,46$ ($\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$); $109,14$ ($\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$); $115,29$ ($\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$);

^{29}Si NMR (CDCl_3) δ (ppm): $7,67$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $-20,87$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

5.1.2. Przygotowanie kompozytów cementowych

Do przygotowania kompozytów użyto trzy rodzaje cementów powszechnego użytku klasy 42,5: cement portlandzki CEM I oraz dwa cementy o obniżonej zawartości klinkieru, cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II oraz cement wieloskładnikowy CEM V. Charakterystyka cementów została przedstawiona w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Właściwości zastosowanych cementów

	Jednostka	CEM I	CEM II	CEM V
Rodzaj	–	Portlandzki	Portlandzki wieloskładnikowy wapienny (A–LL)	Wieloskładnikowy A(S–V) LH/HSR/NA
Zawartość klinkieru	[%]	95–100	80–94	40–64
Właściwości mechaniczne				
Klasa wytrzymałości	–	42,5R	42,5 R	42,5 N
Wyt. po 2 dniach	[MPa]	27,7	26,1	20,0
Wyt. po 28 dniach	[MPa]	59,8	51,8	58,1
Właściwości fizyczne				
Powierzchnia właściwa	[cm ² /g]	3854	4670	4800
P. czasu wiązania	[min]	210	180	254
Woda do konsystencji normowej	[%]	28,9	28,4	32,2
Właściwości chemiczne				
SO ₃	[%]	2,78	3,2	b.d.
Cl [–]	[%]	0,06	0,06	0,05
Strata prażenia	[%]	2,92	b.d.	b.d.
Pozostałość nierozpuszczalna	[%]	0,32	b.d.	b.d.
Na ₂ O _{eq}	[%]	0,57	0,49	b.d.
Skład tlenkowy				
MgO	[%]	1,4	1,1	2,1
Al ₂ O ₃	[%]	4,1	3,9	8,8
SiO ₂	[%]	16,9	14,4	26,3
SO ₃	[%]	3,9	3,8	4,1
K ₂ O	[%]	0,9	0,5	1,3
CaO	[%]	67,3	72,2	53,0
TiO ₂	[%]	0,3	0,3	0,5
MnO	[%]	0,2	0,2	0,1
Fe ₂ O ₃	[%]	4,7	3,2	3,3
ZnO	[%]	0,1	0,0	0,0
SrO	[%]	0,1	0,0	0,1
Ag ₂ O	[%]	0,1	0,1	0,1

W skład świeżej mieszanki wchodziła zawsze woda destylowana spełniająca wymagania PN-EN 1008 [193], w której rozprowadzany był FZK, kruszywo drobne w postaci piasku kwarcowego o uziarnieniu 0–2 mm spełniające wymagania PN-EN 196–1 [194] oraz cement spełniający wymagania PN-EN 197–1 [195].

Wszystkie kompozyty przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 196–1 [194]. Zastosowano normową proporcję składników tj. jedną część cementu, 3 części piasku oraz 0,5 części wody. Dodatkowo przygotowano próbki o w/c obniżonym do 0,42 w przypadku CEM I oraz do 0,45 dla CEM II i CEM V. Świeża mieszanka była przygotowywana w mieszarce mechanicznej. Przez pierwsze 60 s na niskich obrotach ($140 \pm 5 \text{ min}^{-1}$) mieszano wodę ze spoiwem, a po 30 s zaczęto dodawać piasek przez 30 s. Następnie składniki mieszano przez 30 s na wysokich obrotach ($285 \pm 10 \text{ min}^{-1}$). W trakcie 90 s przerwy w mieszaniu zebrano materiał ze ścianek misy. Po przerwie kontynuowano mieszanie na wysokich obrotach przez kolejne 60 s. Tak przygotowaną mieszankę ułożono w naoliwionych formach w dwóch warstwach, a każda z warstw została zagęszczona przy pomocy 60 wstrząsów we wstrząsarce mechanicznej. Po zagęszczaniu wyrównano i wygładzono górną powierzchnię. Do formowania beleczek wykorzystano tworzywowe formy trójdzielne o wymiarach 40x40x160 mm, natomiast próbki sześciennie do badania porowatości miały wymiar 100x100x100 mm. Próbki zostały rozformowane po 24 h i umieszczone w wodzie o temperaturze (20 ± 1)°C na czas dojrzewania.

5.2. Zastosowanie FZK w kompozytach cementowych

FZK stosowane były w pierwszej kolejności jako domieszka dodawana w masie. Dla układów z CEM I stosowano FZK w ilości 0,2%, 0,5%, 1,0% m.c. Dla CEM II i CEM V zastosowano FZK w ilości 0,2% i 0,5% masy cementu. Domieszkę dodawano do wody redukując jej ilość o masę związku. W tabeli 5.2 zaprezentowano przyjęte nazewnictwo próbek z FZK jako domieszką w masie.

Dla wybranych FZK przeprowadzono badanie wpływu nanoszenia powierzchniowego związków na właściwości stwardniałych kompozytów. FZK były nakładane na próbki po 28 dniach dojrzewania w wodzie. Do powierzchniowego nanoszenia przygotowano roztwory związków w izopropanolu o stężeniu 5%. Roztwór przygotowano mieszając związek z izopropanolem przez 30 minut w zamkniętym pojemniku przy pomocy mieszadła magnetycznego. Następnie roztwory naniesiono na próbki wykonane z CEM I poprzez pomalowanie w 2 warstwach metodą mokre na mokre oraz poprzez zanurzenie w roztworze przez 30 minut. Po nałożeniu próbek pozostawiono na 7 dni do odparowania w dygestorium.

Z kolei w tabeli 5.3 przedstawiono nazewnictwo dla próbek pokrytych FZK. Próbkę wykonaną z cementów CEM II oraz CEM V były pokrywane jedynie przez zanurzenie.

Tabela 5.2. Nazewnictwo próbek z FZK jako domieszką w masie (X to nazwa związku)

Cement	w/c	Związek X	Ilość związku [%]
I 0,5	0,5	brak	0,0
I 0,42	0,42		
I 0,5 X – 0,2	0,5	REF, L44, HOL9, L42, AP6 i L43	0,2
I 0,5 X – 0,5			0,5
I 0,5 X – 1,0			1,0
I 0,5 X – 0,2			0,2
I 0,5 X – 0,5	0,42		0,5
I 0,5 X – 1,0			1,0
II 0,5	0,5	brak	0,0
II 0,45	0,45		
II 0,5 X – 0,2	0,5	L43, L44	0,2
II 0,5 X – 0,5			0,5
II 0,45 X – 0,2	0,45		0,2
II 0,45 X – 0,5			0,5
V 0,5	0,5	brak	0,0
V 0,45	0,45		
V 0,5 X – 0,2	0,5	L43, L44	0,2
V 0,5 X – 0,5			0,5
V 0,45 X – 0,2	0,45		0,2
V 0,45 X – 0,5			0,5

Tabela 5.3. Nazewnictwo próbek z FZK jako zabezpieczeniem powierzchniowym, gdzie X to nazwa użytego związku, pomalowanie (P), zanurzenie (Z)

	Cement	w/c	Związek X	Sp. pokrycia
I 0,5	CEM I	0,5	brak	B–brak
I 0,42		0,42		
I 0,5 X – Z		0,5	REF, HOL9, L42, L43	Z–zanurzenie
I 0,5 X – P				P–pomalowanie
I 0,42 X – Z		0,42		Z–zanurzenie
I 0,42 X – P				P–pomalowanie
II 0,45	CEM II	0,45	brak	brak
II 0,5		0,5		
II 0,55		0,55	HOL9, L42, L43	zanurzenie
II 0,45 X		0,45		
II 0,5 X		0,5		
II 0,55 X		0,55		
V 0,45	CEM V	0,45	brak	brak
V 0,5		0,5		
V 0,55		0,55	HOL9, L42, L43	zanurzenie
V 0,45 X		0,45		
V 0,5 X		0,5		
V 0,55 X		0,55		

5.3. Procedury badawcze

5.3.1. Badanie konsystencji przy pomocy stolika rozplywu

Badanie konsystencji świeżej zaprawy wykonano przy użyciu stolika rozplywu zgodnie z normą PN-EN 1015-3 [196]. Świeżą mieszankę ułożono w dwóch warstwach w zwilżonej formie o kształcie ściętego stożka umieszczonej na środku stolika rozplywu. Każdą warstwę zagęszczono przez dziesięciokrotne uderzenie ubijakiem, a górną powierzchnię wyrównano. Następnie zdjęto formę, a próbkę poddano 15 wstrząsom. Miarą konsystencji była średnia średnica rozlanego placka mieszanki.

5.3.2. Badanie ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną

Badanie ciepła hydratacji wykonano przy użyciu metody semiadiabatycznej zgodnie z PN-EN 196-9 [197]. Około 1500 g świeżej mieszanki zostało umieszczone w kalorymetrze (Testing, Berlin, Niemcy), następnie przez 72 h badano temperaturę zaprawy. Zmiany temperatury spowodowane były wydzielaniem ciepła podczas hydratacji spoiwa cementowego. Procedura pozwala na badanie ciepła wydzielanego od 5 minuty reakcji (nie ma możliwości zaobserwowania przedindukcyjnej intensywnej hydratacji).

5.3.3. Badanie gęstości

Badanie gęstości stwardniałych kompozytów cementowych wykonano w stanie suchym zgodnie z PN-EN 1015-10 [198]. Zważono oraz zmierzono 3 prostopadłościennie próbki o wymiarach 40x40x160 mm, a następnie obliczono ich objętość oraz gęstość.

5.3.4. Badanie nasiąkliwości

Badanie polegało na określeniu masy wody jaką może wchłonąć próbka zanurzona w wodzie pod działaniem normalnego ciśnienia atmosferycznego zgodnie z PN-B-04500 [199]. Test przeprowadzono dla 3 prostopadłościennych próbek o wymiarach 40x40x160 mm nasączając je wodą przez zanurzenie, a następnie suszenie do stałej masy. Wynikiem badania jest stosunek masy wchłoniętej wody do masy próbki w stanie suchym podany w procentach.

5.3.5. Badanie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i ściskanie

Badanie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i ściskanie zostało wykonane zgodnie z normą PN-EN 196-1 [194]. Po określonym czasie dojrzewania wyjęto z wody po 3 próbki dla każdego układu, zważono je i poddano w pierwszej kolejności badaniu

wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Każdą próbkę umieszczono w prasie hydraulicznej (Matest, Treviolo, Włochy) na rolkach o rozstawie 100 mm i obciążono w środku rozpiętości. Siłę obciążającą zwiększano równomiernie o 50 ± 10 N/s aż do złamania beleczki.

Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na połówkach belek po badaniu wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Każdą połówkę beleczki umieszczono w specjalnej wkładce wyposażonej w kwadratowe płytki ściskające wykonane ze stali o boku 40x40 mm. Próbkę umieszczono tak, by płytki dociskały ją centralnie, następnie zwiększano obciążenie z równą prędkością $2,4 \pm 0,2$ kN/s, aż do zgniecenia próbki.

5.3.6. Badanie odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie

Badanie odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie przeprowadzono zgodnie z PN-B-06265 [2]. Po 28 dniach dojrzewania w wodzie 3 beleczki o wymiarach 40x40x160 mm dla każdego układu, zważono i umieszczono w komorze klimatycznej (Toropól, Warszawa, Polska). Następnie próbki te zostały poddane cyklicznemu zamrażaniu w powietrzu w temperaturze $-18 \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 4 godziny, po czym rozmrażane w wodzie w temperaturze $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 2 do 4 godzin. Po osiągnięciu założonej liczby cykli Z-R próbki zostały ponownie zważone i poddane badaniu wytrzymałości na ściskanie (6 pomiarów). Dodatkowo badaniu wytrzymałości na ściskanie poddano również 3 beleczki referencyjne, które przez ten czas dojrzewały w wodzie (6 pomiarów). Odporność na cykliczne działanie mrozu oceniona została jako utrata wytrzymałości względem próbek referencyjnych (nie poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu).

5.3.7. Badanie przeciwdziałania rozwojowi alg

Badanie przeciwdziałania rozwojowi alg na powierzchni kompozytów przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną przez J. Karasiewicz i in. [181] na stwardniałych kompozytach po 28 dniach dojrzewania. Na oczyszczonej powierzchni naniesiono hodowlę glonów aeroficznych, które powszechnie występują w środowisku lądowym porastając różnego typu podłoża naturalne. W skład mieszaniny wchodziły 4 gatunki zielenic: *Pseudostichococcus* sp., *Klebsormidium flaccidum*, *Pseudochlorella signiensis* oraz *Trebouxia* sp., które zmieszano w równych proporcjach. Na podłożu cementowe naniesiono hodowlę o średnicy około 1 cm, co odpowiadało objętości 0,5 ml materiału biologicznego. Następnie przez 21 dni próbki były przechowywane na półkach hodowlanych w stabilnych warunkach laboratoryjnych, które wspierały wzrost

i rozmnażanie mikroorganizmów fotosyntetyzujących tj. o natężeniu światła 2800 lux z zachowaniem 16 h dnia oraz 8 h nocy, w temperaturze $22 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ oraz wilgotności powietrza $50 \pm 5\%$. Po 21 dniach usunięto biofilm z powierzchni badanego materiału i przeprowadzono pomiar intensywności fluorescencji barwnika chlorofilowego (chlF1) przy użyciu mikroskopu konfokalnego Leica TCS SP8 (Leica Microsystems, Wetzlar, Niemcy). Intensywność fluorescencji mierzona była przy użyciu oprogramowania LAS AF 3.3.0.10134. Wzbudzenie fluorescencji barwników chlorofilowych wywołano za pomocą lasera światła białego o długości fali 488 nm, podczas gdy detekcję rejestrowano w kanale PMT 3 przy długości fali 620–670 nm. Dla każdej próbki wykonano około 200 pomiarów. Ocenę przeciwdziałania rozwojowi alg na powierzchni materiału oceniano porównując średnią fluorescencję na próbce pokrytej lub zawierającej dany FZK w porównaniu do próbki kontrolnej (wykonanej z tego samego cementu przy jednakowym w/c).

5.3.8. Badanie porowatości

Badanie porowatości stwardniałego kompozytu wykonano zgodnie z PN-EN 480-11 [200]. Z próbki o wymiarach 100x100x100 mm wycięto plaster o grubości około 20 mm, następnie poddano go szlifowaniu na mokro oraz polerowaniu przy użyciu urządzenia MECATECH 300 SPC (Presi, Eybens, Francja). Wypolerowaną powierzchnię dokładnie oczyszczono i zaczerniono tuszem. Następnie powierzchnię pokryto pastą cynkową oraz wtarto tlenek cynku w pory. Zebrano nadmiar tlenku z powierzchni uzyskując powierzchnię o wysokim kontraście. Tak przygotowaną próbkę poddano skanowaniu przy pomocy mikroskopu Nikon SMZ1500 (Nikon, Senedai, Japonia) z kamerą DS-Fi1. Uzyskany obraz poddano analizie zliczania porów w programie Image Pro 10 (Media Cybernetics, Maryland, Stany Zjednoczone). Analiza obrazu pozwoliła na zmierzenie następujących cech: sumy długości cięciw porów (T_a), całkowitej długości linii pomiarowej (T_{tot}), całkowitej zawartości powietrza (A), całkowitej liczby zmierzonych cięciw (N), powierzchni właściwej porów (α), wskaźnika rozmieszczenia porów (L) oraz udziału mikroporów (A_{300}).

6. WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 6 przedstawiono schemat postępowania w prowadzonych badaniach nad modyfikacją i zastosowaniem funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych w kompozytach cementowych jako domieszek w masie oraz impregnatów powierzchniowych. Głównym kryterium oceny przydatności związków był wpływ na właściwości mechaniczne zaprawy cementowej i zdolność do przeciwdziałania rozwojowi alg na powierzchni materiału.

Pierwszym etapem badań było sprawdzenie wpływu komercyjnie dostępnego oktylotrietoksylanu (REF) na właściwości fizyko–mechaniczne zarówno świeżych zapraw, jak i stwardniałych kompozytów z domieszką REF oraz pokrytych powierzchniowo tym związkiem.

Drugim etapem było otrzymywanie nowych związków przez modyfikowanie silanu oraz siloksanu grupą polieterową i fluoroalkilową w różnych układach, w celu sprawdzenie ich wpływu na właściwości kompozytów cementowych. Tok postępowania był następujący:

- Przygotowanie próbek ze związkiem w masie oraz wykonanie badań, takich jak nasiąkliwość, gęstość, przebieg hydratacji, wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach oraz badania biologiczne polegające na mierzeniu intensywności chlorofilu po 21 dniach inkubacji biofilmu zielonych alg na powierzchni materiału.
- Analiza wyników, czy wystąpiło pogorszenie właściwości fizyko–mechanicznych, czy domieszka poprawia odporność na rozwój alg na powierzchni materiału.

Następnie w zależności od efektu postępowano w następujący sposób:

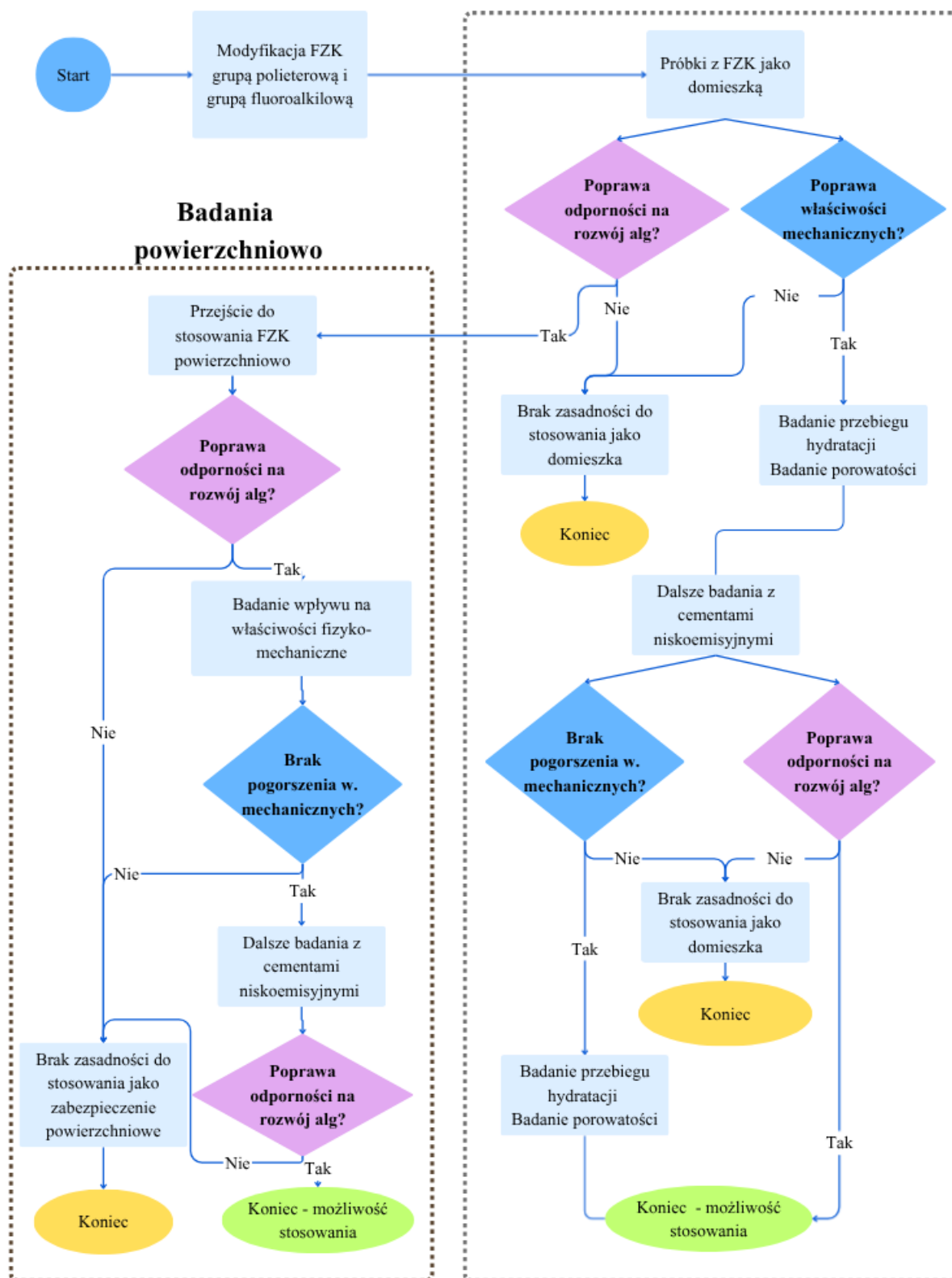
- Podejście A (zastosowano dla L44) – domieszka poprawia właściwości fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych, ale nie poprawia odporności na rozwój alg → sprawdzenie kompatybilności domieszki z innymi cementami powszechnego użytku (CEM II i CEM V), sprawdzenie czy w połączeniu z tymi cementami będzie przeciwdziałać rozwojowi alg.
- Podejście B (zastosowano dla HOL9 i L42) – domieszka wpływa negatywnie na właściwości fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych, w szczególności obniża wytrzymałość oraz mrozoodporność, przy jednoczesnym przeciwdziałaniu korozji biologicznej tj. obniżeniu intensywności fluorescencji chlorofilu → sprawdzenie czy powierzchniowo również wykazuje korzystny efekt przeciwdziałania rozwojowi alg – > jeżeli tak, to sprawdzenie czy zastosowanie powierzchniowe pogarsza właściwości

fizyko–mechaniczne pokrytych zapraw – > jeżeli nie pogarsza to sprawdzenie czy kompatybilne z innymi cementami jako pokrycie powierzchniowe.

- Podejście C (zastosowano dla AP6) – domieszka wpływa negatywnie na właściwości fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych oraz nie wykazuje znaczącego obniżenia fluorescencji chlorofilu dodana w masie → koniec badań.
- Podejście D (zastosowane dla L43) – domieszka wpływa pozytywnie na właściwości fizyko–mechaniczne oraz wykazuje przeciwdziałanie rozwojowi alg dodana w masie:
 - sprawdzenie kompatybilności domieszki z innymi cementami → badania fizyko–mechaniczne oraz biologiczne;
 - badania zastosowania domieszki powierzchniowo, jeżeli działa to sprawdzenie czy wpływa na właściwości fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych – > jeżeli nie, to sprawdzenie czy działa nałożona na kompozyty wykonane z innych cementów.

Modyfikacja związku

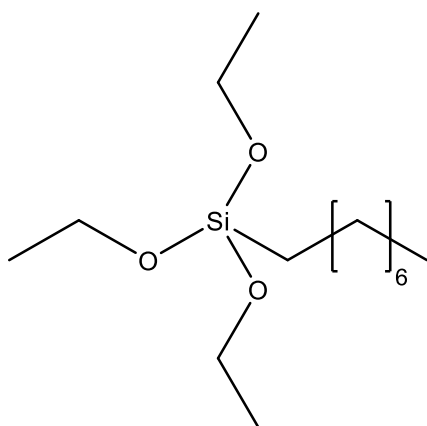
Badania w masie



Rysunek 6. Schemat postępowania

6.1. Zastosowanie komercyjnego funkcjonalizowanego związku krzemoorganicznego REF – sprawdzenie czy związek może być stosowany jako domieszka

W tym podejściu postanowiono użyć komercyjnego funkcjonalizowanego związku krzemoorganicznego – oktylotrietoksylanu (OTES) przedstawionego na rysunku 6.1.1, by sprawdzić czy może on być stosowany jako domieszka w masie do kompozytów cementowych.



Rysunek 6.1.1. Schemat związku REF

6.1.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem REF jako domieszką w masie

W tabeli 6.1.1 zebrano średnie wyniki wraz z odchyleniem standardowym badanych cech mieszanek oraz stwardniałych kompozytów ze związkiem REF zastosowanym jako domieszka w masie w ilości 0,2%, 0,5% i 1% wraz z wynikami próbek kontrolnych. W badaniach użyto cementu CEM I oraz dwóch stosunków wodno–cementowych 0,42 i 0,5.

Badanie konsystencji przeprowadzone dla zapraw zawierających związek REF jako domieszkę w masie, wykazało, iż przy stosunku $w/c=0,5$ zastosowanie związku REF powodowało zmniejszenie średnicy rozplýwu o 8% dla ilości 0,2 % związku oraz o 11% dla ilości 0,5%. Natomiast dodanie związku REF w ilości 1% masy cementu spowodowało zwiększenie średnicy rozplýwu w odniesieniu do próbki kontrolnej o 1%. W przypadku stosunku wodno–cementowego równego 0,42 przy ilości związku REF 0,2% nie odnotowano zmiany w konsystencji zaprawy, przy ilości 0,5% średnica rozplýwu była o 2% większa niż próbki kontrolnej, a przy ilości 1% średnica była o 7% mniejsza niż próbki kontrolnej I 0,42.

Związek REF dodany do masy jako domieszka skutecznie obniżał nasiąkliwość zapraw. Redukcja nasiąkliwości po 7 dniach wyniosła 20% dla $w/c=0,5$, a dla $w/c=0,42$ 21% niezależnie od ilości domieszki. Po 28 dniach dodanie związku REF skutkowało obniżeniem

nasiąkliwości nawet o 60% dla $w/c=0,5$ i 1% zawartości związku. W przypadku próbek o obniżonym w/c i 1% zawartości związku REF obniżenie nasiąkliwości przekraczało 63%. Dla obu stosunków wodno–cementowych redukcja nasiąkliwości po 28 dniach była tym większa, im wyższa była zawartość związku REF.

Tabela 6.1.1. Właściwości próbek kontrolnych oraz próbek ze związkiem REF

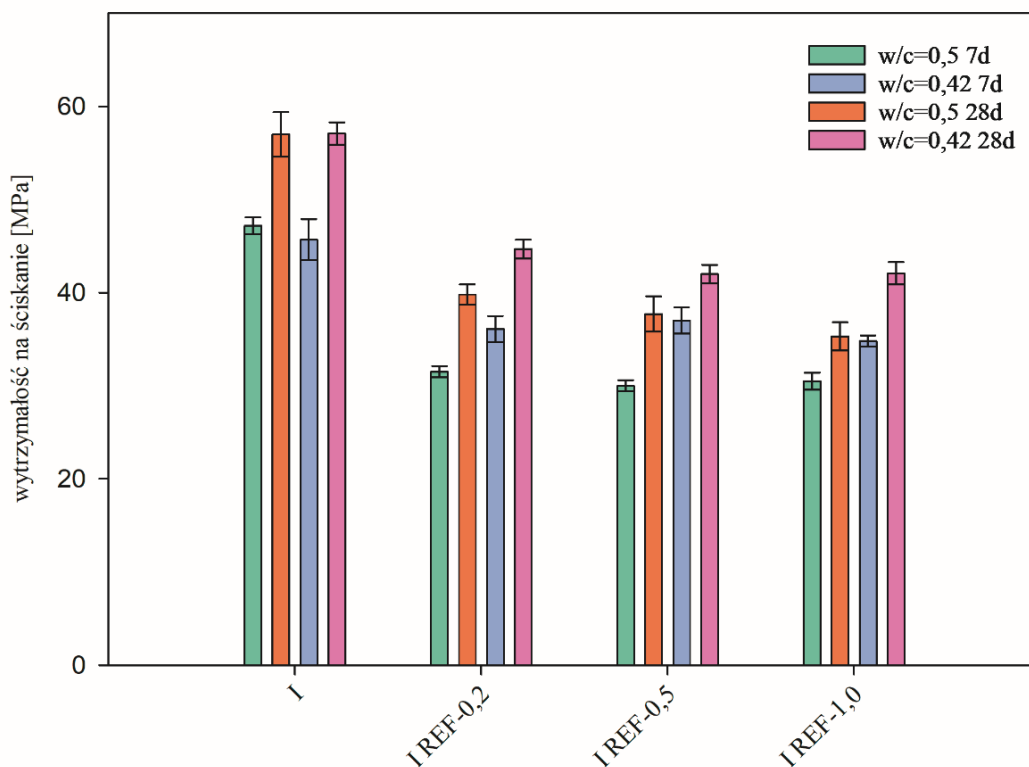
Nazwa	Rozpływ [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
I 0,42	137,5±1,8	7,2±0,0	7,1±0,4	2,347±0,008	2,365±0,006	7,4±0,2	9,2±0,2
I 0,42 REF–0,2	137,5±1,8	6,0±0,1	5,4±0,4	2,309±0,006	2,331±0,003	7,0±0,2	7,5±0,1
I 0,42 REF–0,5	140,0±0,0	5,7±0,1	2,9±0,1	2,317±0,003	2,284±0,030	6,5±0,3	7,6±0,2
I 0,42 REF–1	127,5±5,9	5,7±0,1	2,6±0,0	2,294±0,009	2,334±0,003	6,6±0,1	6,9±0,3
I 0,5	208,5±1,7	7,9±0,1	7,5±0,1	2,382±0,006	2,372±0,005	6,9±1,0	8,5±0,2
I 0,5 REF–0,2	191,0±0,5	6,3±0,1	5,2±0,3	2,272±0,015	2,314±0,010	6,3±0,3	7,1±0,2
I 0,5 REF–0,5	185,0±0,0	6,3±0,2	3,3±0,1	2,234±0,009	2,252±0,007	5,9±0,3	6,8±0,3
I 0,5 REF–1	210,0±2,4	6,3±0,1	3,0±0,0	2,246±0,010	2,276±0,009	6,2±0,2	6,5±0,1

Wszystkie próbki zawierające związek REF miały nieznacznie niższą gęstość od próbek kontrolnych. Spadek gęstości był większy przy $w/c=0,5$, jednak w żadnym przypadku nie przekroczył 6% po 7 dniach oraz 4% po 28 dniach.

Wraz ze wzrostem zawartości związku REF obniżeniu ulegała wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu kompozytów cementowych. Największe obniżenie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu po 28 dniach zaobserwowano dla zawartości 1% i było to 25% dla $w/c=0,42$ oraz 23% dla $w/c=0,5$.

Wyniki wytrzymałości na ściskanie kompozytów z domieszką REF po 7 i 28 dniach przedstawiono na Rysunku 6.1.2. Dodanie związku REF do zaprawy cementowej jako domieszki w masie skutkowało spadkiem wytrzymałości na ściskanie materiału. Dla wszystkich próbek z $w/c=0,5$ zastosowanie związku REF, niezależnie od jego ilości, skutkowało osiągnięciem wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach zbliżonej do 30,0 MPa, przy czym wytrzymałość próbek kontrolnych po 7 dniach wyniosła 47,2 MPa. Oznacza to, że spadek wytrzymałości wyniósł 36% względem próbek kontrolnych. Po 28 dniach zaobserwowano, że dla $w/c=0,5$ wytrzymałość zapraw była tym niższa, im wyższa była

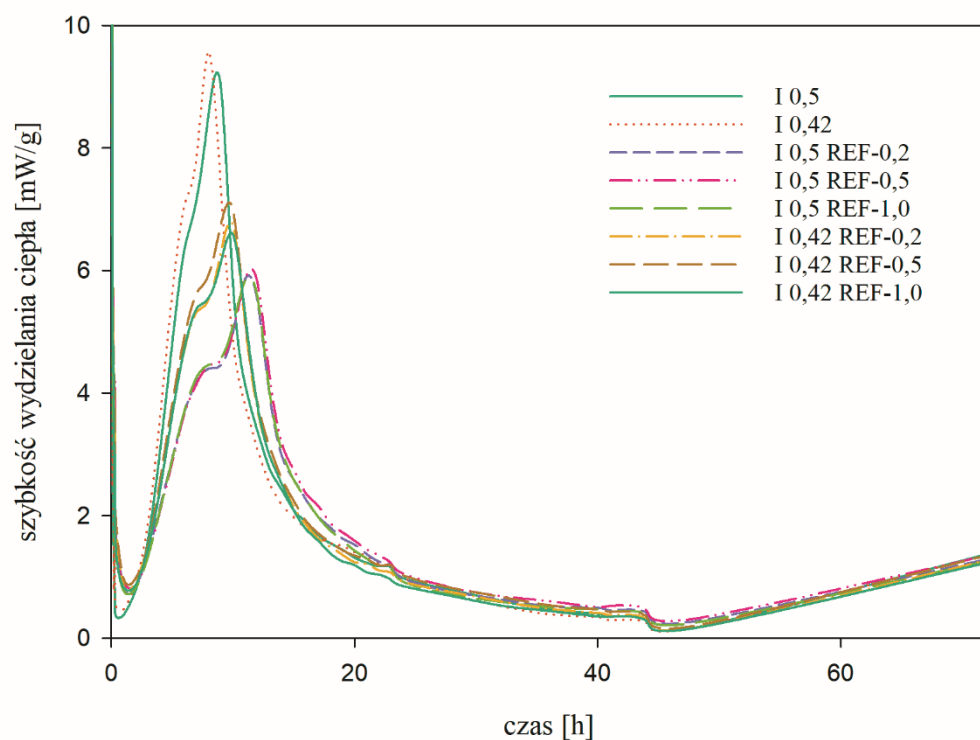
zawartość domieszki REF, a obniżenie wytrzymałości na ściskanie względem próbek kontrolnych wyniosło nawet 38% przy 1% zawartości związku. Obniżenie stosunku wodno–cementowego powodowało poprawę wytrzymałości na ściskanie próbek z domieszką REF względem próbek z $w/c=0,5$. Jednak wciąż spadek wytrzymałości względem próbek kontrolnych dla $w/c=0,42$ wynosił 24% po 7 dniach oraz 26% po 28 dniach dojrzewania.



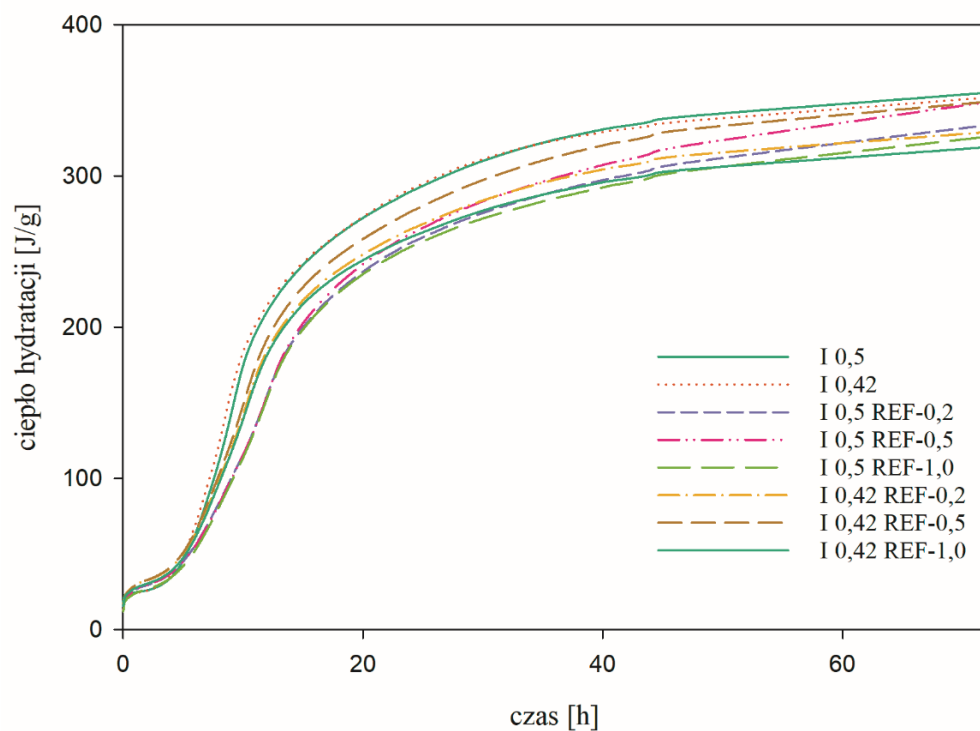
Rysunek 6.1.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem REF

Rysunek 6.1.3 przedstawia szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych i modyfikowanych związkiem REF. Podczas analizy wykresów nie zaobserwowano, by domieszka REF powodowała wydłużenie okresu indukcji, a prędkość wydzielania ciepła hydratacji zaczynała rosnąć w tym samym momencie dla wszystkich próbek. Zastosowanie związku REF niezależnie od jego ilości, natomiast zależnie od zastosowanego stosunku wodno–cementowego, powodowało przesunięcie maksimum głównego efektu egzotermicznego. Zastosowanie związku REF przy $w/c=0,42$ (niezależnie od ilości związku) skutkowało obniżeniem oraz przesunięciem maksimum głównego efektu egzotermicznego o 2 h względem próbek kontrolnych, a dla $w/c=0,5$ przesunięcie to wyniosło 4 h. Niższe maksimum wskazuje na obniżenie szybkości hydratacji względem próbek kontrolnych. Co więcej dodanie domieszki REF skutkowało obniżeniem sumarycznego ciepła hydratacji po 41 h z wartości około 330 J/g do około 300 J/g (Rysunek 6.1.4). Sumaryczne ciepło hydratacji nie było zależne od w/c , ale od stężenia domieszki.

Największe obniżenie sumarycznego ciepła hydratacji po 41 h odnotowano zarówno dla ilości 0,2% jak i 1% i było to odpowiednio 9% i 11%, a najmniejsze dla ilości 0,5% (6%).

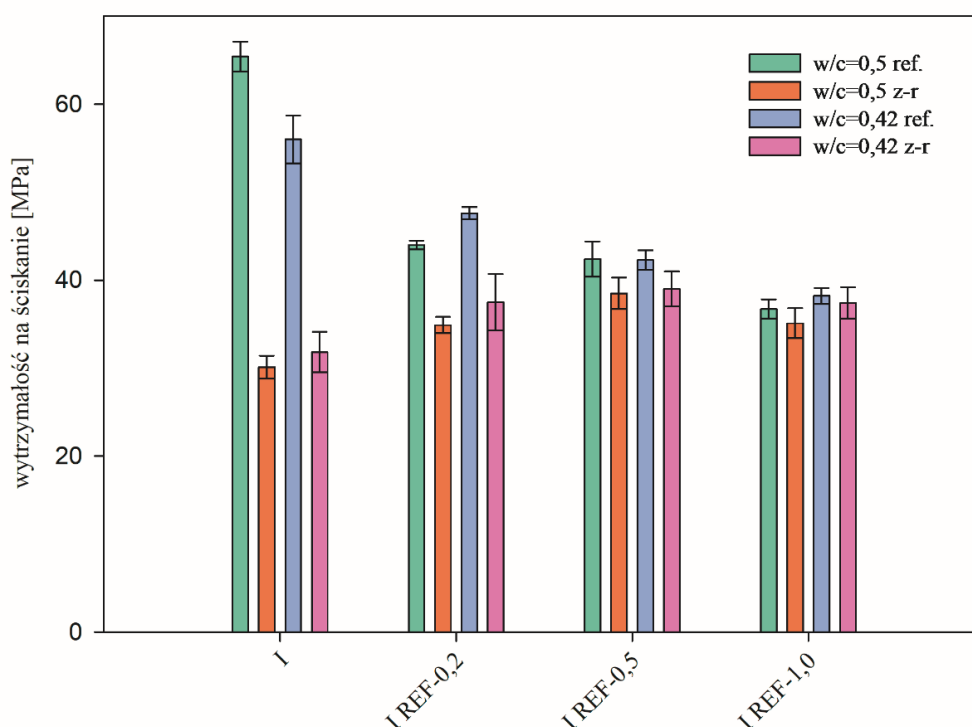


Rysunek 6.1.3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych i modyfikowanych związkiem REF



Rysunek 6.1.4. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych i modyfikowanych związkiem REF

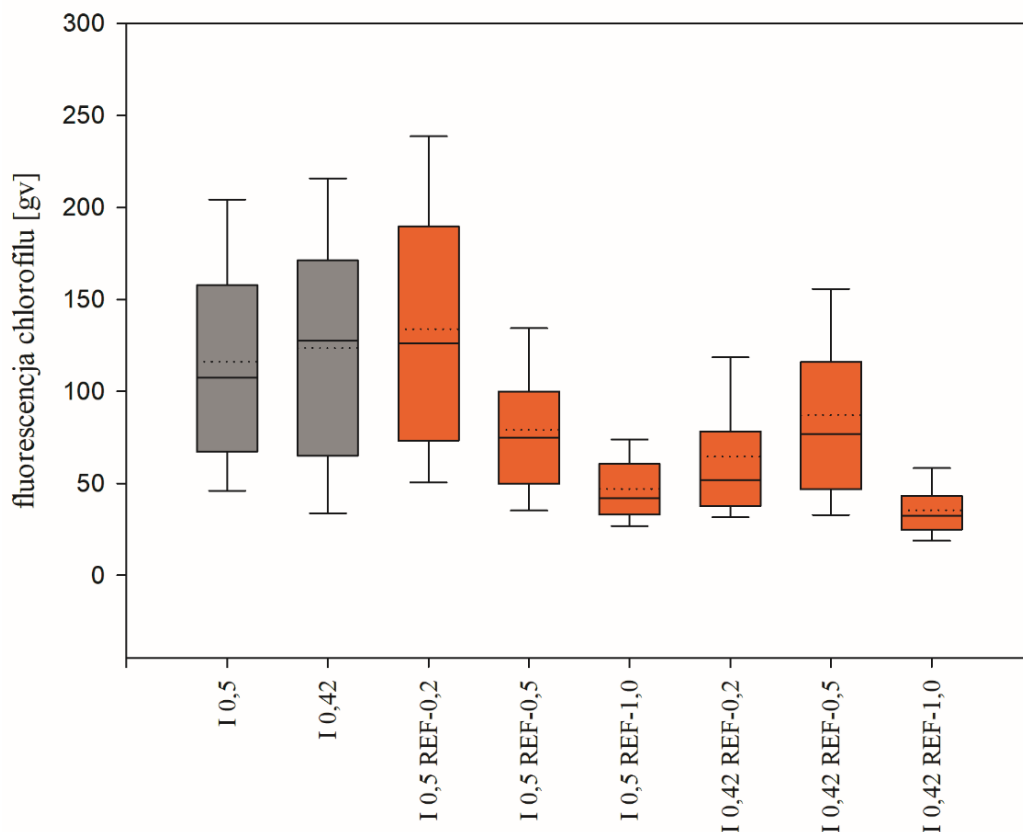
Rysunek 6.1.5 przedstawia wyniki badania mrozoodporności kompozytów kontrolnych oraz zawierających związek REF. Badanie wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania wykazało, że próbki referencyjne zawierające domieszkę REF – nie poddane cyklicznemu zamrażaniu, podobnie jak w przypadku badania wytrzymałości na ściskanie po 7 i 28 dniach, osiągnęły niższe wytrzymałości na ściskanie niż próbki kontrolne. Z drugiej strony, próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu zawierające domieszkę REF osiągnęły wytrzymałość na ściskanie wyższą o nawet 27% (seria REF-0,5) w porównaniu do próbek kontrolnych. Wszystkie próbki ze związkiem REF po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania wykazały wyższą wytrzymałość od próbek kontrolnych z tym samym stosunkiem wodno–cementowym. Związek REF wpłynął korzystnie na mrozoodporność kompozytów cementowych. Procentowy spadek wytrzymałości po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania był w przypadku stężenia 0,2% ponad dwukrotnie niższy niż dla próbek kontrolnych i wynosił 21% niezależnie od w/c. Ponadto wraz ze wzrostem zawartości związku spadek wytrzymałości na ściskanie po badaniu malał. Dla zawartości domieszki 0,5% oraz 1%, procentowy spadek wytrzymałości był poniżej 20% i wynosił około 9% i 3% odpowiednio. Oznacza to, że był nawet 19 krotnie niższy, niż w przypadku próbek kontrolnych bez domieszki.



Rysunek 6.1.5. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych i modyfikowanych związkiem REF poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania

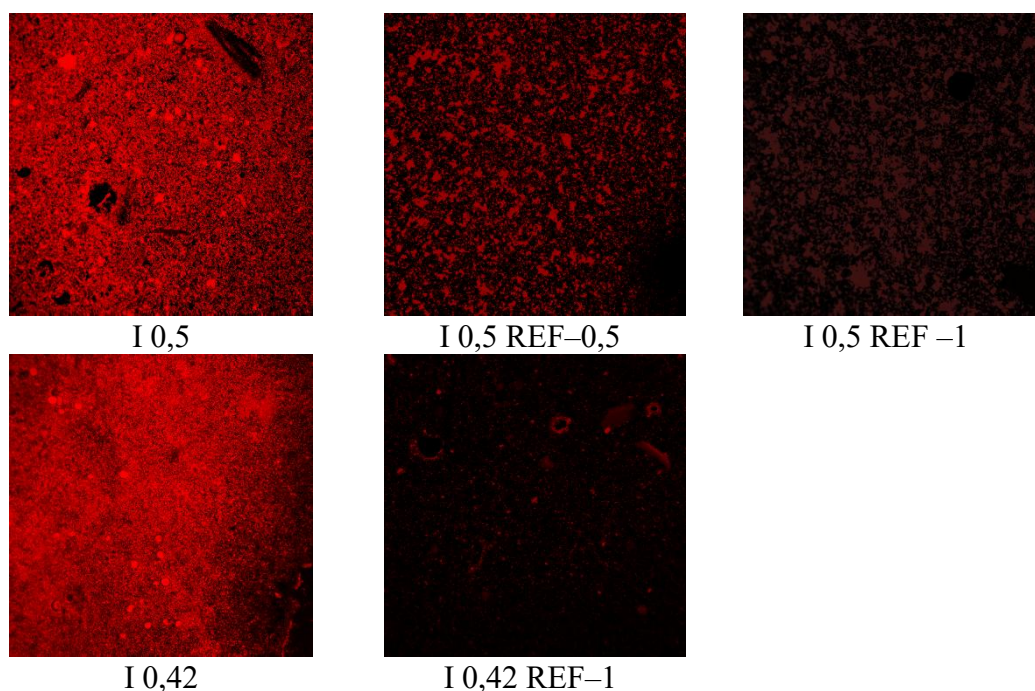
6.1.2. Wyniki biologiczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem REF jako domieszką w masie

Na rysunku 6.1.6 przedstawiono intensywność fluorescencji mierzoną na powierzchni kompozytów cementowych zawierających domieszkę REF dodaną w masie.



Rysunek 6.1.6. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek ze związkiem REF jako domieszką w masie

Po 21 dniach inkubacji zielonych alg na powierzchni materiału przeprowadzony został pomiar intensywności fluorescencji chlorofilu, zaobserwowano, że im mniejsza intensywność tym większe ograniczenie rozwoju alg na powierzchni materiału, a efektywność domieszki była tym wyższa im więcej jej użyto. Zastosowanie związku REF w ilości 1% masy cementu, pozwoliło uzyskać obniżenie średniej fluorescencji chlorofilu o 59% dla $w/c=0,5$ względem próbki kontrolnej oraz o 72% w przypadku obniżonego $w/c=0,42$. Rysunek 6.1.7 przedstawia zdjęcia próbek kontrolnych oraz próbek, dla których uzyskano najlepszy efekt ograniczenia rozwoju zielonych alg wykonane przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Związek REF zastosowany jako domieszka w sposób znaczący ograniczał fluorescencję chlorofilu na powierzchni kompozytów cementowych względem próbek kontrolnych, co wskazuje na ograniczenie rozwoju alg na powierzchni materiału.



Rysunek 6.1.7. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek ze związkiem REF jako domieszką, zdjęcia wykonane w mikroskopie konfokalnym

6.1.3. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem REF

W tabeli 6.1.2 zebrano właściwości fizyko–mechaniczne próbek kontrolnych oraz kompozytów cementowych pokrytych roztworem związku REF przez pomalowanie oraz zanurzenie.

Tabela 6.1.2. Właściwości próbek kontrolnych oraz pokrytych związkiem REF przez zanurzenie (Z) oraz pomalowanie (P)

Nazwa	Nasiąkliwość [%]	Gęstość [g/cm ³]	Wyt. na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność		Spadek wyt. po zamrażaniu [%]
				Ref [MPa]	Zam [MPa]	
I 0,42	6,3±0,0	2,173±0,035	75,3±5,1	54,9±5,3	40,5±2,7	26,3
I 0,42 REF–Z	6,2±0,3	2,160±0,022	69,6±1,2	55,0±4,1	36,4±3,1	33,7
I 0,42 REF–P	6,1±0,1	2,188±0,017	74,9±6,6	53,5±2,2	40,0±4,6	25,2
I 0,5	7,1±0,1	2,166±0,008	84,2±1,8	64,8±1,1	37,1±2,0	42,8
I 0,5 REF–Z	7,3±0,1	2,180±0,008	76,8±2,1	73,7±1,0	35,2±3,2	52,2
I 0,5 REF–P	7,4±0,1	2,118±0,007	76,0±3,3	68,5±2,1	28,1±3,8	59,0

Zastosowanie związku REF jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych nie wpłynęło na nasiąkliwość próbek, różnice w nasiąkliwości wynosiły maksymalnie 3% dla

w/c=0,42 oraz 4% dla w/c=0,5. Zastosowanie związku REF jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych nie wpłynęło również w sposób znaczący na gęstość próbek, która mieściła się w przedziale od 2,118 do 2,188 g/cm³.

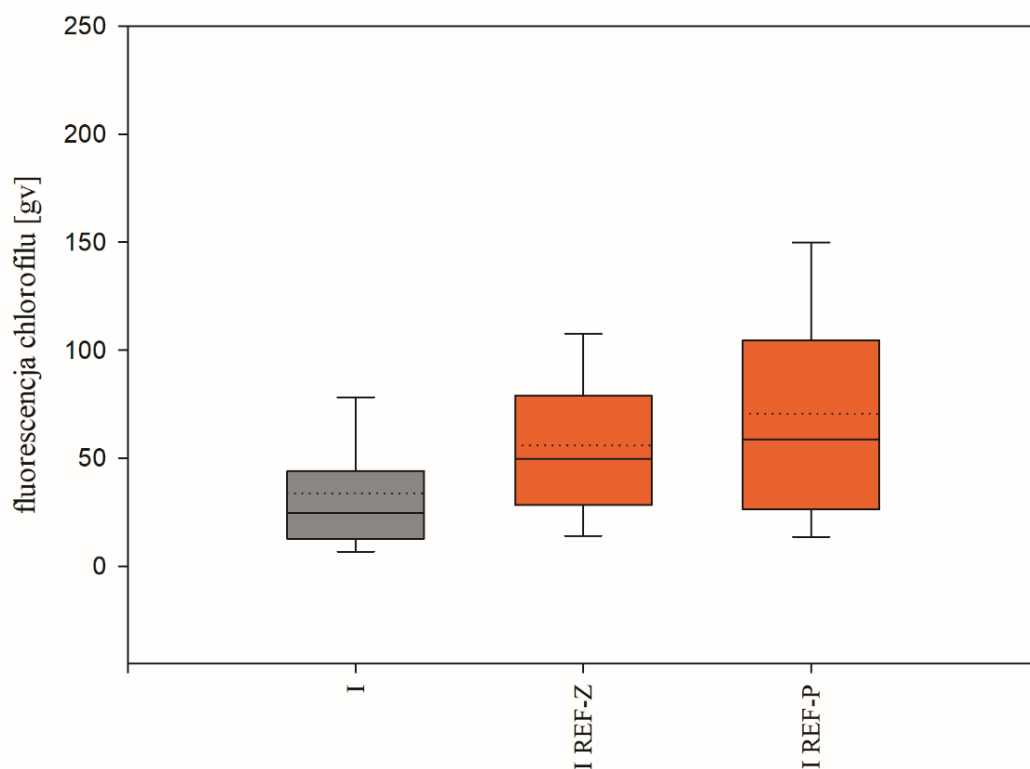
Zastosowanie związku REF jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych obniżyło wytrzymałość na ściskanie kompozytów o maksymalnie 10% dla w/c=0,5 oraz o maksymalnie 8% w przypadku w/c=0,42. Natomiast wszystkie badane próbki osiągnęły wytrzymałość na ściskanie wyższą niż 69 MPa (przy zastosowanym cemencie CEM I42,5R). Sposób naniesienia związku nie wpływał na uzyskaną wytrzymałość na ściskanie.

Pokryte próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu również wykazały niższą wytrzymałość niż próbki kontrolne. Przy obniżonym w/c było to obniżenie wytrzymałości względem próbek kontrolnych o maksymalnie 10%. Natomiast przy w/c=0,5 obniżenie względem próbek kontrolnych po badaniu wyniosło maksymalnie 24%. Procentowy spadek wytrzymałości dla próbek z w/c=0,5 był wyższy niż próbek kontrolnych i wynosił 52,2% dla próbek pokrytych przez zanurzenie oraz 59,0% dla próbek pokrywanych przez pomalowanie. Procentowy spadek wytrzymałości próbek kontrolnych dla w/c=0,5 wynosił 42,8%. Dla układów o obniżonym w/c=0,42 uzyskano 26,3% spadek wytrzymałości próbek kontrolnych (niepokrytych) oraz spadek wytrzymałości próbek pokrytych związkiem REF przez zanurzenie i pomalowanie odpowiednio 33,7% i 25,2%.

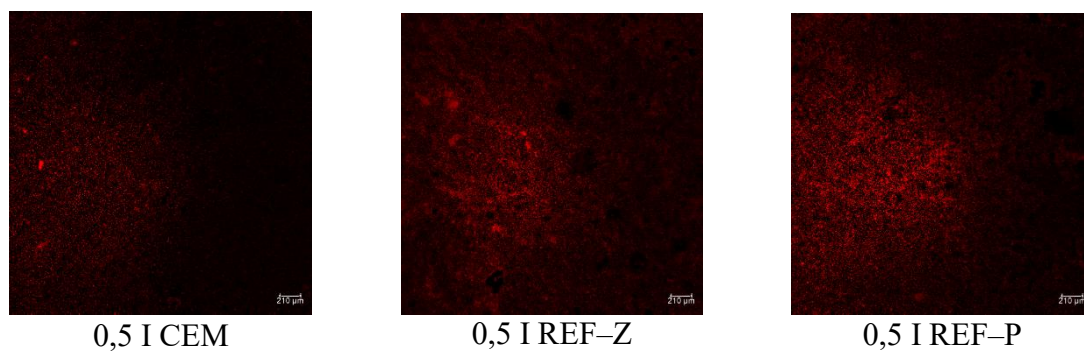
6.1.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem REF

Rysunek 6.1.8 przedstawia intensywność fluorescencji chlorofilu mierzoną na powierzchni kompozytów cementowych kontrolnych oraz pokrytych związkiem REF. Natomiast rysunek 6.1.9 prezentuje zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu konfokalnego tych próbek.

Zastosowanie związku REF jako zabezpieczenie powierzchniowe kompozytów cementowych skutkowało zwiększeniem intensywności fluorescencji chlorofilu na ich powierzchni. Zależnie od sposobu naniesienia zwiększenie średniej intensywności fluorescencji chlorofilu wynosiło 70% dla zanurzenia (Z) oraz 110% dla pomalowania (P) względem próbki niepokrytej. Świadczy to o negatywnym wpływie zastosowania związku REF jako powierzchniowego zabezpieczenia kompozytów cementowych przed rozwojem zielonych alg na powierzchni kompozytów cementowych. Powierzchniowe zastosowanie związku REF skutkuje wzrostem rozwoju alg na powierzchni materiału.



Rysunek 6.1.8. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek pokrytych związkiem REF



Rysunek 6.1.9. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek pokrytych związkiem REF, zdjęcia wykonane w mikroskopie konfokalnym

6.1.5. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku REF

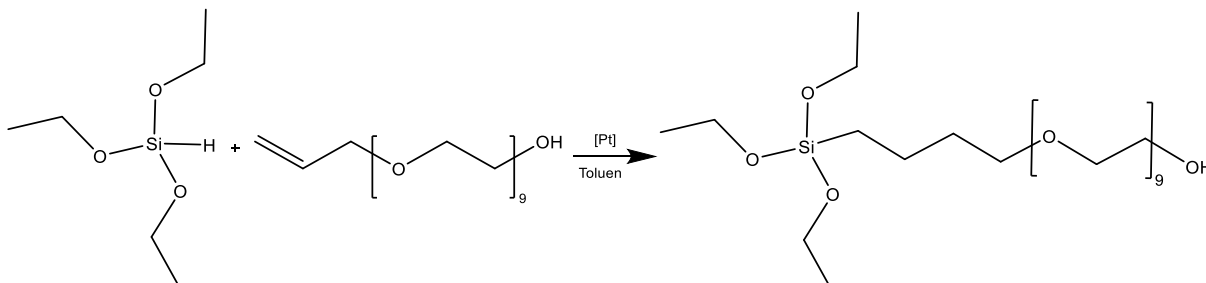
Związek REF zastosowany jako domieszka w masie może efektywnie obniżać nasiąkliwość nawet o 63% (przy stężeniu 1% m.c. i $w/c=0,42$). Niestety obniża również wytrzymałość na ściskanie kompozytów po 28 dniach dojrzewania wraz ze wzrostem zawartości (z 0% do 1% m.c.) o 38% przy $w/c=0,5$ oraz o 26% przy $w/c=0,42$. W przypadku odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie zaobserwowano poprawę stosunku wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu do wytrzymałości na ściskanie próbek referencyjnych (nie poddawanych zamrażaniu) względem próbek kontrolnych szczególnie przy zawartości 0,5% i 1% (spadek wytrzymałości na ściskanie względem próbek referencyjnych poniżej 20%). Związek REF użyty jako domieszka przeciwdziałał rozwojowi alg na powierzchni kompozytu. Zastosowanie związku REF w stężeniu 1% przy $w/c=0,42$ skutkowało obniżeniem fluorescencji o 72% względem próbek niezawierających domieszki. Domieszka wpływała również na przebieg hydratacji, skutkując wydłużeniem okresu indukcji, przesunięciem i obniżeniem maksimum głównego efektu egzotermicznego oraz obniżeniem sumarycznego ciepła hydratacji względem próbek kontrolnych, co wskazuje na interakcję FZK z fazami cementu.

Najkorzystniejsze wyniki nasiąkliwości, mrozoodporności oraz fluorescencji chlorofilu uzyskano dla zawartości 1% związku REF, jednak dla układów tych odnotowano największe obniżenie wytrzymałości na ściskanie (powyżej 25%). Zjawisko to jest motywacją do poszukiwania innych związków, które umożliwią uzyskanie zbliżonych efektów, ale bez negatywnego wpływu na parametry wytrzymałościowe kompozytów cementowych.

Z kolei zastosowanie związku REF jako pokrycie powierzchniowe stwardniałych kompozytów cementowych nie wpływa na właściwości fizyko-mechaniczne takie jak nasiąkliwość, gęstość oraz wytrzymałość na ściskanie. Wpływa natomiast na odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie powodując większy spadek wytrzymałości niż próbek kontrolnych (59% względem 42%). Dodatkowo pogarsza odporność powierzchni kompozytów cementowych na rozwój zielonych alg nawet dwukrotnie. Analiza uzyskanych wyników prowadzi do wniosku, że związek REF nie powinien być używany jako zabezpieczenie powierzchniowe.

6.2. MODYFIKACJA 1 – 1 grupa polieterowa w silanie – związek L44

W tym podejściu zmodyfikowano silan przez podstawienie 1 grupą polieterową (hydrofilową) uzyskując związek L44. Schemat reakcji został przedstawiony na rysunku 6.2.1.



Rysunek 6.2.1. Schemat reakcji otrzymania związku L44

6.2.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L44 jako domieszką w masie

W tabeli 6.2.1 zebrano wyniki badań przeprowadzonych dla próbek kontrolnych oraz próbek zawierających w masie domieszkę L44.

Tabela 6.2.1. Właściwości próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44

Nazwa	Rozpływ [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wyt. na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
I 0,42	137,5±1,8	7,2±0,0	7,1±0,4	2,347±0,008	2,365±0,006	7,4±0,2	9,2±0,2
I 0,42 L44–0,2	137,5±1,8	6,8±0,1	6,5±0,1	2,317±0,002	2,315±0,013	6,0±0,8	7,7±0,2
I 0,42 L44–0,5	135,0±0,0	6,2±0,1	5,9±0,1	2,265±0,009	2,320±0,001	7,7±0,4	7,8±0,7
I 0,42 L44–1	150,0±0,0	5,8±0,1	5,3±0,1	2,244±0,007	2,210±0,016	7,0±0,4	8,3±0,7
I 0,5	208,5±1,7	7,9±0,1	7,5±0,1	2,382±0,006	2,372±0,005	6,9±1,0	8,5±0,2
I 0,5 L44–0,2	199,0±0,5	7,1±0,0	6,4±0,0	2,285±0,009	2,245±0,023	6,2±0,6	8,2±0,4
I 0,5 L44–0,5	206,0±0,5	6,5±0,1	6,4±0,1	2,248±0,019	2,275±0,005	6,6±0,4	6,9±0,5
I 0,5 L44–1	220,0±2,3	5,9±0,1	5,5±0,1	2,218±0,003	2,245±0,019	7,2±0,5	7,7±0,5

Niska zawartość domieszki L44 (0,2%) powodowała albo nieznaczne obniżenie plastyczności (o 5% w przypadku w/c=0,5) albo nie wpływała na konsystencję zapraw cementowych (w/c=0,42). Przy dozowaniu 0,5% zaobserwowano wzrost plastyczności względem dozowania 0,2% przy w/c=0,5 o 4% natomiast uzyskana konsystencja była wciąż

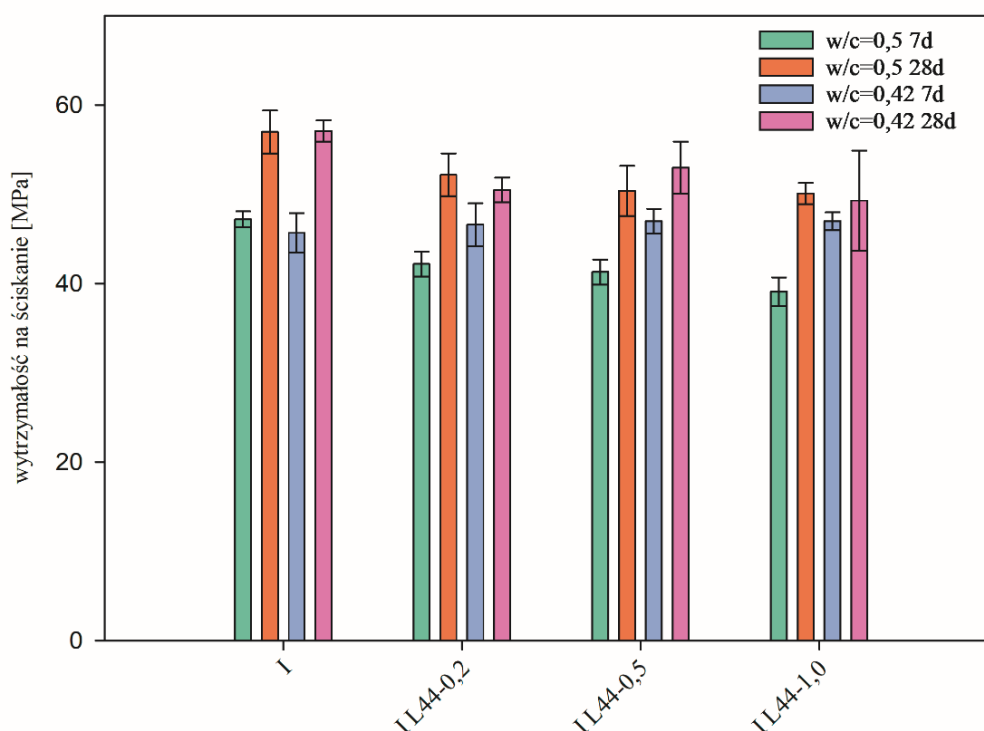
niższa od próbki kontrolnej. Z kolei dla stosunku $w/c=0,42$ dozowanie domieszki L44 na poziomie 0,5% spowodowało spadek plastyczności względem próbki kontrolnej oraz próbek z zawartością 0,2% o 2%. Przy dozowaniu domieszki w ilości 1% masy cementu zaobserwowano wzrost plastyczności dla obu stosunków wodno–cementowych. Wzrost rozptywu wynosił 6% w przypadku $w/c=0,5$ oraz 9% w przypadku $w/c=0,42$, względem próbki kontrolnej.

Badanie nasiąkliwości próbek z domieszką L44 przeprowadzono po 7 i 28 dniach dojrzewania zapraw. Domieszka L44 ograniczała nasiąkliwość zapraw wraz ze wzrostem zawartości związku. Dla stosunku wodno–cementowego 0,5 nasiąkliwość została obniżona z 7,5% do 5,5% czyli o 27% po 28 dniach. Natomiast dla $w/c=0,42$ nasiąkliwość została obniżona z 7,1% do 5,3% czyli o 25%. Odnotowane ograniczenie nasiąkliwości było jednak niższe niż dla próbek ze związkiem REF.

Domieszka L44 obniżała gęstość zapraw o maksymalnie 6,9% po 7 dniach (układ I 0,5L44–1) oraz 6,6% po 28 dniach (układ I 0,42L44–1). W większości przypadków wzrost zawartości domieszki skutkował obniżeniem gęstości.

Zastosowanie związku L44 powodowało obniżenie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu kompozytów cementowych, badanej po 28 dniach. Największy spadek odnotowano dla układu I0,42L44–0,2 – 16% oraz I0,5L44–0,5 – 19%. Niemniej jednak obniżenie wytrzymałości na zginanie przy rozciąganiu było mniejsze niż dla próbek z domieszką REF.

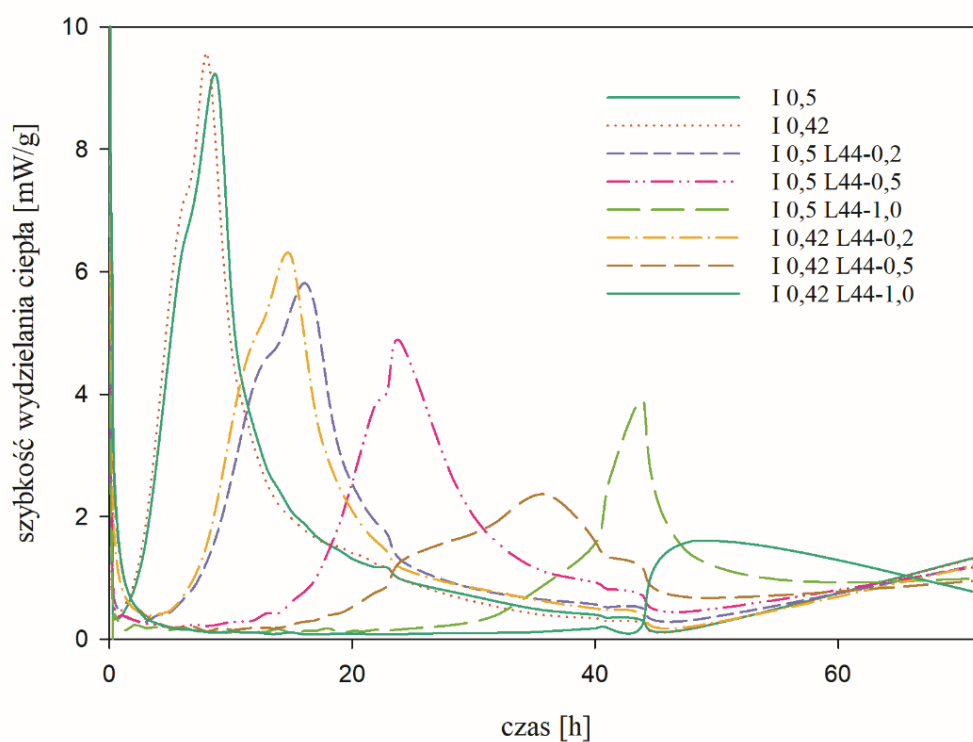
Badania wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych przeprowadzono po 7 oraz 28 dniach, a uzyskane wyniki dla związku L44 przedstawione są na rysunku 6.2.2. W przypadku próbek kontrolnych badanych po 7 dniach, wyższą wytrzymałość o 1,5 MPa osiągnęły próbki z $w/c=0,5$, wytrzymałość ta wyniosła 47,2 MPa. Natomiast po 28 dniach wytrzymałość obu serii była porównywalna i wynosiła 57,0 MPa oraz 57,1 MPa. Dodanie domieszki L44 w układzie z $w/c=0,5$ skutkowało obniżeniem wytrzymałości po 7 i 28 dniach wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Próbki z $w/c=0,5$ miały wytrzymałość niższą od próbek kontrolnych od 10% do 17% po 7 dniach oraz od 8% do 12% po 28 dniach. Natomiast układy z obniżonym $w/c=0,42$ i domieszką L44 osiągnęły po 7 dniach wytrzymałość wyższą od próbek kontrolnych od 2% do 3%, a ich wytrzymałości wynosiły odpowiednio 46,6 MPa, 47,0 MPa i 47,0 MPa (dla 0,2%, 0,5% oraz 1% dozowania L44). Po 28 dniach próbki te osiągnęły wytrzymałość niższą niż próbki kontrolne I 0,42 CEM, a ich wytrzymałość wynosiła odpowiedni 50,5 MPa, 53,0 MPa oraz 49,3 MPa i była o 12%, 7% oraz 14% niższa od próbek kontrolnych.



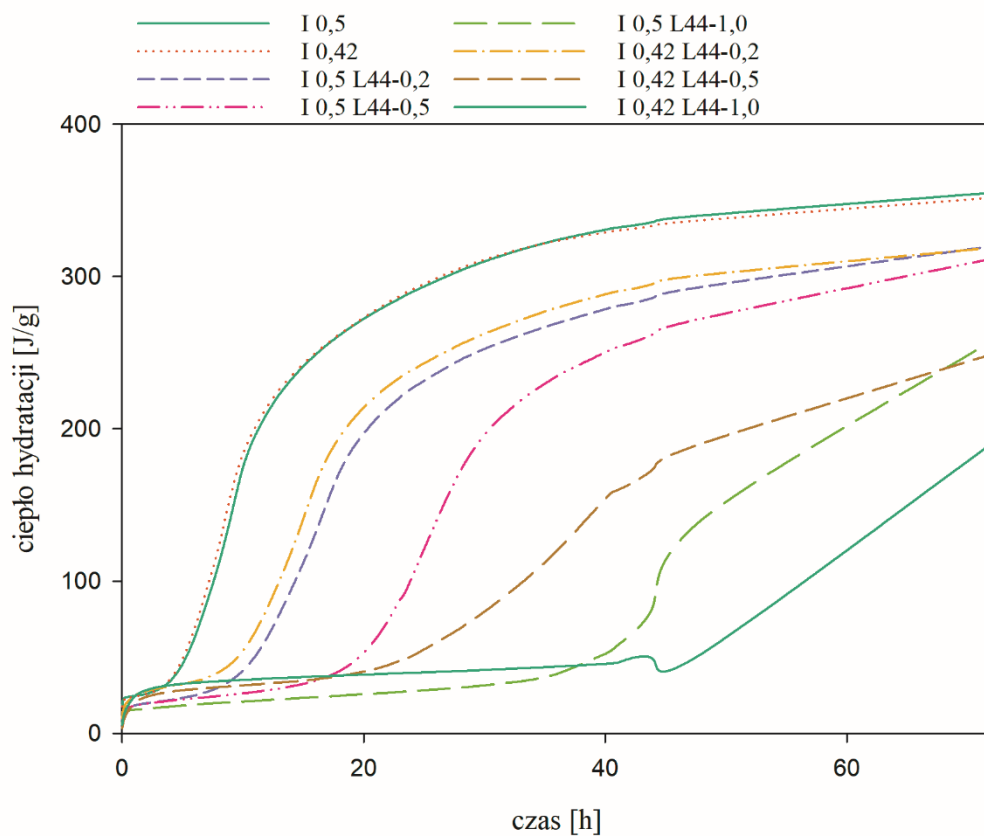
Rysunek 6.2.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkem L44

Należy jednak podkreślić, że wszystkie badane układy osiągnęły wymaganie normowe stawiane cementom klasy 42,5, a ich wytrzymałość po 28 dniach dojrzewania była wyższa niż 42,5 MPa. Uzyskane wyniki wytrzymałości były wyższe od wyników kompozytów z domieszką REF o nawet 33% (dla układu z w/c=0,5 oraz 1% domieszki). Modyfikacja 1 umożliwiła zredukowanie negatywnego wpływu komercyjnego oktylotrietoksylanu na wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych.

Rysunek 6.2.3 i rysunek 6.2.4 przedstawiają wyniki badania ciepła hydratacji mieszanek z domieszką L44. Związek L44 w sposób znaczący wpływa na przebieg procesu hydratacji cementu. Na zmiany w procesie hydratacji wpływa zarówno zawartość domieszki L44 jak i stosunek wodno–cementowy. Wraz ze wzrostem zawartości związku zaobserwowano znaczne wydłużenie okresu indukcji skutkujące opóźnieniem reakcji hydratacji. W przypadku próbek z w/c=0,5 okres indukcji został wydłużony z 2 h (dla próbki kontrolnej CEM) do 5 h, 15 h i 30 h przy zastosowaniu domieszki w ilości 0,2%, 0,5% oraz 1% odpowiednio. Jeszcze większe wydłużenie okresu indukcji osiągnięto przy obniżonym w/c=0,42 i wynosiło ono 5 h, 20 h oraz 45 h przy zawartości związku L44 w ilości 0,2%, 0,5% oraz 1%. Dodatkowo zaobserwowano, iż dla próbek kontrolnych czas wystąpienia maksimum głównego efektu egzotermicznego wystąpił po około 7,5 h i był podobny niezależnie od stosunku wodno–cementowego.



Rysunek 6.2.3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44



Rysunek 6.2.4. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44

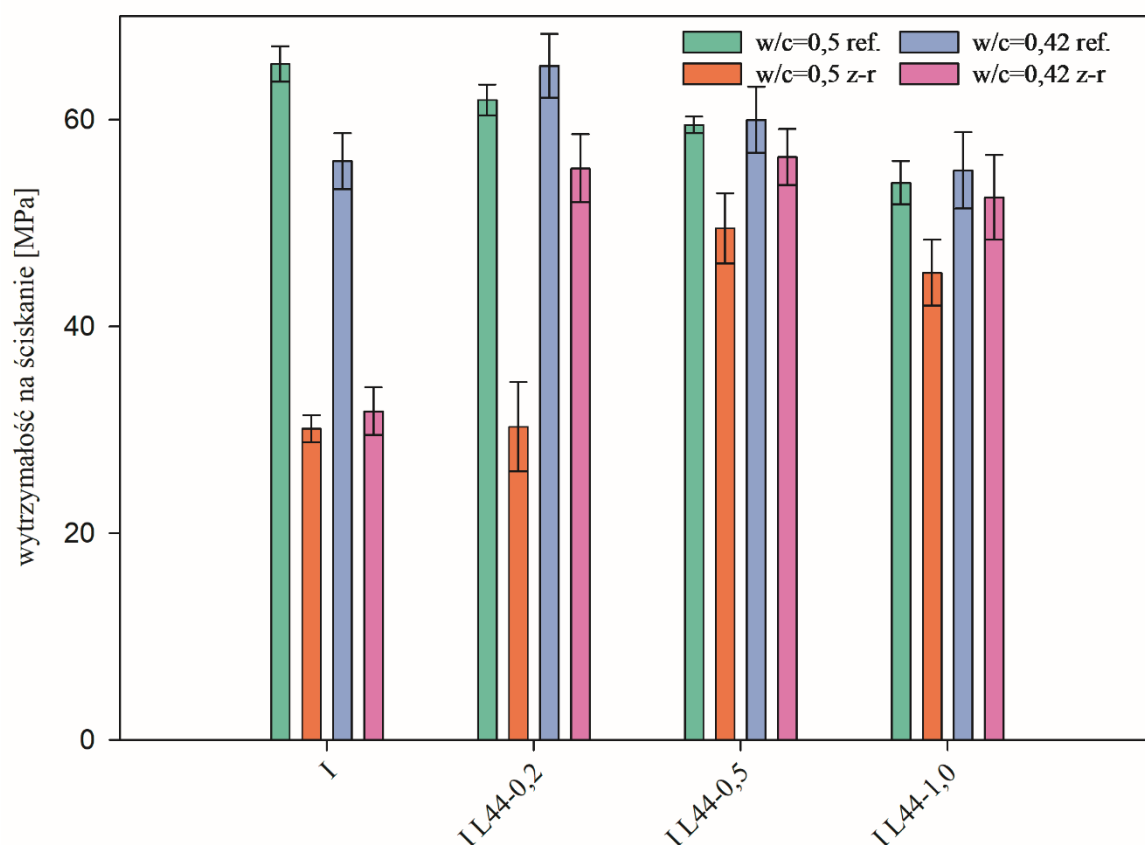
Natomiast dla próbek z $w/c=0,5$ i domieszką L44 w ilości 0,2%, 0,5% oraz 1% było to około 16 h, 24 h oraz 44 h od momentu wymieszania składników zaprawy. Z kolei dla próbek o obniżonym w/c maksimum głównego efektu egzotermicznego zaobserwowano po 15 h, 36 h oraz 60 h (dla stężenia L44 0,2%, 0,5% oraz 1% odpowiednio).

Dodatkowo zaobserwowano znaczne obniżenie maksimum głównego efektu egzotermicznego świadczące o spadku szybkości hydratacji wraz ze wzrostem zawartości związku, a potęgowało również obniżenie w/c . Wydłużenie okresu indukcji oraz opóźnienie wystąpienia maksimum głównego efektu egzotermicznego skutkowało również obniżeniem skumulowanego ciepła hydratacji badanego po 41 h z około 330 J/g dla obu próbek kontrolnych do 280 J/g, 254 J/g oraz 57 J/g (dla $w/c=0,5$ i zawartości L44 kolejno 0,2%, 0,5% oraz 1%) oraz do 290 J/g, 160 J/g oraz 46 J/g (dla $w/c=0,42$ i zawartości L44 kolejno 0,2%, 0,5% oraz 1%).

Podsumowując, związek L44 wraz z modyfikacją stosunku wodno–cementowego wpływa w sposób znaczący na przebieg procesu hydratacji powodując opóźnienie przebiegu hydratacji względem próbek kontrolnych oraz obniżając sumaryczne ciepło wydzielane w pierwszych 41 h. Wpływ domieszki na przebieg hydratacji zależy zarówno od jej ilości jak i stosunku wodno–cementowego mieszanki. Wydłużenie okresu indukcji oraz opóźnienie zmniejszania się szybkości reakcji nie wpływa negatywnie na wytrzymałość na ściskanie kompozytów po 28 dniach dojrzewania.

Wyniki badania odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie po 100 cyklach przedstawiono na rysunku 6.2.5. Próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu zawierające związek L44 osiągnęły wyższą wytrzymałość niż próbki kontrolne z tym samym stosunkiem wodno–cementowym i osiągnęły wytrzymałość powyżej 42,5 MPa. Jedynym wyjątkiem była próbka zawierająca 0,2% związku L44 przy stosunku $w/c=0,5$, której wytrzymałość po 100 cyklach była porównywalna z próbką kontrolną i wynosiła 31,7 MPa. Szczególnie korzystnie wpłynęło zastosowanie domieszki L44 przy jednoczesnym obniżeniu w/c do 0,42.

Porównując procentowy spadek wytrzymałości po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu możemy zauważyć, iż dla próbek kontrolnych (bez domieszki) spadek wynosił 54,3% dla $w/c=0,5$ oraz 42,0% dla $w/c=0,42$. Analizując próbki z domieszką L44 spadek na takim poziomie osiągnęła jedynie seria L44–0,2 przy $w/c=0,5$, której procentowy spadek wytrzymałości wyniósł 48,9%, a wszystkie pozostałe serie miały spadek wytrzymałości poniżej 20%. Prowadzi to do wniosku, że związek L44 może być stosowany w celu poprawy odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie zapraw.



Rysunek 6.2.5. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkem L44 poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania

Co więcej wytrzymałość na ściskanie próbek referencyjnych z domieszką L44 (nie poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu) była porównywalna lub wyższa od wytrzymałości próbek referencyjnych zapraw kontrolnych. Porównywalną wytrzymałość osiągnął układ I0,42L44–1 którego wytrzymałość wynosiła 55,1 MPa (dla I 0,42 było to 55,7 MPa różnica około 1%). Natomiast próbki z niższą zawartością związku L44 osiągnęły 66,1 MPa – I0,42L44–0,2 oraz 59,5 MPa – I0,42L44–0,5 tj. o 19% oraz 7% wyższą niż próbki kontrolne (bez domieszki). Świadczy to o pozytywnym wpływie domieszki L44 na wytrzymałość na ściskanie stwardniałych kompozytów w dłuższym okresie czasu (badanie wykonano po około 56 dniach dojrzewania).

Kluczowym parametrem podawanym przez literaturę w kontekście mrozoodporności kompozytów cementowych jest porowatość [201–204]. Badanie porowatości dla kompozytów przeprowadzono w celu sprawdzenia czy pozytywny wpływ na mrozoodporność próbek zawierających związek L44 spowodowany jest zmianą porowatości. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 6.2.2. Norma [205] podaje minimalną

zawartość powietrza dla drobnokruszywowych kompozytów cementowych ($D < 8 \text{ mm}$) jako 5,5%. Według Brandta [206] istotne jest nie tylko całkowita zawartość powietrza, lecz także, aby zawartość powietrza w porach mniejszych niż 0,3 mm (pory A_{300}) wynosiła co najmniej 1,5%. Ważny jest również rozkład porów, tak aby średni rozstaw porów L był mniejszy niż 0,2 mm, a powierzchnia właściwa porów α mieściła się w zakresie od 16 do 24 mm^{-1} .

Tabela 6.2.2. Wyniki porowatości dla próbek kontrolnych oraz zawierających związki L44

Nazwa	T_a [mm]	T_{tot} [mm]	A [%]	N	α [mm^{-1}]	R	L [mm]	A_{300} [%]
I 0,5	46,614	1239,7	3,760	173	14,845	11,17	0,4487	0,57
I 0,42	80,424	1389,4	5,788	411	20,442	6,91	0,2626	0,75
I0,5 L44-0,2	136,463	1561,7	8,738	557	16,327	4,81	0,2786	1,78
I0,5 L44-0,5	141,432	1520,0	9,305	863	24,408	4,51	0,1811	1,83
I0,5 L44-1	118,135	1472,3	8,024	1049	35,519	5,23	0,1332	2,72
I0,42 L44-0,2	179,925	1468,6	12,252	1473	32,747	3,26	0,0997	3,89
I0,42 L44-0,5	176,144	1490,4	11,818	1249	28,363	3,55	0,1253	3,35
I0,42 L44-1	153,768	1457,5	10,550	845	21,981	3,79	0,1725	2,42

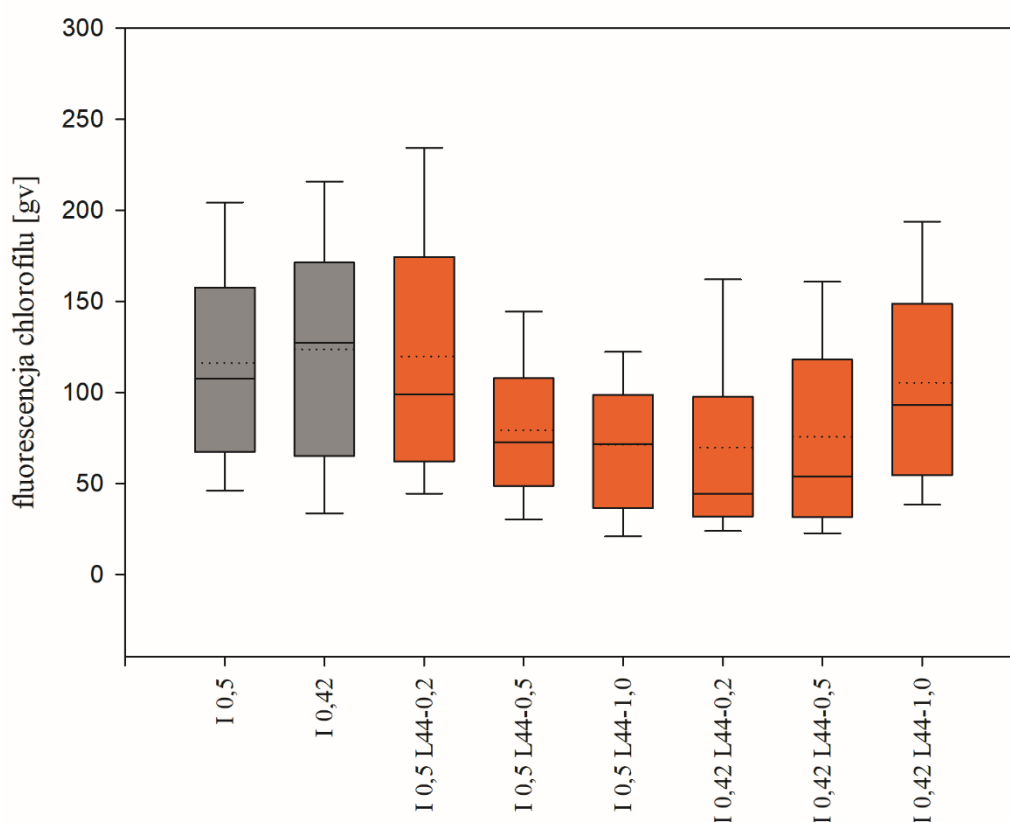
Uwzględniając powyższe wymagania oraz wyniki mrozoodporności uzyskane po cyklicznym badaniu zamrażania i rozmrażania, można stwierdzić, że wprowadzenie domieszki L44 do kompozytu cementowego wpływa na porowatość oraz mrozoodporność, przy czym znaczenie mają zarówno rodzaj zastosowanego związku, jego ilość, jak i stosunek wodno-cementowy.

Analizując próbki kontrolne (które nie charakteryzowały się podwyższoną mrozoodpornością) zaobserwowano, że zmniejszenie stosunku w/c skutkowało zwiększeniem porowatości całkowitej powyżej 5,5%. Zawartość porów A_{300} również wzrosła, ale nie przekroczyła 1,5%. Zmniejszyła się również odległość między porami, ale wciąż przekraczała 0,2 mm. Analizując wyniki uzyskane dla próbek ze związkiem L44, zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości związku przy w/c=0,5 wzrasta zawartość mikroporów A_{300} . W przypadku próbek z w/c=0,42 zawierających związek L44 zaobserwowano duży wzrost zawartości porów A_{300} oraz całkowitej porowatości przy ilości związku 0,2%, a wraz ze wzrostem zawartości L44 porowatość malała. Spełnienie wymagań dotyczących porowatości całkowitej, zawartości i rozkładu porów A_{300} przełożyła się na

odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie materiału we wszystkich układach poza układem I0,5L44–0,2. Układ ten nie spełniał jedynie wymagania rozstawu porów L poniżej 0,2 mm. Z kolei przekroczenie wymagania co do powierzchni właściwej porów w przypadku wszystkich serii poza serią I0,42L44–1 nie wpłynął na utratę mrozoodporności.

6.2.2. Wyniki biologiczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L44 jako domieszką w masie

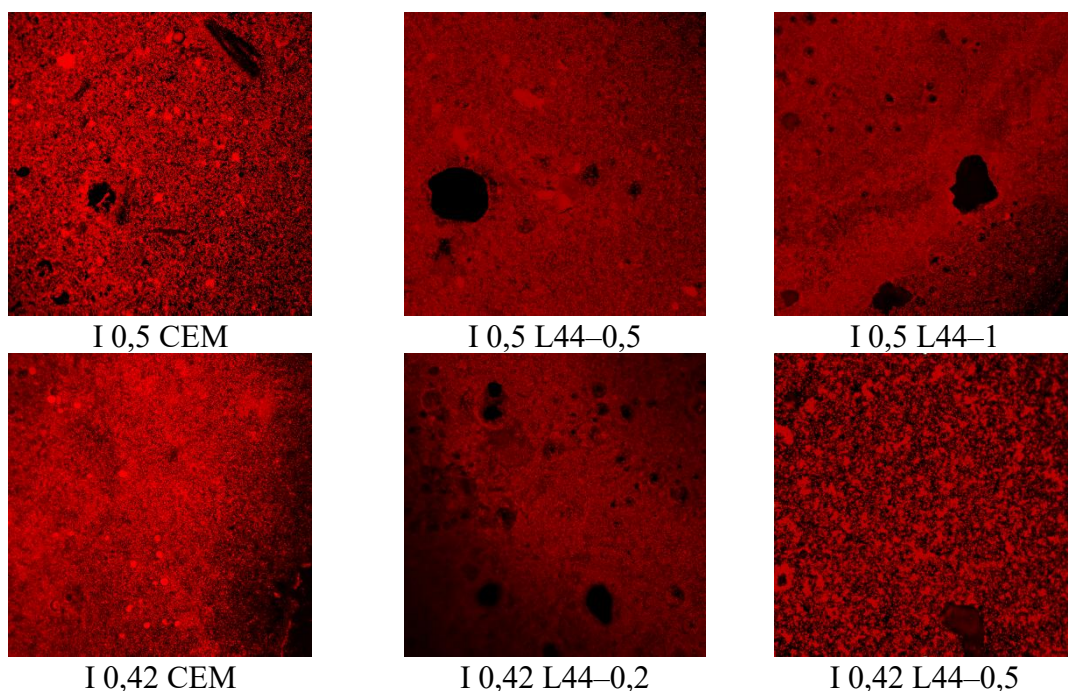
Na rysunku 6.2.6 przedstawiono intensywność fluorescencji chlorofilu mierzoną na powierzchni kompozytów cementowych zawierających domieszkę L44 dodaną w masie, a rysunek 6.2.7 przedstawia zdjęcia mikroskopowe próbek w trakcie badania.



Rysunek 6.2.6. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek ze związkiem L44 jako domieszką

Dla układu I0,5L44–0,5 i I0,5L44–1 zaobserwowano obniżenie fluorescencji chlorofilu o 32% i 39% względem próbki kontrolnej CEM, a dla układów I0,42L44–0,2 i I0,42L44–0,5 było to 44% i 39% względem próbki I 0,42. Obniżenie było znacznie mniejsze niż w przypadku domieszki REF dla której obniżenie wynosiło 59% i 72% odpowiednio dla próbek z w/c=0,5 i w/c=0,42 przy stężeniu 1%. W związku z czym uznano, iż proponowany związek ogranicza rozwój alg jedynie w ograniczonym zakresie i nie przeprowadzono badań dla powierzchniowego zastosowania związku. Na zdjęciach

mikroskopowych zaobserwowano intensywność fluorescencji chlorofilu próbek z domieszką L44 zbliżoną do próbek kontrolnych, co wskazuje na rozwój zielonych alg na powierzchni kompozytów. Jednak z uwagi na korzystny wpływ domieszki na odporność kompozytu cementowego na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie bez znacznego obniżenia wytrzymałości na ściskanie, zdecydowano o sprawdzeniu kompatybilności tej domieszki z innymi cementami powszechnego użytku.



Rysunek 6.2.7. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek z domieszką L44 wykonanych z CEM I, zdjęcia wykonane w mikroskopie konfokalnym

6.2.3. Wyniki badań fizyko-mechanicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L44 jako domieszką w masie

Ze względu na wyniki badań kompozytów z CEM I zdecydowano by ograniczyć stężenie domieszki do 0,2% i 0,5%. Dodatkowo z uwagi na większą powierzchnię właściwą cementów CEM II i CEM V zdecydowano o zmianie obniżonego stosunku wodno-cementowego z 0,42 na 0,45. Wyniki badań zebrano w tabeli 6.2.3.

Badanie konsystencji świeżej zaprawy przy użyciu cementów CEM II oraz CEM V wykazało, że wzrost zawartości związku L44 powodował uplastycznienie zaprawy. Domieszka w ilości 0,2% masy cementu przy obniżonym w/c powodowała zwiększenie średnicy rozplýwu o 15% dla CEM II oraz o 5% dla CEM V, a przy w/c=0,5 było to 13% niezależnie od użytego cementu. Natomiast przy zastosowaniu związku L44 w ilości 0,5% masy cementu uzyskano zwiększenie średnicy rozplýwu o 29% dla CEM II i 21% dla CEM V przy w/c=0,45 oraz o 25% dla CEM II oraz o 20% dla CEM V przy w/c=0,5.

Dodanie domieszki w ilości 0,5% masy cementu skutkowało zwiększeniem średnicy rozplywu zapraw z obniżonym $w/c=0,45$ do konsystencji zaprawy kontrolnej z $w/c=0,5$.

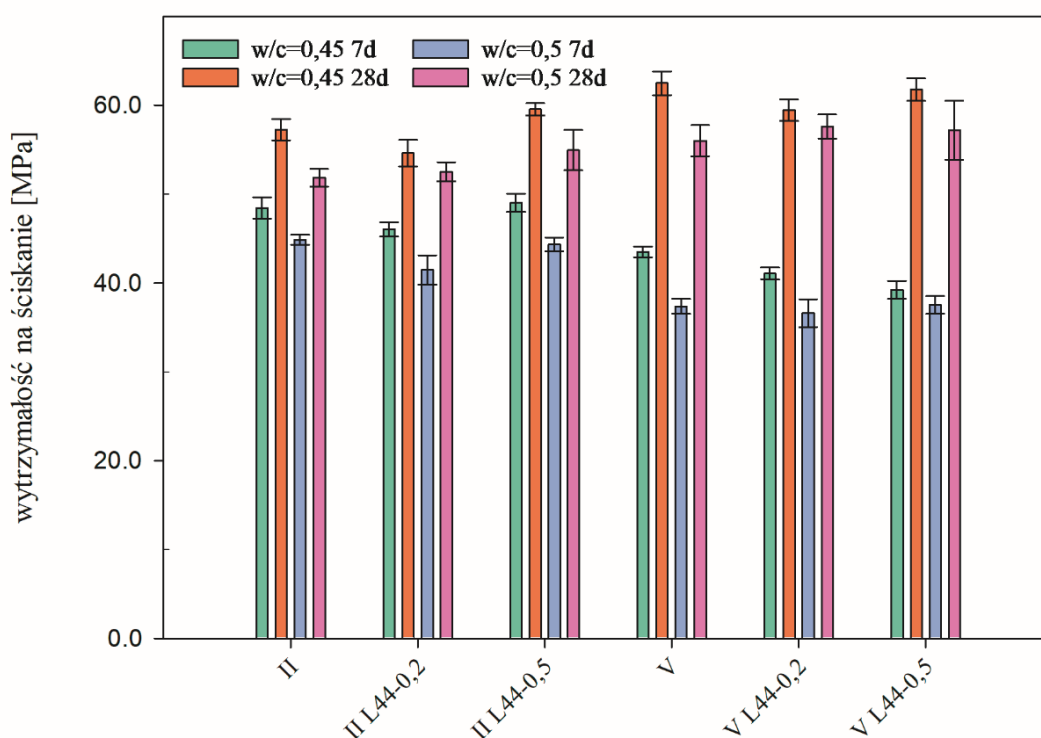
Tabela 6.2.3. Właściwości próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44 dla cementów o obniżonej zawartości klinkieru

Nazwa	Rozplyw [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wyt. na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
II 0,45	149,0±1,0	7,1±0,0	6,9±0,0	2,326±0,010	2,295±0,008	7,3±0,4	8,7±0,3
II 0,45 L44-0,2	172,0±0,0	7,1±0,0	6,7±0,0	2,280±0,001	2,276±0,006	7,6±0,2	9,0±0,4
II 0,45 L44-0,5	191,5±0,5	6,9±0,0	6,6±0,0	2,237±0,010	2,255±0,010	7,9±0,3	9,4±0,3
II 0,5	191,0±1,0	8,0±0,1	7,6±0,1	2,255±0,010	2,251±0,011	7,3±0,4	8,6±0,2
II 0,5 L44-0,2	215,0±0,0	8,0±0,1	7,4±0,0	2,244±0,020	2,297±0,005	6,5±0,3	9,1±0,3
II 0,5 L44-0,5	238,5±3,5	7,6±0,0	7,1±0,0	2,202±0,003	2,245±0,012	7,4±0,4	9,0±0,4
V 0,45	163,5±1,5	7,5±0,1	7,1±0,1	2,269±0,006	2,272±0,007	7,3±0,1	10,0±0,3
V 0,45 L44-0,2	173,0±3,0	7,5±0,0	6,8±0,0	2,233±0,004	2,266±0,015	7,1±0,3	10,5±0,4
V 0,45 L44-0,5	197,5±0,5	7,3±0,0	6,6±0,1	2,224±0,001	2,217±0,019	7,0±0,2	10,4±0,5
V 0,5	197,0±0,0	8,0±0,1	7,7±0,1	2,259±0,006	2,248±0,002	6,7±0,4	9,5±0,3
V 0,5 L44-0,2	222,5±2,5	8,1±0,1	7,5±0,1	2,197±0,006	2,252±0,001	6,4±0,2	10,0±0,7
V 0,5 L44-0,5	236,0±5,0	8,1±0,1	7,4±0,1	2,166±0,006	2,214±0,017	7,0±0,0	10,6±0,2

Badanie nasiąkliwości próbek z domieszką L44 przeprowadzono po 7 i 28 dniach dojrzewania zapraw. Domieszka L44 ograniczała nasiąkliwość zapraw wraz ze wzrostem zawartości związku oraz czasem dojrzewania, a rodzaj użytego cementu nie wpływał znacząco na nasiąkliwość. Dla stosunku wodno–cementowego 0,5 nasiąkliwość została obniżona z 7,6% do 7,1% i 7,4% po 28 dniach. Natomiast dla $w/c=0,45$ nasiąkliwość została obniżona z 7,5% i 7,1% do 6,6%. Warto podkreślić, iż próbki z cementami o obniżonej zawartości klinkieru charakteryzowały się nieznacznie wyższą nasiąkliwością od próbek z CEM I przy $w/c=0,5$. Nie odnotowano negatywnego wpływu zastosowania związku L44 tj. zwiększenia nasiąkliwości kompozytów.

Domieszka L44 obniżała gęstość zapraw o maksymalnie 3,8% po 7 dniach (układ II0,45 L44–0,5) oraz 2,4% po 28 dniach (układ V0,45L44–5). W większości przypadków wzrost zawartości domieszki skutkował obniżeniem gęstości, jednak obniżenie to nie było znaczące (poniżej 4%).

Analizując wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu próbek zawierających związek L44 zauważono, iż po 7 dniach co do zasady próbki osiągnęły niższe wytrzymałości niż próbki kontrolne, szczególnie przy $w/c=0,5$. Natomiast po 28 dniach zaobserwowano poprawę względem próbek kontrolnych i niezależnie od stosunku wodno–cementowego wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu próbek z domieszką L44 była nie gorsza niż próbek kontrolnych. Szczególnie w przypadku cementu CEM V zaobserwowano znaczący przyrost wytrzymałości po 28 dniach, a próbki te osiągnęły nawet 10,0 MPa wytrzymałości na zginanie (przy obniżonym w/c).

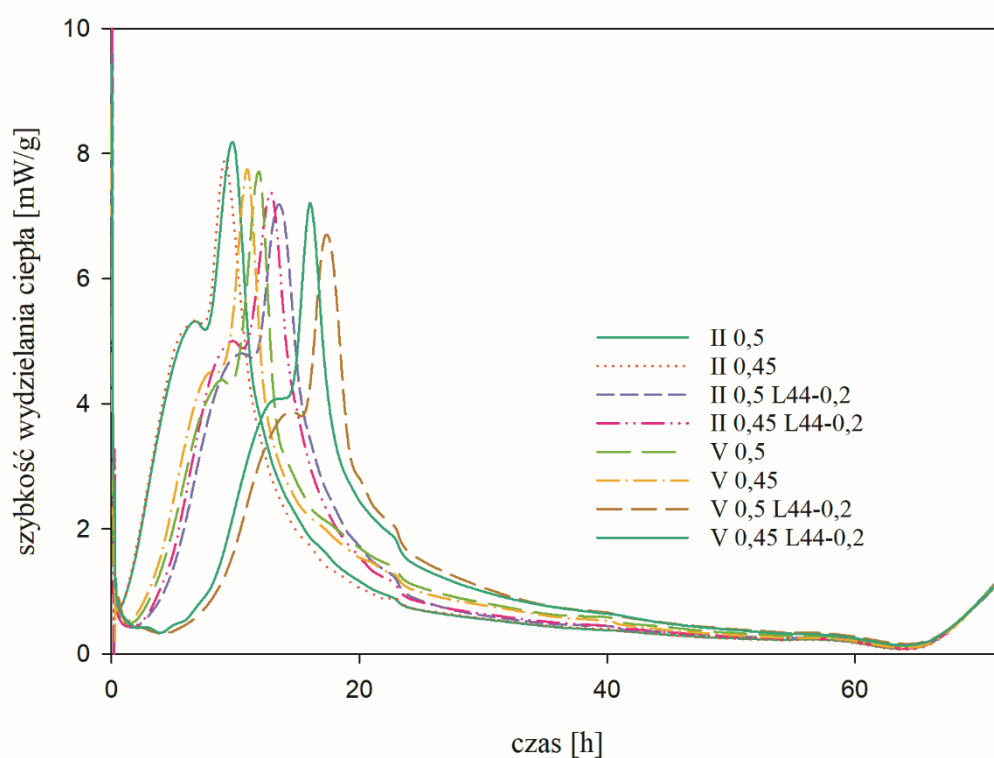


Rysunek 6.2.8. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44 z cementami o obniżonej zawartości klinkieru

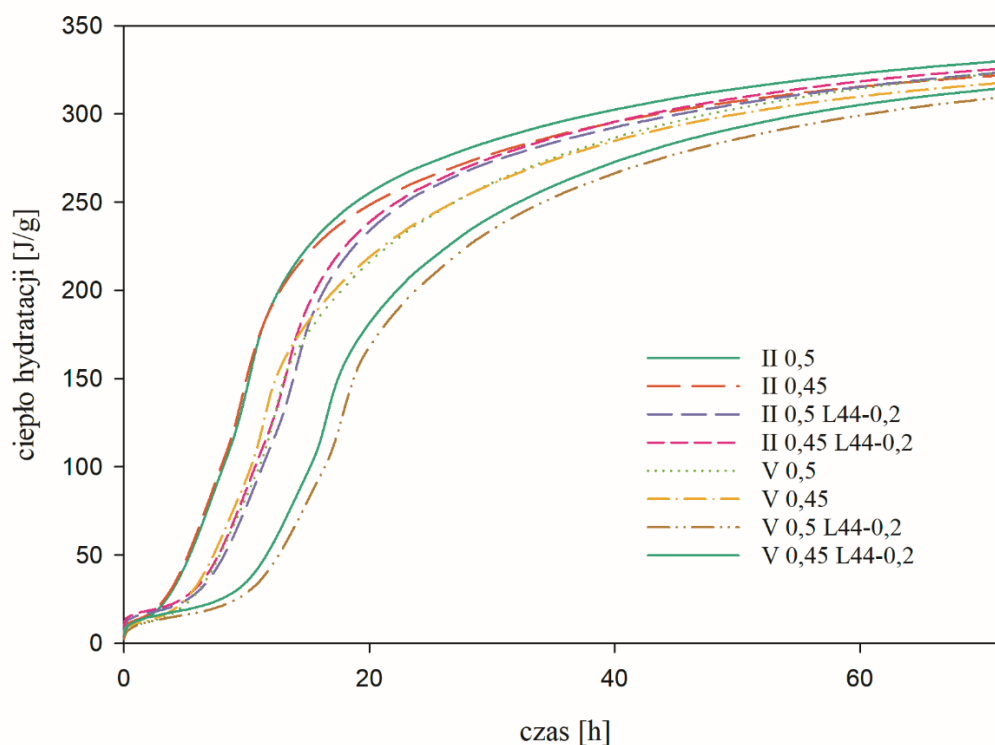
Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie przedstawione na rysunku 6.2.8 wykazały podobne zależności co w przypadku wyników wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Po 7 dniach wyższe wytrzymałości osiągnięte zostały przez próbki wykonane przy użyciu CEM II, natomiast po 28 dniach to próbki wykonane przy użyciu CEM V osiągnęły wyższą wytrzymałość. Obniżenie wytrzymałości po 7 dniach próbek z CEM V może być spowodowane większymi opóźnieniami w przebiegu procesu hydratacji spowodowanym niższą zawartością klinkieru w CEM V. Co więcej nie odnotowano negatywnego wpływu związku L44 na wytrzymałość na ściskanie względem próbek kontrolnych, a wszystkie układy osiągnęły wytrzymałość na ściskanie ponad 50 MPa po 28 dniach dojrzewania.

Podobnie jak w przypadku próbek wykonanych przy użyciu CEM I, w seriach z cementami CEM II oraz CEM V zaobserwowano wpływ domieszki L44, jej stężenia oraz stosunki wodno–cementowego na przebieg hydratacji. Uzyskane wyniki szybkości wydzielania ciepła oraz skumulowanego ciepła hydratacji zostały przedstawione na rysunku 6.2.9, rysunku 6.2.10, rysunku 6.2.11 i rysunku 6.2.12.

Zaobserwowano, iż CEM V ma dłuższy okres indukcji od CEM II o około 1,5h. Dodanie do zapraw wykonanych z CEM II związku L44 w ilości 0,2% masy cementu powodowało wydłużeniem okresu indukcji o około 2 h. Natomiast w przypadku zastosowania CEM V wydłużenie okresu indukcji wynosiło około 5 h względem próbek bez domieszki. Zauważono również, że w przypadku zastosowania L44 w ilość 0,2% stosunek wodno–cementowy nie miał znaczącego wpływu na przebieg hydratacji, kluczowy był natomiast rodzaj użytego spoiwa oraz sama obecność domieszki. Podobne zależności zaobserwowano badając czas wystąpienia maksimum głównego efektu egzotermicznego.



Rysunek 6.2.9. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44 dodanym w ilości 0,2% masy cementu



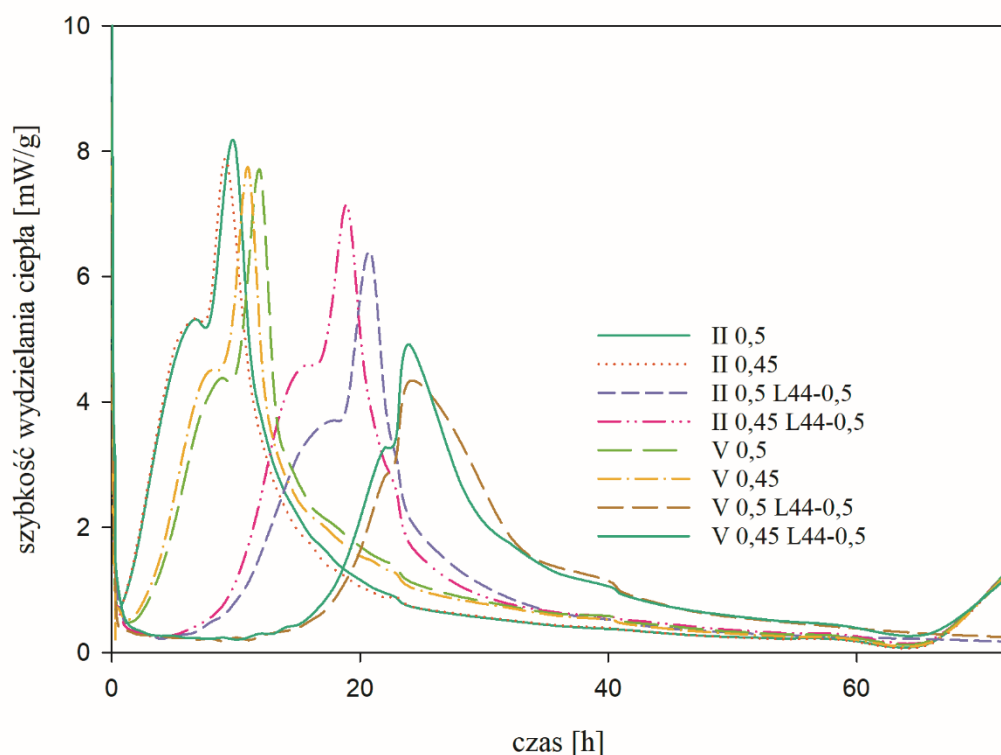
Rysunek 6.2.10. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44 dodanym w ilości 0,2% masy cementu

Dla próbek kontrolnych CEM II maksimum wydzielania ciepła nastąpiło po 9 h dla $w/c=0,45$ oraz po 10 h dla $w/c=0,5$ od momentu wymieszania składników zaprawy. Dodanie 0,2% związku L44 skutkowało obniżeniem szybkości hydratacji i przesunięciem maksimum głównego efektu egzotermicznego o 4 godziny. W przypadku próbek wykonanych przy użyciu CEM V maksimum występowało po 11 h ($w/c=0,45$) i 12 h ($w/c=0,5$), a dodanie związku L44 w ilości 0,2% masy cementu skutkowało obniżeniem szybkości reakcji i opóźnieniem tego efektu o 5 godzin.

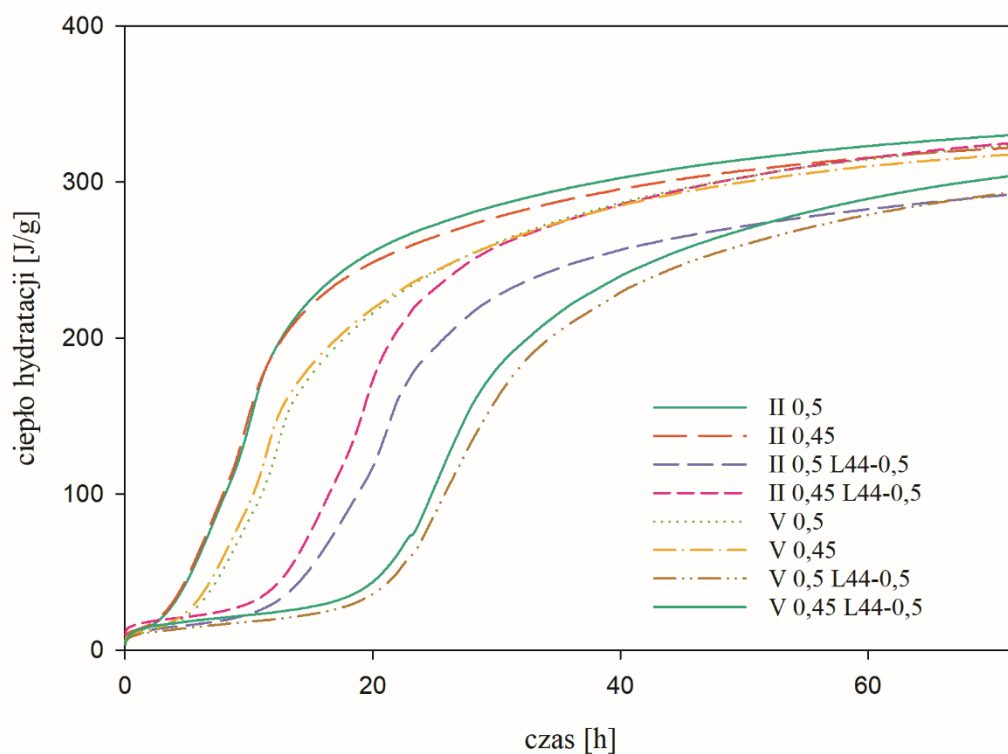
Dla CEM II sumaryczne ciepło hydratacji po 41 h wynosiło 297 J/g ($w/c=0,45$) oraz 304 J/g ($w/c=0,5$), a po dodaniu 0,2% związku L44 próbki niezależnie od stosunku wodno–cementowego osiągnęły sumaryczne ciepło hydratacji zbliżone do próbek kontrolnych i było to 297 J/g ($w/c=0,45$) oraz 294 J/g ($w/c=0,5$). Próbki kontrolne zawierające CEM V wykazały nieznacznie niższe sumaryczne ciepło hydratacji po 41 godzinach – 287 J/g ($w/c=0,45$) i 289 J/g ($w/c=0,5$) niż próbki kontrolne CEM II, a dodanie związku L44 w ilości 0,2% masy cementu skutkowało dalszym nieznacznym (4% i 7%) obniżeniem – 275 J/g ($w/c=0,45$) i 269 J/g ($w/c=0,5$).

Podsumowując dodanie domieszki L44 w ilości 0,2% masy cementu skutkowało wydłużeniem okresu indukcji, jednak nie wpłynęło znacząco na sumaryczne ciepło

wydzielone po 41 godzinach przebiegu hydratacji oraz nie wpłynęło negatywnie na wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach.



Rysunek 6.2.11. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44 dodanym w ilości 0,5% masy cementu



Rysunek 6.2.12. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L44 dodanym w ilości 0,5% masy cementu

Wpływ związku L44 w ilości 0,5% masy cementu na przebieg wydzielania ciepła hydratacji jest bardziej zauważalny niż w przypadku ilości 0,2%. Dodanie do zapraw wykonanych z CEM II związku L44 w ilości 0,5% masy cementu powodowało wydłużeniem okresu indukcji o około 7,5 h. Natomiast w przypadku zastosowania CEM V wydłużenie okresu indukcji wynosiło około 15 h względem próbek bez domieszki. Kluczowy wpływ na przebieg hydratacji miał rodzaj użytego cementu oraz obecność domieszki. Badając czas wystąpienia głównego efektu egzotermicznego wskazującego na tworzenie faz krzemianowych zaobserwowano, iż w przypadku dodania domieszki L44 w ilości 0,5% masy cementu moment ten zostaje, jeszcze bardziej niż w przypadku ilości 0,2%, opóźniony względem próbek kontrolnych. Dla próbek z CEM II i 0,5% L44 maksimum wydzielania ciepła zostało opóźnione o 10 h dla $w/c=0,45$ oraz o 11 h dla $w/c=0,5$. Natomiast w przypadku użycia CEM V opóźnienie wyniosło 13 h dla $w/c=0,45$ i 12 h dla $w/c=0,5$ względem próbek kontrolnych. W przypadku obu cementów zwiększenie ilości związku z 0,2% do 0,5% masy cementu skutkowało opóźnieniem maksimum głównego efektu około 2,5 krotnie, czyli było w przybliżeniu wprost proporcjonalne do zawartości domieszki. Wraz z przesunięciem maksimum zaobserwowano również jego obniżenie wskazujące na zmniejszenie szybkości hydratacji względem próbek kontrolnych.

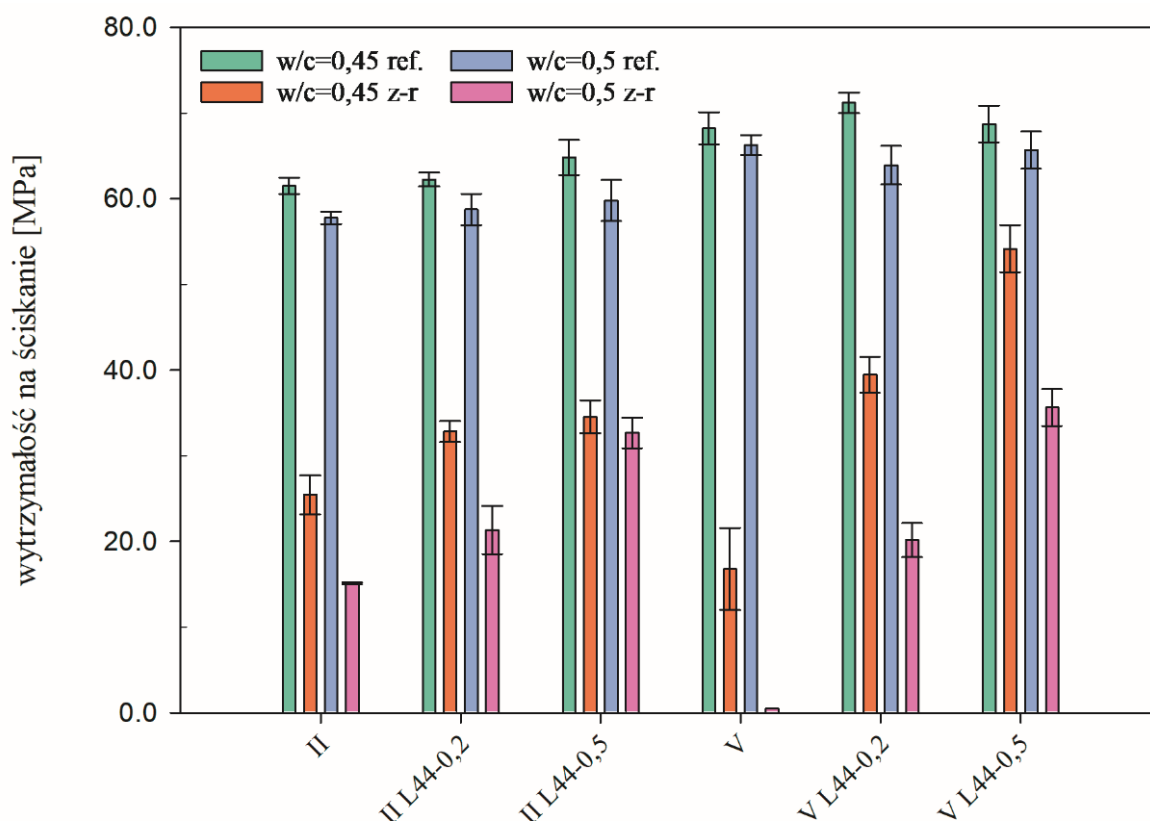
Natomiast analizując sumaryczne ciepło hydratacji wydzielone po 41 godzinach zauważono, iż wzrost zawartości domieszki L44 powodował mocniejsze obniżenie ciepła, a sumaryczne ciepło próbek z domieszką było również zależne od stosunku wodno–cementowego.

Dla CEM II sumaryczne ciepło hydratacji po 41 h wynosiło 297 J/g ($w/c=0,45$) oraz 304 J/g ($w/c=0,5$), a po dodaniu 0,5% związku L44 próbki osiągnęły sumaryczne ciepło hydratacji równe odpowiednio 288 J/g ($w/c=0,42$) oraz 258 J/g ($w/c=0,5$) – było to obniżenie o 3% i 15%.

W przypadku próbek z CEM V sumaryczne ciepło hydratacji po 41 godzinach wyniosło 287 J/g ($w/c=0,45$) i 289 J/g ($w/c=0,5$) i zostało obniżone do 244 J/g ($w/c=0,45$) i 233 J/g ($w/c=0,5$) tj. o 15% i 19% przez zastosowanie 0,5% L44.

Podsumowując dodanie domieszki L44 w ilości 0,5% masy cementu skutkowało znacznym wydłużeniem okresu indukcji, a wydłużenie było wprost proporcjonalne do ilości domieszki. Dodatkowo zwiększenie zawartości domieszki miało również wpływ na sumaryczne ciepło wydzielone po 41 godzinach hydratacji, które zależało również od stosunku wodno–cementowego zaprawy. Wydłużenie okresu indukcji oraz obniżenie sumarycznego ciepła hydratacji nie przekładało się obniżenie wytrzymałości po 28 dniach.

Z uwagi na obiecujące wyniki badania mrozoodporności wykonane przy użyciu CEM I zdecydowano o zwiększeniu ilości cykli dla CEM II i CEM V do 150. Wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych 150 cyklom zamrażania i rozmrażania oraz próbek referencyjnych zostały przedstawione na rysunku 6.2.13.



Rysunek 6.2.13. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkami L44 z cementami niskoemisyjnymi poddanych 150 cyklom zamrażania i rozmrażania

Zauważono, iż odporność próbek kontrolnych była zależna od rodzaju użytego spoiwa. Próbkę kontrolną (bez domieszki L44) z CEM II były bardziej odporne na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie – ich wytrzymałość była około 2 krotnie wyższa niż próbek kontrolnych z CEM V przy tym samym stosunku wodno–cementowym. Co więcej obniżenie w/c do 0,45 powodowało poprawę odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie próbek kontrolnych oraz próbek z domieszką L44. Domieszka L44 dodana do zapraw skutkowała poprawą odporności na cykliczne zarażanie i rozmrażanie, a poprawa była tym lepsza im większa była zawartość związku. W przypadku CEM II osiągnięto ograniczenie spadku wytrzymałości po badaniu z 59% ($w/c=0,45$) i 74% ($w/c=0,5$) do około 45% przy dozowaniu $L44 = 0,5\%$ masy cementu. Co więcej wszystkie próbki z domieszką L44 wykonane przy użyciu CEM II osiągnęły ponad 21 MPa. Natomiast dla próbek wykonanych z CEM V użycie związku L44 umożliwiło ograniczenie spadku wytrzymałości z 75,4%

(w/c=0,45) oraz 99% (w/c=0,5) do nawet 21% (dla układu V0,45L44–0,5), a wytrzymałość na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu wyniosła aż 54,2 MPa. Wyższa odporność na działanie mrozu próbek kontrolnych z CEM II niż próbek kontrolnych z CEM V spowodowana jest wyższą zawartością klinkieru. Zastosowanie domieszki L44 polepsza odporność na działanie mrozu w układzie z CEM V ponad trzykrotnie.

W związku z najkorzystniejszym wynikiem badania mrozoodporności układu V0,45L44–0,5 zdecydowano się sprawdzić czy wpływ na uzyskany wynik miała zmiana w strukturze porów względem próbki kontrolnej V0,45. Uzyskane wyniki badania przedstawiono w tabeli 6.2.4.

Tabela 6.2.4. Wyniki porowatości dla próbek kontrolnych oraz zawierających związek L44

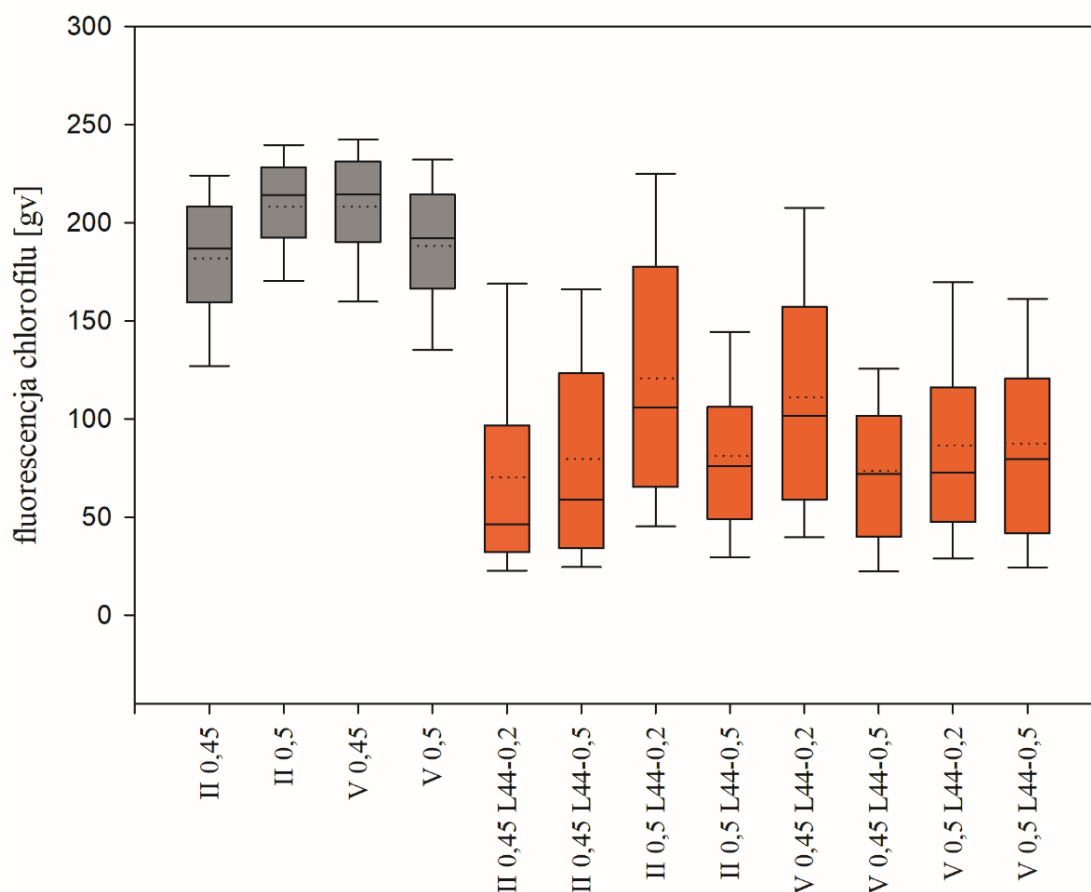
Nazwa	T _a [mm]	T _{tot} [mm]	A [%]	N	α [mm ⁻¹]	R	L [mm]	A ₃₀₀ [%]
V0,45	63,7191	1246,388	5,112	379	23,792	7,9221	0,24004	1,05
V0,45L44–0,5	102,7799	1481,713	6,937	485	18,875	5,8386	0,26342	1,79

Przeprowadzona analiza wykazała, iż powierzchnią właściwą porów α od 16 do 24 mm⁻¹, którą spełnia również próbka kontrolna V0,45 decydująca była całkowita zawartość powietrza A powyżej 5,5% oraz zawartość porów A₃₀₀, której zwiększenie powyżej 1,5% pozwoliło na osiągnięcie znaczącej poprawy mrozoodporności.

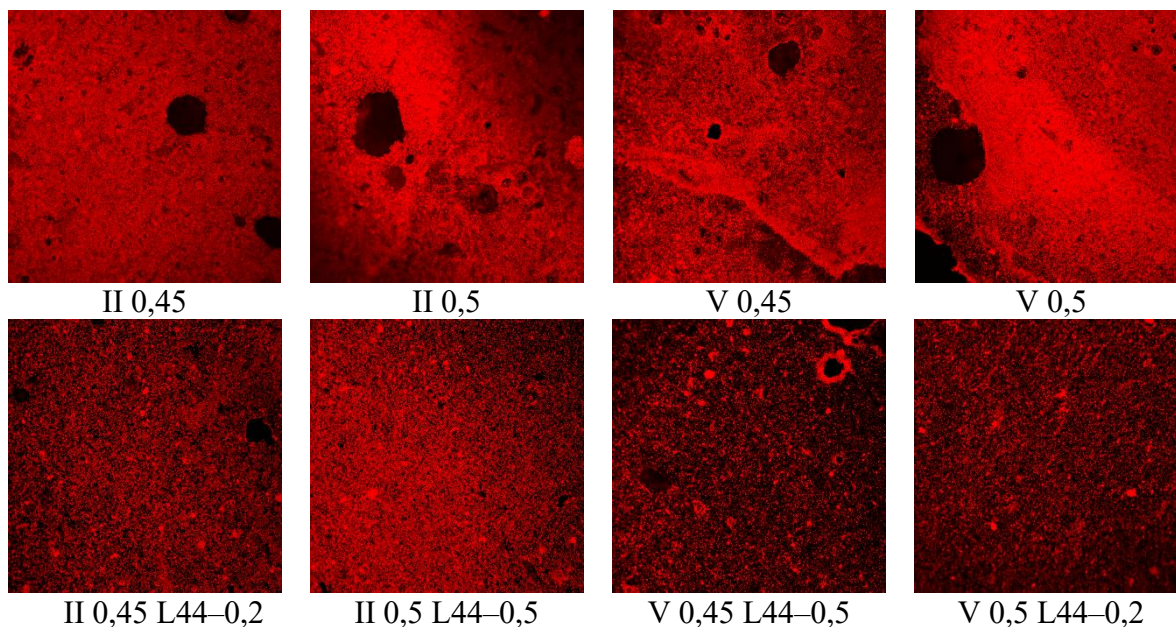
6.2.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L44 jako domieszką w masie

Na rysunku 6.2.14 przedstawiono wyniki badania fluorescencji chlorofilu na powierzchni kompozytów cementowych z domieszką L44 wykonanych z cementów wieloskładnikowych o obniżonej zawartości klinkieru. Z kolei rysunek 6.2.15 przedstawia zdjęcia tychże próbek wykonane przy użyciu mikroskopu konfokalnego.

Przeprowadzone badania fluorescencji chlorofilu po 21 dniach inkubacji biofilmu zielonych alg na powierzchni zapraw wykazało obniżenie fluorescencji chlorofilu względem próbek kontrolnych. Średnia fluorescencja chlorofilu została obniżona od 42% (dla II0,5L44–0,2) do 62% (dla układu II0,45L44–0,2) względem próbek kontrolnych. Domieszka L44 była skuteczniejsza w układach z CEM II i CEM V niż CEM I, ale wciąż mniej skuteczna niż domieszka REF w układzie z CEM I.



Rysunek 6.2.14 Intensywność fluorescencji chlorofilu badana w próbkach z CEM II oraz CEM V i domieszką L44



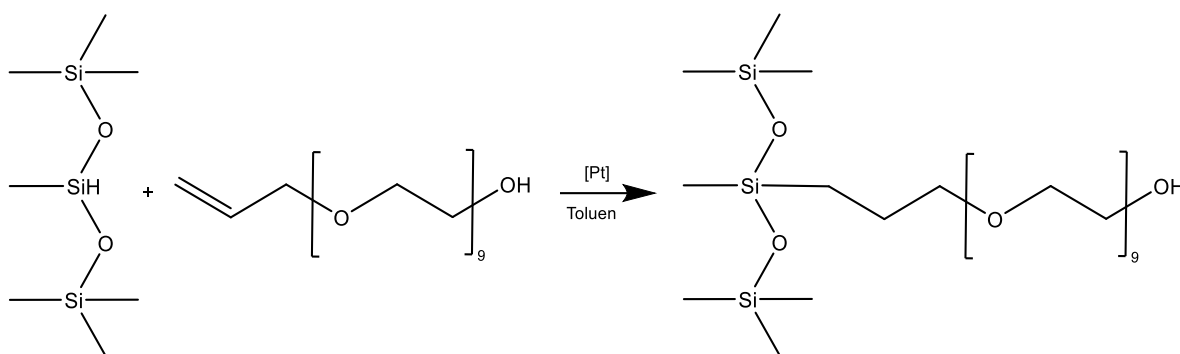
Rysunek 6.2.15. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek ze związkami L44 wykonanych z cementów CEM II i CEM V, zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym

6.2.5. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku L44

Związek L44 może być wykorzystywany jako kompleksowa domieszka do zapraw cementowych w dozowaniu od 0,2% do nawet 1% m.c. Optymalnym dozowaniem jest ilość od 0,2% do 0,5%. Związek L44 poprawia przede wszystkim odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie oraz pozwala na opóźnienie przebiegu hydratacji spoiwa cementowego bez negatywnego wpływu na właściwości fizyko–mechaniczne stwardniałych kompozytów. Co więcej, domieszka jest odpowiednia do stosowania z cementami o obniżonej zawartości klinkieru, w szczególności CEM II oraz CEM V, a użyta z nimi może również w pewnym stopniu ograniczać rozwój alg na powierzchni materiału. Co więcej w układach z cementami o obniżonej zawartości klinkieru związek L44 wpływa na konsystencję świeżej zaprawy powodując jej uplastycznienie, więc ma również potencjał do dalszego obniżania stosunku wodno–cementowego. Z uwagi na brak obniżenia fluorescencji chlorofilu powyżej w stopniu zbliżonym do związku REF nie zdecydowano się na przeprowadzenie badań dla próbek pokrywanych związkiem L44.

6.3. MODYFIKACJA 2 – 1 grupa polieterowa w siloksanie – związek HOL9

W tym podejściu postanowiono sprawdzić czy zmiana łańcucha związku krzemoorganicznego z silanu na siloksan z równoczesnym podstawieniem grupy metylowej grupą polieterową (hydrofilową) umożliwi użycie związku do zabezpieczenia kompozytów cementowych zarówno w formie domieszki w masie jak i powierzchniowo. Schemat reakcji otrzymywania związku przedstawiono na rysunku 6.3.1.



Rysunek 6.3.1. Schemat reakcji otrzymania związku HOL9

6.3.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem HOL 9 jako domieszką w masie

W tabeli 6.3.1 zebrano wyniki konsystencji, nasiąkliwości, gęstości oraz wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu dla kompozytów wykonanych z CEM I z domieszką HOL9 w masie.

W przypadku $w/c=0,5$ wzrost zawartości domieszki powoduje wzrost plastyczności zaprawy w ilości 0,2% masy cementu, wzrost ten wyniósł 12% względem próbki kontrolnej. Natomiast dalsze zwiększanie skutkuje zwiększeniem średnicy rozplywu o 13% i 25% dla zawartości 0,5% i 1% HOL9. W przypadku obniżonego w/c do 0,42 zaobserwowano wzrost średnicy rozplywu świeżej zaprawy dopiero przy 0,5% oraz 1% i był to wzrost o 47% oraz 56% względem próbki kontrolnej. Prowadzi to do wniosku, iż związek HOL9 wpływa na konsystencję świeżej zaprawy powodując jej uplastycznienie.

Badanie nasiąkliwości próbek z domieszką HOL9 przeprowadzono po 7 i 28 dniach dojrzewania zapraw. Domieszka HOL9 powodowała zwiększenie nasiąkliwości wszystkich stwardniałych próbek (wyjątkiem był układ I0,42HOL9–0,2). Nasiąkliwość po 28 dniach była niższa od nasiąkliwości po 7 dniach, ale wciąż była wysoka, szczególnie dla zawartości 1% wynosiła 11,4% ($w/c=0,5$) oraz aż 13,1% ($w/c=0,42$), co dawało wzrost o 51% i 96% odpowiednio względem próbek kontrolnych.

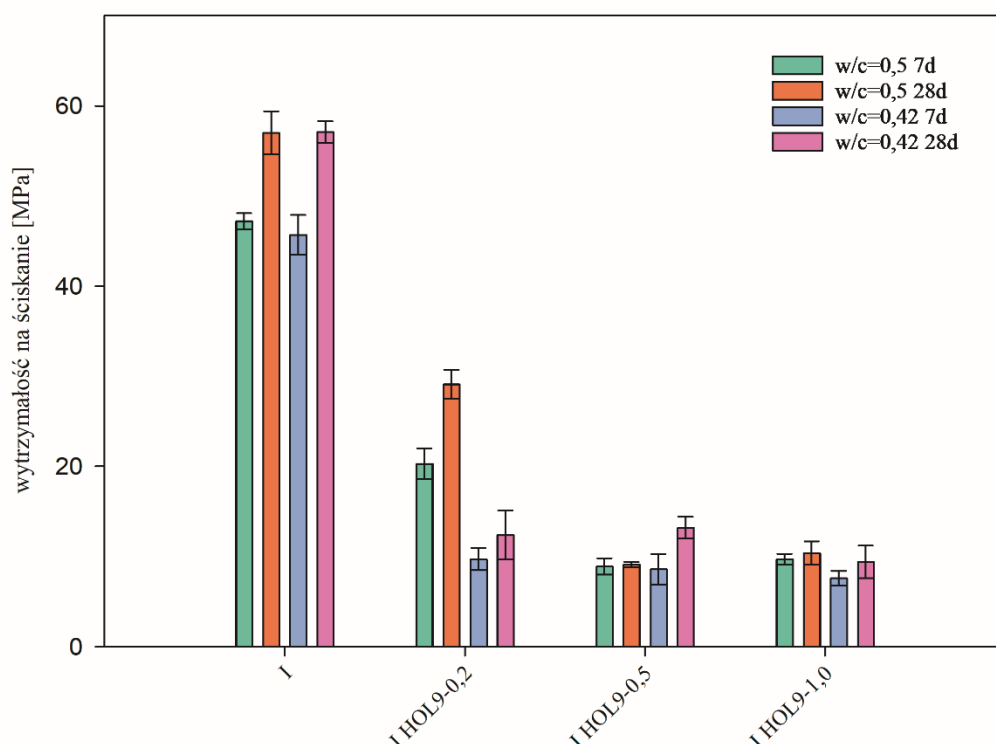
Domieszka HOL9 obniżała gęstość wszystkich zapraw. Maksymalne obniżenie gęstości względem próbki kontrolnej wynosiło 18% (dla w/c=0,5 oraz 1% HOL9) zarówno po 7 jak i 28 dniach.

Związek HOL9 użyty jako domieszka obniżał wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu kompozytów cementowych w istotny sposób. Zastosowanie domieszki HOL9 skutkowało obniżeniem wytrzymałości nawet o 67% względem próbek kontrolnych badanych po 28 dniach dojrzewania.

Tabela 6.3.1. Właściwości próbek kontrolnych oraz ze związkiem HOL9

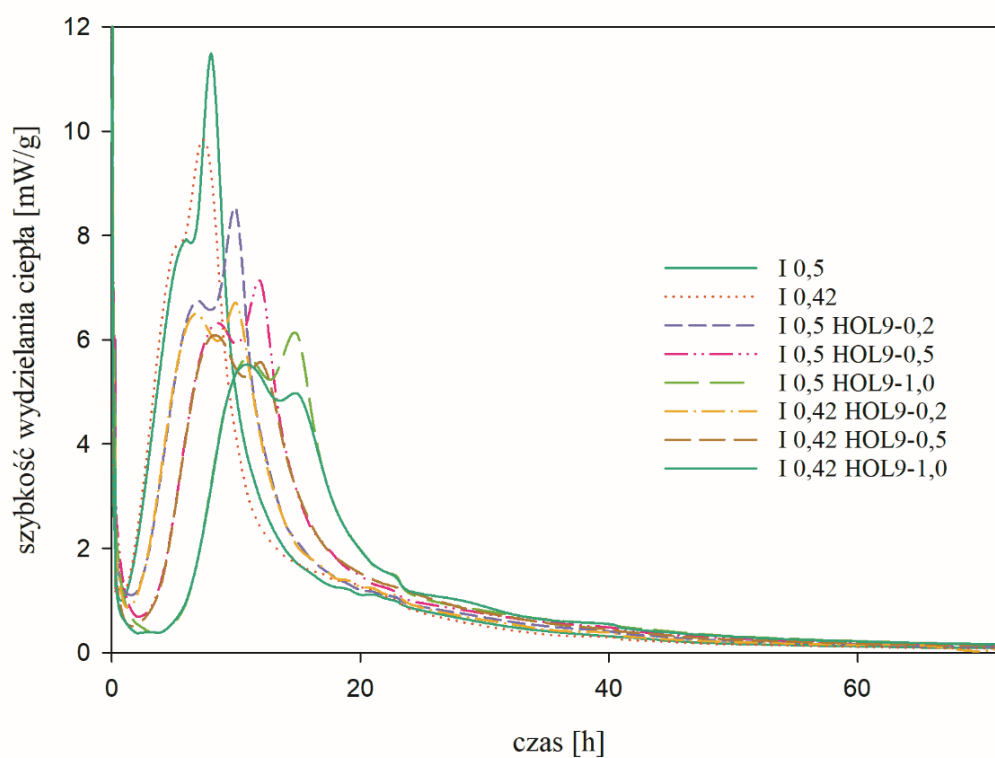
Nazwa	Rozpływ [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wyt. na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
I 0,42	137,5±1,8	7,2±0,0	7,1±0,4	2,347±0,008	2,365±0,006	7,4±0,2	9,2±0,2
I 0,42 HOL9–0,2	137,5±5,5	10,1±0,2	6,5±1,2	2,037±0,028	2,125±0,032	3,0±0,4	3,8±0,4
I 0,42 HOL9–0,5	202,5±3,7	10,5±0,4	12,8±1,0	2,056±0,021	2,102±0,019	2,9±0,3	4,0±0,1
I 0,42 HOL9–1,0	215,0±2,3	14,1±1,4	13,1±1,2	1,977±0,024	2,045±0,035	2,8±0,0	3,0±0,2
I 0,5	208,5±1,7	7,9±0,1	7,5±0,1	2,382±0,006	2,372±0,005	6,9±1,0	8,5±0,2
I 0,5 HOL9–0,2	233,0±0,4	8,1±0,1	8,7±0,1	2,109±0,013	2,136±0,038	4,9±0,2	6,3±0,5
I 0,5 HOL9–0,5	236,5±0,2	10,4±0,0	9,2±0,4	1,968±0,012	1,953±0,004	3,0±0,3	2,9±0,0
I 0,5 HOL9–1,0	261,5±3,6	12,0±0,9	11,4±0,8	1,964±0,012	1,949±0,017	2,7±0,1	2,8±0,2

Dodanie domieszki HOL9 skutkowało radykalnym obniżeniem wytrzymałości na ściskanie zapraw (rysunek 6.3.2). Tylko próbki z zawartością 0,2% masy cementu dla w/c=0,5 osiągnęły wytrzymałość na ściskanie powyżej 20 MPa po 7 dniach oraz powyżej 29 MPa po 28 dniach. Pozostałe próbki osiągnęły wytrzymałość poniżej 15 MPa, co daje obniżenie wytrzymałości względem próbek kontrolnych o ponad 73%.

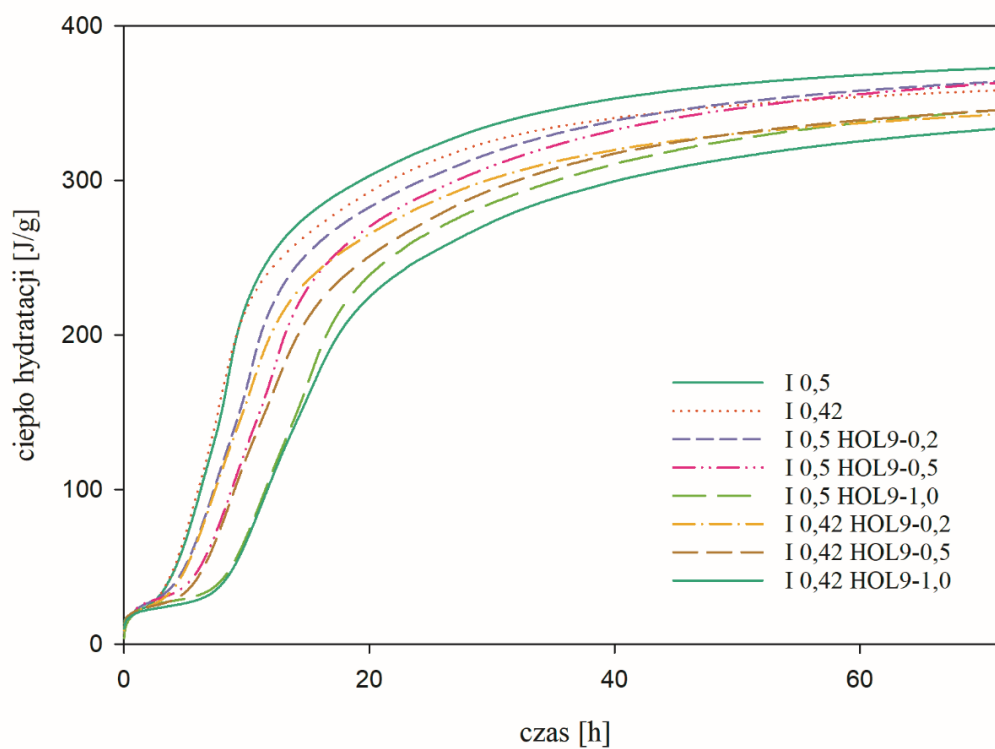


Rysunek 6.3.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkem HOL9

Analizując rysunek 6.3.3 i rysunek 6.3.4. przedstawiające wyniki badania ciepła hydratacji zapraw z domieszką HOL9 zauważyć można, że związek ten wpływa na przebieg hydratacji cementu. Na zmiany w procesie hydratacji wpływa zarówno zawartość domieszki HOL9 jak i stosunek wodno–cementowy. Wraz ze wzrostem zawartości związku zaobserwowano opóźnienie wzrostu ciepła hydratacji – wydłużenie okresu indukcji. Wydłużenie okresu indukcji nie było zależne od stosunku wodno–cementowego, a jedynie od zawartości związku. Okres indukcji został wydłużony z 2 h (dla próbki kontrolnej CEM) do 3 h, 5 h i 8 h przy zastosowaniu domieszki w ilości 0,2%, 0,5% oraz 1% odpowiednio. Wzrost zawartości domieszki powodował również obniżenie oraz przesunięcie głównego efektu egzotermicznego. Na wartość maksimum, poza zawartością domieszki wpływ miał również stosunek wodno–cementowy. Wydłużenie okresu indukcji oraz opóźnienie wystąpienia maksimum głównego efektu egzotermicznego skutkowało również obniżeniem skumulowanego ciepła hydratacji, a obniżenie było tym wyższe im więcej użyto domieszki (nawet o 42 J/g dla 1%).

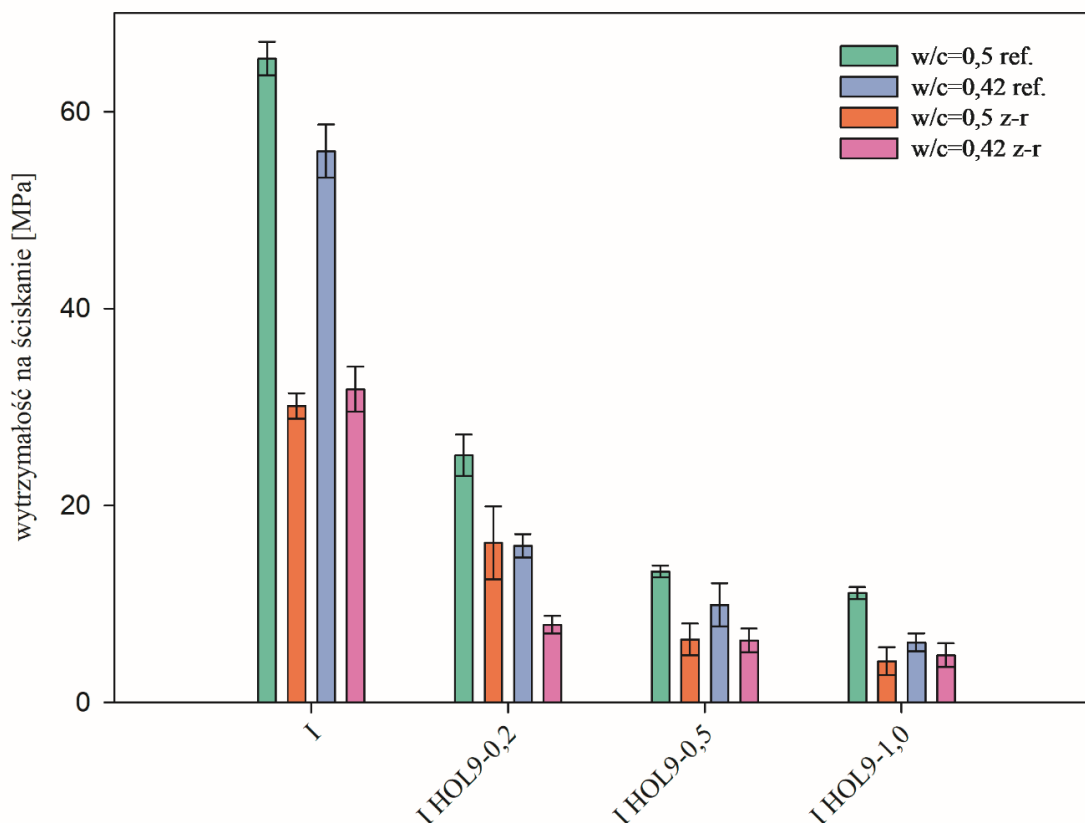


Rysunek 6.3.3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem HOL9



Rysunek 6.3.4. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem HOL9

Podsumowując, związek HOL9 wraz z modyfikacją stosunku wodno–cementowego wpływa w sposób znaczący na przebieg procesu hydratacji powodując opóźnienie przebiegu hydratacji względem próbek kontrolnych oraz obniżając sumaryczne ciepło wydzielane w pierwszych 41 godzinach. Co więcej, w porównaniu ze związkiem L44 opóźnienie hydratacji jest mniejsze, ale obniżenie wytrzymałości na ściskanie znacznie wyższe.

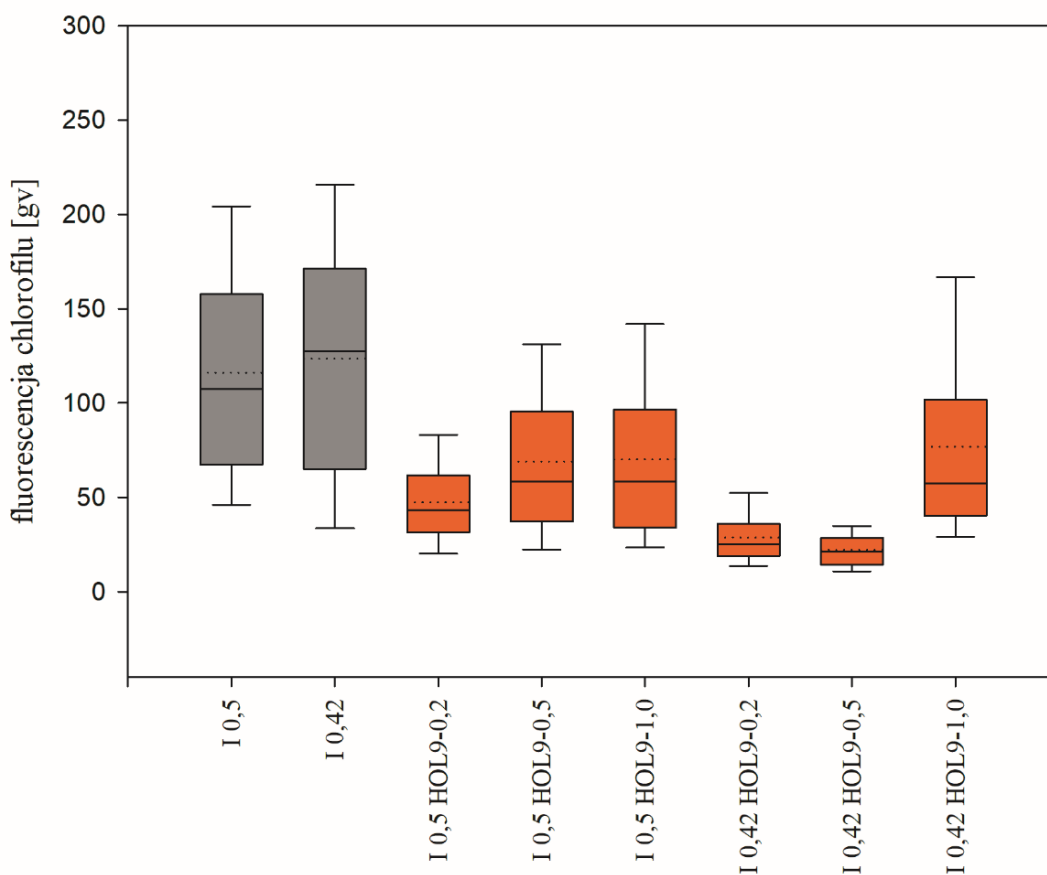


Rysunek 6.3.5. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem HOL9 poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu

Również wyniki badania wytrzymałości na ściskanie po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu zaprezentowane na rysunku 6.3.5 wskazują na negatywny wpływ związku HOL9 na właściwości fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych. Próbki zawierające HOL9 w ilości 0,5% oraz 1% pękały i zostały wyjęte już po 14 cyklach. Natomiast próbki z 0,2% zawartością HOL9 zaczęły rozpadać się po 60 cyklach. Dla porównania próbki kontrolne osiągnęły wytrzymałość powyżej 30 MPa po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania. Uzyskane wyniki wskazują na jednoznacznie negatywny wpływ związku HOL9 dodanego w masie zarówno na wytrzymałość na ściskanie jak i odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Negatywny efekt związku HOL9 na właściwości fizyko–mechaniczne był tak znaczący, że zdecydowano by nie prowadzić dalszych badań nad kompozytami cementowymi, w których związek byłby użyty jako domieszka.

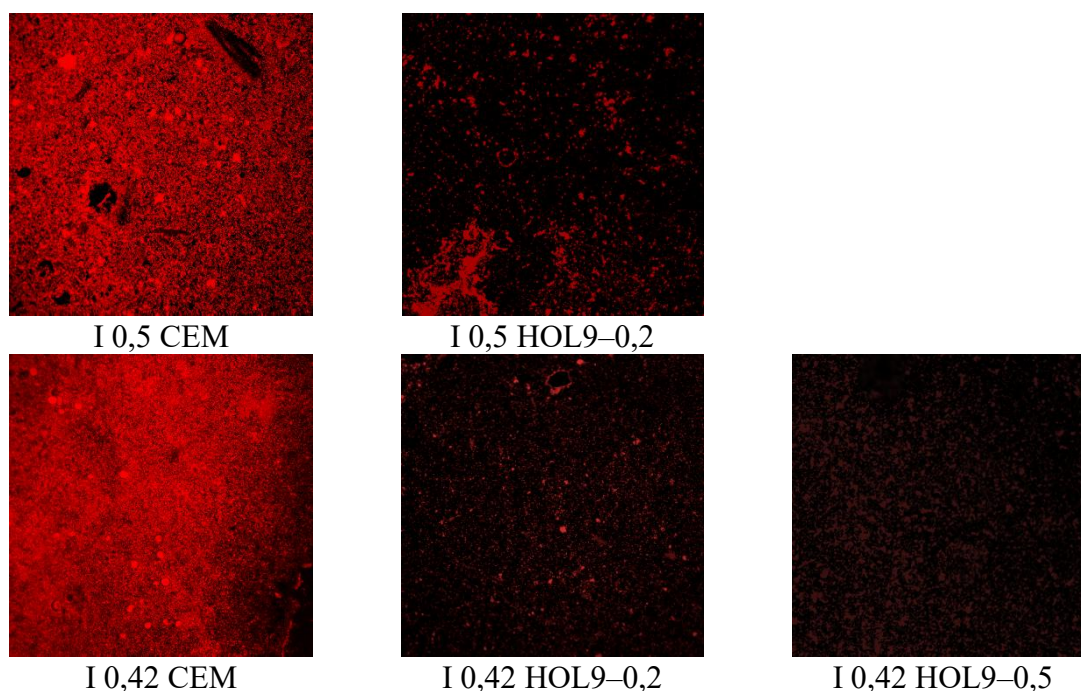
6.3.2. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem HOL9 jako domieszką w masie

Na rysunku 6.3.6 przedstawiono wyniki badań biologicznych dla próbek zawierających związek HOL9 jako domieszkę w masie. Natomiast rysunek 6.3.7 przedstawia zdjęcia wykonane podczas badania fluorescencji chlorofilu przy pomocy mikroskopu konfokalnego.



Rysunek 6.3.6. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na próbkach wykonanych z CEM I z HOL9 jako domieszką

Przeprowadzone badanie intensywności fluorescencji chlorofilu wykazało, iż związek HOL9 dodany do masy skutecznie przeciwdziała rozwojowi alg na powierzchni materiału. O korzystnym wpływie związku HOL9 na ograniczenie rozwoju alg świadczy znacznie mniejsza intensywność fluorescencji chlorofilu (ciemniejszy obszar) niż próbek kontrolnych. Szczególnie korzystne było obniżenie stosunku wodno–cementowego i zastosowanie 0,2% oraz 0,5% związku HOL9, co pozwoliło uzyskać obniżenie fluorescencji chlorofilu o 77% i 82% odpowiednio.



Rysunek 6.3.7. Intensywność fluorescencji chlorofilu na powierzchni próbek ze związkiem HOL9 jako domieszką wykonanych z CEM I

Biorąc pod uwagę korzystne działanie w masie przeciw rozwojowi zielonych alg na powierzchni materiału oraz niekorzystny wpływ na właściwości fizyko–mechaniczne, szczególnie podwyższenie nasiąkliwości oraz obniżenie wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, zdecydowano o odstąpieniu od dalszych badań w masie. W następnym kroku sprawdzono jednak czy związek ten może być wykorzystywany powierzchniowo do ochrony stwardniałych kompozytów cementowych.

6.3.3. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem HOL9

W tabeli 6.3.2 zebrano wyniki nasiąkliwości, gęstości, wytrzymałości na ściskanie oraz mrozoodporności próbek wykonanych z CEM I oraz pokrytych związkiem HOL9 przez zanurzenie (Z) i pomalowanie (P).

Zastosowanie związku HOL9 jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych nie wpłynęło na nasiąkliwość oraz gęstość próbek niezależnie od sposobu naniesienia.

Zastosowanie związku HOL9 jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych obniżyło wytrzymałość na ściskanie kompozytów o maksymalnie 13% dla $w/c=0,5$ podczas zabezpieczenia przez zanurzenie oraz o maksymalnie 12% w przypadku $w/c=0,42$, gdy kompozyt zabezpieczony był przez pomalowanie. Wszystkie badane próbki osiągnęły wytrzymałość na ściskanie wyższą niż 66 MPa (przy zastosowanym cemencie CEM I 42,5).

W związku z tym stwierdzono, że wpływ pokrycia próbek związkami HOL9 powierzchniowo nie jest jednoznacznie negatywny.

Tabela 6.3.2. Właściwości próbek kontrolnych oraz pokrytych związkami HOL9 przez zanurzenie (Z) oraz pomalowanie (P)

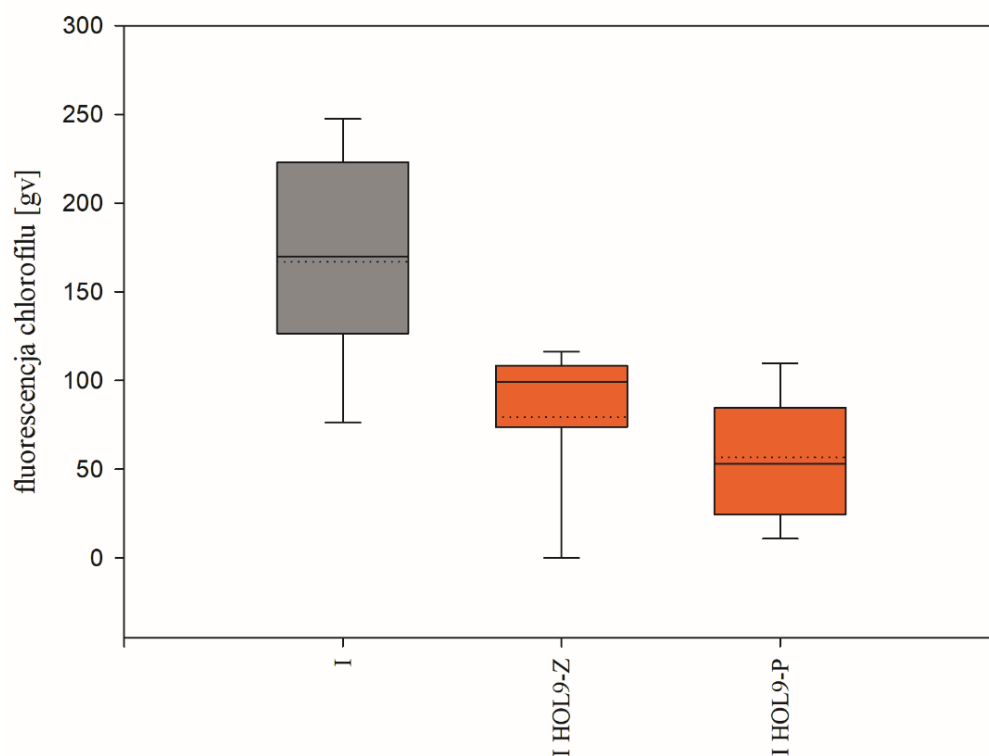
Nazwa	Nasiąkliwość [%]	Gęstość [g/cm ³]	Wyt. na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność		Spadek wyt. po zamrażaniu [%]
				Ref. [MPa]	Zam. [MPa]	
I 0,42	6,3±0,0	2,173±0,0 35	75,3±5,1	54,9±5,3	40,5±2,7	23,6
I 0,42 HOL9-Z	6,3±0,1	2,110±0,0 05	66,3±2,1	57,0±3,7	29,4±4,6	48,4
I 0,42 HOL9-P	6,4±0,1	2,172±0,0 18	74,5±5,4	52,2±4,5	27,4±2,8	47,5
I 0,5	7,1±0,1	2,166±0,0 08	84,2±1,8	64,8±1,1	37,1±2,0	42,8
I 0,5 HOL9-Z	7,0±0,1	2,117±0,0 02	78,2±2,5	67,6±1,4	33,3±2,6	50,7
I 0,5 HOL9-P	7,2±0,2	2,136±0,0 09	73,0±3,7	66,2±3,0	38,6±3,1	43,8

Pokryte próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu wykazały niższą wytrzymałość na ściskanie niż próbki kontrolne. Przy obniżonym w/c było to obniżenie wytrzymałości względem próbek kontrolnych o 32%. A kompozyty z w/c=0,42 pokryte związkami HOL9 charakteryzował spadek wytrzymałości po badaniu 48,4% i 47,5% odpowiednio dla zanurzenia i pomalowania i był ponad dwukrotnie wyższy niż dla próbek kontrolnych (23,6%). Natomiast przy w/c=0,5 obniżenie względem próbek kontrolnych po badaniu wyniosło maksymalnie 10%. Procentowy spadek wytrzymałości był zbliżony do próbek kontrolnych z w/c=0,5 i oscylował między 43,8% a 50,7%.

Związek nanoszony powierzchniowo nie wpływał jednoznacznie negatywnie na właściwości fizyko-mechaniczne stwardniałych zapraw. W związku z tym zdecydowano by sprawdzić czy związek naniesiony na zaprawy będzie wykazywał również właściwości przeciw rozwojowi alg.

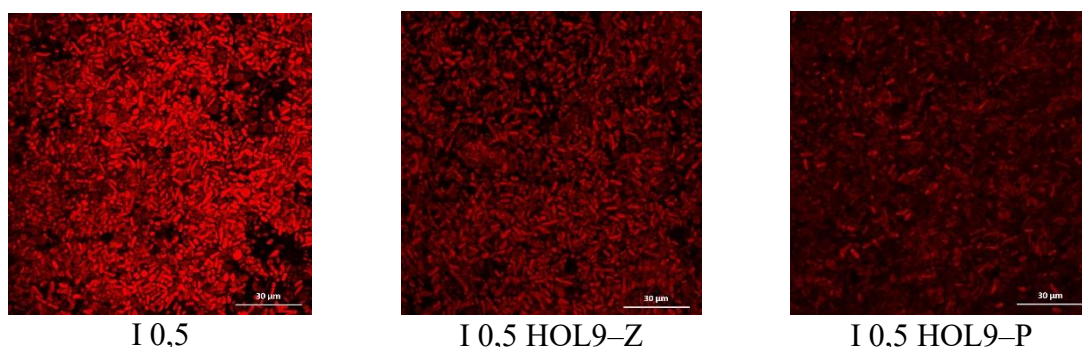
6.3.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkami HOL9

Na rysunku 6.3.8 przedstawiono wyniki badania fluorescencji chlorofilu na powierzchni kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkami HOL9. Natomiast rysunek 6.3.9 przedstawia zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym podczas badania fluorescencji.



Rysunek 6.3.8. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek z CEM I pokrytych HOL9

Badania przeprowadzone dla próbek pokrytych powierzchniowo wykazały, że naniesienie 5% alkoholowego roztworu HOL9 ograniczyło rozwój alg na powierzchni materiału, które zaobserwować można na rysunku 6.3.9. Obniżenie średniej intensywności fluorescencji wyniosło 66% dla próbek pomalowanych. Uzyskany wynik został uznany za satysfakcjonujący, a związek HOL9 za skutecznie przeciwdziałający rozwojowi alg na powierzchni zaprawy cementowej.



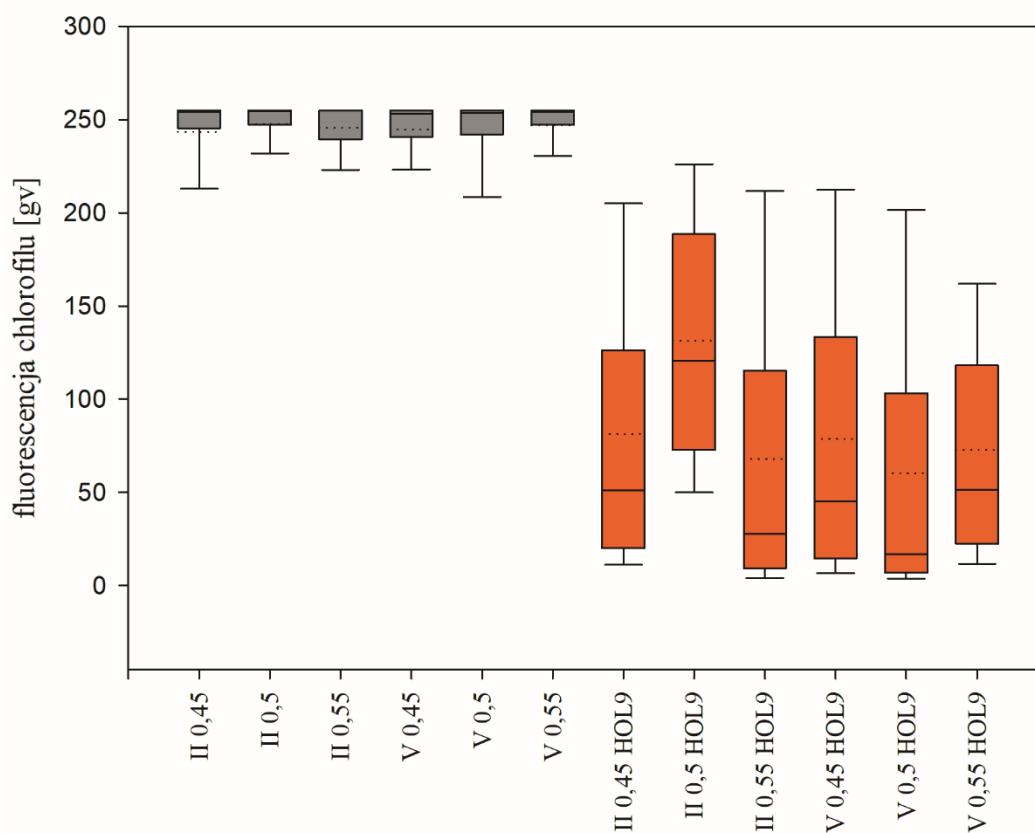
Rysunek 6.3.9. Zdjęcia wykonane podczas badania fluorescencji chlorofilu na powierzchni próbek z CEM I pokrytych HOL9

Związek наносzony powierzchniowo nie wpływał jednoznacznie negatywnie na właściwości fizyko–mechaniczne stwardniałych zapraw oraz korzystnie ograniczał rozwój zielonych alg na powierzchni materiału. W związku z tym zdecydowano by sprawdzić czy

związek naniesiony na zaprawy wykonane z innych rodzajów cementów, przy zróżnicowanym stosunku wodno–cementowym będzie działał równie skutecznie.

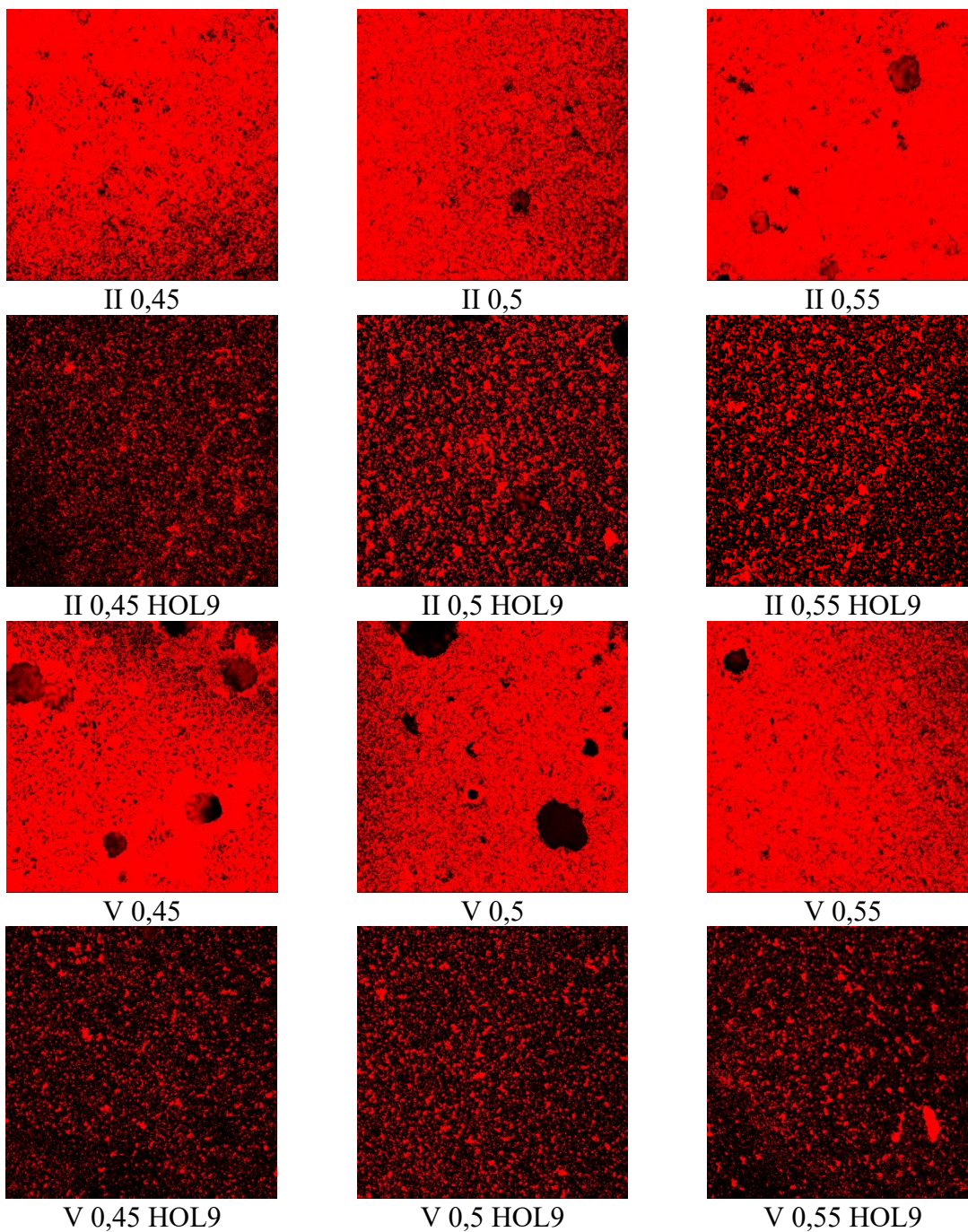
6.3.5. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II oraz CEM V pokrytych związkiem HOL9

Na rysunku 6.3.10 przedstawiono wyniki badania fluorescencji chlorofilu na powierzchni kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V pokrytych związkiem HOL9. Natomiast rysunek 6.3.11 przedstawia zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym podczas badania fluorescencji chlorofilu.



Rysunek 6.3.10. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek pokrytych HOL9 dla różnych cementów i różnych stosunków wodno–cementowych

Próbki wykonane z cementów CEM II i CEM V o obniżonym względem CEM I śladzie węglowym pokryte 5% roztworem związku HOL9 również wykazały przeciwdziałanie rozwojowi alg na powierzchni materiału widoczne na rysunku 6.3.11. Obniżenie średniej intensywności fluorescencji chlorofilu wynosiło nawet 78% dla układu V0,5HOL9. Zaobserwowano również, że wyniki uzyskane na zaprawach zawierających CEM V miały mniejsze rozbieżności między poszczególnymi w/c. Stosunek wodno–cementowy nie miał jednoznacznego wpływu na skuteczność nakładanego związku.



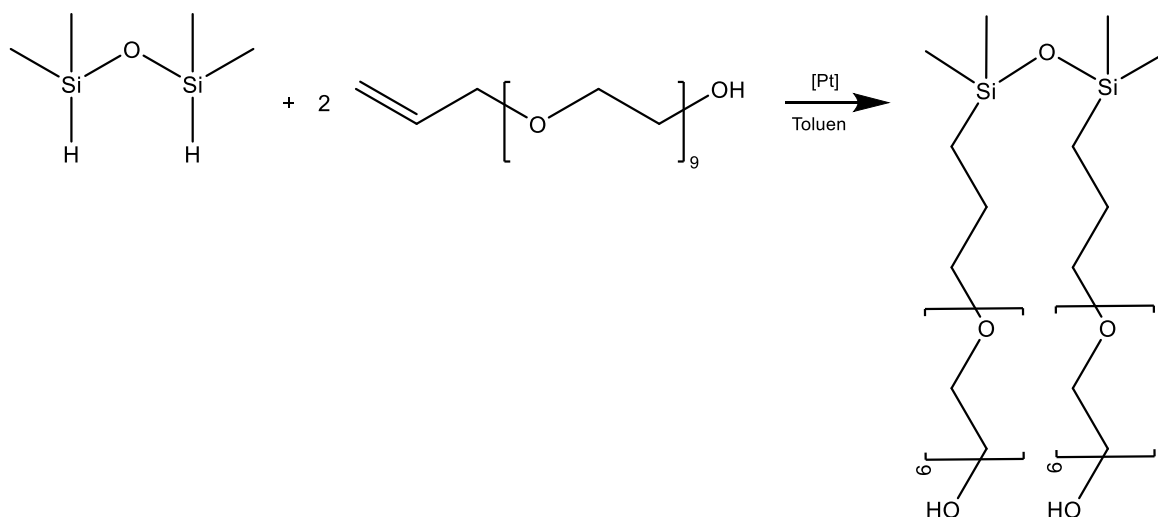
Rysunek 6.3.11. Zdjęcia wykonane podczas badania fluorescencji chlorofilu na powierzchni próbek z CEM II i CEM V pokrytych HOL9

6.3.6. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku HOL9

Zastosowanie grupy polieterowej w siloksanie (związek HOL9) zamiast w silanie (związek L44) skutkowało zmianą charakteru związku i jego wpływu na właściwości kompozytów cementowych zarówno, gdy związek stosowany był jako domieszka jak i jako zabezpieczenie powierzchniowe. Związek HOL9 zastosowany jako domieszka, w przeciwieństwie do związku L44, znacznie pogarszał parametry fizyko–mechaniczne takie jak wytrzymałość na ściskanie czy odporność na cykliczne zamrażanie. Z drugiej strony odnotowano znaczną poprawę w przeciwdziałaniu rozwojowi alg na powierzchni kompozytów cementowych. Pomimo poprawy odporności na rozwój alg, zdecydowano, że związek HOL9 nie ma zastosowania jako domieszka. Może być natomiast stosowany jako skuteczne zabezpieczenie powierzchniowe stwardniałych kompozytów przed rozwojem alg na ich powierzchni. Związek HOL9 jest odpowiedni do stosowania na podłoża wykonane z różnego rodzaju cementów (szczególnie CEM I, CEM II i CEM V) oraz o różnym stosunku wodno–cementowym (od 0,45 do 0,55).

6.4. MODYFIKACJA 3 – 2 grupy polieterowe w siloksanie – związek L42

W tym podejściu postanowiono zwiększyć ilość grup polieterowych (hydrofilowych) z 1 do 2 zamieniając 2 grupy metylowe (hydrofobowe) w siloksanie. Celem modyfikacji było sprawdzenie czy zwiększenie hydrofilowości związku może skutkować możliwością zastosowania go do zabezpieczania kompozytów cementowych. Związek L42 jest modyfikacją związku HOL9, a schemat jego otrzymywania przedstawiono na rysunku 6.4.1.



Rysunek 6.4.1. Schemat otrzymywania związku L42

6.4.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L42 jako domieszką w masie

W tabeli 6.4.1 zebrano wyniki otrzymane dla mieszanek ze związkiem L42 zastosowanym jako domieszką w masie.

Analizując wyniki konsystencji świeżej zaprawy zauważono, że związek L42 wpływa na konsystencję świeżej zaprawy, a jego wpływ w dużej mierze zależy od stosunku wodno–cementowego. Dla $w/c=0,5$ dodanie związku w ilości od 0,2% do 1% powodowało obniżenie średnicy rozplywu względem próbek kontrolnych. Nie ma natomiast jasnej zależności między zmniejszeniem średnicy rozplywu, a ilością związku. L42 przy $w/c=0,5$ powodował zmniejszenie średnicy rozplywu o 11%, 12% i 5% dla zawartości 0,2%, 0,5% oraz 1% odpowiednio. Natomiast przy $w/c=0,42$ dodanie L42 skutkowało zmniejszeniem średnicy rozplywu dla stężenia 0,2% (o 7%) względem próbki kontrolnej. Dla pozostałych zawartości zaobserwowano wzrost średnicy rozplywu względem próbki kontrolnej oraz próbki I0,42L42–0,2 o odpowiednio 3% i 7% dla stężenia 0,5% i 1%.

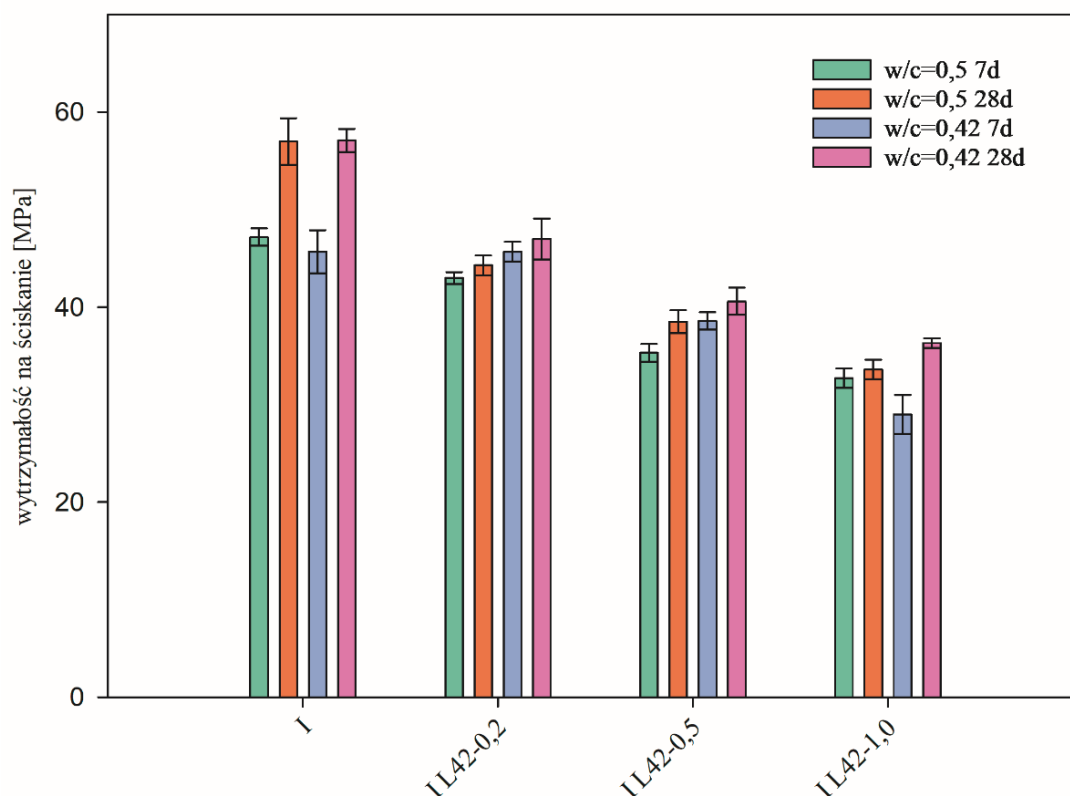
Tabela 6.4.1. Właściwości próbek kontrolnych oraz ze związkim L42

Nazwa	Rozpływ [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wyt. na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
I 0,42	137,5±1,8	7,2±0,0	7,1±0,4	2,347±0,008	2,365±0,006	7,4±0,2	9,2±0,2
I 0,42 L42-0,2	127,5±2,0	7,4±0,1	7,6±0,0	2,308±0,008	2,278±0,005	7,6±0,3	8,7±0,4
I 0,42 L42-0,5	141,0±0,7	6,9±0,1	7,3±0,2	2,223±0,009	2,243±0,017	7,0±0,4	8,3±0,2
I 0,42 L42-1	147,5±1,7	6,8±0,1	7,4±0,1	2,093±0,010	2,190±0,012	6,7±0,0	7,2±0,3
I 0,5	208,5±1,7	7,9±0,1	7,5±0,1	2,382±0,006	2,372±0,005	6,9±1,0	8,5±0,2
I 0,5 L42-0,2	185,0±0,1	7,9±0,1	8,2±0,1	2,264±0,004	2,266±0,002	7,1±0,1	8,3±0,3
I 0,5 L42-0,5	183,5±0,8	7,8±0,0	8,0±0,1	2,169±0,004	2,230±0,005	6,4±0,2	7,4±0,3
I 0,5 L42-1	197,5±1,3	7,7±0,0	7,9±0,0	2,191±0,014	2,196±0,014	6,3±0,4	7,0±0,1

Badanie nasiąkliwości próbek z domieszką L42 przeprowadzono po 7 i 28 dniach dojrzewania zapraw. Domieszka L42 nie wpływała w sposób istotny na nasiąkliwość zapraw. Nasiąkliwość próbek kontrolnych mieściła się w przedziale od 7,1% do 7,9%, przy czym niższe wartości osiągnęły próbki z obniżonym w/c=0,42 oraz po 28 dniach. Natomiast nasiąkliwość próbek z L42 wahała się między 6,8% a 8,2% i była niższa dla próbek z obniżonym w/c, przy czym obserwowano wzrost nasiąkliwości między 7 a 28 dniem dojrzewania. W porównaniu ze związkiem REF i L44 nasiąkliwość kompozytów z domieszką L42 jest wyższa, natomiast w porównaniu ze związkiem HOL9 – siloksanem z 1 grupą polieterową zaobserwowano prawie dwukrotne obniżenie nasiąkliwości.

Domieszka L42 obniżała gęstość wszystkich zapraw względem próbek kontrolnych. Maksymalne obniżenie gęstości względem próbki kontrolnej wynosiło 12% (dla w/c=0,42 oraz 1% L42) zarówno po 7 jak i 28 dniach dojrzewania.

Zastosowanie związku L42 skutkowało obniżeniem wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu o 22% przy w/c=0,42 oraz o 18% przy w/c=0,5 i było tym wyższe im większa zawartość związku.



Rysunek 6.4.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek ze związkiem L42 oraz kontrolnych

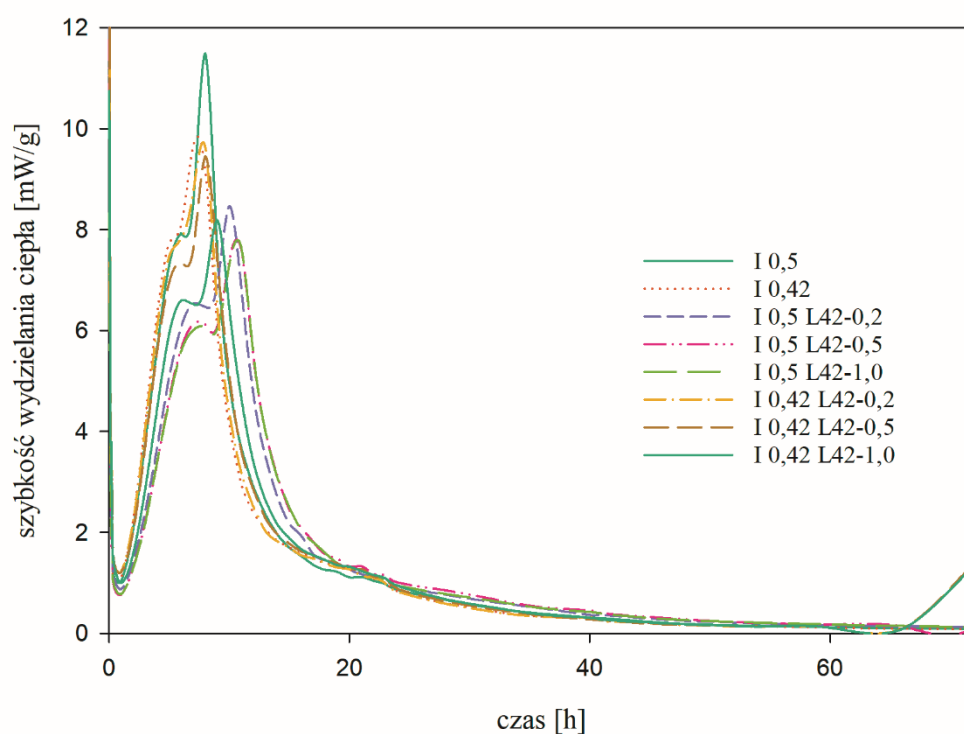
Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie kompozytów zaprezentowano na rysunku 6.4.2. Zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem zawartości domieszki spada wytrzymałość na ściskanie, szczególnie po 28 dniach, względem próbek kontrolnych. Przy stężeniu 0,2% i $w/c=0,5$ spadek wyniósł 22%, dla stężenia 0,5% było to 32%, a dla 1% aż 41%. W przypadku $w/c=0,42$ maksymalny spadek wytrzymałości względem próbki kontrolnej wyniósł 36 %.

Należy jednak zauważyć, że wyniki wytrzymałości na ściskanie uzyskane dla próbek z domieszką L42 w której użyto 2 grup polieteryowych, są nawet trzykrotnie wyższe niż dla próbek zawierających związek HOL9 (z jedną grupą polieteryową). Prowadzi to do wniosku że zwiększenie liczby grup polieteryowych w siloksanie prowadzi do ograniczenia negatywnego wpływu domieszki na wytrzymałość na ściskanie.

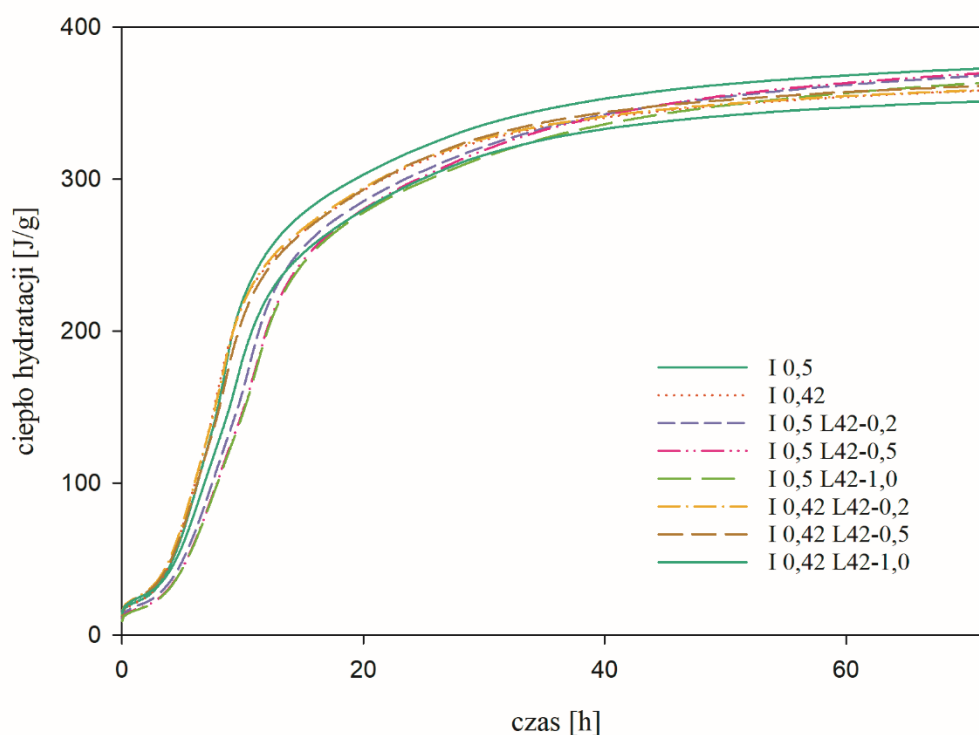
Zwiększenie ilości grup polieteryowych do dwóch skutkowało również ograniczeniem wpływu domieszki na przebieg ciepła hydratacji w porównaniu z domieszką HOL9.

Analizując rysunki 6.4.3 i 6.4.4 przedstawiające wyniki badania ciepła hydratacji mieszanek z domieszką L42 odnotowano, że związek L42 nie wpływa znacząco na wydłużenie okresu indukcji. Wpływ związku L42 na szybkość przebiegu reakcji był bardziej

zależny od w/c, niż od zawartości związku. Dla próbek kontrolnych zaobserwowano, że wyższe w/c skutkowało szybszym przebiegiem hydratacji.



Rysunek 6.4.3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L42

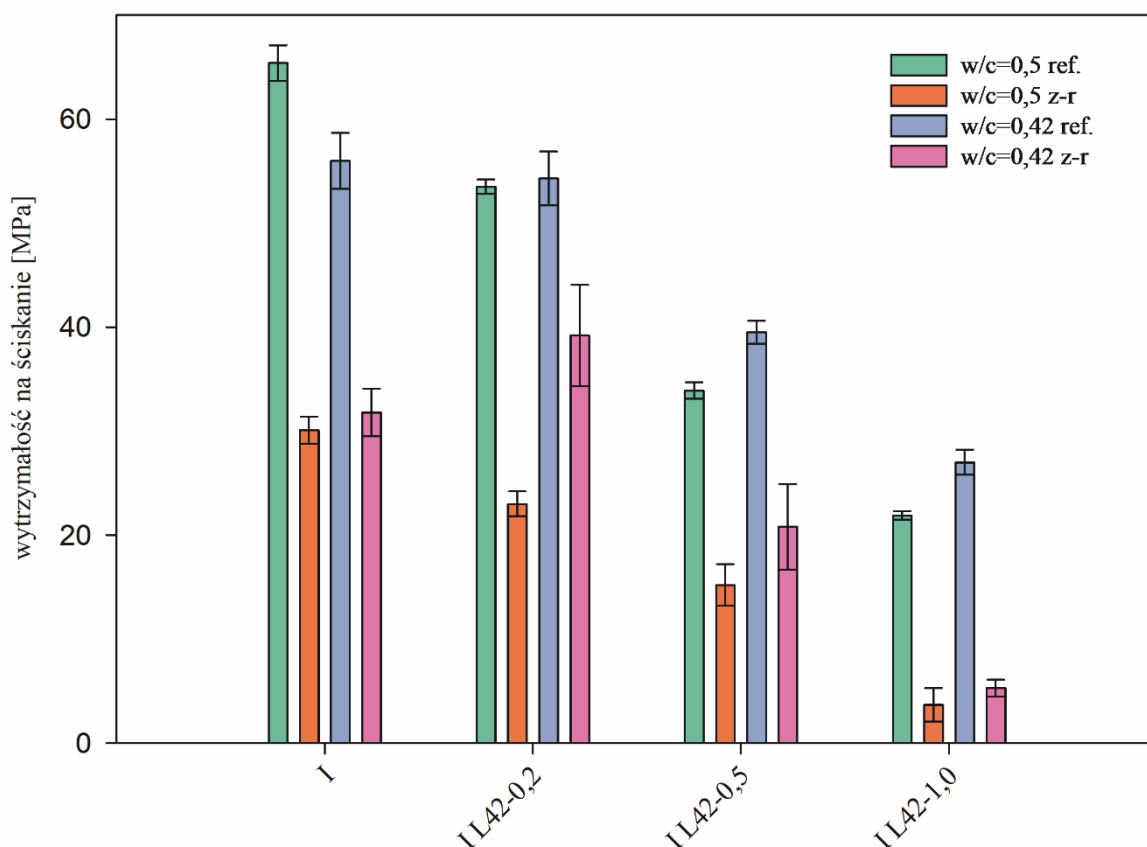


Rysunek 6.4.4. Skumulowane ciepło hydratacji wydzielone podczas 72 godzin badania próbek kontrolnych oraz ze związkiem L42

Natomiast dla mieszanek z domieszką L42 obniżenie w/c skutkowało wyższą szybkością przebiegu reakcji hydratacji. Dla $w/c=0,42$ i stężenia związku L42 0,2% i 0,5% krzywa szybkości przebiegu hydratacji prawie w całości pokrywała się z krzywą próbki kontrolnej o tym samym stosunku wodno–cementowym. Z kolei maksimum głównego efektu egzotermicznego było obniżone i przesunięte względem próbek kontrolnych o około 2 h dla układu $w/c=0,42$ i 1% L42 względem próbki bez związku L42. Natomiast dla układu z $w/c=0,5$ były to 2 i 3 h, odpowiednio dla stężenia 0,2% oraz 0,5% i 1%. Dodatkowo wszystkie próbki o $w/c=0,5$ zawierające domieszkę L42 charakteryzowała niższa prędkość reakcji – niższe maksimum efektu egzotermicznego. Zastosowanie domieszki L42 nie powodowało istotnych zmian w ilości skumulowanego ciepła hydratacji po 41 godzinach

Podsumowując domieszka L42 wpływa na przebieg hydratacji w mniejszym zakresie niż domieszka HOL9 zawierająca 1 grupę polietierową. Domieszka L42 w porównaniu z HOL9 powodowała również mniejsze obniżenie parametrów wytrzymałościowych. Modyfikacja przebiegu hydratacji mieszanek z L42 była zbliżona do wyników dla próbek z REF, które charakteryzowała również zbliżona wytrzymałość na ściskanie.

Brak wpływu na przebieg hydratacji oraz wyższa wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do kompozytów ze związkiem HOL9 skutkowały również wyższą odpornością kompozytów cementowych na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w porównaniu do próbek z ze związkiem HOL9. Jednakże, wraz ze wzrostem zawartości związku L42 w kompozytach cementowych zaobserwowano spadek odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Uzyskane wyniki wytrzymałości kompozytów poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu oraz próbek referencyjnych zaprezentowano na rysunku 6.4.5. Wyjątkiem był układ z $w/c=0,42$ i 0,2% zawartością L42 dla którego uzyskano wynik wytrzymałości wyższy o 20% od wyniku odpowiadającej próbki kontrolnej. W pozostałych układach zawierających 0,2% i 0,5% L42 odnotowano spadek wytrzymałości zbliżony do spadku wytrzymałość próbek kontrolnych (około 45%) natomiast dodanie L42 w ilości 1% masy cementu skutkowało spadkiem wytrzymałość próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu o około 80% względem próbek referencyjnych i osiągnięciem bardzo niskiej wytrzymałości na ściskanie od 3,7 do 5,5 MPa.

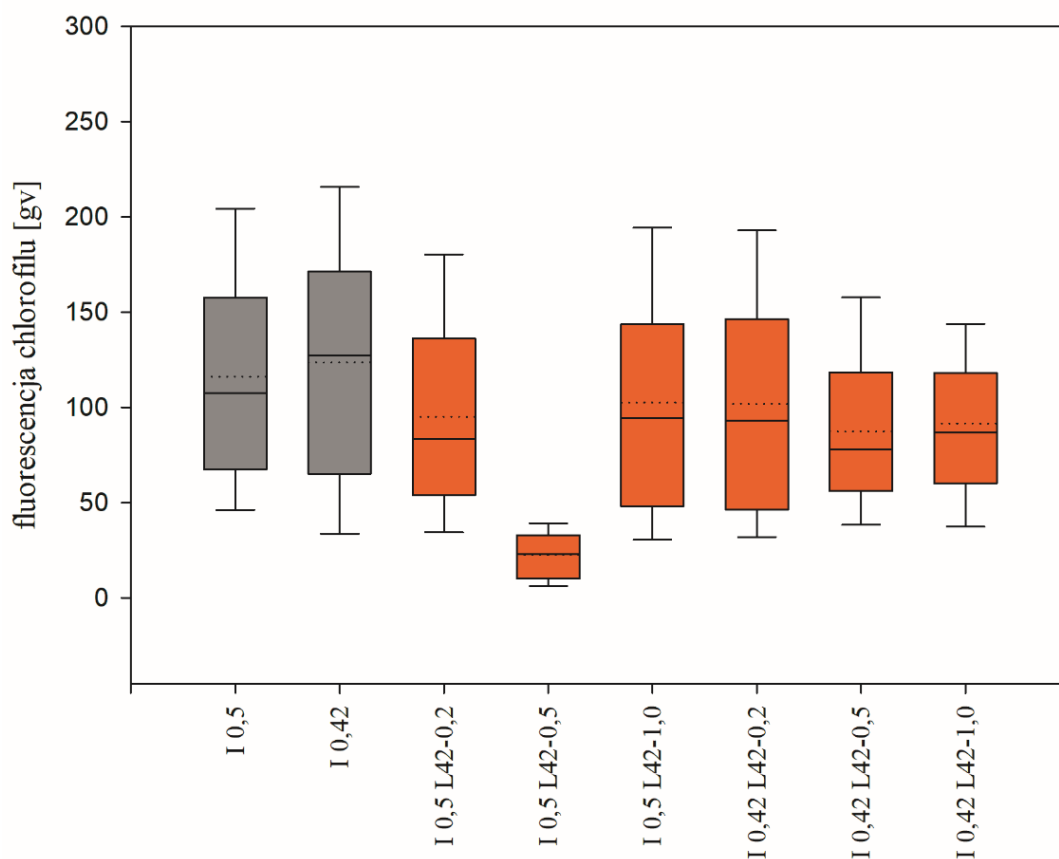


Rysunek 6.4.5. Wytrzymałość na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu ze związkiem L42 oraz kontrolnych

Zauważono, że modyfikacja siloksanu przez 2 grupy polieterowe (związek L42) pozwoliła na uzyskanie lepszych właściwości fizyko–mechanicznych niż przy 1 grupie polieterowej (związek HOL9). Zwiększenie ilości grup polieterowych skutkowało również mniejszą ingerencją w przebieg hydratacji (nie zaobserwowano wydłużenia okresu indukcji, który wystąpił dla związku HOL9). Uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie były porównywalne z kompozytami zawierającymi związek REF, wyższe od wyników dla związku HOL9 oraz niższe od wytrzymałości na ściskanie próbek ze związkiem L44. Porównując odporność na cykliczne działanie mrozu zauważono, że odporność kompozytów ze związkiem L42 była gorsza od próbek ze związkami REF i L44, jednak w porównaniu ze związkiem HOL9 odnotowano poprawę odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie.

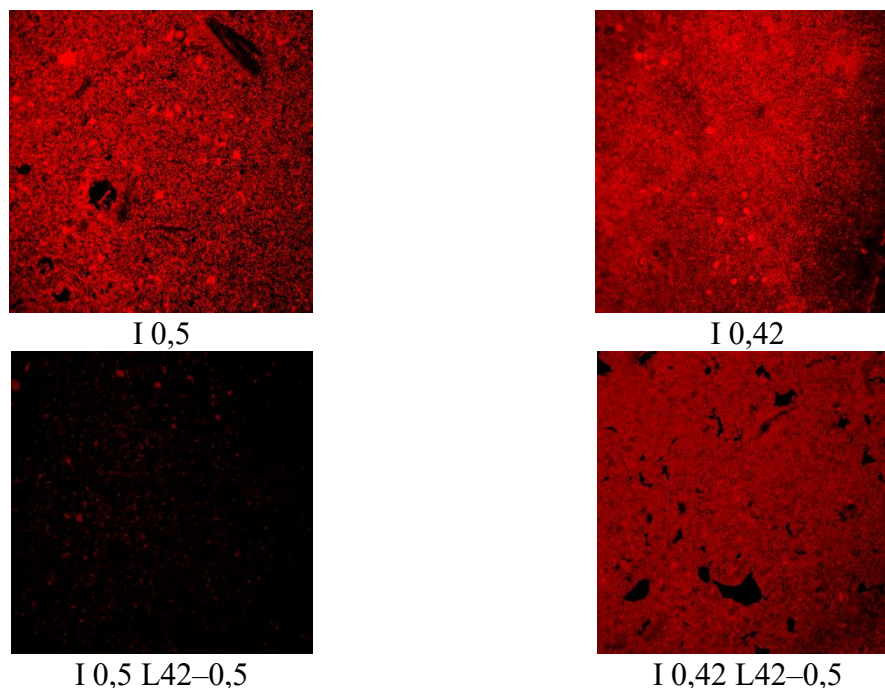
6.4.2. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L42 jako domieszką w masie

Na rysunku 6.4.6 przedstawiono wyniki badań biologicznych dla próbek zawierających związek L42 jako domieszkę w masie. Natomiast rysunek 6.4.7 przedstawia zdjęcia wykonane podczas badania fluorescencji chlorofilu przy pomocy mikroskopu konfokalnego.



Rysunek 6.4.6. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek z domieszką L42

Spośród wszystkich układów ze związkiem L42 jedynie układ I0,5L42–0,5 wykazał znaczące obniżenie fluorescencji chlorofilu. Skuteczne przeciwdziałanie rozwojowi alg na powierzchni kompozytu cementowego o tym składzie przedstawiono na rysunku 6.4.7 obraz uzyskany w mikroskopie konfokalnym jest znacznie ciemniejszy niż próbek kontrolnych. Znacznie niższa intensywność fluorescencji chlorofilu wskazuje na ograniczenie rozwoju zielonych alg na powierzchni materiału. Obniżenie średniej fluorescencji chlorofilu dla tego układu wyniosło 81% względem próbki kontrolnej. Pozostałe układy charakteryzowały się znacznie mniejszym obniżeniem fluorescencji chlorofilu.



Rysunek 6.4.7. Zdjęcia przedstawiające fluorescencji chlorofilu na powierzchni próbek z domieszką L42

Biorąc pod uwagę negatywny wpływ na właściwości fizyko–mechaniczne zapraw z domieszką L42 (pomimo poprawy w porównaniu z HOL9) zdecydowano o zaprzestaniu stosowania tego związku jako domieszki w masie i podjęto decyzję o sprawdzeniu czy zastosowany powierzchniowo zadziała przeciw rozwojowi alg na powierzchni zaprawy.

6.4.3. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L42

W tabeli 6.4.2 zebrano wyniki badań, które wykonano dla kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L42 przez zanurzenie (Z) oraz pomalowanie (P).

Pokrywanie kompozytów cementowych roztworem związku L42 nie wpływało na ich nasiąkliwość oraz gęstość. Zastosowanie związku L42 jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych obniżyło wytrzymałość na ściskanie kompozytów o maksymalnie 15% dla $w/c=0,5$ oraz o maksymalnie 9% w przypadku $w/c=0,42$. Natomiast wszystkie badane próbki osiągnęły wytrzymałość na ściskanie wyższą niż 68 MPa (przy zastosowanym cemencie CEM I 42,5). W związku z tym stwierdzono, że wpływ pokrycia próbek związkiem L42 powierzchniowo nie jest jednoznacznie negatywny.

Pokryte próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu wykazały zbliżoną wytrzymałość do próbek kontrolnych przy $w/c=0,5$, a przy obniżonym w/c wystąpiło obniżenie wytrzymałość dla próbek pokrytych przez pomalowanie o około 21% względem

próbki niepokrytej. Próbki zabezpieczone związkami L42 przez zanurzenie o $w/c=0,42$ miały zbliżony do próbek kontrolnych spadek wytrzymałości po cyklicznym działaniu mrozu wynoszący 29,5%. Natomiast dla $w/c=0,5$ procentowy spadek wytrzymałości próbek pokrytych związkami L42 był zbliżony do procentowego spadku wytrzymałości próbek kontrolnych i wynosił około 45% niezależnie od sposobu naniesienia związku.

Tabela 6.4.2. Właściwości próbek kontrolnych oraz pokrytych związkami L42 przez zanurzenie (Z) oraz pomalowanie (P)

Nazwa	Nasiąkliwość [%]	Gęstość [g/cm ³]	Wyt. na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność		Spadek wyt. po zamrażaniu [%]
				Ref [MPa]	Zam [MPa]	
I0,42	6,3±0,0	2,173±0,035	75,3±5,1	54,9±5,3	40,5±2,7	26,3
I0,42 L42-Z	6,3±,01	2,168±0,016	74,4±4,7	56,7±2,0	40,0±2,7	29,5
I0,42 L42-P	6,5±0,1	2,161±0,008	68,4±3,6	53,5±5,0	31,8±1,0	40,7
I0,5	7,1±0,1	2,166±0,008	84,2±1,8	64,8±1,1	37,1±2,0	42,8
I0,5 L42-Z	7,0±01	2,109±0,016	71,4±3,1	66,2±3,0	37,9±1,1	42,7
I0,5 L42-P	7,0±0,1	2,138±0,009	82,6±6,2	66,3±3,5	36,9±1,9	44,4

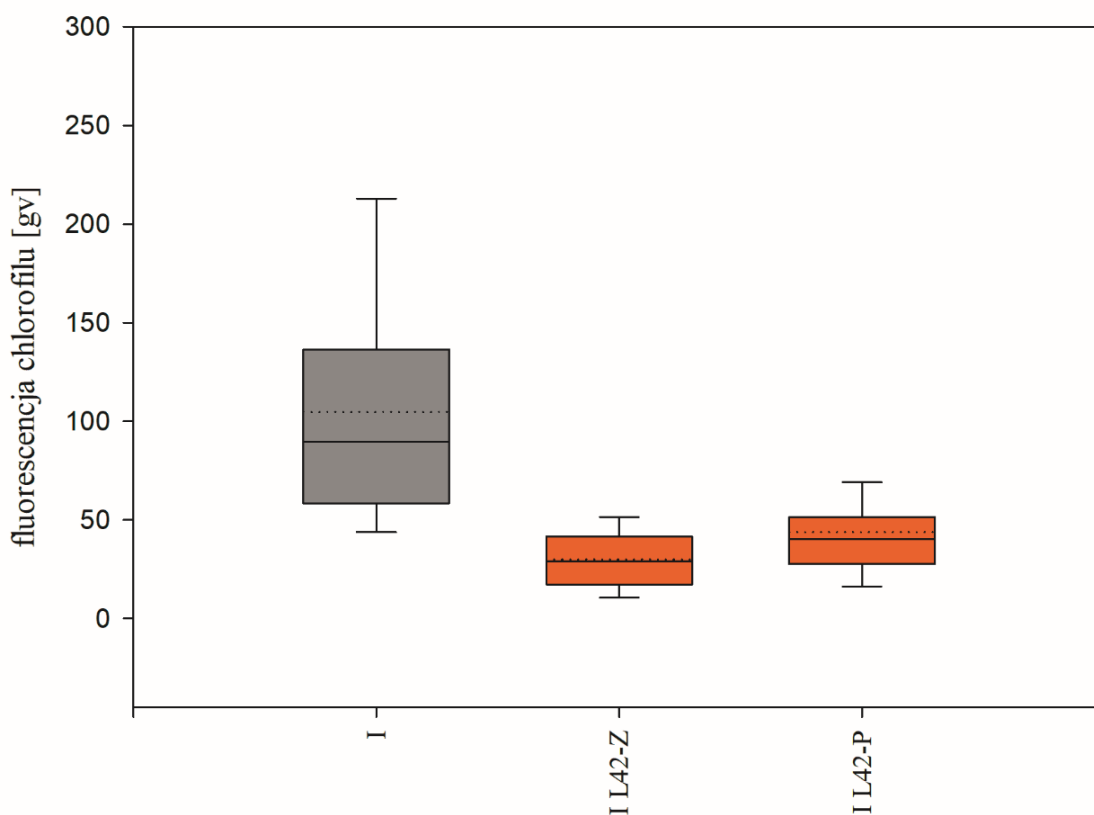
Powierzchniowe naniesienie związku L42 skutkowało uzyskaniem zbliżonych wyników do próbek pokrytych związkiem HOL9. W porównaniu ze związkiem REF związek L42 miał mniejszy wpływ na nasiąkliwość. W przypadku wytrzymałości na ściskanie pokrytych kompozytów związek L42 wykazał większe różnice przy pomalowaniu między $w/c=0,5$ i $w/c=0,42$ niż dla związku REF. Pomalowanie kompozytów związkiem L42 skutkowało poprawą mrozoodporności próbek z $w/c=0,5$ i pogorszenie odporności przy $w/c=0,42$ w porównaniu z próbkami pokrytymi związkiem REF.

6.4.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L42

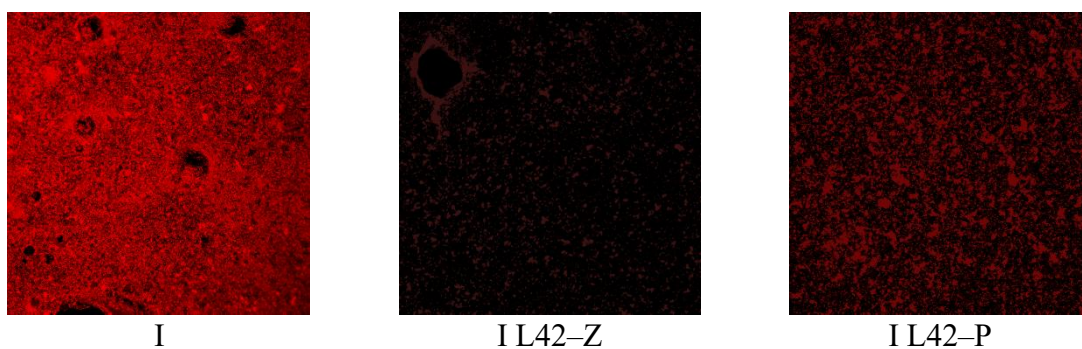
Rysunek 6.4.8 przedstawia wyniki badania intensywności fluorescencji chlorofilu na powierzchni próbek wykonanych z CEM I pokrytych związkiem L42 oraz próbek kontrolnych – bez pokrycia. Z kolei na rysunku 6.4.9 zaprezentowano zdjęcia wykonane podczas badania mikroskopem konfokalnym.

Na podstawie rysunku 6.4.9 odnotowano, że naniesienie roztworu związku L42 na powierzchnie stwardniałego kompozytu cementowego skutkowało zmniejszeniem intensywności fluorescencji chlorofilu, co świadczy o korzystnym działaniu związku

w przeciwdziałaniu rozwojowi zielonych alg. Naniesienie 5% alkoholowego roztworu związku L42 poprzez zanurzenie skutkowało obniżeniem fluorescencji chlorofilu o 80%.



Rysunek 6.4.8. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek pokrytych związkiem L42

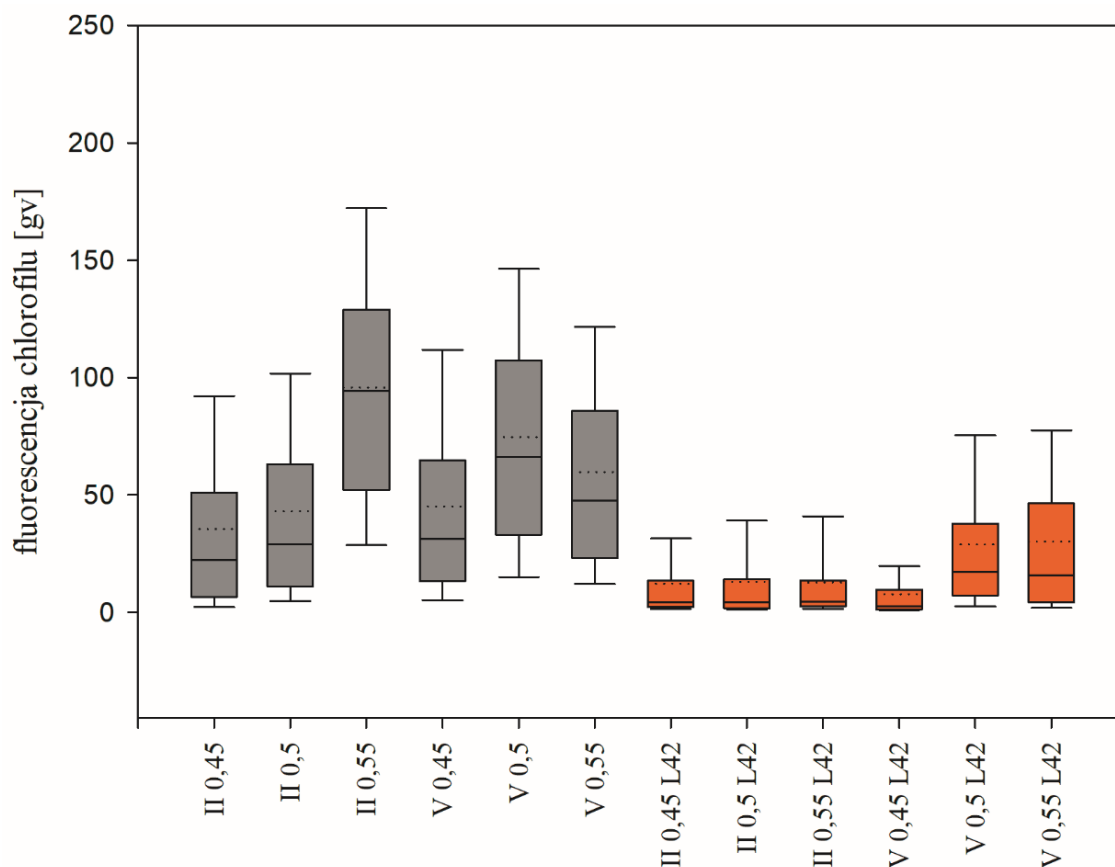


Rysunek 6.4.9. Zdjęcia wykonane podczas badania intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek pokrytych związkiem L42

W związku ze zwiększeniem odporności na rozwój alg kompozytów cementowych pokrytych związkiem L42 oraz brakiem pogorszenia właściwości fizyko–mechanicznych pokrytych kompozytów, zdecydowano o sprawdzeniu czy naniesienie związku na kompozyty cementowe wykonane z innych rodzajów cementu oraz w szerszym przedziale stosunku wodno–cementowego.

6.4.5. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V pokrytych związkem L42

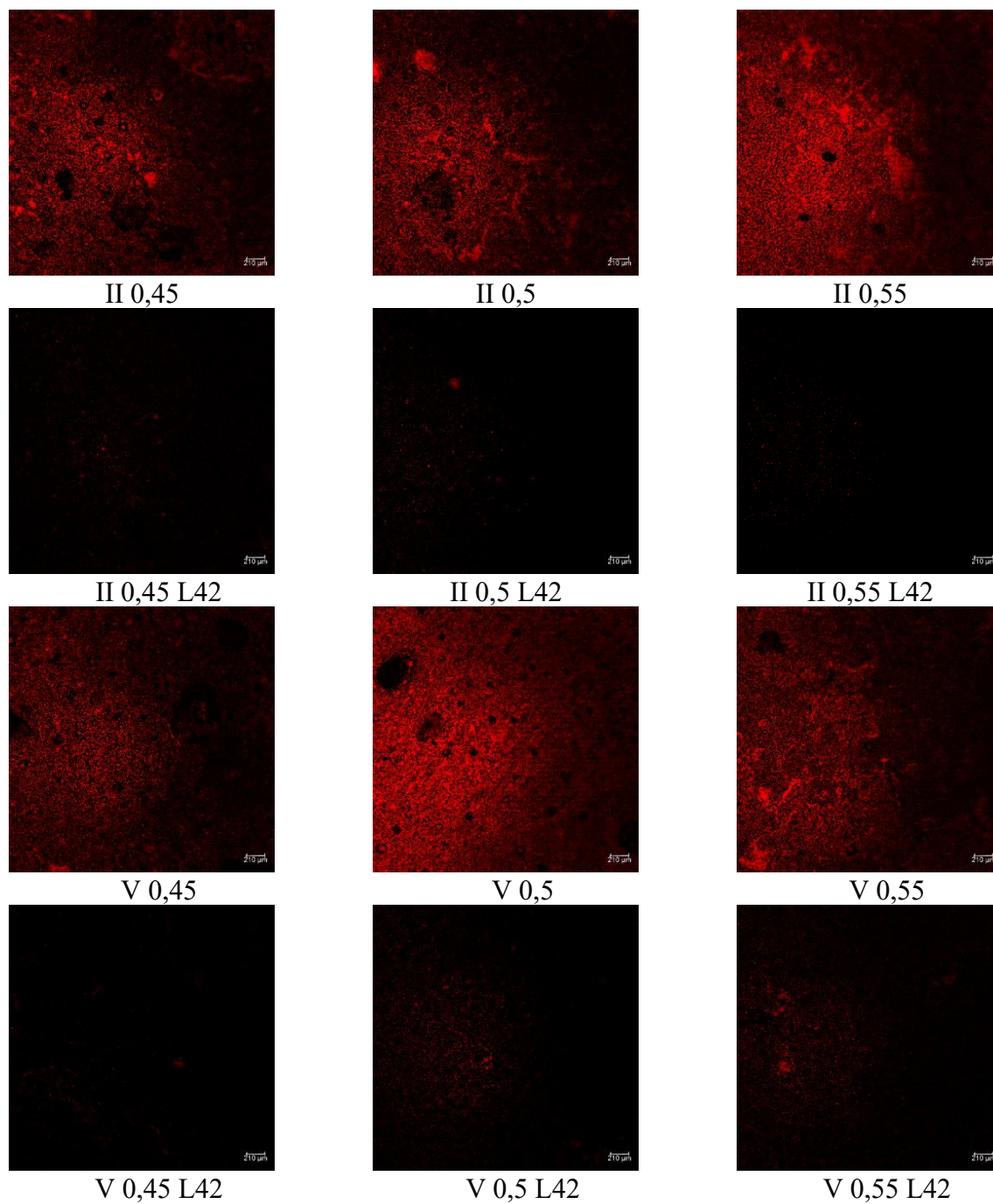
Rysunek 6.4.10 przedstawia wyniki badania intensywności fluorescencji chlorofilu na powierzchni próbek wykonanych z CEM II i CEM V pokrytych związkem L42 oraz próbek kontrolnych – bez pokrycia. Z kolei na rysunku 6.4.11 zaprezentowano zdjęcia wykonane podczas badania mikroskopem konfokalnym.



Rysunek 6.4.10. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek z CEM II oraz CEM V pokrytych L42

Przeprowadzone badanie fluorescencji chlorofilu wykazało, iż zastosowanie 5% alkoholowego roztworu związku L42 jako pokrycia kompozytów cementowych wykonanych z CEM II oraz CEM V, podobnie jak w przypadku kompozytów wykonanych z CEM I, pozwoliło na obniżenie średniej fluorescencji względem próbek kontrolnych od 66% do 88% dla CEM II oraz od 50% do 83% dla CEM V zależnie od w/c matrycy cementowej. Intensywność fluorescencji chlorofilu próbek kontrolnych zależała zarówno od rodzaju użytego cementu jak i stosunku wodno–cementowego, natomiast intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni kompozytów pokrytych roztworem związku

L42 była na zbliżonym poziomie. Największe obniżenie średniej fluorescencji chlorofilu uzyskano dla próbek wykonanych z CEM II przy $w/c=0,55$.



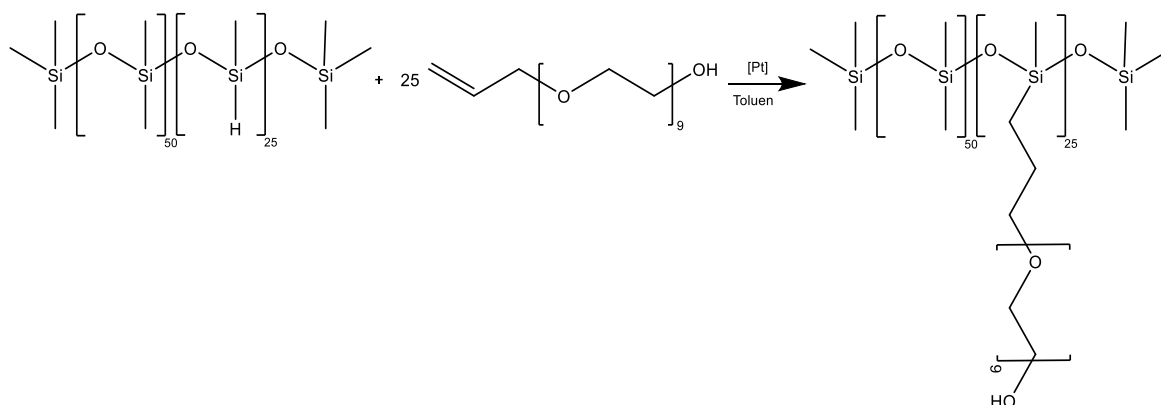
Rysunek 6.4.11. Zdjęcia próbek wykonanych z CEM II i CEM V pokrytych związkiem L42 podczas badania fluorescencji chlorofilu mikroskopem konfokalnym

6.4.6. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku L42

Związek L42 podobnie jak HOL9 nie powinien mieć zastosowania jako domieszka w masie do kompozytów cementowych z uwagi na pogorszenie parametrów wytrzymałościowych oraz obniżenie odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, które przekreślają jego zastosowanie jako domieszki nawet przy poprawie odporności na rozwój alg. Związek L42 ma natomiast zastosowanie do pokrywania materiałów cementowych. Siloksan z 2 grupami polieterowymi skutecznie zabezpiecza kompozyty cementowe przed rozwojem alg na ich powierzchni. Zastosowanie 2 grup polieterowych w związku L42 pozwoliło na większe obniżenie średniej fluorescencji chlorofilu względem związku z 1 grupą polieterową (związku HOL9). Obniżenie wyniosło 80% dla kompozytów wykonanych z cementu portlandzkiego oraz 88% dla kompozytów wykonanych z cementów o obniżonej zawartości klinkieru (dla związku HOL9 było to odpowiednio 66% i 78%). Co więcej związek L42, podobnie jak HOL9, jest odpowiedni do stosowania na podłoża wykonane z różnego rodzaju cementów. Z uwagi, że zwiększenie ilości grup polieterowych z 1 do 2 (modyfikacja związku HOL9 na L42) skutkowało poprawą właściwości fizyko-mechanicznych kompozytów cementowych, do których związek był dodawany jako domieszka w masie, podjęto decyzję o tym, by w kolejnej modyfikacji zwiększyć ilość grup polieterowych do 25.

6.5. MODYFIKACJA 4 – 25 grup polieterowych w siloksanie – związek AP6

W tym podejściu postanowiono użyć 25 grup polieterowych (hydrofilowych) zamieniając 25 grup metylowych (hydrofobowych) w siloksanie. Modyfikacja ma na celu sprawdzenie czy większa ilość grup polieterowych umożliwi stosowanie związku AP6 jako domieszki do kompozytów cementowych. Schemat otrzymania związku AP6 przedstawiono na rysunku 6.5.1.



Rysunek 6.5.1. Schemat otrzymania związku AP6

6.5.1. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem AP6 jako domieszką w masie

W tabeli 6.5.1. zebrano wyniki uzyskane dla świeżej mieszanki oraz stwardniałych kompozytów z domieszką AP6 oraz próbek kontrolnych.

Tabela 6.5.1. Właściwości próbek kontrolnych oraz ze związkiem AP6

Nazwa	Rozpływ [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wyt. na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
I 0,42	137,5±1,8	7,2±0,0	7,1±0,4	2,347±0,008	2,365±0,006	7,4±0,2	9,2±0,2
I 0,42 AP6–0,2	150,0±3,3	6,3±0,0	6,6±0,1	2,293±0,009	2,272±0,011	7,3±0,4	7,7±0,3
I 0,42 AP6–0,5	140,0±0,0	6,3±0,1	6,6±0,1	2,268±0,003	2,286±0,010	7,4±0,2	8,0±0,2
I 0,42 AP6–1	129,0±4,7	6,1±0,1	5,8±0,6	2,154±0,007	2,258±0,013	7,0±0,2	7,3±0,4
I 0,5	208,5±1,7	7,9±0,1	7,5±0,1	2,382±0,006	2,372±0,005	6,9±1,0	8,5±0,2
I 0,5 AP6–0,2	208,5±0,2	7,1±0,0	7,4±0,1	2,221±0,004	2,180±0,003	6,7±0,1	7,4±0,3
I 0,5 AP6–0,5	210,0±0,0	6,9±0,1	7,2±0,1	2,228±0,020	2,255±0,003	6,8±0,4	7,3±0,2
I 0,5 AP6–1	207,5±1,2	6,8±0,0	7,1±0,1	2,196±0,007	2,276±0,007	7,0±0,1	8,3±0,3

Zastosowanie domieszki AP6 do zapraw z $w/c=0,5$ nie wpłynęło w sposób znaczący i jednoznaczny na konsystencję świeżej zaprawy. Przy dozowaniu w ilości 0,2% nie odnotowano zmiany w średnicy rozplýwu, przy dozowaniu w ilości 0,5% zaobserwowano wzrost średnicy rozplýwu o 0,7%, a przy dozowaniu w ilości 1% zmniejszenie średnicy o 0,5%. Natomiast przy obniżonym stosunku wodno–cementowym wynoszącym 0,42 dodanie domieszki AP6 w ilości 0,2% skutkowało zwiększeniem średnicy rozplýwu o 9 %. Następnie wraz ze wzrostem zawartości związku średnica rozplýwu malała i dla dozowania w ilości 1% była o 6% mniejsza niż dla próbki kontrolnej. Prowadzi to do wniosku, że domieszka AP6 może wpływać na konsystencję świeżej zaprawy, a jej wpływ zależy w pierwszej kolejności od wodno–cementowego, a w drugiej kolejności od ilości samej domieszki.

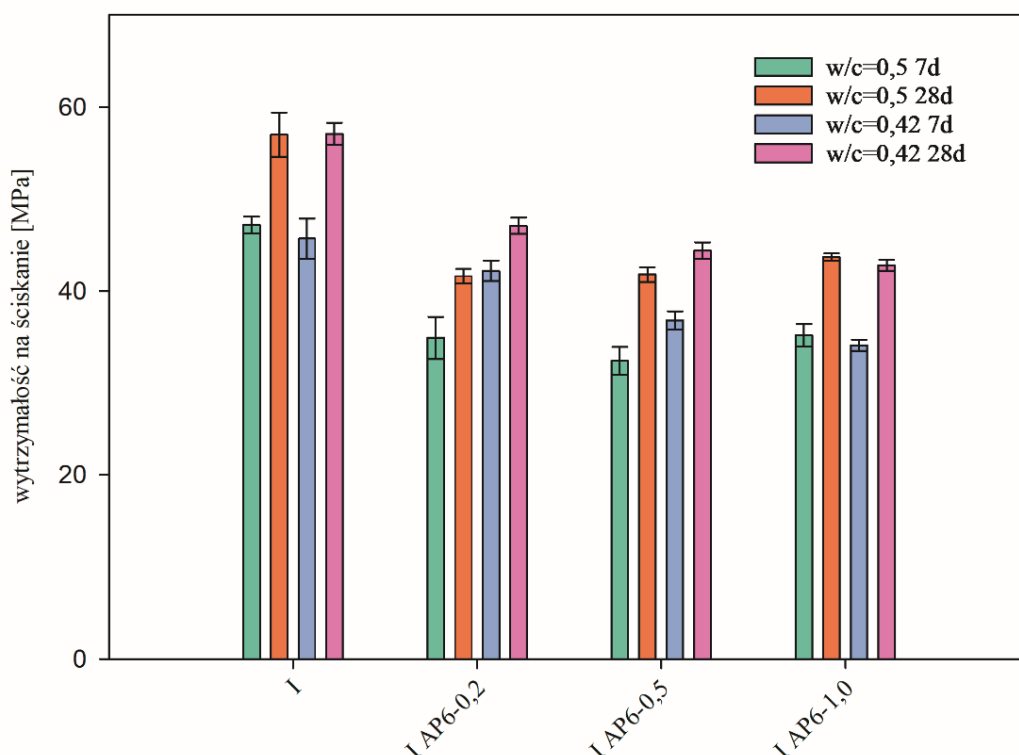
Związek AP6 dodany do zapraw skutkowało spadkiem nasiąkliwości stwardniałych zapraw zarówno po 7 jak i 28 dniach dojrzewania, a nasiąkliwość była tym niższa im wyższa zawartość związku AP6. Dla próbek z $w/c=0,5$ niższą nasiąkliwość osiągnięto po 7 dniach niż po 28 dniach, a obniżenie względem próbek kontrolnych wyniosło 14%. Po 28 dniach obniżenie wynosiło jedynie 5% względem próbek kontrolnych. Dla kompozytów z $w/c=0,42$ obniżenie nasiąkliwości po 7 dniach wyniosło 15%, a po 28 dniach 18% względem próbek kontrolnych. Efekt obniżenia nasiąkliwości był większy niż dla związku L42 jednak mniejszy niż dla próbek zawierających związek REF.

Gęstość zapraw z domieszką AP6 została obniżona względem próbek kontrolnych. Maksymalna obniżenie gęstości wystąpiło przy 1% ilości domieszki po 7 dniach i wynosiło 8% zarówno dla $w/c=0,5$ jak i $w/c=0,42$.

Wpływ domieszki AP6 na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu kompozytów cementowych był nieznaczny po 7 dniach dojrzewania niezależnie od w/c . Po 28 dniach dojrzewania próbki zawierające domieszkę AP6 miały wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu niższą od próbek referencyjnych maksymalnie o 21% i 14% odpowiednio dla $w/c=0,42$ i $w/c=0,5$. Uzyskane wyniki wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu były wyższe zarówno od próbek z domieszką REF jak i L44, HOL9 i L42.

Zastosowanie związku AP6 jako domieszki skutkowało obniżeniem wytrzymałości na ściskanie zarówno po 7 jak i 28 dniach przedstawionej na rysunku 6.5.2. Największy spadek wytrzymałości po 7 dniach odnotowano dla próbek z 0,2% związku AP6 przy $w/c=0,5$ i wynosił on 31% względem próbek kontrolnych. Natomiast po 28 dniach największe obniżenie wytrzymałości osiągnięto dla układu I0,5AP6–0,2 i wyniosło ono 27% względem próbek kontrolnych. Co ważne, próbki z $w/c=0,5$ oraz domieszką AP6 nie

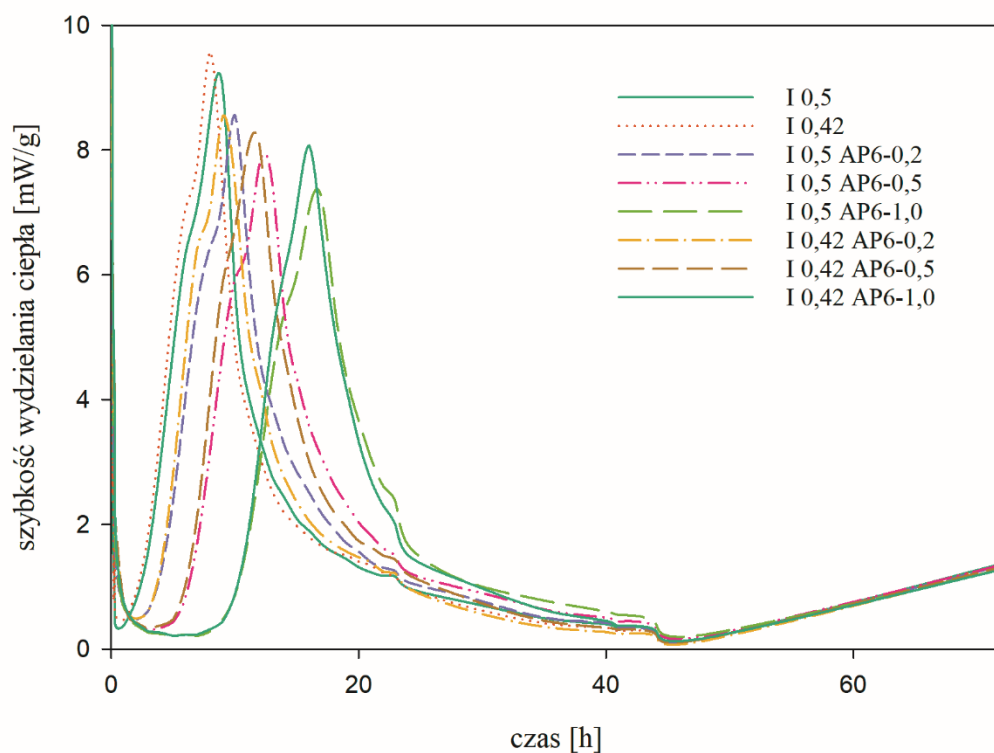
osiągnęły po 28 dniach dojrzewania wytrzymałości 42,5 MPa (wyjątkiem był układ I0,5AP6-1 – 43,7 MPa), a próbki o obniżonym $w/c=0,42$ wszystkie przekroczyły wytrzymałość 42,5 MPa. Uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie były porównywalne z wynikami próbek z domieszką REF oraz wyższe od wytrzymałości próbek z domieszką HOL9 i L42, co wskazuje, że zwiększenie ilości grup polieteryowych skutkowało zwiększeniem wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych.



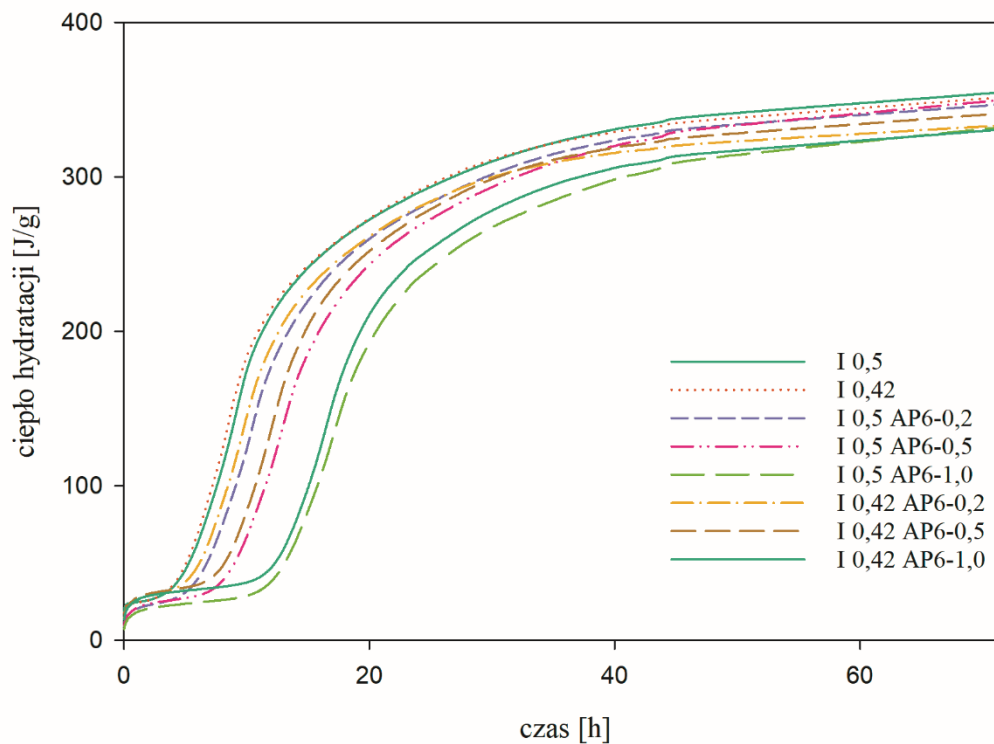
Rysunek 6.5.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkami AP6

Wyniki badania ciepła hydratacji przedstawiono na rysunku 6.5.3 i 6.5.4. Analiza szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji zapraw z domieszką AP6 pozwala zauważyć, że zastosowanie związku AP6 skutkowało zarówno wydłużeniem okresu indukcji, który był zależny głównie od ilości związku i niezależny od stosunku w/c zapraw, oraz obniżeniem oraz przesunięciem w czasie głównego szczytu efektu egzotermicznego, a przesunięcie było zależne zarówno od ilości związku jak i stosunku wodno–cementowego. Co istotnie, obniżenie maksimum głównego efektu egzotermicznego było mniejsze a przesunięcie większe niż w próbkach z domieszką HOL9 i L42. Wydłużenie okresu indukcji względem próbek kontrolnych dla związku AP6 w ilości 0,2% wyniosło około 2,5 h, dla ilości 0,5% było to około 5 h, a dla ilości 1% aż 8,5 h. Natomiast przesunięcie szczytu głównego efektu egzotermicznego dla próbek z $w/c=0,5$ wynosiło 2 h dla ilości 0,2%, 4 h dla ilości 0,5% oraz 9 h dla ilości 1% względem próbek kontrolnych. Przesunięcie szczytu

głównego efektu egzotermicznego dla próbek z $w/c=0,42$ i ilości 0,2% związku AP6 wyniosło 1h, dla ilości 0,5% były to 4 h, a dla ilości 1% aż 8 h.



Rysunek 6.5.3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem AP6

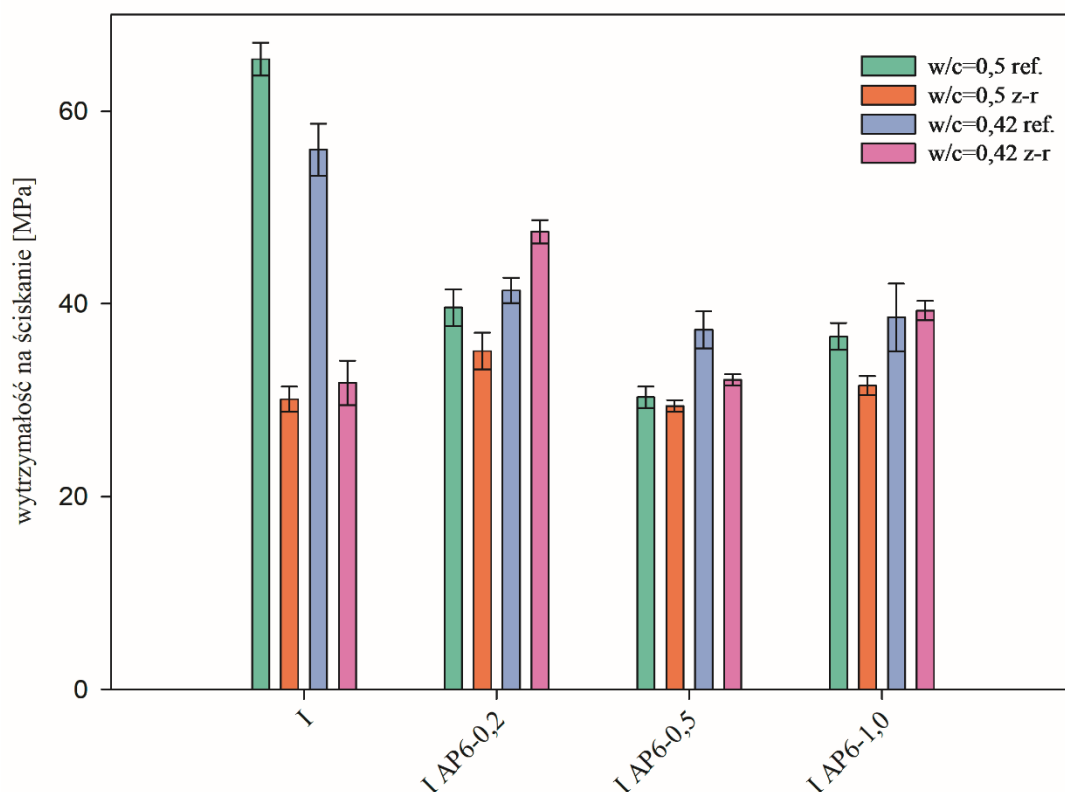


Rysunek 6.5.4. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem AP6

W przypadku analizy sumarycznego ciepła wydzielonego po 41 h hydratacji zaobserwowano obniżenie ciepła wraz ze wzrostem zawartości związku AP6 z 332 J/g dla próbek kontrolnych do 301 J/g dla próbek z 1% ilością związku AP6 – daje to spadek o 9%. Dla próbek z obniżonym w/c osiągnięto największy spadek dla ilości 1% związku AP6 – 7,5% względem próbek kontrolnych. Natomiast dla niższych zawartości domieszki (0,2% i 0,5%) uzyskano obniżenie całkowitego ciepła hydratacji odpowiednio o 4,8% i 3,6% po 41 godzinach.

Domieszka AP6 modyfikowała przebieg hydratacji spoiwa cementowego wydłużając okres indukcji bardziej niż domieszka HOL9 oraz domieszki REF i L42, które nie wydłużały okresu indukcji. Efekt nie był jednak, aż tak mocny jak w przypadku zastosowania tych samych ilości domieszki L44. Dodatkowo uzyskane wytrzymałości na ściskanie kompozytów z domieszką AP6 charakteryzowały się obniżoną wytrzymałością na ściskanie w porównaniu z próbkami kontrolnymi oraz próbkami zawierającymi domieszkę L44, w porównaniu do kompozytów z domieszką L42 uzyskane wytrzymałości na ściskanie były zbliżone, natomiast w porównaniu z domieszką HOL9 wyższe.

Analiza wyników wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zmrzaniu i rozmrażaniu zaprezentowanych na rysunku 6.5.5 wykazała, że próbki z domieszką AP6 charakteryzowała wysoka mrozoodporność. Spadek wytrzymałości próbek o stosunku w/c=0,5 po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania nie przekraczał 14% (przy czym dla próbek kontrolnych wynosił ponad 50%), a dla stosunku w/c=0,42 nie przekraczał 13% (dla próbek kontrolnych było to ponad 40%). Co więcej przy obniżonym w/c niektóre z serii badawczych (I0,42AP6–0,2 oraz I0,42AP6–1) poddane cyklicznemu zmrzaniu i rozmrażaniu osiągnęły wytrzymałości wyższe od próbek referencyjnych (niepoddanych działaniu mrozu). Szczególnie korzystny wpływ na mrozoodporność zaprawy zaobserwowano przy dozowaniu 0,2% i obniżonym w/c. Probki o takim składzie osiągnęły wytrzymałość po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania o 46% wyższą niż próbki kontrolne poddane badaniu, a wytrzymałość ta wyniosła 47,2 MPa. Uzyskane wytrzymałości były wyższe niż próbek zawierających domieszki HOL9 i L42, jednak niższe niż kompozytów ze związkiem REF i znacznie niższe niż kompozytów z domieszką L44.

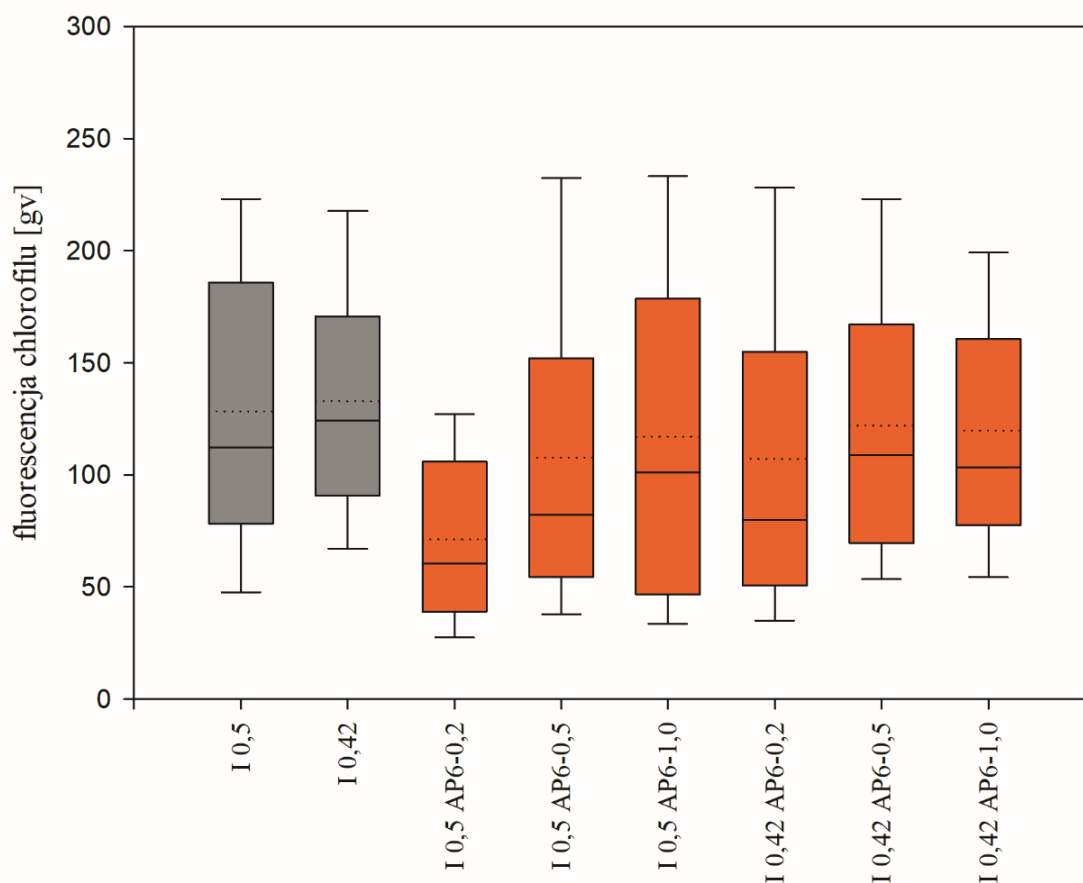


Rysunek 6.5.5. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem AP6 poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania

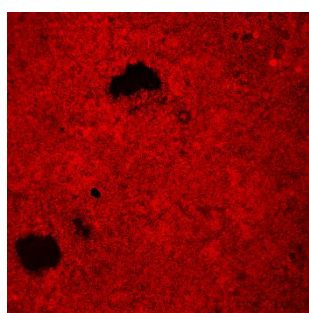
6.5.2. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem AP6 jako domieszką w masie

Na rysunku 6.5.6 przedstawiono wyniki badania fluorescencji chlorofilu na powierzchni kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem AP6 jako domieszką w masie. Z kolei na rysunku 6.5.7 przedstawiono zdjęcia wykonane podczas badania intensywności fluorescencji chlorofilu mikroskopem konfokalnym.

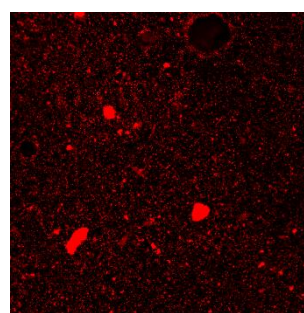
Układem, w którym zaobserwowano największe obniżenie średniej fluorescencji chlorofilu była kompozyt cementowy z w/c=0,5 i 1% zawartością AP6, a obniżenie wyniosło 44% względem średniej intensywności chlorofilu mierzonej na powierzchni próbki kontrolnej. Obniżenie było znacznie niższe niż obniżenie intensywności fluorescencji chlorofilu dla pozostałych związków. Dla kompozytów ze związkiem REF, HOL9 i L42 maksymalne obniżenie intensywności fluorescencji chlorofilu wyniosło odpowiednio 72%, 82% i 80%. Co więcej dla tego układu (I0,5AP6-1) zaobserwowano znaczny spadek wytrzymałości po 7 i 28 dniach (25% i 23% odpowiednio względem próbek kontrolnych).



Rysunek 6.5.6. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek z domieszką AP6



I 0,5



I 0,5 AP6-1

Rysunek 6.5.7. Zdjęcia przedstawiające fluorescencję chlorofilu badaną na powierzchni próbek z domieszką AP6

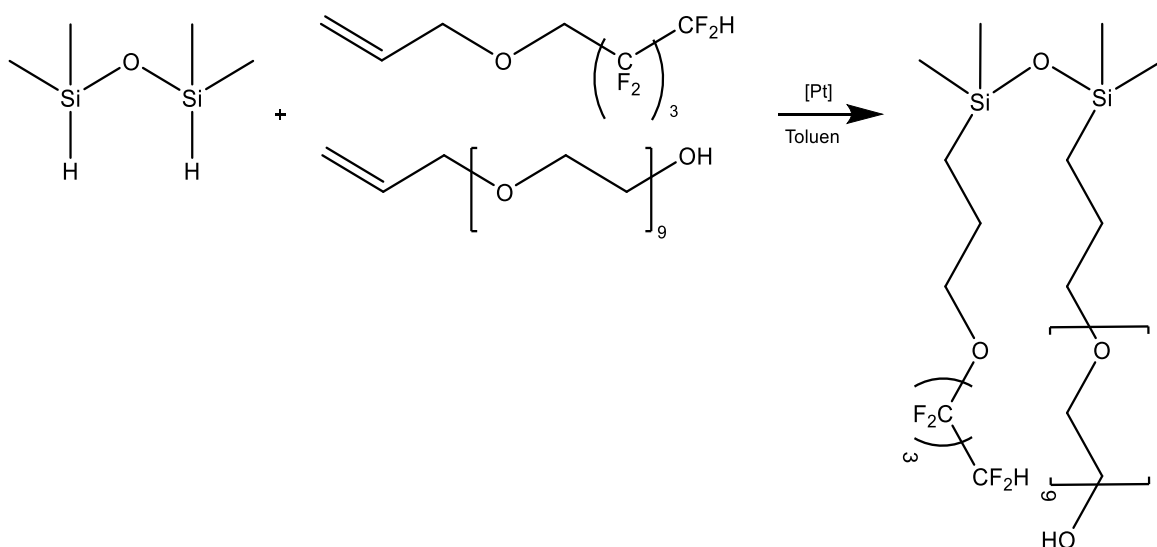
W związku z brakiem znaczącej poprawy w przeciwdziałaniu rozwojowi alg na powierzchni materiału zdecydowano o nie przeprowadzaniu badań dla zastosowania powierzchniowego.

6.5.3. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku AP6

Zwiększenie ilości grup polieterowych względem związków HOL9 (1 grupa polieterowa) i L42 (2 grupy polieterowe) w FZK do 25 i zastosowanie związku AP6 jako domieszki w masie, skutkowało uzyskaniem wytrzymałości na ściskanie zbliżonych do kompozytów zawierających związek L42 i REF oraz wyższych niż dla kompozytów ze związkiem HOL9. Z kolei wpływ modyfikacji związku przez zastosowanie 25 grup polieterowych na odporność na cykliczne rozmrażanie i zamrażanie kompozytów cementowych był pozytywny, w przeciwieństwie do wpływu związku HOL9 i L42, które powodowały pogorszenie, oraz był zbliżony do wpływu związku REF. Kompozyty cementowe ze związkiem AP6 charakteryzował spadek wytrzymałości na ściskanie po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania względem próbek referencyjnych poniżej 14%. Dodatkowo zastosowanie AP6 nie powodowało znaczącej poprawy odporności na rozwój alg (maksymalne obniżenie średniej intensywności fluorescencji chlorofilu wyniosło 44%), a poprawa była gorsza niż dla związku REF, HOL9 i L42 dla których osiągnięto obniżenie średniej fluorescencji chlorofilu o odpowiednio 72%, 82% i 80%. W związku z tym zdecydowano o nie stosowaniu związku AP6 ani jako domieszki w masie, ani jako modyfikacji powierzchniowej.

6.6. MODYFIKACJA 5 – 1 grupa polieterowa i 1 grupa fluoroalkilowa – związek L43

W tym podejściu postanowiono wrócić do siloksanu z 2 grupami 1 grupą polieterową (hydrofilową) oraz 1 grupą fluoroalkilową (superhydrofobową) podstawiając 2 grupy metylowe (hydrofobowe). Schemat otrzymania związku L43 przedstawiono na rysunku 6.6.1. Modyfikacja ma na celu uzyskanie związku poprawiającego właściwości fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych oraz ograniczającego rozwój alg na powierzchni materiału. Wybór grupy fluoroalkilowej podyktowany jest jej skutecznością w powłokach typu „antygrafitti”.



Rysunek 6.6.1. Schemat otrzymania związku L43

6.6.1. Wyniki fizyko–mechaniczne dla kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L43 jako domieszką w masie

W tabeli 6.6.1 zebrano wyniki badań wykonanych dla próbek zawierających związek L43 jako domieszkę w masie.

Dodanie domieszki L43 spowodowało zmniejszenie średnicy rozplywu świeżej zaprawy, przy czym większy spadek zaobserwowano w próbkach o stosunku w/c wynoszącym 0,5, wynosił on nawet 13% wraz ze wzrostem zawartości związku. Przy obniżonym w/c osiągnięto mniejsze średnice rozplywu, a dodanie domieszki L43 skutkowało dalszą redukcją średnicy rozplywu, średnica malała wraz ze wzrostem ilości związku L43 do 0,5%, natomiast dodanie 1% związku L43 do zaprawy o obniżonym w/c skutkowało zwiększeniem średnicy rozplywu względem próbki I0,42L43–0,5, ale wciąż średnica rozplywu była o 5% mniejsza od średnicy rozplywu próbki kontrolnej.

Badanie nasiąkliwości próbek z domieszką L43 przeprowadzone zostało po 7 i 28 dniach dojrzewania. Co do zasady wraz ze wzrostem zawartości związku nasiąkliwość zaprawy malała. Dla $w/c=0,5$ uzyskano obniżenie o 6% po 7 dniach oraz o 3% po 28 dniach. Obniżenie stosunku wodno–cementowego powodowało obniżenie nasiąkliwości próbek kontrolnych o 9% po 7 dniach oraz o 5% po 28 dniach dojrzewania. Dodatkowo zastosowanie związku L43 powodowało dalsze obniżenie nasiąkliwości. Procentowo nasiąkliwość próbek z $w/c=0,42$ została obniżona o 10% dla ilości 1% po 7 dniach oraz o 8% po 28 dniach.

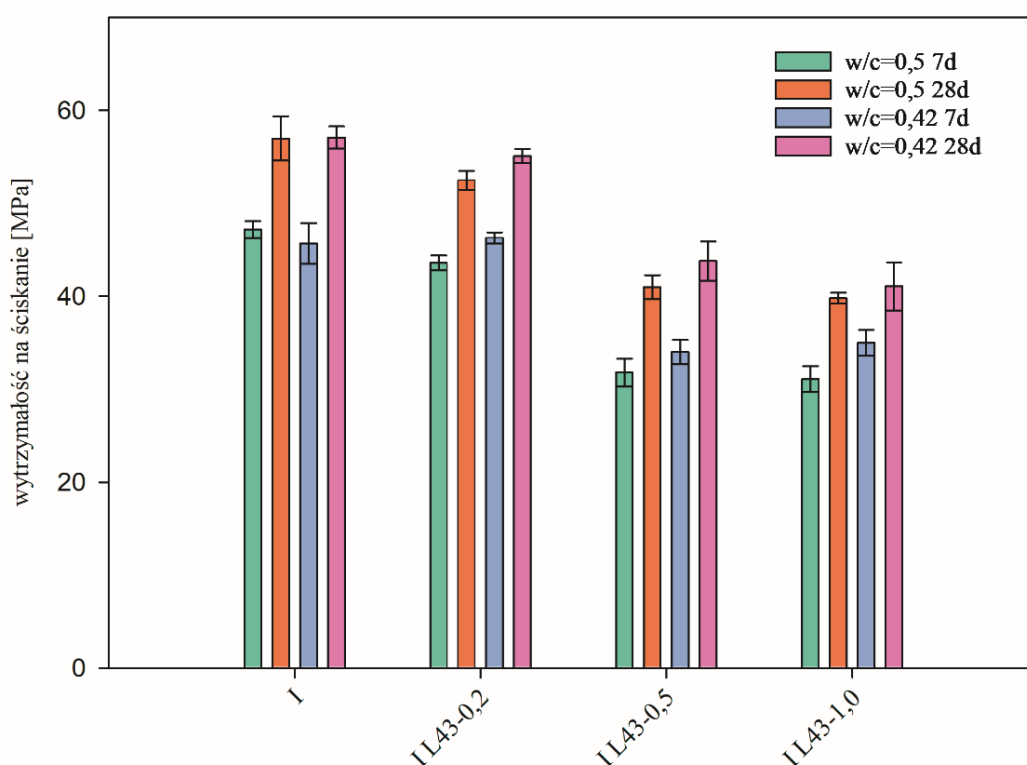
Tabela 6.6.1. Właściwości próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43

Nazwa	Rozpływ [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wyt. na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
I 0,42	137,5±1,8	7,2±0,0	7,1±0,4	2,347±0,008	2,365±0,006	7,4±0,2	9,2±0,2
I 0,42 L43–0,2	132,5±1,9	7,4±0,1	6,9±0,1	2,328±0,003	2,345±0,013	7,8±0,4	9,0±0,4
I 0,42 L43–0,5	125,0±4,0	6,8±0,0	6,7±0,1	2,288±0,012	2,323±0,019	6,7±0,3	7,7±0,3
I 0,42 L43–1	130,0±0,0	6,5±0,1	6,5±0,1	2,310±0,009	2,345±0,004	6,7±0,3	7,1±0,3
I 0,5	208,5±1,7	7,9±0,1	7,5±0,1	2,382±0,006	2,372±0,005	6,9±1,0	8,5±0,2
I 0,5 L43–0,2	216±2,8	7,6±0,1	7,3±0,1	2,304±0,009	2,339±0,004	7,3±0,2	8,3±0,2
I 0,5 L43–0,5	195,0±0,0	7,4±0,1	7,1±0,1	2,257±0,012	2,304±0,006	5,7±0,1	7,2±0,1
I 0,5 L43–1	181±0,6	7,4±0,1	7,3±0,0	2,294±0,008	2,306±0,007	6,2±0,4	7,2±0,1

W przypadku badania gęstości zastosowanie związku L43 skutkowało obniżeniem gęstości względem próbek kontrolnych, a maksymalne obniżenie uzyskano dla układu L43–0,5 i wynosiło 5% po 7 dniach oraz 3% po 28 dniach. Dla próbek z obniżonym $w/c=0,42$ również największe obniżenie gęstości uzyskano dla układu z 0,5% zawartością związku, a obniżenie względem próbek kontrolnych po 7 dniach wyniosło 3% i 2% po 28 dniach dojrzewania.

Domieszka L43 dodana w ilości 0,2% nie wpływała na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu. Zwiększenie ilość związku do 0,5% i 1% skutkowało obniżeniem wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu o 23% przy $w/c=0,42$ oraz o 15% przy $w/c=0,5$. Uzyskane wyniki były zbliżone do wyników uzyskanych dla związku L42 (z 2 grupami polieteryowymi).

Na rysunku 6.6.2 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie kompozytów kontrolnych oraz z domieszką L43. W przypadku próbek o stosunku wody do cementu wynoszącym 0,5 odnotowano znaczny spadek wytrzymałości wraz ze wzrostem ilości domieszki L43. Warto zauważyć, że przy zawartości domieszki wynoszącej 0,2% masy cementu spadek wytrzymałości w porównaniu z próbką kontrolną wyniósł 8% po 7 i 28 dniach. Natomiast dodanie większej ilości domieszki (0,5% m.c.) spowodowało spadek wytrzymałości na ściskanie o 33% i 28%, odpowiednio po 7 i 28 dniach. Dodanie 1% spowodowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie o 35% i 30%, odpowiednio po 7 i 28 dniach.



Rysunek 6.6.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43

Warto zauważyć, że po 28 dniach próbki zawierające 0,2% L43 spełniały wymagania dla cementu klasy 42,5 R. Z kolei próbki zawierające 0,5% i 1% tego związku tylko nieznacznie nie spełniały tego wymogu.

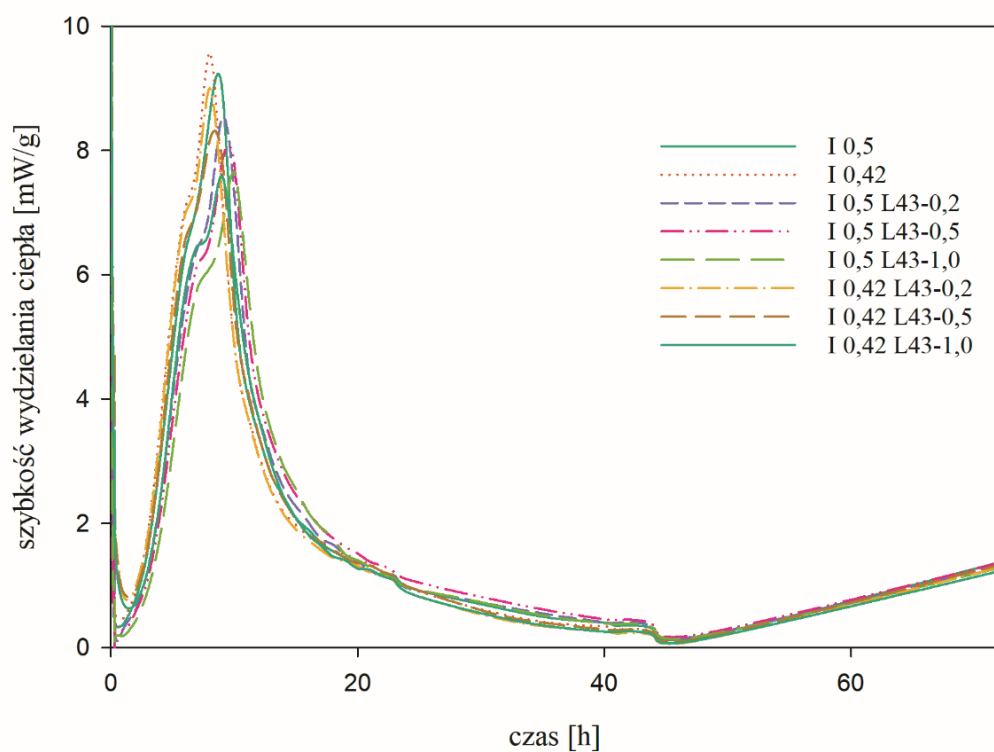
Wytrzymałość na ściskanie malała wraz ze wzrostem zawartości domieszki L43. Dodanie domieszki L43 zmniejszało wytrzymałość próbek również w układach z $w/c = 0,42$. Jednak zmniejszenie stosunku wodno–cementowego powodowało wzrost wytrzymałości próbek na ściskanie względem próbek z $w/c = 0,5$.

Warto zauważyć, że gdy stosunek wody do cementu był zmniejszony, a związek dodawany w ilości 0,2% masy cementu, wyniki wytrzymałości były podobne do

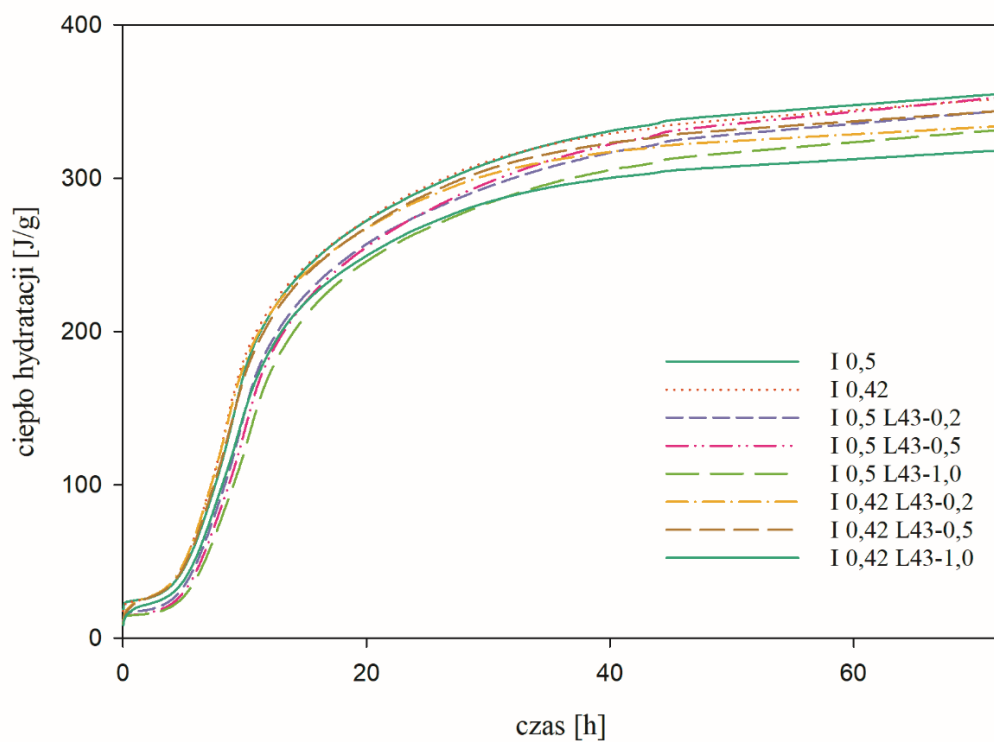
wytrzymałości próbek kontrolnych o tym samym stosunku wody do cementu. Po 7 dniach wytrzymałość próbek z 0,2% L43 była o 1,3% wyższa niż w przypadku próbki kontrolnej, a po 28 dniach była o 3,5% niższa.

Dodanie domieszki w ilości 1% masy cementu powodowało większe różnice w wytrzymałości w porównaniu z próbką kontrolną. Spadek wytrzymałości wyniósł 23,5% po 7 dniach i 28% po 28 dniach w porównaniu z próbkami bez domieszki, ale o tym samym stosunku w/c. Należy jednak zauważyć, że nawet próbki z 1% domieszką osiągnęły co najmniej 31 MPa po 7 dniach, niezależnie od stosunku wodno–cementowego. Ponadto przy zmniejszonym stosunku w/c próbka zawierająca 0,5% L43 również spełniała wymagania wytrzymałościowe dla klasy cementu 42,5 po 28 dniach.

Wyniki badania ciepła hydratacji przedstawiono na rysunku 6.6.3 i rysunku 6.6.4. Analiza przebiegu procesu hydratacji wykazała, że dodanie związku L43 powodowało nieznaczne wydłużenie okresu indukcji, o maksymalnie 1h. Natomiast przesunięcie szczytu głównego efektu egzotermicznego następowało dopiero przy dodaniu związku L43 w ilości 1% i dla obu w/c była to 1 h w odniesieniu do próbek kontrolnych. Wraz ze wzrostem zawartości domieszki odnotowano również nieznaczne obniżenie maksimum głównego efektu egzotermicznego oraz zaobserwowano obniżenie sumarycznego ciepła hydratacji po 41 h. Największe obniżenie względem próbek kontrolnych uzyskano dla zapraw zawierających 1% związku L43 i wynosiło ono 7% dla w/c=0,5 oraz 9% dla w/c=0,42. Natomiast najmniejsze obniżenie dla zapraw zawierających 0,5% związku L43 i dla obu w/c wynosiło 2%.



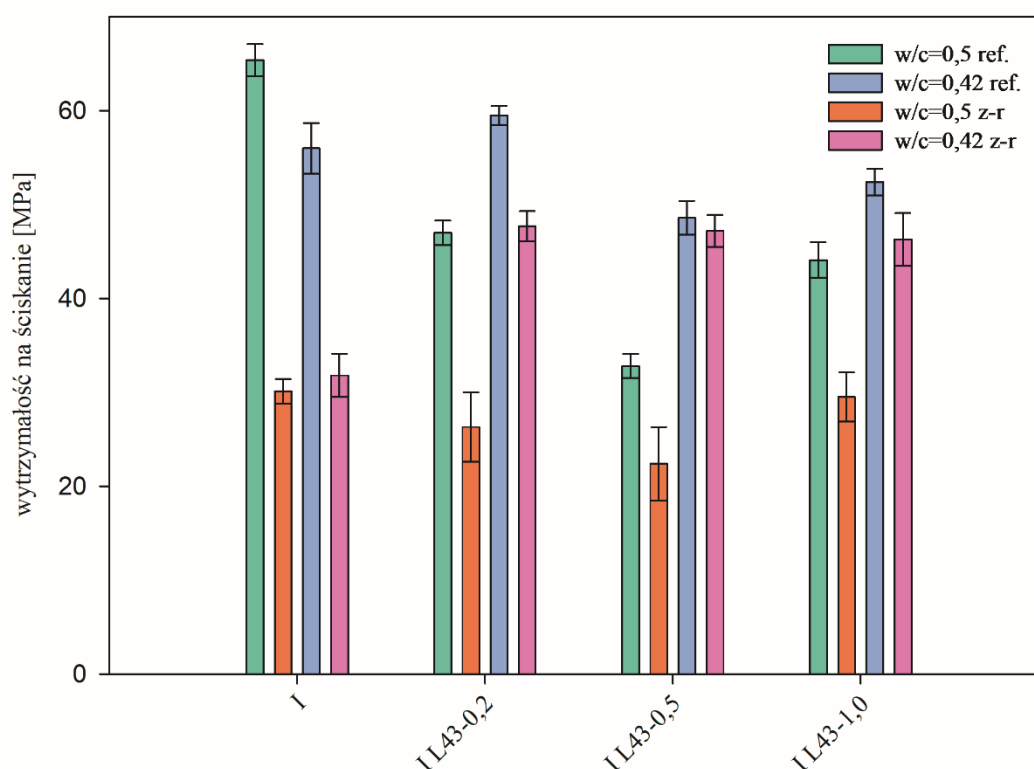
Rysunek 6.6.3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43



Rysunek 6.6.4. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43

Wyniki uzyskane w badaniu odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie przedstawiono na rysunku 6.6.5. Próbkki o zmniejszonym stosunku wody do cementu wykazały wyższą wytrzymałość na ściskanie zarówno po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu, jak i próbki referencyjne nie poddane działaniu mrozu, w porównaniu z próbkami o stosunku $w/c=0,5$. Ponadto próbki zawierające domieszkę L43 wykazywały większą mrozoodporność niż próbki bez tej domieszki.

Dodanie domieszki L43 spowodowało mniejszy procentowy spadek wytrzymałości w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Ponadto zmniejszenie stosunku wody do cementu i dodanie domieszki L43 powodowało, że spadek wytrzymałości próbek był poniżej 20%. W przypadku domieszki w ilości 0,5% spadek wytrzymałości wyniósł zaledwie 3%, przy zachowaniu wysokiej wytrzymałości w próbkach niepoddanych zamrożeniu. W związku z tym można stwierdzić, że domieszka L43 poprawia mrozoodporność matrycy cementowej w połączeniu ze zmniejszonym stosunkiem wody do cementu. Zmniejszenie stosunku wodno–cementowego do 0,42 pozwoliło uzyskać matrycę, która wytrzymuje 100 cykli zamrażania i rozmrażania przy spadku wytrzymałości poniżej 20%.



Rysunek 6.6.5. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43 poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania

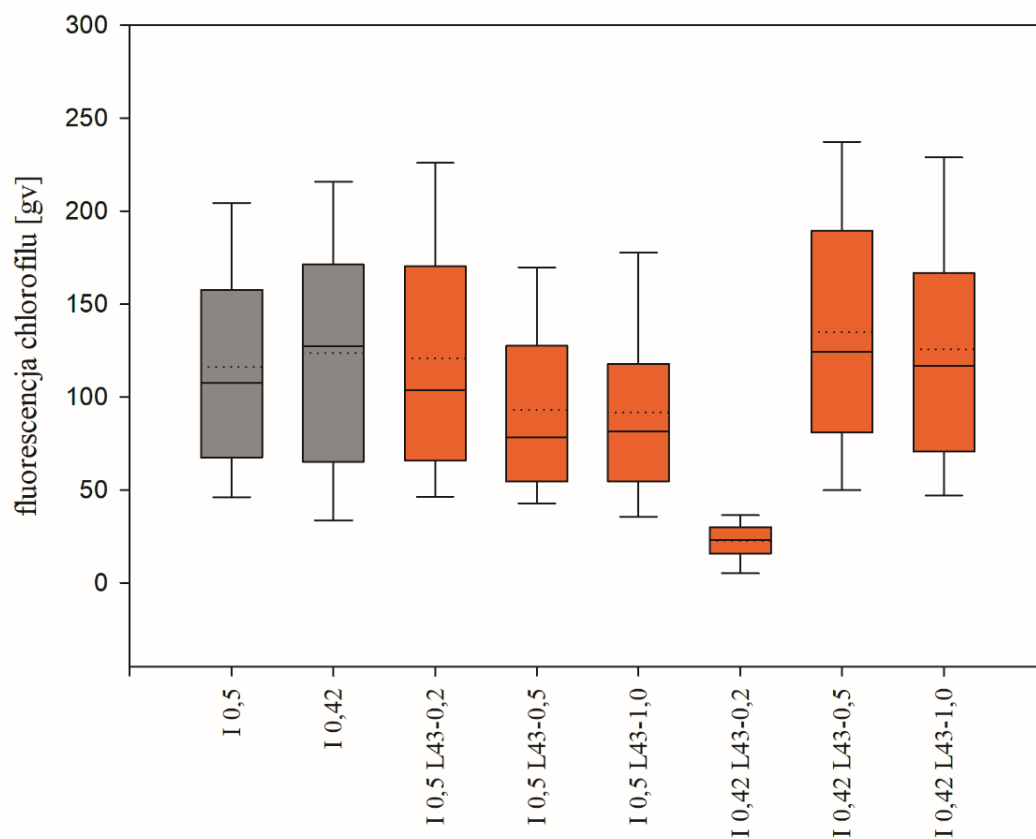
Z uwagi na poprawę odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie zdecydowano o przeprowadzeniu badania porowatości stwardniałego kompozytu cementowego. Wyniki badania zaprezentowano w tabeli 6.6.2. Dodanie domieszki L43 do świeżej mieszanki spowodowało wzrost zawartości powietrza i zwiększenie udziału mikroporów (A_{300}), przy jednoczesnym spadku wskaźnika rozkładu porów (L) poniżej 0,2 mm. Korzystny wpływ domieszki L43 odnotowano dla obu w/c. Wszystkie próbki z wyjątkiem I 0,5 spełniły wymagania normowe [205] na całkowitą zawartość powietrza powyżej 5,5% dla drobnokruszywowych kompozytów cementowych (kruszywo o wymiarze ziarn poniżej 8 mm). Analizowano również pozostałe wymagania sprawdzając czy: zawartość mikroporów $A_{300} > 1,5\%$, wskaźnik rozkładu porów $L < 0,2$ mm oraz powierzchnia właściwa porów α mieści się w zakresie od 16 do 24 mm^{-1} . Próbki o obniżonym wskaźniku wody do cementu wynoszącym 0,42 oraz zawartości L43 wynoszącej 0,5% i 1,0% masy cementu miały strukturę porów, która zapewniała najlepszą odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Wyniki te są zgodne z badaniami odporności na cykliczne działanie mrozu. Po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania utrata wytrzymałości wyniosła zaledwie 3% i 10,8% dla wskaźnika w/c=0,42 oraz zawartości L43 wynoszącej odpowiednio 0,5% i 1%.

Tabela 6.6.2. Wyniki porowatości dla próbek kontrolnych oraz zawierających związek L43

Nazwa	T_a [mm]	T_{tot} [mm]	A [%]	N	α [mm^{-1}]	R	L [mm]	A_{300} [%]
I 0,5	46,614	1239,7	3,760	173	14,845	11,17	0,4487	0,57
I 0,42	80,424	1389,4	5,788	411	20,442	6,91	0,2626	0,75
I 0,5 L43-0,2	99,533	1389,2	7,165	821	32,994	5,86	0,15097	2,27
I 0,5 L43-0,5	166,781	1391,5	11,986	1653	39,645	3,5	0,08839	3,94
I 0,5 L43-1	213,563	1478,0	14,449	3101	58,081	2,91	0,05005	6,49
I 0,42 L43-0,2	78,242	1205,6	6,49	501	25,613	6,16	0,19898	1,65
I 0,42 L43-0,5	329,722	1349,9	24,425	1809	21,946	1,64	0,07462	5,91
I 0,42 L43-1	364,87	1490,7	24,477	1947	21,345	1,63	0,07656	6,14

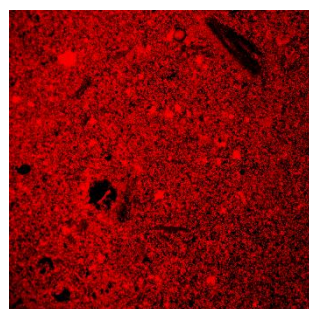
6.6.2. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I ze związkiem L43 jako domieszką w masie

Wyniki badań biologicznych wykonanych dla próbek z CEM I ze związkiem L43 zastosowanym jako domieszka w masie przedstawiono na rysunku 6.6.6 oraz rysunku 6.6.7.

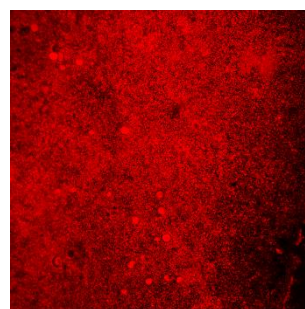


Rysunek 6.6.6. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek z domieszką L43

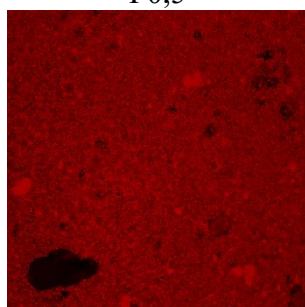
Pomiar intensywności fluorescencji chlorofilu po inkubacji zielonych alg przez 21 dni na powierzchni kompozytów cementowych wyłonił układ o obniżonym w/c oraz o 0,2% zawartości związku L43 jako najskuteczniejszy. Na powierzchni tego kompozytu cementowego zaobserwowano najmniejszą intensywność fluorescencji chlorofilu (rysunek 6.6.7). Obniżenie średniej fluorescencji chlorofilu dla układu I0,42L43–0,2 wynosiło 82% względem próbki kontrolnej.



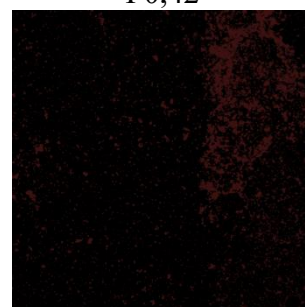
I 0,5



I 0,42



I 0,5 L43-0,5



I 0,42 L43-0,2

Rysunek 6.6.7. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek z domieszką L43 zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym

Ze względu na wysokie ograniczenie rozwoju alg na powierzchni materiału zdecydowano się na powierzchniowe zastosowanie związku L43. Natomiast z uwagi na brak pogorszenia parametrów wytrzymałościowych oraz poprawę odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie zdecydowano o zastosowaniu związku jako domieszki w masie również w układach z cementami CEM II i CEM V o obniżonej zawartości klinkieru w celu sprawdzenia kompatybilności domieszki z innymi cementami powszechnego użytku.

6.6.3. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L43 jako domieszką w masie

Wyniki badań świeżych oraz stwardniałych mieszanek zawierających związek L43 jako domieszkę w masie przedstawiono w tabeli 6.6.3. Zdecydowano, podobnie jak w przypadku związku L44, by ograniczyć stężenie domieszki do 0,2% i 0,5% masy cementu. Badanie konsystencji świeżej zaprawy wykazało, że związek L43 inaczej wpływał na konsystencję zapraw wykonanych przy użyciu CEM II oraz CEM V.

Dla CEM II zaobserwowano, że niezależnie od stosunku wodno–cementowego dodanie związku L43 w ilości 0,2% skutkowało zwiększeniem średnicy rozpląwu względem próbek kontrolnych, natomiast dalsze zwiększanie ilości domieszki powodowało zmniejszenie średnicy rozpląwu. Maksymalne procentowe zwiększenie rozpląwu wyniosło 12% dla $w/c=0,45$ oraz 6% dla $w/c=0,5$. Natomiast w przypadku konsystencji świeżych zapraw wykonanych z CEM V zaobserwowano nieznaczne różnice w średnicy rozpląwu między zawartością 0,2% a 0,5%, jednak zwiększanie ilości związku powodowało wzrost średnicy rozpląwu względem próbek kontrolnych. Procentowy wzrost średnicy rozpląwu wyniósł 5% dla $w/c=0,45$ oraz 6% dla $w/c=0,5$.

Dla próbek z CEM II i $w/c=0,5$ zauważono, że dodanie domieszki L43 powodowało obniżenie nasiąkliwości po 7 i 28 dniach o odpowiednio 6% i 3% względem próbek kontrolnych. Dla stosunku $w/c=0,45$ i CEM II nasiąkliwość próbek ze związkiem L43 również była niższa niż dla próbek kontrolnych. Obniżenie nasiąkliwości wyniosło 6% po 7 dniach oraz 1% po 28 dniach dojrzewania.

Natomiast dla próbek wykonanych przy użyciu CEM V zaobserwowano podobne działanie domieszki L43 co w układach z CEM II. Wzrost nasiąkliwości przy zastosowaniu 0,2% L43 i $w/c=0,5$ względem próbki kontrolnej wynosił 4% po 7 dniach oraz 1% po 28 dniach. Z kolei dozowanie w ilości 0,5% i $w/c=0,5$ skutkowało obniżeniem nasiąkliwości po 28 dniach o 8% względem próbki kontrolnej (po 7 dniach nasiąkliwość była identyczna co próbki kontrolnej). Dla stosunku $w/c=0,45$ zaobserwowano spadek nasiąkliwości po 7 dniach wraz ze wzrostem zawartości związku maksymalnie o 4%, a po 28 dniach spadek obu kombinacji z L43 względem próbki kontrolnej wyniósł 1%.

Dla wszystkich układów niższe nasiąkliwości uzyskano po 28 dniach. Co więcej próbki z niższym w/c miały niższą nasiąkliwość niż próbki z $w/c=0,5$ a zawartość domieszki miała drugorzędny wpływ.

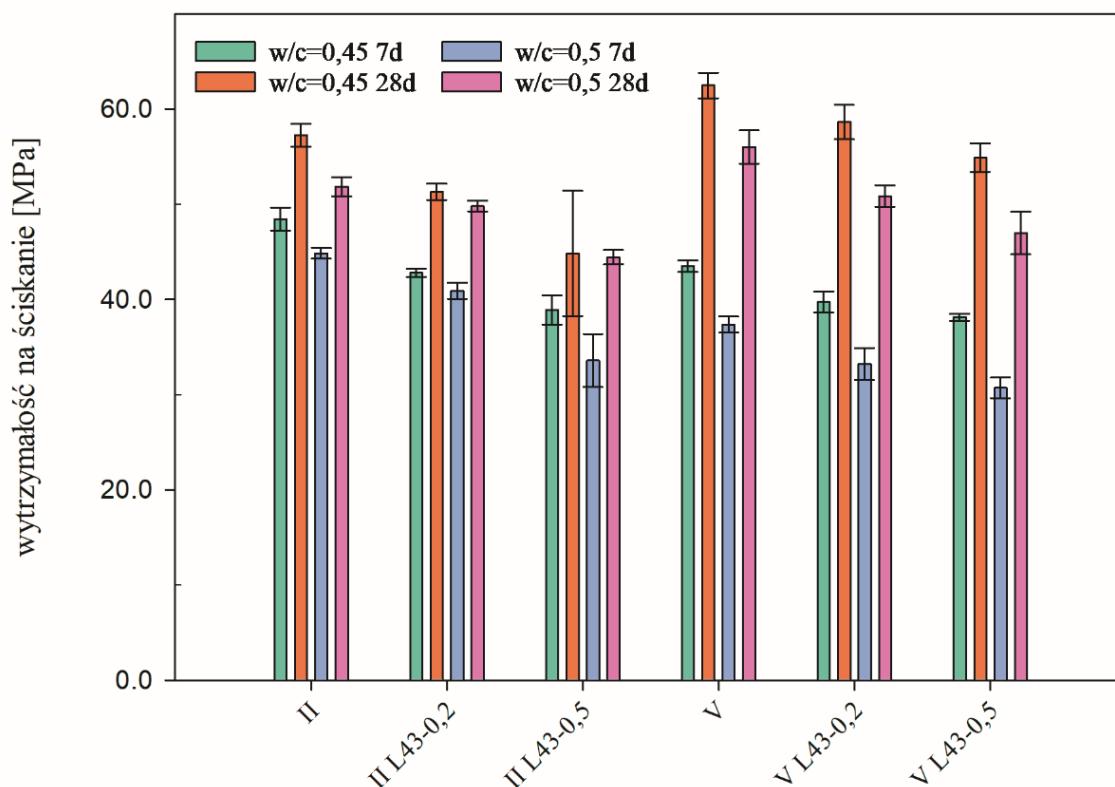
Tabela 6.6.3. Właściwości próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43 dla cementów o obniżonej zawartości klinkieru

Nazwa	Rozpływ [mm]	Nasiąkliwość [%]		Gęstość [g/cm ³]		Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	
		7 dni	28 dni	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
II 0,45	149,0±1,0	7,1±0,0	6,9±0,0	2,326±0,010	2,295±0,008	7,3±0,4	8,7±0,3
II 0,45 L43–0,2	166,5±1,5	6,9±0,0	6,8±0,0	2,275±0,012	2,246±0,009	7,3±0,2	8,9±0,1
II 0,45 L43–0,5	157,5±2,5	6,7±0,0	6,8±0,0	2,283±0,016	2,270±0,002	7,0±0,2	8,4±0,2
II 0,5	191,0±1,0	8,0±0,1	7,6±0,1	2,255±0,010	2,251±0,011	7,3±0,4	8,6±0,2
II 0,5 L43–0,2	202,0±0,0	7,8±0,1	7,4±0,0	2,235±0,021	2,304±0,010	6,8±0,5	8,4±0,3
II 0,5 L43–0,5	181,0±1,0	7,5±0,1	7,4±0,0	2,135±0,038	2,286±0,017	6,6±0,0	7,7±0,8
V 0,45	163,5±1,5	7,5±0,1	7,1±0,1	2,269±0,006	2,272±0,007	7,3±0,1	10,0±0,3
V 0,45 L43–0,2	170,0±0,0	7,4±0,1	7,0±0,1	2,290±0,011	2,297±0,009	6,7±0,1	10,8±0,2
V 0,45 L43–0,5	171,0±1,0	7,2±0,0	7,0±0,0	2,273±0,006	2,260±0,003	7,0±0,2	10,3±0,4
V 0,5	197,0±0,0	8,0±0,1	7,7±0,1	2,259±0,006	2,248±0,002	6,7±0,4	9,5±0,3
V 0,5 L43–0,2	206,0±2,0	8,3±0,0	7,8±0,1	2,259±0,010	2,262±0,007	6,2±0,1	9,4±0,2
V 0,5 L43–0,5	209,0±1,0	8,0±0,1	7,1±0,7	2,195±0,010	2,225±0,009	5,7±0,3	8,7±0,1

Zastosowanie związku L43 jako domieszki skutkowało obniżeniem gęstości stwardniałych zapraw o stosunku w/c=0,5 po 7 dniach niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu. Najwyższe obniżenie gęstości zanotowano dla układu II0,5L43–0,5 i wyniosło ono 5% względem próbki kontrolnej. Po 28 dniach dojrzewania próbki z w/c=0,5 uzyskały wzrost gęstości i w większości miały gęstość wyższą (maksymalnie o 2%) od próbek kontrolnych. Obniżenie w/c do 0,45 skutkowało jeszcze mniejszymi różnicami w gęstości względem próbek kontrolnych (maksymalnie 2%). W związku z czym można uznać, że dodanie związku L43 nie powodowało znaczących zmian w gęstości stwardniałych zapraw w szczególności po 28 dniach dojrzewania.

Analizując wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu próbek zawierających związek L43 zauważono, iż po 7 dniach próbki osiągnęły zbliżone wytrzymałości do próbek kontrolnych, a jedynym wyjątkiem był układ VL43–0,2 dla którego odnotowano obniżenie wytrzymałości na zginanie względem próbki kontrolnej o 8% dla w/c=0,45 oraz o 7% dla w/c=0,5. Natomiast po 28 dniach zaobserwowano obniżenie wytrzymałości wraz ze wzrostem zawartości domieszki o 10% przy CEM II oraz

$w/c=0,5$ względem próbki kontrolnej. Z drugiej strony dla układów, w których wykorzystano CEM V obniżenie przy zawartości 0,5% i $w/c=0,5$ wyniosło 8% względem próbki kontrolnej. Natomiast szczególnie w przypadku cementu CEM V zaobserwowano znaczący przyrost wytrzymałości po 28 dniach, próbki te osiągnęły ponad 10 MPa wytrzymałości na zginanie (przy obniżonym w/c), a wzrost wytrzymałości względem próbek kontrolnych wynosił 8%.



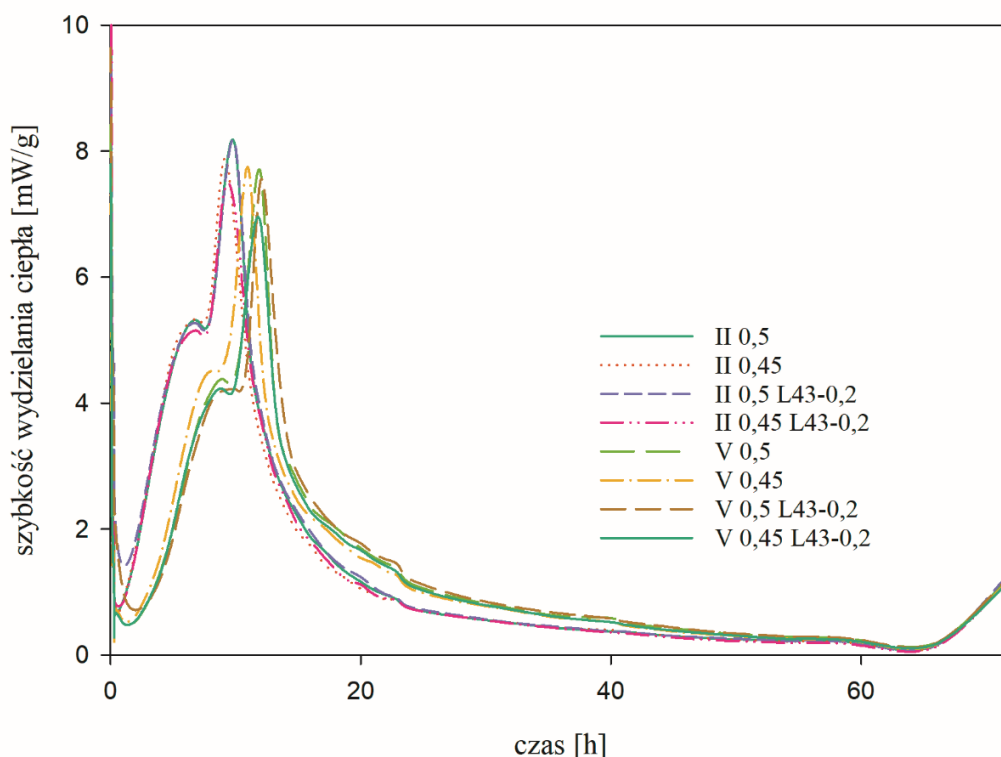
Rysunek 6.6.8. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43 z cementami CEM II i CEM V

Analizując wyniki wytrzymałości na ściskanie przedstawione na rysunku 6.6.8 zaobserwowano, że próbki z niższym w/c miały co do zasady wyższą wytrzymałość na ściskanie, a wytrzymałość próbek w czasie rosła. Co więcej wzrost zawartości związku L43 powodował obniżenie wytrzymałości na ściskanie. Po 7 dniach wyższą wytrzymałość osiągnięta została przez próbki wykonane przy użyciu CEM II, natomiast po 28 dniach to próbki wykonane przy użyciu CEM V osiągnęły wyższą wytrzymałość. Spadek wytrzymałości względem próbek kontrolnych dla serii wykonanej przy użyciu CEM II wyniósł 22% dla $w/c=0,45$ oraz 14% dla $w/c=0,5$ po 28 dniach dojrzewania. Natomiast spadek wytrzymałości próbek wykonanych przy użyciu CEM V wyniósł 12% dla $w/c=0,45$

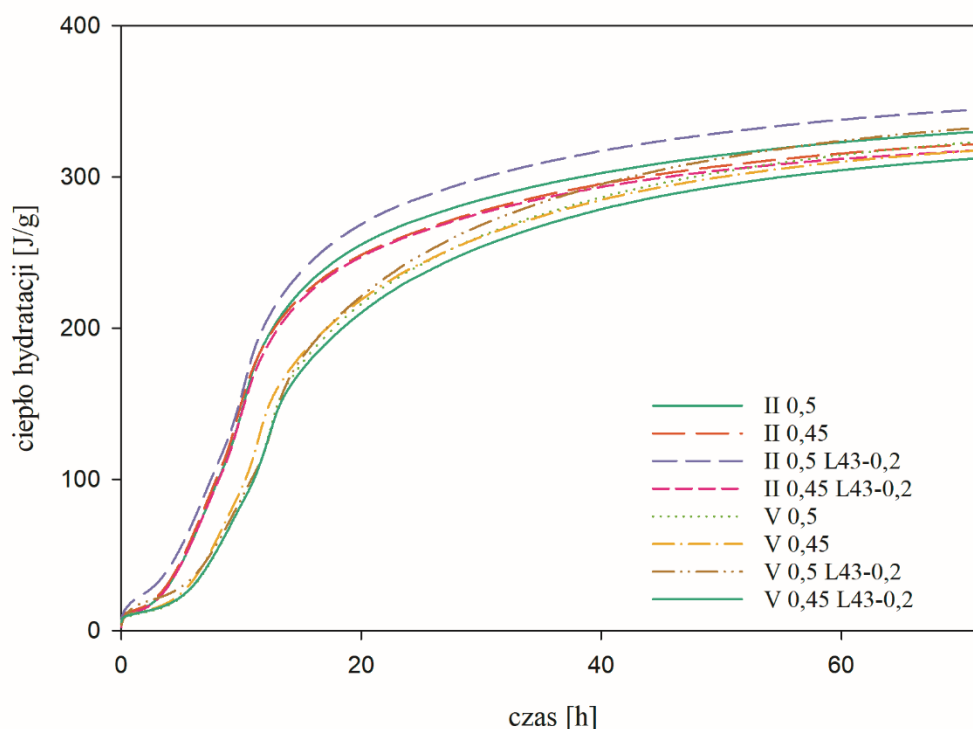
oraz 16% dla $w/c=0,5$. Należy jednak podkreślić, że wszystkie układy osiągnęły wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach ponad 44 MPa.

Badanie przebiegu ciepła hydratacji, którego wyniki przedstawiono na rysunku 6.6.9 i rysunku 6.6.10, wykazało, że dodanie związku L43 w ilości 0,2% do zapraw z CEM II nie wpłynęło na wydłużenie okresu indukcji, a przesunięcie szczytu głównego efektu egzotermicznego wystąpiło jedynie dla obniżonego $w/c=0,45$ i wynosiło 1h. Sumaryczne ciepło wydzielone po 41 godzinach przebiegu hydratacji dla próbek z CEM II oraz związkiem L43 nie różniło się o więcej niż 5% i 1% dla $w/c=0,5$ oraz 0,45, odpowiednio.

Natomiast dla próbek wykonanych z CEM V z 0,2% zawartością L43 zaobserwowano wydłużenie okresu indukcji. Również w tym przypadku jedynie przy obniżonym $w/c=0,45$ zaobserwowano przesunięcie o godzinę szczytu głównego efektu egzotermicznego. Natomiast sumaryczne ciepło wydzielane przez pierwsze 41 godzin hydratacji oscylowało między 280 J/g a 288 J/g co dawało największą zmianę o maksymalnie 2%. Obniżenie całkowitego ciepła hydratacji względem próbek CEM II było spowodowane zmianą rodzaju użytego cementu – zastosowaniem spoiwa o niższej zawartości klinkieru. Zaobserwowano również nieznaczne obniżenie maksimum – obniżenie szybkości hydratacji próbek z domieszką L43.



Rysunek 6.6.9. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43 dodanym w ilości 0,2% masy cementu

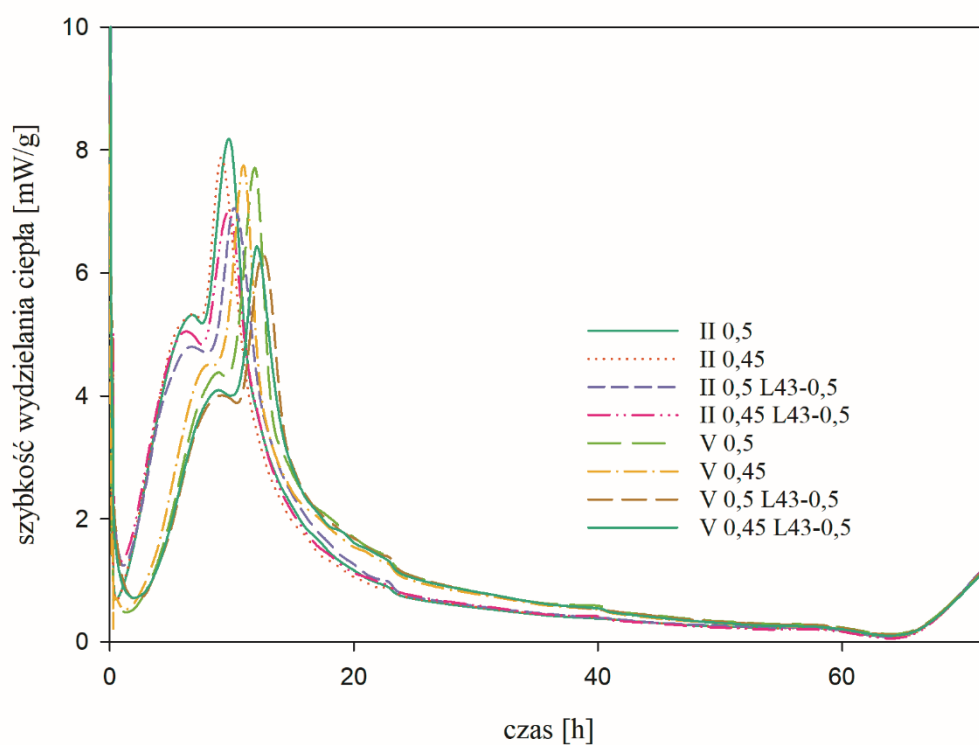


Rysunek 6.6.10. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkem L43 dodanym w ilości 0,2% masy cementu.

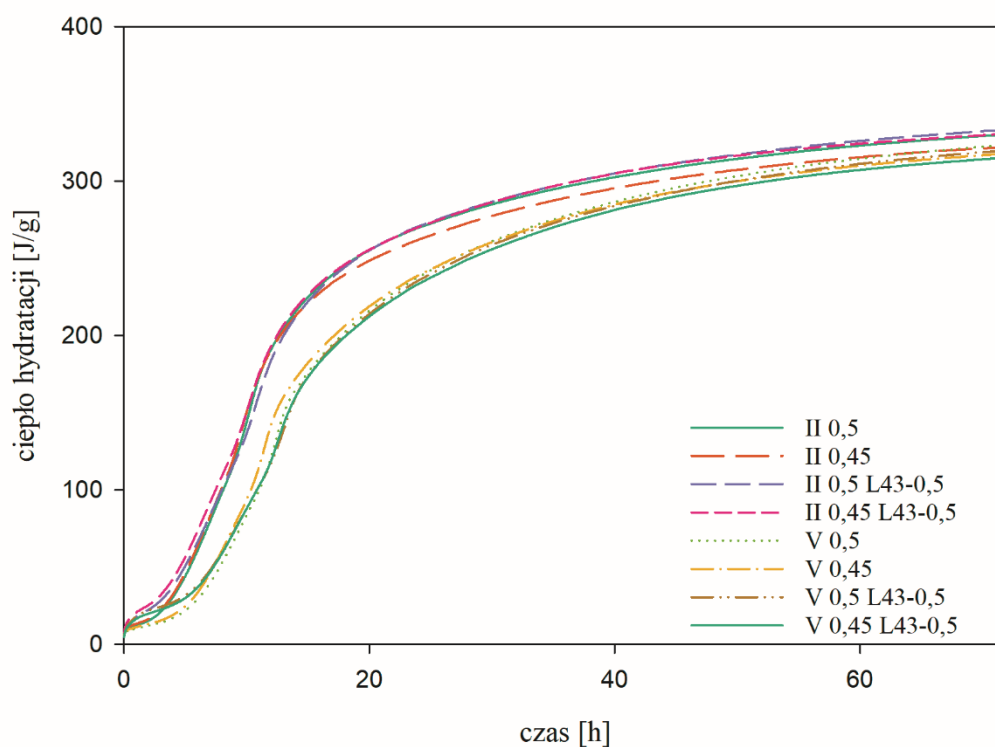
Z kolei wyniki przebiegu ciepła hydratacji ze zwiększoną ilością domieszki do 0,5% przedstawiono na rysunku 6.6.11 i rysunku 6.6.12. Zwiększenie ilości domieszki do 0,5% w przypadku próbek z CEM II nie spowodowało, wydłużenia okresu indukcji. Przesunięcie o 1 h głównego efektu egzotermicznego zaobserwowano jedynie przy $w/c=0,45$ (podobnie jak w przypadku dozowania 0,2%). Różnice w sumarycznym cieple wydzielonym przez 41 godzin były niewielkie i wyniosły niecały 1% przy $w/c=0,5$ oraz 3% przy $w/c=0,45$.

Dla próbek z CEM V zaobserwowano, podobnie jak w przypadku dozowania 0,2% brak różnic w długości okresu indukcji względem próbek kontrolnych (wydłużenie było jedynie ze względu na rodzaj użytego cementu). Przesunięcie głównego efektu egzotermicznego dla obu stosunków w/c wyniosło 1 h względem próbek kontrolnych. Różnice w sumarycznym cieple po 41 godzinach badania nie przekraczały 1,5% niezależnie od stosunku wodno–cementowego. Dla obu rodzajów cementu zaobserwowano również obniżenie szybkości reakcji po zastosowaniu domieszki L43 w ilości 0,5%, a obniżenie było większe niż dla ilości 0,2%.

Analiza szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji pozwala stwierdzić, iż zastosowanie domieszki L43 nie powoduje istotnych zmian w przebiegu hydratacji zapraw w których zastosowano cementy o obniżonej zawartości klinkieru.

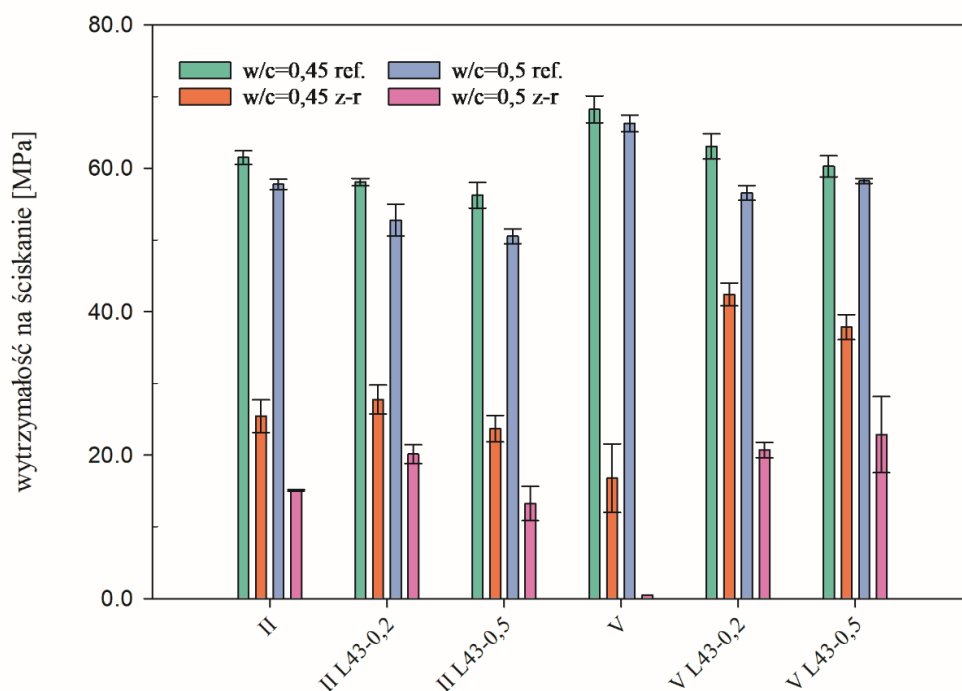


Rysunek 6.6.11. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43 dodanym w ilości 0,5% masy cementu



Rysunek 6.6.12. Skumulowane ciepło hydratacji próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43 dodanym w ilości 0,5% masy cementu

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu oraz próbek referencyjnych przedstawiono na rysunku 6.6.13. Podobnie jak dla związku L44 z uwagi na korzystny wpływ domieszki L43 na odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w układach z CEM I, zdecydowano o wydłużeniu badania dla próbek z cementami CEM II i CEM V. W związku z tym próbki zostały poddane 150 cyklom zamrażania i rozmrażania, a następnie została zbadana ich wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na ściskanie próbek referencyjnych. Zauważono, iż odporność próbek kontrolnych była zależna od rodzaju użytego spoiwa. Próbki kontrolne (bez domieszki L43) z CEM II były bardziej odporne na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie – ich wytrzymałość była około dwukrotnie wyższa niż próbek kontrolnych z CEM V przy tym samym stosunku wodno–cementowym. Co więcej obniżenie stosunku wodno–cementowego do 0,45 powodowało poprawę odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Domieszka L43 dodana do zapraw skutkowała poprawą odporności na cykliczne zarażanie i rozmrażanie. Najlepszą poprawę dla kompozytów wykonanych z CEM V uzyskano dla układu 0,45VL43–0,2 ograniczając spadek wytrzymałości po cyklicznym działaniu mrozu z 75,4% do 32,8%. W przypadku CEM II największe ograniczenie spadku wytrzymałości po badaniu osiągnięto również dla układu z 0,2% zawartością domieszki. Obniżenie procentowego spadku wytrzymałości to w przypadku $w/c=0,45$ z 58,7% do 52,2% oraz dla $w/c=0,5$ z 73,9% do 61,8%.



Rysunek 6.6.13. Wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych oraz ze związkiem L43 z cementami niskoemisyjnymi poddanych 150 cyklom zamrażania i rozmrażania

W związku z bardzo korzystnym wynikiem badania mrozoodporności układu V0,45 L44–0,5 zdecydowano się sprawdzić czy wpływ na uzyskany wynik miała zmiana w strukturze porów względem próbki kontrolnej V0,45, uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6.6.4. Przeprowadzona analiza wykazała, iż nie spełniają wymagania co do całkowitej zawartości porów dla drobnokruszywowych kompozytów cementowych ($A > 5,5\%$), natomiast wymaganie co do powierzchni właściwej α od 16 do 24 mm⁻¹ spełniała jedynie próbka kontrolna V0,45. Czynnikiem wpływającym na mrozoodporność badanych kompozytów była zawartości porów A_{300} , która dzięki zastosowaniu domieszki L43 została zwiększona z 1,05% do 1,85% przekraczając próg 1,5% oraz rozmieszczenie porów L, które zostało obniżone z 0,24 mm do 0,18 mm spełniając wymaganie, by rozmieszczenie porów było poniżej 0,2 mm.

Tabela 6.6.4. Wyniki porowatości dla próbek kontrolnych oraz zawierających związek L43

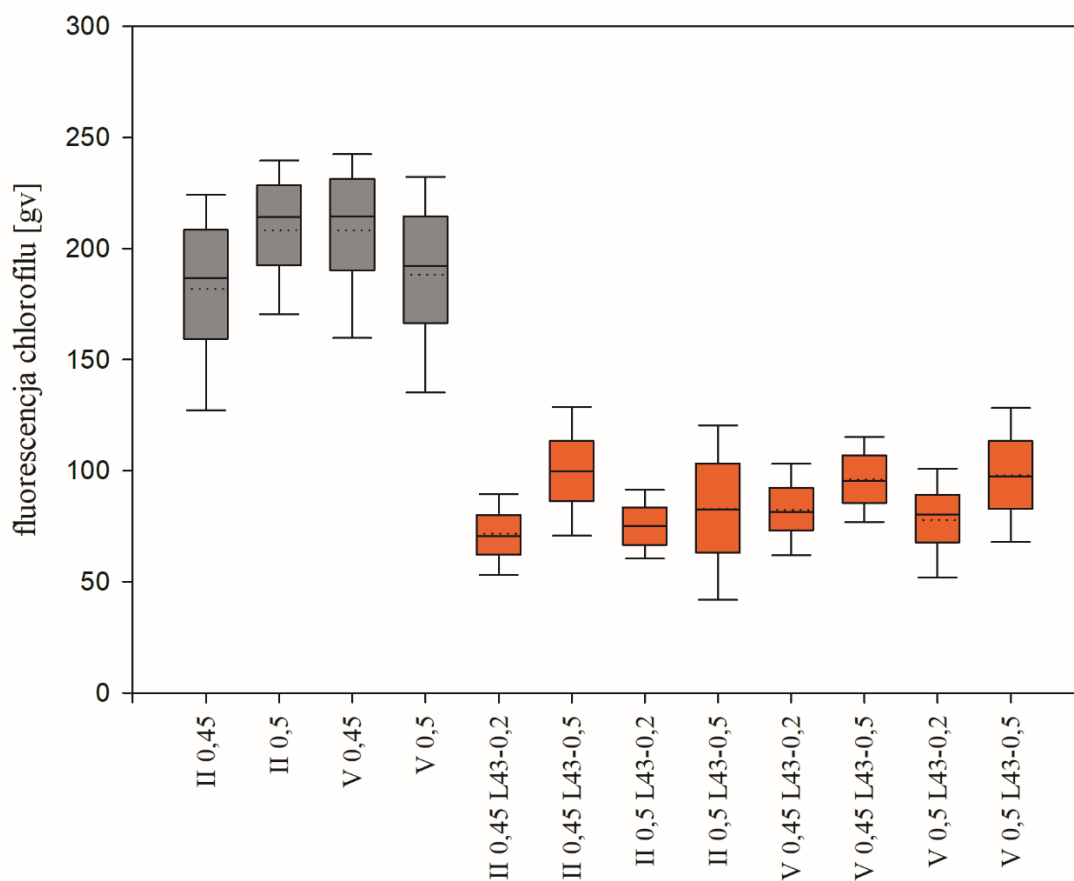
Nazwa	T _a [mm]	T _{tot} [mm]	A [%]	N	α [mm ⁻¹]	R	L [mm]	A ₃₀₀ [%]
V0,45	63,7191	1246,388	5,112	379	23,792	7,9221	0,24004	1,05
V0,45 L43–0,5	70,0881	1344,112	5,214	546	31,161	7,7669	0,18165	1,85

6.6.4. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V ze związkiem L43 jako domieszką w masie

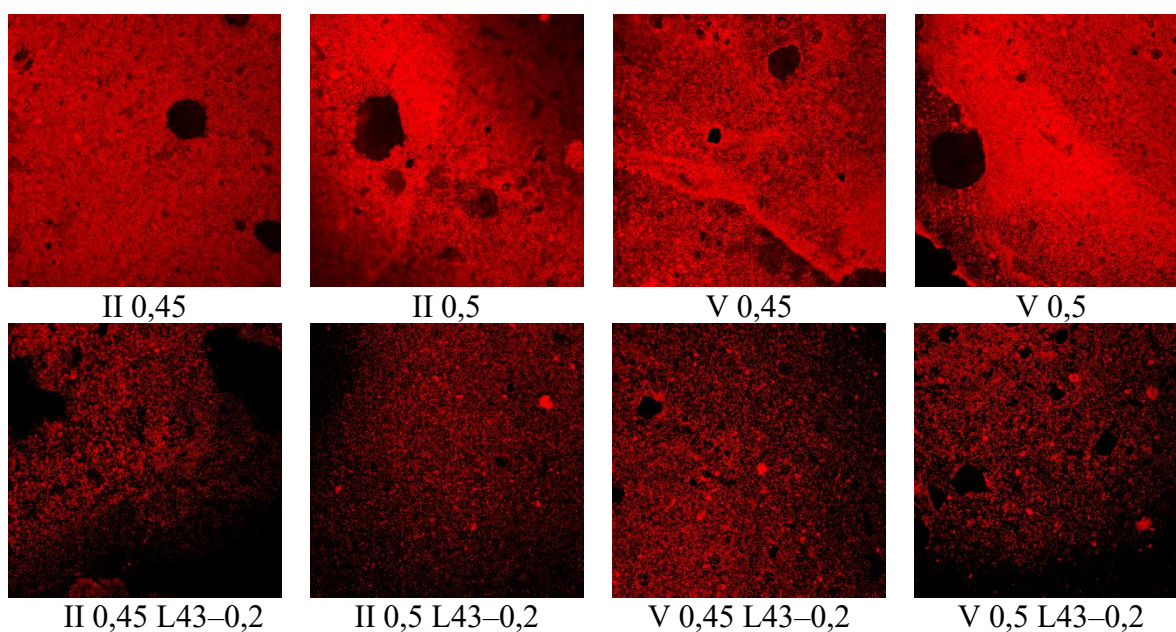
Wyniki badań biologicznych dla próbek wykonanych z CEM II oraz CEM V przedstawiono na rysunku 6.6.14 i rysunku 6.6.15.

Przeprowadzone badanie fluorescencji chlorofilu po 21 dniach inkubacji biofilmu zielonych alg na powierzchni kompozytów cementowych wykazało obniżenie intensywności fluorescencji chlorofilu na powierzchni próbek zawierających domieszkę L43 względem próbek kontrolnych. Świadczy to o skutecznym działaniu domieszki L43 w przeciwdziałaniu rozwojowi zielonych alg na powierzchni kompozytów cementowych zawierających tę domieszkę. Ograniczenie intensywności fluorescencji można zaobserwować na rysunku 6.6.15. Średnia intensywność fluorescencji chlorofilu została obniżona względem próbek kontrolnych od 45% (dla II0,45L43–0,5) do 64% (dla II0,5L43–0,2) dla próbek z CEM II oraz od 48% (dla V0,5L43–0,5) do 60% (dla V0,45L43–0,2) dla kompozytów wykonanych z CEM V.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że związek L43 zastosowany jako domieszka w masie jest kompatybilny również z cementami o obniżonej zawartości klinkieru.



Rysunek 6.6.14. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana w próbkach z CEM II oraz CEM V i domieszką L43



Rysunek 6.6.15. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana w próbkach z CEM II oraz CEM V i domieszką L43 zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym

6.6.5. Wyniki fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkami L43

W tabeli 6.6.5 zebrano wyniki badań właściwości fizyko–mechanicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkami L43 poprzez zanurzenie (Z) oraz pomalowanie (P).

Tabela 6.6.5. Właściwości próbek kontrolnych oraz pokrytych związkami L43 przez zanurzenie (Z) oraz pomalowanie (P)

Nazwa	Nasiąkliwość [%]	Gęstość [g/cm ³]	Wyt. na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność		Spadek wyt. po zamrażaniu [%]
				Ref. [MPa]	Zam. [MPa]	
0,42CEM	6,3±0,0	2,173±0,035	75,3±5,1	54,9±5,3	40,5±2,7	26,3
0,42L43–Z	6,7±0,2	2,135±0,044	68,0±4,2	54,9±0,8	38,2±3,1	30,3
0,42L43–P	6,4±0,1	2,153±0,007	72,2±4,3	48,4±3,7	32,6±3,0	32,5
0,5CEM	7,1±0,1	2,166±0,008	84,2±1,8	64,8±1,1	37,1±2,0	42,8
0,5L43–Z	7,2±0,1	2,118±0,004	76,2±4,8	68,1±2,0	35,8±1,5	47,4
0,5L43–P	7,4±0,1	2,129±0,006	80,6±1,5	65,0±2,5	33,6±2,6	48,4

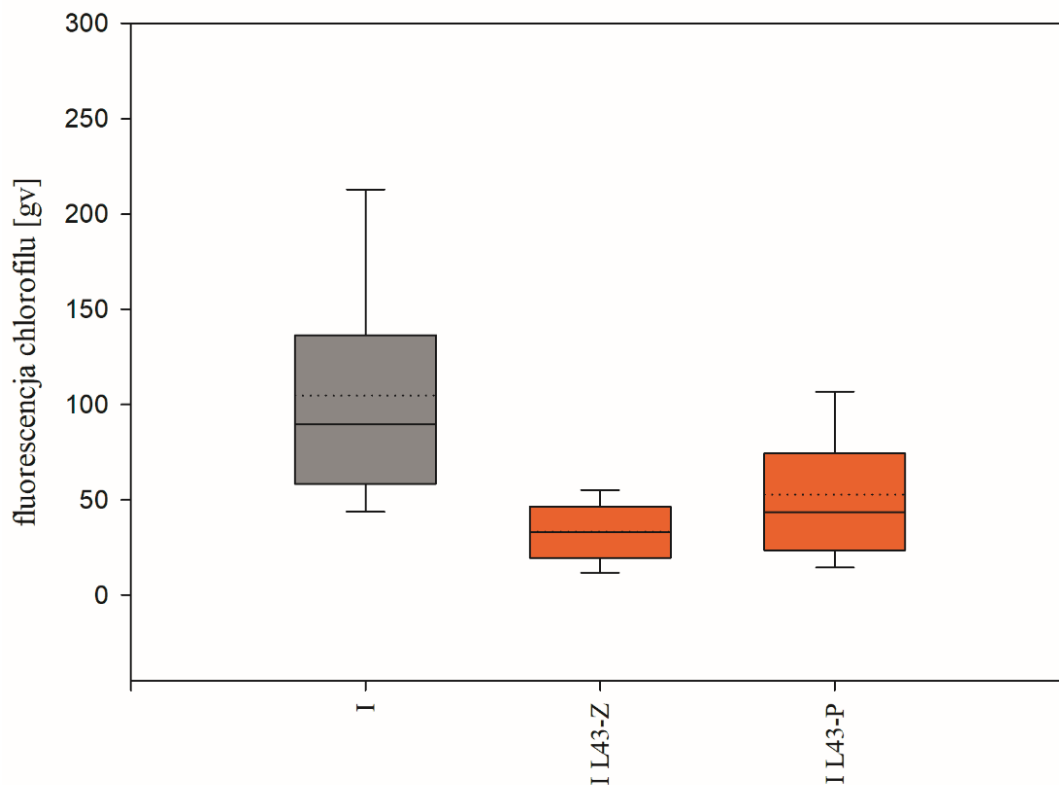
Zastosowanie związku L43 jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych nie wpłynęło na nasiąkliwość oraz gęstość kompozytów.

Zastosowanie związku L43 jako pokrycie powierzchniowe zapraw cementowych obniżyło wytrzymałość na ściskanie kompozytów o maksymalnie 10% dla w/c=0,5 oraz w/c=0,42. Przy czym wszystkie badane próbki osiągnęły wytrzymałość na ściskanie wyższą niż 68 MPa (przy zastosowanym cemencie CEM I 42,5). W związku z tym stwierdzono, że pokrycie powierzchniowe związkami L43 nie wpływa negatywnie na wytrzymałość na ściskanie pokrytych kompozytów. Nie zaobserwowano również znaczących różnic między sposobem naniesienia związku.

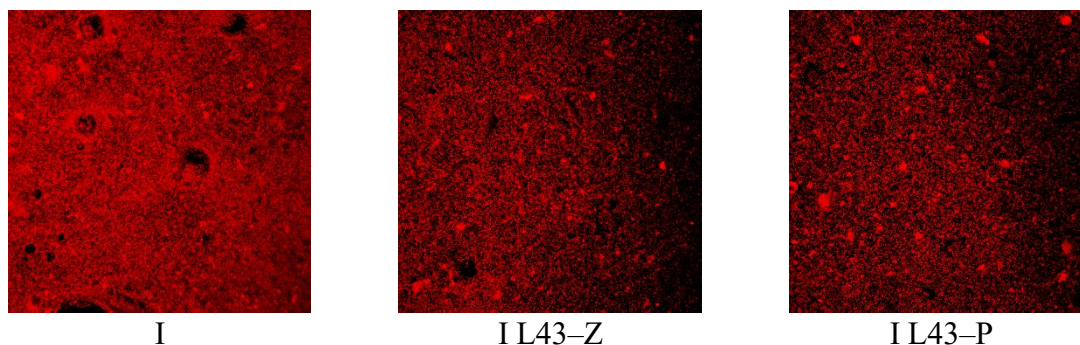
Z kolei pokryte próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu również wykazały niższą wytrzymałość niż próbki kontrolne, przy obniżonym w/c było to obniżenie wytrzymałości względem próbek kontrolnych o maksymalnie 20%. Natomiast przy w/c=0,5 obniżenie względem próbek kontrolnych po badaniu wyniosło maksymalnie 9%.

6.6.6. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych związkami L43

Wyniki badań biologicznych przeprowadzonych na powierzchni kompozytów wykonanych z CEM I oraz pokrytych związkami L43 przez pomalowanie (P) oraz zanurzenie (Z) przedstawiono na rysunku 6.6.16 i rysunku 6.6.17.



Rysunek 6.6.16. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek pokrytych związkem L43



Rysunek 6.6.17. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana na powierzchni próbek pokrytych związkem L43 zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym

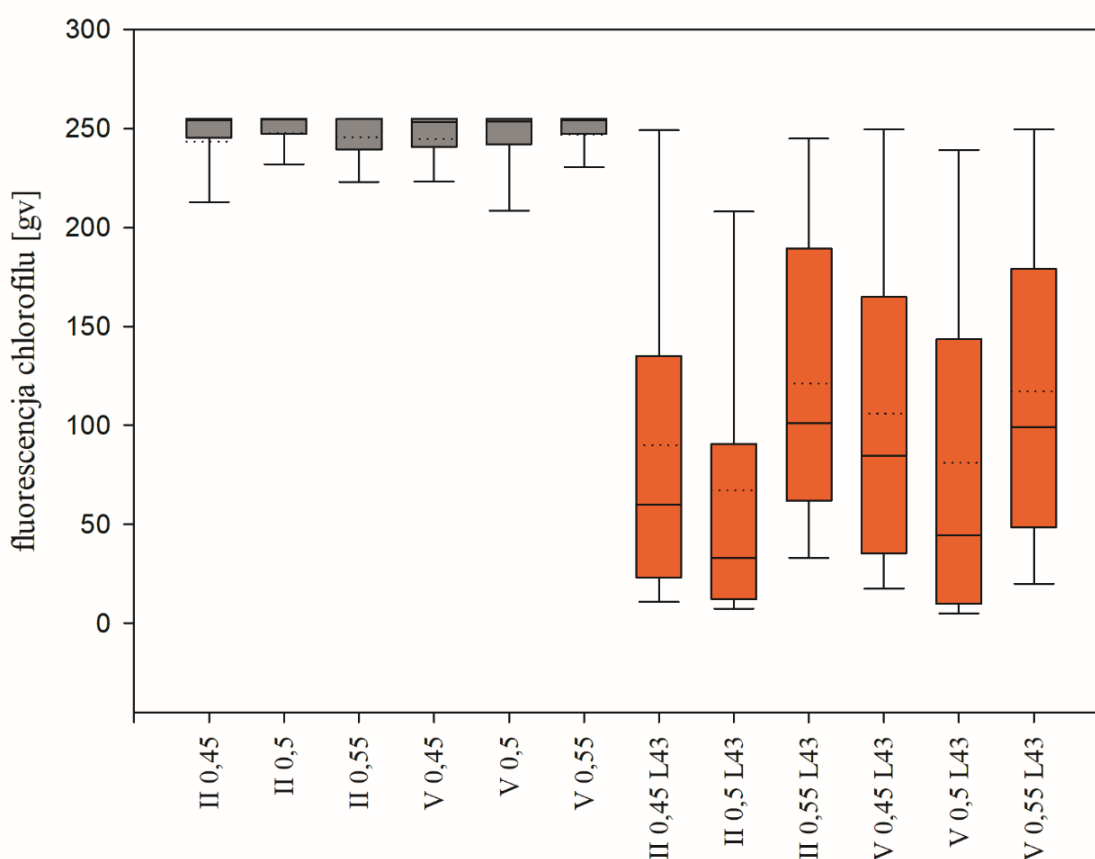
Wyniki badania intensywności fluorescencji chlorofilu przeprowadzone na powierzchni kompozytów cementowych wykonanych z CEM I pokrytych 5% roztworem związku L43 oraz na powierzchni próbek kontrolnych wykazały, iż związek L43 może przeciwdziałać rozwojowi alg na powierzchni kompozytów cementowych również, gdy stosowany jest powierzchniowo. Skuteczność działania związku została potwierdzona przez zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym przedstawione na rysunku 6.6.17. Naniesienie roztworu na powierzchnię próbek poprzez zanurzenie skutkowało obniżeniem średniej intensywności fluorescencji chlorofilu o 68% względem próbek kontrolnych. Wynik ten był satysfakcjonujący, w związku z czym zdecydowano o przeprowadzeniu

badan biologicznych na kompozytach cementowych wykonanych z cementów o obniżonej zawartości klinkieru w celu sprawdzenia skuteczności i kompatybilności związku L43 w ograniczaniu rozwoju alg na ich powierzchni.

Przy czym, w związku z brakiem znaczącego wpływu na właściwości fizyko–mechaniczne stwardniałych kompozytów cementowych pokrytych związkiem L43, zdecydowano, by dla próbek wykonanych przy użyciu CEM II oraz CEM V przeprowadzać jedynie badanie biologiczne.

6.6.7. Wyniki badań biologicznych kompozytów cementowych wykonanych z CEM II i CEM V oraz pokrytych związkiem L43

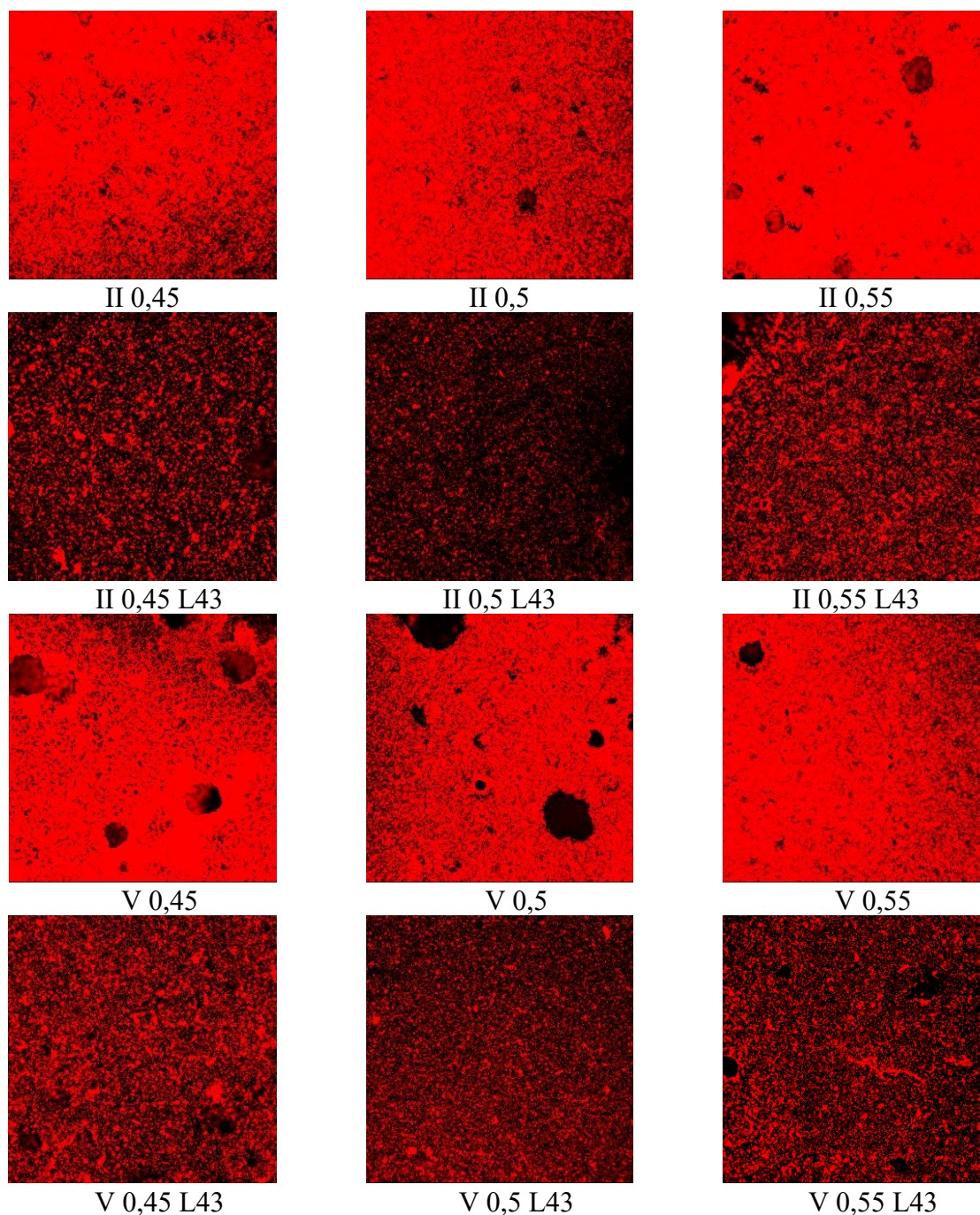
Wyniki badań biologicznych przeprowadzonych na powierzchni kompozytów wykonanych z CEM II i CEM V oraz pokrytych związkiem L43 przez pomalowanie (P) oraz zanurzenie (Z) przedstawiono na rysunku 6.6.18 i rysunku 6.6.19.



Rysunek 6.6.18. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana w próbkach z CEM II oraz CEM V i domieszką L43

Przeprowadzone badanie fluorescencji chlorofilu wykazało, iż zastosowanie 5% alkoholowego roztworu związku L43 jako pokrycia zapraw cementowych wykonanych

z CEM II oraz CEM V pozwoliło na obniżenie średniej intensywności fluorescencji chlorofilu względem próbek kontrolnych. Pozytywny wpływ związku L43 zaobserwowano dla wszystkich układów, a obniżenie intensywności fluorescencji chlorofilu widoczne jest na zdjęciach wykonanych mikroskopem konfokalnym na rysunku 6.6.19. Największe obniżenie średniej intensywności fluorescencji chlorofilu odnotowano dla układu II0,5L43 i wynosiło 73%.



Rysunek 6.6.19. Intensywność fluorescencji chlorofilu badana w próbkach z CEM II oraz CEM V i domieszką L43 zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym

6.6.8. Podsumowanie wyników uzyskanych dla związku L43

Przeprowadzone badania wykazały, że związek L43 jako jedyny z badanych, może być stosowany zarówno jako domieszka w masie, jak i jako zabezpieczenie powierzchniowe. W obu przypadkach jest kompatybilny nie tylko z cementem portlandzkim CEM I, ale również z cementami o obniżonej zawartości klinkieru – CEM II oraz CEM V. Stosowany w masie wraz z obniżeniem stosunku w/c skutecznie poprawia mrozoodporność stwardniałych kompozytów oraz przeciwdziała rozwojowi alg na ich powierzchni. Stosowany powierzchniowo nie wpływa negatywnie na właściwości fizyko–mechaniczne, przy czym skutecznie zabezpiecza powierzchnię przed rozwojem zielonych alg. Zamiana jednej grupy polietereowej na fluoroalkilową (L43) w porównaniu do związku z 2 grupami polietereowymi (L42) skutkowałą poprawą właściwości fizyko–mechanicznych szczególnie wytrzymałości na ściskanie oraz mrozoodporności bez utraty efektu przeciwdziałania rozwojowi alg na powierzchni kompozytów cementowych, w których związek został użyty jako domieszka w masie.

7. ANALIZA STATYSTYCZNA

Analiza statystyczna była końcowym etapem opracowania uzyskanych wyników. Jej celem była ocena wpływu rodzaju domieszki, wartości stosunku wodno–cementowego kompozytu cementowego, procentowej zawartości domieszki lub sposobu nałożenia domieszki, a w niektórych przypadkach również rodzaju cementu na analizowane cechy materiału (zmienne). Wszystkie analizy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem programu Statistica (TIBCO Software Inc., wersja 14.1.0.4) oraz w środowisku R z wykorzystaniem programu RStudio (R Foundation for Statistical Computing, Wiedeń, Austria, wersja 4.1.2) na poziomie istotności statystycznej $\alpha = 0,05$, a za statystycznie istotne uznano wyniki, dla których wartość p była mniejsza niż 0,05.

Analizy statystyczne podzielono zależnie od użytego rodzaju cementu oraz sposobu zastosowania domieszki. Osobne analizy przeprowadzono dla wyników badań fizyko–mechanicznych oraz biologicznych. Pierwsza grupa obejmowała wyniki wszystkich próbek wykonanych przy użyciu CEM I, w których FZK zastosowano jako domieszki w masie, druga grupa obejmowała wyniki wszystkich próbek wykonanych przy użyciu CEM I oraz zabezpieczonych powierzchniowo FZK, trzecia grupa obejmowała wyniki próbek z cementami CEM II i CEM V oraz FZK jako domieszkami w masie, natomiast grupa czwarta wyniki próbek wykonanych z cementów o obniżonej zawartości klinkieru zabezpieczonych powierzchniowo FZK.

W pierwszym etapie oceniono rozkład badanych zmiennych oraz jednorodność wariancji. Normalność rozkładu oceniono na podstawie reszt uzyskanych z modelu analizy wariancji. W tym celu zastosowano test Shapiro–Wilka oraz analizę wykresów normalności kwantyl–kwantyl (Q–Q). Hipoteza zerowa testu Shapiro–Wilka zakładała, że rozkład reszt jest zgodny z rozkładem normalnym. Ocenę normalności uzupełniono analizą wykresów Q–Q. Jednorodność wariancji pomiędzy grupami zdefiniowanymi przez kombinacje poziomów analizowanych czynników zweryfikowano za pomocą testu Levene'a. Hipoteza zerowa testu zakładała równość wariancji we wszystkich porównywanych grupach.

Przeprowadzone analizy wykazały, że większość z badanych cech nie spełnia założeń o normalności rozkładu oraz jednorodności wariancji. W związku z tym zdecydowano o nie stosowaniu metod parametrycznych tj. klasycznej analizy wariancji, gdyż uzyskane w niej wyniki mogłyby prowadzić do nieprawidłowej oceny istotności statystycznej.

Z uwagi na mnogość czynników oraz chęć oceny ich interakcji zdecydowano o zastosowaniu metody Aligned Rand Transform (ang. ART) czyli nieparametrycznej metody analizy wariancji. Metoda ta umożliwia analizę wariancji danych niespełniających

założenia o normalności rozkładu wraz z badaniem interakcji. Metoda polega na transformacji, czyli wyrównaniu danych oraz zastąpieniu wartości ich rangami, a następnie na przeprowadzeniu analizy wariancji (ANOVA) w celu oceny istotności wpływu poszczególnych czynników i ich interakcji. Hipoteza zerowa ANOVA zakładała, że średnie wartości analizowanych cech są jednakowe we wszystkich porównywanych grupach. Po wykonaniu ANOVA zastosowano test Tukeya wraz z korektą Šidáka (z uwagi na wysoką liczbę wykonywanych porównań) w celu wyznaczenia grup jednorodnych. Wyniki testu przedstawiono w formie tabel gdzie grupy oznaczone tą samą literą nie różnią się między sobą statystycznie.

W celu oceny zależności między czynnikami ilościowymi, a badanymi cechami, przeprowadzono analizę regresji liniowej. Każdy czynnik był traktowany oddzielnie. Przeanalizowano wykresy regresji liniowej, współczynnik korelacji Pearsona (r), który opisywał siłę oraz kierunek zależności oraz współczynnik determinacji (R^2), który określał stopień dopasowania modelu do analizowanych danych.

7.1. Wyniki analizy statystycznej dla grupy 1 – kompozyty cementowe wykonane z CEM I z FZK jako domieszką w masie

Cechy badane w tej analizie to: rozplływ świeżej zaprawy, nasiąkliwość i gęstość po 7 i 28 dniach, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i ściskanie po 7 i 28 dniach, wytrzymałość próbek referencyjnych do badania mrozoodporności, wytrzymałość próbek poddawanych działaniu mrozu (testowanych), procentowy spadek wytrzymałości względem próbek referencyjnych oraz fluorescencja chlorofilu. Dla każdej cechy badano wpływ 3 czynników: w/c (0,5 lub 0,42), rodzaju domieszki (REF, L44, HOL9, L42, AP6 oraz L43) oraz stężenia domieszki (0%, 0,2%, 0,5%, 1%). W modelu brano również pod uwagę interakcje pomiędzy czynnikami.

W tabeli 7.1 zebrano wyniki analizy ANOVA dla metody ART przedstawiające istotność statystyczną wpływu danego czynnika oraz interakcji czynników na badane cechy. Uzyskany poziom istotności statystycznej oznaczono: „*” $p < 0,05$, „**” $p < 0,01$, „***” $p < 0,001$, n.i. – brak istotności statystycznej.

Czynniki wpływały w sposób istotny na badane cechy. Stosunek wodno–cementowy nie wpływał jedynie na fluorescencję chlorofilu w badaniu biologicznym, natomiast na pozostałe wyniki fizyko–mechaniczne jego wpływ był wysoce istotny (niższą istotność zaobserwowano jedynie dla wytrzymałości na ściskanie próbek referencyjnych). Z kolei rodzaj użytej domieszki – modyfikacja FZK wpływała na wszystkie badane cechy w sposób

bardzo istotny. W przypadku ilości domieszki wysoce istotny wpływ uzyskano dla wszystkich zmiennych zależnych poza nasiąkliwością po 28 dniach. Interakcje wpływały w sposób bardzo istotny ($p < 0,001$) na większość badanych cech. Interakcja rodzaju domieszki oraz jej ilości miała istotny statystycznie wpływ na wszystkie cechy – modyfikowała każdą badaną właściwość. Przeprowadzona analiza wykazała, że modyfikacja FZK pozwala na uzyskiwanie istotnych statystycznie zmian właściwości fizyko–mechanicznych kompozytów cementowych. Dodatkowo istotny wpływ na te zmiany miał również stosunek wodno–cementowy oraz ilość użytej domieszki. Interakcje tych 3 czynników również skutkują zmianami właściwości fizyko–mechanicznych, które są statystycznie istotne (poza wytrzymałością na rozciąganie przy zginaniu $p = 0,061$).

Tabela 7.1. Wyniki analizy ANOVA wykonanej przy użyciu metody ART dla układów wykonanych z CEM I z FZK jako domieszkami w masie

	w/c 1	Rodzaj domieszk i 2	Ilość domieszk i 3	Int. 1*2	Int. 1*3	Int. 2*3	Int. 1*2*3
Rozpływ	***	***	***	***	***	***	***
Nasiąkliwość 7d	***	***	***	***	***	***	***
Gęstość 7d	***	***	***	***	***	***	***
Nasiąkliwość 28d	***	***	n.i. $p = 0,154$	**	***	***	**
Gęstość 28d	***	***	***	***	***	***	***
Wyt. na zginanie 7d	***	***	***	**	*	***	n.i. $p = 0,061$
Wyt. na ściskanie 7d	***	***	***	***	***	***	***
Wyt. na zginanie 28d	***	***	***	**	***	***	***
Wyt. na ściskanie 28d	***	***	***	***	***	***	***
Referencyjne	*	***	***	***	***	***	***
Testowane	***	***	***	***	***	***	***
Spadek wyt. po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu	***	***	***	***	n.i. $p = 0,078$	***	***
Fluorescencja	n.i. $p = 0,692$	***	***	***	***	***	***

Analiza post–hoc metodą Tukeya wraz z poprawką Šídáka umożliwiła wyłonienie grup jednorodnych, jej wyniki przedstawiono w tabeli 7.2. Z uwagi na dużą ilość czynników oraz badanych cech zdecydowano by grupy jednorodne interpretować tylko dla niektórych

badanych cech tj. wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, procentowego spadku wytrzymałości po badaniu mrozoodporności oraz fluorescencji chlorofilu. Grupy jednorodne zostały również sprawdzone dla interakcji między czynnikami, jednak z uwagi na bardzo dużą ilość kombinacji w tabeli 7.2 zaprezentowano jedynie grupy jednorodne dla czynników.

Tabela 7.2. Wyniki analizy post-hoc metodą Tukeya dla układów wykonanych z CEM I z FZK jako domieszkami w masie

		Wyt. ścisk. 28d	Wyt. ścisk. Z-R	% spadek wyt.	Flu. chl.
w/c	0,5	a	a	a	a
	0,42	b	b	b	a
domieszka	REF	a	a	a	a
	L44	b	b	b	b
	HOL9	c	c	c	c
	L42	a	d	d	b
	AP6	d	ae	e	d
	L43	e	e	b	e
ilość domieszki	1	a	a	a	a
	0,5	b	b	b	a
	0,2	c	c	a	b
	0,0	d	b	c	c

Dla wszystkich analizowanych cech fizyko-mechanicznych wpływ przyjętego stosunku w/c był istotny statystycznie. Stosunek wodno-cementowy nie miał natomiast istotnego statystycznie wpływu na fluorescencję chlorofilu. Analiza wpływu rodzaju domieszki wykazała, iż dla niektórych z badanych cech wyniki tworzą grupy jednorodne. Na przykład dla cechy wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach zaobserwowano, że domieszka REF i L42 tworzą grupę jednorodną – wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek z tymi domieszkami nie różnią się między sobą istotnie statystycznie. Z kolei dla cechy wytrzymałość na ściskanie po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu odnotowano, że wyniki próbek z domieszką AP6 tworzą grupę jednorodną z wynikami próbek z domieszką REF oraz osobną grupę jednorodną z wynikami próbek z domieszką L43. Wyniki próbek z domieszką REF i L43 nie tworzą grupy jednorodnej i różnią się w sposób istotny statystycznie. Analiza procentowego spadku wytrzymałości na ściskanie po badaniu mrozoodporności wykazała, że wyniki próbek z domieszką L44 i L43 tworzyły grupę jednorodną nie różniącą się w sposób statystycznie istotny. Dla fluorescencji chlorofilu jedyną grupę jednorodną stanowiły wyniki próbek z domieszką L44 i L42. Chociaż

zauważono, że dla badanych domieszek pojawiają się jednorodne grupy wyników to nie powtarzają się one parami dla analizowanych cech. Prowadzi to do wniosku, że każda domieszka wpływa na właściwości materiału inaczej. Chociaż zdarza się, że na jakąś cechę związki wpływają podobnie, to na pozostałe cechy odmiennie. Oznacza to, że zaproponowane modyfikacje FZK w sposób istotny mają wpływ na właściwości kompozytów cementowych. Zawartość domieszki wpływała w sposób istotny statystycznie na analizowane cechy, w niektórych przypadkach obserwowano grupy jednorodne – nie różniące się w sposób statystycznie istotny (np. dla wytrzymałości na ściskanie próbek poddawanych zamrażaniu i rozmrażaniu grupę jednorodną tworzyło stężenie 0,5% i 0%), ale nie powtarzały się one w badanych cechach. Wśród interakcji zmiennych obserwowano więcej grup jednorodnych, jednak wciąż były one różne dla badanych cech. Najwięcej jednorodnych wyników dla interakcji zmiennych zaobserwowano dla cechy procentowy spadek wytrzymałości po badaniu mrozoodporności.

Następnie wyznaczony został model regresji liniowej badający wpływ zawartości domieszki na wybrane właściwości zapraw (wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach, wytrzymałość na ściskanie próbek nie poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, wytrzymałość próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu oraz procentowy spadek wytrzymałości po zamrażaniu i rozmrażaniu względem próbek referencyjnych i fluorescencja). Wpływ domieszki i jej zawartości na poszczególne cechy przedstawiono w tabeli 7.3. Przyjęto „+” jako dodatnią korelację (wraz ze wzrostem zawartości domieszki wzrasta wartość badanej właściwości) oraz „-” jako ujemną korelację (wraz ze wzrostem zawartości domieszki maleje wartość badanej właściwości). Dodatkowo w tabeli podano współczynnik determinacji R^2 . Przyjęto, że gdy $R^2 < 0,25$ to bardzo słabe dostosowanie modelu, gdy $0,25 < R^2 < 0,50$ to słabe dopasowanie, $0,50 < R^2 < 0,75$ to umiarkowane dopasowanie, $0,75 < R^2 < 0,90$ to dobre dopasowanie oraz $0,90 < R^2$ bardzo dobre dopasowanie modelu do analizowanych danych.

Zmiana właściwości mechanicznych oraz odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie zależała zarówno od użytego związku, jak i w/c mieszanki. Większość układów wykazywała ujemną korelację między wytrzymałością na ściskanie po 7 dniach, 28 dniach oraz próbek referencyjnych do badania mrozoodporności, a wzrostem zawartości domieszki. Współczynnik determinacji osiągał wartości od 0,26 do 0,94 co świadczy o różnym dopasowaniu modelu. W przypadku analizy wyników badania wytrzymałości na ściskanie próbek po badaniu mrozoodporności zawierających związki REF, L44 oraz L43

(przy obniżonym w/c) zaobserwowano dodatnią korelację z zawartością tych domieszek. Z kolei dla próbek ze związkami HOL9 i L42 zależność ta była ujemna.

Tabela 7.3. Korelacje wraz ze współczynnikiem determinacji dla wyników próbek wykonanych z CEM I z FZK jako domieszką w masie

	REF		L44		HOL9		L42		AP6		L43	
	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c	w/c
	0,5	0,42	0,5	0,42	0,5	0,42	0,5	0,42	0,5	0,42	0,5	0,42
Wyt. 7d	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–
	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =
	0,46	0,49	0,65	0,04	0,62	0,46	0,87	0,91	0,34	0,84	0,78	0,63
Wyt. 28d	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =
	0,58	0,53	0,38	0,25	0,68	0,48	0,80	0,83	0,30	0,67	0,79	0,82
Ref.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =
	0,65	0,83	0,86	0,12	0,63	0,56	0,94	0,94	0,44	0,46	0,35	0,26
Test.	+	+	+	+	–	–	–	–	–	+	–	+
	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =
	0,24	0,20	0,52	0,36	0,74	0,52	0,97	0,80	0,01	0,02	0,00	0,31
% spadek	–	–	–	–	+	+	+	+	–	–	–	–
	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =
	0,68	0,74	0,70	0,63	0,14	0,24	0,66	0,71	0,33	0,14	0,40	0,42
biologi czne	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =	R ² =
	0,27	0,23	0,12	0,00	0,04	0,02	0,01	0,04	0,10	0,02	0,04	0,05

Podsumowując wyniki przeprowadzonej analizy, zaproponowane związki mają różny wpływ na właściwości mechaniczne i trwałość kompozytów cementowych.

7.2. Wyniki analizy statystycznej dla grupy 2 – kompozyty cementowe wykonane z CEM I zabezpieczone FZK powierzchniowo

Cechy badane dla tej grupy to: gęstość, nasiąkliwość, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i ściskanie po 28 dniach, wytrzymałość na ściskanie próbek referencyjnych, wytrzymałość na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, procentowy spadek wytrzymałości po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu oraz fluorescencja chlorofilu. Dla każdej badanej cechy (poza fluorescencją chlorofilu) badano wpływ 3 czynników: w/c (0,5 lub 0,42), rodzaju domieszki (REF, L44, HOL9, L42, AP6 oraz L43) oraz sposób naniesienia (B–brak naniesienia domieszki, Z–naniesienie przez zanurzenie, P–naniesienie przez pomalowanie). Dla fluorescencji chlorofilu badano wpływ jedynie sposobu naniesienia (B, Z lub P) oraz rodzaju nanoszonego związku (REF, HOL9, L42 oraz L43). Nie dla wszystkich związków była badana fluorescencja, ponieważ nie wykazały one znacznej poprawy w przeciwdziałaniu rozwoju alg na powierzchni materiału podczas zastosowania w masie. Co więcej w modelu brano również pod uwagę interakcje pomiędzy czynnikami.

W tabeli 7.4 zebrano wyniki analizy ANOVA będącej częścią metody ART przedstawiające istotność statystyczną wpływu danego czynnika oraz interakcji czynników na badane cechy. Uzyskany poziom istotności statystycznej oznaczono: „*” $p < 0,05$, „**” $p < 0,01$, „***” $p < 0,001$, n.i.– brak istotności statystycznej oraz b.d.– brak danych.

Tabela 7.4. Wyniki analizy ANOVA wykonanej przy użyciu metody ART dla układów wykonanych z CEM I z FZK jako zabezpieczeniem powierzchniowym

	w/c 1	Rodzaj związku 2	Sposób naniesienia 3	Int. 1*2	Int. 1*3	Int. 2*3	Int. 1*2*3
Nasiąkliwość 28d	***	***	***	***	**	***	***
Gęstość 28d	***	***	***	n.i. $p=0,112$	*	***	**
Wyt. na zginanie 28d	***	n.i. $p=0,988$	n.i. $p=0,728$	n.i. $p=0,073$	*	***	n.i. $p=0,244$
Wyt. na ściskanie 28d	***	***	***	***	***	**	***
Referencyjne	***	***	***	***	***	***	***
Testowane	**	***	***	***	*	***	***
Spadek wyt. po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu	***	***	***	***	*	***	**
Badania biologiczne	b.d.	***	***	b.d.	b.d.	***	b.d.

Analiza ANOVA dla próbek wykonanych z CEM I pokrytych FZK wykazała, iż rodzaj związku, sposób nałożenia oraz w/c kompozytu mają istotny statystycznie wpływ na właściwości fizyko–mechaniczne ($p < 0,001$). Natomiast na przeciwdziałanie rozwojowi alg na powierzchni materiału wpływ ma zarówno rodzaj związku jak i sposób naniesienia. Istotnie statystycznie były również interakcje między czynnikami. Dla wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu odnotowano jedynie statystycznie istotny wpływ stosunku w/c, jego interakcji z rodzajem związku oraz interakcji rodzaju związku i sposobu naniesienia.

Analiza post–hoc metodą Tukeya wraz z poprawką Šídáka umożliwiła wyłonienie grup jednorodnych przedstawionych w tabeli 7.5. Z uwagi na dużą ilość czynników oraz badanych cech zdecydowano by grupy jednorodne interpretować tylko dla niektórych badanych cech tj. wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, procentowego spadku wytrzymałości po badaniu mrozoodporności oraz fluorescencji chlorofilu. Analizowano również grupy jednorodne w ramach interakcji między czynnikami, jednak z uwagi na ilość wyników zdecydowano o przedstawieniu jedynie grup jednorodnych dla poszczególnych czynników.

Tabela 7.5. Wyniki analizy post–hoc metodą Tukeya dla układów wykonanych z CEM I zabezpieczonych FZK powierzchniowo

		Wyt. ścisk. 28d	Wyt. ścisk. Z–R	% spadek wyt.	Flu. chl.
w/c	0,42	a	a	a	–
	0,5	b	b	b	–
związek	REF	a	bc	ab	b
	L44	a	a	c	–
	HOL9	a	ab	bc	c
	L42	a	c	a	a
	AP6	b	c	bc	–
	L43	a	bc	a	c
sposób nałożenia	Z	a	a	a	a
	P	b	b	a	a
	B	c	c	b	b

Dla wszystkich analizowanych cech fizyko–mechanicznych wpływ przyjętego stosunku w/c był istotny statystycznie. W przypadku cech fizyko–mechanicznych zaobserwowano wiele grup jednorodnych zarówno w przypadku wpływu rodzaju związku, sposobu nałożenia oraz ich interakcji. Badania biologiczne wykonano tylko dla części związków na próbkach z w/c=0,5. Przeprowadzona analiza wykazała, że wyniki związku HOL9 i L43 tworzą grupę jednorodną. Podobnie wyniki dla sposobu naniesienia Z i P

również stanowią grupę jednorodną – ważne jest samo naniesienie związku, a nie sposób naniesienia.

7.3. Wyniki analizy statystycznej dla grupy 3 – kompozyty cementowe wykonane z CEM II i CEM V z FZK jako domieszkami w masie

Cechy badane w tej analizie to: rozplływ świeżej zaprawy, nasiąkliwość i gęstość po 7 i 28 dniach, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i ściskanie po 7 i 28 dniach, wytrzymałość próbek referencyjnych do badania mrozoodporności, wytrzymałość próbek poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, procentowy spadek wytrzymałości względem próbek referencyjnych oraz fluorescencja chlorofilu. Dla każdej badanej cechy badano wpływ 4 czynników: rodzaju cementu (CEM II lub CEM V), w/c (0,5 lub 0,45), rodzaju domieszki (L43 i L44) oraz stężenia domieszki (0%, 0,2%, 0,5%). Co więcej w modelu brano również pod uwagę interakcje pomiędzy czynnikami.

W tabeli 7.6 zebrano wyniki analizy ANOVA przedstawiające istotność statystyczną wpływu danego czynnika oraz interakcji czynników na badane cechy. Uzyskany poziom istotności statystycznej oznaczono: „*” $p < 0,05$, „**” $p < 0,01$, „***” $p < 0,001$, n.i.– brak istotności statystycznej.

Analiza wykazała, że większość czynników ma statystycznie istotny wpływ na większość badanych cech kompozytów cementowych. Oznacza to, że zarówno rodzaj użytego cementu, stosunek wodno–cementowy, rodzaj domieszki jak i ilość domieszki wpływają na właściwości fizyko–mechaniczne, odporność na cykliczne zamrażanie oraz przeciwdziałanie rozwojowi alg na powierzchni kompozytów cementowych. Interakcja rodzaju domieszki oraz jej ilości miała istotny wpływ na wszystkie zmienne zależne.

Tabela 7.6. Wyniki analizy ANOVA wykonanej przy użyciu metody ART dla układów wykonanych z cementów CEM II i CEM V z FZK jako domieszką w masie

Zmienn e	cement 1	w/c 2	FZK 3	% FZK 4	1*2	1*3	2*3	1*4	2*4	3*4	1*2*3	1*2*4	1*3*4	2*3*4	1*2*3*4
Rozpływ	***	***	***	***	n.i. p=0,670	***	***	***	*	***	n.i. p=0,090	**	***	**	**
Nas.7d	***	***	***	***	**	*	*	***	*	*	n.i. p=0,558	*	n.i. p=0,117	n.i. p=0,271	n.i. p=0,066
Gęst.7d	***	***	***	***	***	***	**	**	***	**	*	***	***	***	*
Nas. 28d	***	***	***	***	n.i. p=0,413	n.i. p=0,830	*	n.i. p=0,167	*	*	*	**	**	*	***
Gęst. 28d	***	***	***	***	***	n.i. p=0,123	n.i. p=0,607	**	***	***	**	***	*	n.i. p=0,738	n.i. p=0,055
Wyt. na zg. 7d	***	***	**	*	n.i. p=0,248	n.i. p=0,802	n.i. p=0,603	n.i. p=0,482	n.i. p=0,273	**	n.i. p=0,062	n.i. p=0,00,18 5	n.i. p=0,522	*	n.i. p=0,257
Wyt. na ścis. 7d	***	***	***	***	**	***	*	*	n.i. p=0,287	***	**	**	***	**	n.i. p=0,063
Wyt. na zg. 28d	***	***	***	*	n.i. p=0,080	n.i. p=0,663	**	n.i. p=0,441	n.i. p=0,313	***	n.i. p=0,125	n.i. p=0,510	n.i. p=0,941	n.i. p=0,110	n.i. p=0,313
Wyt. na ścis. 28d	***	***	***	***	***	n.i. p=0,136	n.i. p=0,097	n.i. p=0,754	**	***	***	n.i. p=0,399	*	n.i. p=0,082	*
Ref.	***	***	***	***	n.i. p=0,693	n.i. p=0,355	n.i. p=0,750	**	***	***	n.i. p=0,178	***	*	n.i. p=0,897	n.i. p=0,589
Test.	***	***	***	***	***	n.i. p=0,132	n.i. p=0,124	***	**	***	n.i. p=0,081	**	n.i. p=0,208	n.i. p=0,402	**
% spadek wyt.	*	***	***	***	***	*	*	***	**	***	n.i. p=0,242	**	n.i. p=0,173	n.i. p=0,138	***
Badania biol.	***	***	n.i. p=0,076	***	***	n.i. p=0,449	***	n.i. p=0,482	*	***	***	***	n.i. p=0,848	**	***

Analiza post-hoc metodą Tukeya wraz z poprawką Šídáka umożliwiła wyłonienie grup jednorodnych, które przedstawione są tabeli 7.7. Z uwagi na dużą ilość czynników oraz badanych cech zdecydowano by grupy jednorodne interpretować tylko dla niektórych badanych cech tj. wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, procentowemu spadku wytrzymałości po badaniu mrozoodporności oraz fluorescencji chlorofilu. Analizowano również grupy jednorodne w ramach interakcji czynników, jednak z uwagi na bardzo dużą liczbę interakcji zdecydowano o przedstawieniu grup jednorodnych jedynie dla czynników.

Tabela 7.7. Wyniki analizy post-hoc metodą Tukeya dla układów wykonanych z cementów CEM II i CEM V z FZK jako domieszkami w masie

		Wyt. ścisk. 28d	Wyt. ścisk. Z–R	% spadek wyt.	Flu. chl.
cement	II	a	a	a	a
	V	b	b	b	b
w/c	0,45	a	a	a	a
	0,5	b	b	b	b
domieszka	L43	a	a	a	a
	L44	b	b	b	a
ilość domieszki	0	a	a	a	a
	0,2	b	b	b	b
	0,5	b	c	c	b

Dla wszystkich analizowanych cech fizyko-mechanicznych wpływ użytego cementu, wpływ przyjętego stosunku w/c oraz rodzaj i ilość domieszki były istotne statystycznie. W przypadku cech fizyko-mechanicznych zaobserwowano wiele grup jednorodnych w przypadku interakcji między czynnikami. Wyniki badań biologicznych cechowało mniej grup jednorodnych dla interakcji między czynnikami. Różnice statystycznie istotne obserwowano dla rodzaju cementu, stosunku w/c oraz obecności domieszki. Prowadzi to do wniosku, że poszczególne czynniki wpływają na cechy fizyko-mechaniczne w sposób niezależny od siebie, natomiast na odporność na rozwój alg czynniki wpływają zależnie od siebie.

Następnie przeprowadzona została analiza wykresów rozrzutu wraz z krzywymi regresji badająca wpływ zawartości domieszki na wybrane właściwości zapraw (wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach, wytrzymałość na ściskanie próbek nie poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, wytrzymałość próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu oraz procentowy spadek wytrzymałości po zamrażaniu i rozmrażaniu względem próbek referencyjnych i fluorescencję). Wpływ

domieszki i jej zawartości na poszczególne cechy przedstawiono w tabeli 7.8. Przyjęto „+” jako dodatnią korelację (wraz ze wzrostem zawartości domieszki wzrasta wartość badanej właściwości) oraz „-” jako ujemną korelację (wraz ze wzrostem zawartości domieszki maleje wartość badanej właściwości). Dodatkowo w tabeli podano współczynnik determinacji R^2 . Przyjęto, że gdy $R^2 < 0,25$ to bardzo słabe dostosowanie modelu, gdy $0,25 < R^2 < 0,50$ to słabe dopasowanie, $0,50 < R^2 < 0,75$ to umiarkowane dopasowanie, $0,75 < R^2 < 0,90$ to dobre dopasowanie oraz $0,90 < R^2$ bardzo dobre dopasowanie.

Tabela 7.8. Korelacje wraz ze współczynnikiem determinacji dla wyników próbek wykonanych z cementów CEM II i CEM V z FZK jako domieszką w masie

Zmienne	L43				L44			
	II 0,45	II 0,5	V 0,45	V 0,5	II 0,45	II 0,5	V 0,45	V 0,5
Wyt.7d	- $R^2=0,8$ 670	- $R^2=0,8$ 700	- $R^2=0,7$ 755	- $R^2=0,7$ 559	+ $R^2=0,0$ 001	- $R^2=0,0$ 001	- $R^2=0,7$ 874	+ $R^2=0,$ 0001
Wyt.28d	- $R^2=0,5$ 937	- $R^2=0,9$ 147	- $R^2=0,7$ 703	- $R^2=0,7$ 657	+ $R^2=0,1$ 794	+ $R^2=0,3$ 594	- $R^2=0,0$ 001	+ $R^2=0,$ 0001
Ref.	- $R^2=0,6$ 804	- $R^2=0,7$ 021	- $R^2=0,7$ 051	- $R^2=0,4$ 221	+ $R^2=0,4$ 484	+ $R^2=0,1$ 120	+ $R^2=0,0$ 001	- $R^2=0,$ 0001
Test.	- $R^2=0,0$ 426	- $R^2=0,2$ 582	+ $R^2=0,3$ 495	+ $R^2=0,5$ 391	+ $R^2=0,6$ 316	+ $R^2=0,8$ 754	+ $R^2=0,8$ 885	+ $R^2=0,$ 9394
% spadek	- $R^2=0,0$ 001	+ $R^2=0,0$ 893	- $R^2=0,4$ 282	- $R^2=0,5$ 113	- $R^2=0,4$ 929	- $R^2=0,9$ 198	- $R^2=0,9$ 049	- $R^2=0,$ 9298
Flu. chl.	- $R^2=0,3$ 091	- $R^2=0,5$ 163	- $R^2=0,4$ 752	- $R^2=0,3$ 602	- $R^2=0,2$ 957	- $R^2=0,4$ 993	- $R^2=0,5$ 414	- $R^2=0,$ 3151

Zmiana właściwości mechanicznych oraz odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie zależała zarówno od użytego związku jak i w/c zaprawy. Wszystkie układy z domieszką L43 wykazywały ujemną korelację między wytrzymałością na ściskanie po 7 dniach, 28 dniach i wytrzymałością próbek referencyjnych do badania mrozoodporności, a wzrostem zawartości domieszki. W związku z tym można stwierdzić, że wpływ domieszki L43 na cechy wytrzymałościowe jest negatywny. Natomiast analiza wytrzymałości próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu oraz wyników badań biologicznych wskazuje, że występujące korelacje (dodatnia dla wytrzymałości oraz ujemna dla fluorescencji) świadczą o pozytywnym wpływie domieszki L43 na te cechy. Z kolei dla domieszki L44 zaobserwowano dodatnią korelację o bardzo dobrym dopasowaniu, dla

wytrzymałości próbek poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu oraz ujemną korelację dla fluorescencji. W związku z tym domieszka L44 również ma pozytywny wpływ na mrozoodporność kompozytów cementowych oraz przeciwdziałanie rozwojowi alg na powierzchni materiału. Dla wytrzymałości po 7 dniach i 28 dniach dla niektórych układów ze związkiem L44 zaobserwowano dodatnią korelację, co może wskazywać, że domieszka pozytywnie wpływa na te cechy, jednak współczynnik determinacji wskazuje na bardzo słabe dopasowanie modelu.

Podsumowując wyniki przeprowadzonej analizy, stwierdzono, że związki L43 i L44 mają pozytywny wpływ na mrozoodporność kompozytów cementowych, gdy zastosowane są jako domieszka w masie. Co więcej, takie zastosowanie skutkowało również ograniczeniem rozwoju alg na powierzchni kompozytów z domieszką L43 i L44.

7.4. Wyniki analizy statystycznej dla grupy 4 – kompozyty cementowe wykonane z CEM II i CEM V zabezpieczone FZK powierzchniowo

W tej analizie jedyną badaną cechą była fluorescencja chlorofilu dla której badano wpływ 4 czynników oraz ich interakcji. Badanymi czynnikami były: rodzaj cementu (CEM II lub CEM V), stosunek wodno–cementowy (0,45, 0,5 lub 0,55), rodzaju związku (HOL9, L42 i L43). Wszystkie próbki były pokrywane przez zanurzenie (Z), a poddane badaniu zostały również próbki świadki – niezabezpieczone (B).

W tabeli 7.9 zebrano wyniki analizy ANOVA przedstawiające istotność statystyczną wpływu danego czynnika oraz interakcji czynników na badane cechy. Uzyskany poziom istotności statystycznej oznaczono: „*” $p < 0,05$, „**” $p < 0,01$, „***” $p < 0,001$, n.i.– brak istotności statystycznej oraz b.d.– brak danych.

Tabela 7.9. Wyniki analizy ANOVA wykonanej przy użyciu metody ART dla układów wykonanych z cementów o obniżonej zawartości klinkieru z FZK jako zabezpieczeniem powierzchniowym

	Cement 1	w/c 2	FZK 3	Pokrycie 4	Int. 1*2	Int. 1*3	Int. 2*3	Int. 1*4
Badania biologiczne	***	***	***	***	***	***	***	***
	Int. 2*4	Int. 3*4	Int. 1*2*3	Int. 1*2*3	Int. 1*2*4	Int. 1*3*4	Int. 2*3*4	Int. 1*2*3*4
Badania biologiczne	***	***	***	***	***	***	***	***

Analiza ANOVA dla próbek wykonanych z cementów CEM II i CEM V pokrytych FZK wykazała, iż rodzaj związku, rodzaj cementu, obecność związku oraz w/c kompozytu mają istotny statystycznie wpływ na przeciwdziałanie rozwojowi alg na powierzchni materiału ($p < 0,001$). Istotne statystycznie były również wszystkie interakcje między czynnikami.

Analiza post-hoc metodą Tukeya wraz z poprawką Šidáka umożliwiła wyłonienie grup jednorodnych. Wyniki analizy prezentujące grupy jednorodne przedstawiono w tabeli 7.10. Podobnie jak dla grupy 1,2 i 3 analizowano również grupy jednorodne na podstawie interakcji między czynnikami, ale z uwagi na mnogość kombinacji

Tabela 7.10. Wyniki analizy post-hoc metodą Tukeya dla układów wykonanych z cementów CEM II i CEM V zabezpieczonych FZK powierzchniowo

		Flu. chl.
cement	II	a
	V	b
w/c	0,45	a
	0,5	b
	0,55	c
związek	L42	a
	HOL9	b
	L43	c
sposób nałożenia	Z	a
	B	b

Wszystkie analizowane czynniki wpływały istotnie statystycznie na fluorescencję chlorofilu na powierzchni kompozytów cementowych – test Tukeya nie wykazał grup jednorodnych między czynnikami. Grupy jednorodne zaobserwowano dla niektórych interakcji czynników np. dla interakcji w/c ze związkiem i faktem pokrycia oraz rodzaju cementu, rodzaju związku i faktu pokrycia.

8. ANALIZA I INTERPRETACJA WYNIKÓW W ŚWIECIE BADAŃ INNYCH AUTORÓW

W literaturze przedmiotu nie ma wielu badań opisujących wpływ siloksanów na właściwości mechaniczne oraz przebieg hydratacji zapraw cementowych. Co więcej, prace pojawiające się w literaturze często koncentrują się na komercyjnie dostępnych polidimetylosiloksanach (PDMS) [167,207], związkach hybrydowych silanów z siloksanami lub ich zolach [208,209], które zawierają wyłącznie grupy metylowe w swojej strukturze, podczas gdy związki omawiane w niniejszej rozprawie zawierają inne grupy funkcyjne. Rozpatrywane związki to siloksany i polisiloksany zawierające 1 lub 25 grup polieterowych o właściwościach hydrofilowych (odpowiednio HOL9 i AP6), dzięki którym związki zyskują charakter amfifilowy. Wpływ niemodyfikowanych polisiloksanów na wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych jest negatywny [167,207], natomiast w przypadku związków łączących silany z siloksanami zaobserwowano niewielką poprawę wytrzymałości na ściskanie dla zapraw oraz niewielki spadek dla betonów [208]. Można zauważyć, że w przypadku związków HOL9 i AP6 zwiększenie liczby grup hydrofilowych do 25 ma kluczowy wpływ na poprawę wytrzymałości, co jednocześnie prowadzi do znacznej poprawy odporności na cykliczne zamrażanie–rozmarzanie, zwiększenia gęstości oraz zmniejszenia nasiąkliwości kompozytu cementowego. Zmiana liczby grup polieterowych wpływa na strukturę zaprawy, redukując jej porowatość w porównaniu do zapraw z domieszką HOL9 oraz kształtuje pory w taki sposób, że zaprawa staje się mrozoodporna. Hydrofilowy charakter grup polieterowych w związku AP6 zmienia również przebieg procesu hydratacji cementu. Badania przeprowadzone przez Collodetti i in. [210] wykazały, że dodatek siloksanów o różnych grupach funkcyjnych jako modyfikatora nanokrzemionki znacząco wydłuża okres indukcji hydratacji cementu – w zależności od zastosowanego siloksanu było to 15 lub 30 godzin. W efekcie wydłuża się czas od rozpoczęcia mieszania do wbudowania betonu, bez zmniejszenia szybkości tworzenia hydratów, lecz przy jednoczesnym obniżeniu wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Spadek parametrów wytrzymałościowych może wynikać z wpływu domieszki na jakość i ilość produktów hydratacji [211]. W przypadku AP6 również zaobserwowano wydłużenie okresu indukcji, a maksimum związane z hydratacją fazy C–S–H przesuwa się w czasie wraz ze wzrostem zawartości siloksanu nawet o 7 godzin. Przesunięcie to wynika z obecności polieterowych grup funkcyjnych. W badaniach wpływu niemodyfikowanego polidimetylosiloksanu przeprowadzonych przez Grabowską i in. nie odnotowano takiego efektu w porównaniu z próbkami referencyjnymi [160].

W przypadku disiloksanu monofunkcyjnego (L42) i bifunkcyjnego (L43) wykazano, że rodzaj grup funkcyjnych ma kluczowy wpływ na właściwości zapraw cementowych. Szczególnie korzystne okazało się zastosowanie bifunkcyjnego związku zawierającego jedną grupę polieterową (hydrofilową) oraz jedną grupę fluoroalkilową (hydrofobową) dla parametrów wytrzymałościowych. Zarówno w przypadku wytrzymałości na ściskanie, jak i odporności na cykliczne zamrażanie–rozmrażanie, istotne znaczenie miało także obniżenie stosunku wodno–cementowego. Wpływ ilości wody był bardziej widoczny przy zastosowaniu bifunkcyjnego siloksanu. Związek ten, w układzie o obniżonym stosunku w/c i zawartości 0,2% m.c., dzięki zmianie porowatości zaprawy pozwalał nie tylko uzyskać wysoką odporność na cykliczne zamrażanie–rozmrażanie, ale także ograniczyć rozwój alg na powierzchni kompozytu cementowego [212]. Ponadto zastosowanie dwóch różnych grup funkcyjnych sprawiło, że w porównaniu do związku AP6 nie zaobserwowano istotnego opóźnienia początku wiązania, a krzywe szybkości hydratacji były bliższe krzywej kontrolnej przy jednoczesnym zmniejszeniu skumulowanego ciepła hydratacji. Może to wskazywać na podobieństwo działania związku L43 (disiloksanu z dwiema różnymi grupami funkcyjnymi) do wpływu polidimetylosiloksanu na przebieg hydratacji cementu.

W przypadku silanów zaobserwowano, że zmiana grupy funkcyjnej nie wpływa na gęstość kompozytu. Jednak w odniesieniu do nasiąkliwości zmiana charakteru grupy z hydrofobowej (REF) na hydrofilową (L44) skutkowała wartościami nasiąkliwości po 28 dniach zbliżonymi do próbek kontrolnych, co może wskazywać, że związek L44 nie wykazuje właściwości ograniczających nasiąkliwość charakterystycznych dla związku REF (OTES) [111,161,208,213,214] lub izobutylotrietoksylanu (IS/IBTEO) (IS/IBTEO) [215,216]. Istotne jest jednak, że zmiana grupy na hydrofilową prowadzi do poprawy wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z próbką zawierającą związek REF oraz zwiększa odporność na cykliczne zamrażanie–rozmrażanie w stosunku do próbek kontrolnych. Związek OTES (REF) powoduje obniżenie głównego pikę wydzielanego ciepła hydratacji związanego z hydratacją alitu, a efekt ten nasila się wraz ze wzrostem jego zawartości [160]. Grabowska i in. wskazują, że jest to związane z procesem kondensacji silanów, podczas którego odczepiane są cząsteczki alkoholu. Cząsteczki te nie są obojętne dla procesu hydratacji – wykazano, że ich obecność powoduje niewielkie obniżenie głównego pikę wydzielanego ciepła – maksymalnej szybkości reakcji [159]. Kong i in. [159] zaobserwowali również, że tetraetoksylan obniża wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do próbek kontrolnych, jednak dodatek grup funkcyjnych o zwiększonej hydrofilowości (jednej lub dwóch grup aminowych), podobnie jak w związku L44, zmienia właściwości kompozytu

cementowego. Po pierwsze, opóźnia proces hydratacji cementu, co jest związane z hydrofilowym charakterem związku i wpływa na stopniowe uwalnianie wody niezbędnej do hydratacji. Po drugie, poprawia wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach w porównaniu z próbkami kontrolnymi [159]. Podobne wyniki dla związków zawierających hydrofilową grupę aminową uzyskali Feng i in. [158], tj. opóźnienie głównego piku ciepła hydratacji oraz poprawę wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach. Wskazuje to, że adsorpcja cząsteczek związku na produktach hydratacji cementu utrudnia przebieg procesu hydratacji, a jednocześnie silany wprowadzają wiązania chemiczne między składnikami zaprawy, zwiększając jej spójność wewnętrzną, wpływając na parametry mechaniczne.

Choć mechanizmy działania podobnych związków mogą być zbliżone, każda zmiana struktury dodawanego związku może wpływać na właściwości zarówno świeżego, jak i stwardniałego kompozytu cementowego przez modyfikację procesu hydratacji, a w konsekwencji jego mikrostruktury i właściwości fizyko–mechanicznych.

9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zaprezentowane modyfikacje FZK wraz z uzyskanymi właściwościami kompozytów cementowych pozwalają stwierdzić, że FZK mogą być kolejną grupą związków stosowanych jako domieszki oraz powierzchniowe zabezpieczenie materiałów na bazie cementu. Przez zmianę ilości grup funkcyjnych oraz ich rodzaj skutecznie można wpływać na właściwości zarówno świeżej mieszanki, takie jak konsystencja czy przebieg hydratacji spoiwa oraz właściwości stwardniałych kompozytów, takie jak wytrzymałość, mrozoodporność oraz odporność na rozwój alg na powierzchni materiału. Potwierdzona została również hipoteza o wpływie stosunku wodno–cementowego oraz rodzaju użytego cementu na modyfikację właściwości kompozytów cementowych przez FZK. Przeprowadzane badania i modyfikacje FZK pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków:

- Komercyjny oktylotrietoksylan (REF) zastosowany jako domieszka w masie powodował obniżenie nasiąkliwości nawet o 63% względem próbek kontrolnych oraz ograniczeniem rozwoju alg na powierzchni materiału o 72%, jednak skutkowało również obniżeniem wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach o prawie 40% względem próbek kontrolnych. Z kolei zastosowany powierzchniowo obniżał mrozoodporność oraz odporność na rozwój alg na powierzchni kompozytów cementowych prawie dwukrotnie.
- Wprowadzenie grupy polieterowej do silanu (L44) i zastosowanie związku jako domieszki w masie pozwoliło na poprawę właściwości fizyko–mechanicznych kompozytów cementowych, szczególnie wytrzymałości na ściskanie względem próbek ze związkiem REF oraz odporności na cykliczne działanie mrozu względem próbek kontrolnych. Pozytywne działanie L44 na te właściwości odnotowano zarówno dla kompozytów wykonanych z cementu portlandzkiego, jak i z cementów CEM II i CEM V, o obniżonej zawartości klinkieru. Poprawa mrozoodporności znalazła również potwierdzenie w zwiększeniu zawartości mikroporów A_{300} powyżej 1,5%. Odnotowano również wydłużenie okresu indukcji w przebiegu hydratacji spoiwa bez utraty wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, a wydłużenie było tym większe im wyższa była zawartość związku L44. Związek L44 zastosowany jako domieszka powodował ograniczenie rozwoju alg na powierzchni kompozytów cementowych w mniejszym stopniu niż związek REF (było to obniżenie względem próbek kontrolnych o około 40% oraz od 40% do 62%, odpowiednio dla próbek z CEM I i cementów o obniżonej

zawartości klinkieru CEM II i CEM V) w związku z czym nie sprawdzano możliwości zastosowania go powierzchniowo.

- Wprowadzenie jednej grupy polieterowej do siloksanu (HOL9) i zastosowanie związku jako domieszki w masie, skutkowało znacznym pogorszeniem właściwości fizyko–mechanicznych, szczególnie nasiąkliwości, wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, przy jednoczesnej poprawie odporności na rozwój alg na powierzchni materiału nawet o 82%. Z kolei powierzchniowe stosowanie związku nie wpływało negatywnie na właściwości fizyko–mechanicznych kompozytów cementowych oraz poprawiało odporność na rozwój alg na powierzchni materiału o 66% i 78% odpowiednio dla próbek z cementu portlandzkiego oraz cementami o obniżonej zawartości klinkieru. Związek HOL9 nie powinien być stosowany jako domieszka w masie, natomiast może być stosowany jako zabezpieczenie powierzchniowe.
- Wprowadzenie dwóch grup polieterowych do siloksanu (L42) i zastosowanie związku jako domieszki, pozwoliło na poprawę właściwości fizyko–mechanicznych względem próbek z HOL9, jednak wpływ domieszki wciąż był negatywny, a uzyskane wyniki wytrzymałości i mrozoodporności niższe niż próbek kontrolnych. Kompozyty cementowe zawierające domieszkę L42 miały zbliżoną do próbek z HOL9 odporność na rozwój alg na powierzchni materiału. Powierzchniowe zastosowanie związku L42, podobnie jak związku HOL9, nie wpłynęło negatywnie na właściwości fizyko–mechaniczne pokrytych kompozytów cementowych i pozwoliło na obniżenie rozwoju alg na powierzchni materiału o 80% i 88% względem próbek kontrolnych, odpowiednio dla cementu portlandzkiego oraz cementów o obniżonej zawartości klinkieru. Związek L42, podobnie jak HOL9, nie powinien być stosowany jako domieszka w masie, natomiast stosowany powierzchniowo efektywnie obniża rozwój alg na powierzchni materiału.
- Wprowadzenie dwudziestu pięciu grup polieterowych do siloksanu (AP6) i zastosowanie związku jako domieszki w masie skutkowało poprawą właściwości fizyko–mechanicznych stwardniałych kompozytów względem próbek ze związkiem HOL9 i L42, jednak wytrzymałość na ściskanie wciąż była niższa od próbek kontrolnych o 27%, przy czym próbki charakteryzowała wysoka mrozoodporność. Związek AP6 ograniczał rozwój alg na powierzchni materiału w mniejszym stopniu niż związki REF, HOL9 i L42.

- Wprowadzenie jednej grupy polieterowej i jednej fluoroalkilowej (L43) i użycie związku jak domieszki w masie skutkowało poprawą wytrzymałości na ściskanie względem próbek z HOL9, L42 i AP6. Co więcej dla kompozytów cementowych o obniżonym stosunku wodno–cementowym odnotowano poprawę mrozoodporności względem próbek kontrolnych zarówno dla kompozytów z cementu portlandzkiego, jak i z cementów o obniżonej zawartości klinkieru, poprawa była zbliżona do próbek ze związkiem L44. Ponadto, odnotowano poprawę odporności na rozwój alg dla kompozytów z domieszką L43 względem próbek kontrolnych o 82% i 64% odpowiednio dla kompozytów z cementu portlandzkiego oraz cementów o obniżonej zawartości klinkieru. Związek L43 naniesiony powierzchniowo nie wpływał negatywnie na właściwości fizyko–mechaniczne kompozytów cementowych, natomiast przeciwdziałał rozwojowi alg na ich powierzchni. Obniżenie intensywności fluorescencji chlorofilu na powierzchni kompozytów wyniosło 68% i 73% dla próbek wykonanych odpowiednio z cementu portlandzkiego oraz cementów o obniżonej zawartości klinkieru. Związek L43 z powodzeniem może być stosowany jako kompleksowa domieszka ograniczająca rozwój alg na powierzchni materiału oraz poprawiająca mrozoodporność. Może być również stosowany jako zabezpieczeni powierzchniowe kompozytów cementowych przed rozwojem zielonych alg. Związek L43 jest kompatybilny z cementem portlandzkim oraz cementami o obniżonej zawartości klinkieru CEM II i CEM V.

Obowiązujące normy dla betonów i zapraw nie definiują sposobu oceniania degradacji materiału na skutek rozwoju alg na powierzchni materiału. Zaproponowana w pracy metoda mogłaby być punktem wyjścia do opracowania normowych procedur oceny tego rodzaju degradacji oraz skuteczności stosowanych zabezpieczeń. Dodatkowo zaprezentowane związki FZK przeciwdziałające rozwojowi alg mogą być punktem odniesienia dla innych środków zabezpieczających kompozyty cementowe. Konieczne są jednak dalsze badania nad możliwością modyfikacji związków, na przykład przez modyfikację ilości mostków w grupie polieterowej oraz zastosowanie grupy fluoroalkilowej również w silanie. Brakuje również badań nad trwałością uzyskanych domieszek, szczególnie przeciwdziałania rozwojowi alg na powierzchni kompozytów cementowych, odpornością na działanie innego rodzaju środowisk agresywnych oraz kompatybilnością z innymi rodzajami cementów np. cementem hutniczym. Dalsze badania umożliwią poznanie mechanizmów działania FZK w matrycach cementowych o obniżonej zawartości klinkieru, co przyczyni się do opracowania

materiałów o zwiększonej odporności na działanie czynników zewnętrznych oraz o zmniejszonym wpływie na środowisko w całym cyklu życia materiału.

10. BIBLIOGRAFIA

1. Polski Komitet Normalizacyjny *Beton -- Wymagania, Właściwości Użytkowe, Produkcja i Zgodność PN-EN 206+A2*; Polska, 2022;
2. Polski Komitet Normalizacyjny *Beton -- Wymagania, Właściwości Użytkowe, Produkcja i Zgodność -- Krajowe Uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08 PN-B-06265*; Polska, 2022;
3. Ramezaniapour, A.A.; Zolfagharnasab, A.; Zadeh, F.B.; Ramezaniapour, A.M. Assessment of Concrete and Mortar Mixtures Containing Supplementary Cementing Materials against Sulfuric Acid Attack. In Proceedings of the Fib Symposium; 2016; pp. 1–10.
4. Madhuri, P.V.; Kameswara Rao, B.; Chaitanya, A. Improved Performance of Concrete Incorporated with Natural Zeolite Powder as Supplementary Cementitious Material. In Proceedings of the Materials Today Proceedings; 2021; Vol. 47, pp. 5369–5378.
5. Kubissa, W.; Jaskulski, R.; Brodňan, M. Influence of SCM on the Permeability of Concrete with Recycled Aggregate. *Periodica Polytechnica Civil Engineering* **2016**, *60*, 583–590, doi:10.3311/PPci.8614.
6. Łukowski, P.; Salih, A. Durability of Mortars Containing Ground Granulated Blast-Furnace Slag in Acid and Sulphate Environment. In Proceedings of the Procedia Engineering; 2015; Vol. 108, pp. 47–54.
7. Giergiczny, Z.; Batog, M.; Synowiec, K.; Ostrowski, M. Slag Cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA as a Component of Durable Concrete. In Proceedings of the Underground Infrastructure of Urban Areas 4 Proceedings of the 13th International Conference on Underground Infrastructure of Urban Areas Uiuua 2017; 2018; pp. 11–18.
8. Matias, D.; de Brito, J.; Rosa, A.; Pedro, D. Durability of Concrete with Recycled Coarse Aggregates: Influence of Superplasticizers. *Journal of Materials in Civil Engineering* **2014**, *26*, doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000961.
9. Tunstall, L.E.; Ley, M.T.; Scherer, G.W. Air Entraining Admixtures: Mechanisms, Evaluations, and Interactions. *Cem. Concr. Res.* **2021**, *150*, doi:10.1016/j.cemconres.2021.106557.
10. Wang, Y.; Li, X.; Liu, R. The Capture and Transformation of Carbon Dioxide in Concrete: A Review. *Symmetry (Basel)*. **2022**, *14*, doi:10.3390/sym14122615.
11. Zajac, M.; Skibsted, J.; Durdzinski, P.; Bullerjahn, F.; Skocek, J.; Ben Haha, M. Kinetics of Enforced Carbonation of Cement Paste. *Cem. Concr. Res.* **2020**, *131*, doi:10.1016/j.cemconres.2020.106013.
12. Dutzer, V.; Dridi, W.; Poyet, S.; Le Bescop, P.; Bourbon, X. The Link between Gas Diffusion and Carbonation in Hardened Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* **2019**, *123*, 105795, doi:10.1016/j.cemconres.2019.105795.

13. Sun, H.; Luo, X.; Ren, Z.; Zhong, J.; Jin, Y.; Cui, H.; Wang, Y.; Hanein, T. Effect of Carbonation Curing on C3S, C2S, C3A and C4AF Phases: Microstructure and Reactivity Mechanisms. *Journal of Building Engineering* **2025**, *112*, doi:10.1016/j.jobbe.2025.113819.
14. Stora, E.; Conrardy, C.; Barbarulo, R.; Chen, J.; Thoué, F. A Reactive Transport Model Based on Thermodynamic Computations to Estimate the Atmospheric Carbonation of Cementitious Materials. In Proceedings of the Rilem Workshop on Long Term Performance of Cementitious Barriers and Reinforced Concrete in Nuclear Power Plants Nucperf 2009; 2009; pp. 193–202.
15. Yu, Q.; Guo, B.; Li, C. Effects of CO₂ Concentration and the Uptake on Carbonation of Cement-Based Materials. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15186445.
16. Zajac, M.; Irbe, L.; Bullerjahn, F.; Hilbig, H.; Ben Haha, M. Mechanisms of Carbonation Hydration Hardening in Portland Cements. *Cem. Concr. Res.* **2022**, *152*, doi:10.1016/j.cemconres.2021.106687.
17. Wang, J.; Xu, H.; Xu, D.; Du, P.; Zhou, Z.; Yuan, L.; Cheng, X. Accelerated Carbonation of Hardened Cement Pastes: Influence of Porosity. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *225*, 159–169, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.088.
18. Rao, N.V.; Meena, T. A Review on Carbonation Study in Concrete. In Proceedings of the Iop Conference Series Materials Science and Engineering; 2017; Vol. 263.
19. Deschner, F.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B.; Seufert, S.; Schwesig, P.; Dittrich, S.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J. Hydration of Portland Cement with High Replacement by Siliceous Fly Ash. *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42*, 1389–1400, doi:10.1016/j.cemconres.2012.06.009.
20. Tan, Y.T.; Wijesinghe, S.L.; Blackwood, D.J. The Inhibitive Effect of Bicarbonate and Carbonate Ions on Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Solution. *Corros. Sci.* **2014**, *88*, 152–160, doi:10.1016/j.corsci.2014.07.026.
21. Cho, S.; Lee, N.; Kim, M.O. Is CO₂ Utilization in Cement and Concrete Ready for Scale-up? Mechanisms, Quantification, and Policy Pathways. *Resour. Conserv. Recycl.* **2026**, *232*, 108983, doi:10.1016/j.resconrec.2026.108983.
22. Glass, G.K. *Reinforcement Corrosion*; 2003; ISBN 9780750656863.
23. Hollý, I.; Bilcik, J. *Effect of Chloride-Induced Steel Corrosion on Working Life of Concrete Structures*; 2018; Vol. 272; ISBN 9783035712841.
24. Mirsayapov, I.; Yakupov, S.; Hassoun, M. About Concrete and Reinforced Concrete Corrosion. In Proceedings of the Iop Conference Series Materials Science and Engineering; 2020; Vol. 890.
25. Habirun, A.N.; Hafiza, J.; Kurniawan, D.; Zuheldi; Astuti, P. A Review of the Corrosion Effects and Electrical Methods for Corrosion Evaluation on RC Structures. In Proceedings of the Aip Conference Proceedings; 2025; Vol. 3317.

26. Sideris, K.K.; Manita, P. *Influence of Blended Cements on the Service Life of Reinforced Concrete Structures against Carbonation Induced Corrosion*; 2023; Vol. 44;.
27. Lothenbach, B. Hydration of Blended Cements. In *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*; Springer New York: New York, NY, 2013; pp. 33–41.
28. Ha, T.-H.; Muralidharan, S.; Bae, J.-H.; Ha, Y.-C.; Lee, H.-G.; Park, K.-W.; Kim, D.-K. Accelerated Short-Term Techniques to Evaluate the Corrosion Performance of Steel in Fly Ash Blended Concrete. *Build. Environ.* **2007**, *42*, 78–85, doi:10.1016/j.buildenv.2005.08.019.
29. Shi, C.; Yuan, Q.; He, F.; Hu, X. *Transport and Interactions of Chlorides in Cement-Based Materials*; 2019; ISBN 9781138492707.
30. Pacheco, J.; Polder, R.B. Critical Chloride Concentrations in Reinforced Concrete Specimens with Ordinary Portland and Blast Furnace Slag Cement. *Heron* **2016**, *61*, 99–119.
31. Melchers, R.E.; Chaves, I.A. Reinforcement Corrosion in Marine Concretes-2. Long-Term Effects. *ACI Mater. J.* **2020**, *117*, 217–228, doi:10.14359/51722400.
32. Suwito, C.; Xi, Y. The Effect of Chloride-Induced Steel Corrosion on Service Life of Reinforced Concrete Structures. *Structure and Infrastructure Engineering* **2008**, *4*, 177–192, doi:10.1080/15732470600688699.
33. Stawiski, B.; Kania, T. Examining the Distribution of Strength across the Thickness of Reinforced Concrete Elements Subject to Sulphate Corrosion Using the Ultrasonic Method. *Materials* **2019**, *12*, doi:10.3390/ma12162519.
34. Yao, W.-Y.; Jin, Z.-Q.; Gao, S.; Zhang, S.-Y. Influence of Temperature and Chloride on Chemical Corrosion of Concrete in Sulphate. *Shenyang Gongye Daxue Xuebao Journal of Shenyang University of Technology* **2015**, *37*, 475–480, doi:10.7688/j.issn.1000-1646.2015.04.21.
35. Wu, J.; Zhu, W.; Wei, J.; Tang, M.; Zhang, S.; Zhang, X. A Comparable Study on the Deterioration of Concrete under Sodium Sulfate and Magnesium Sulfate Attack. In *Proceedings of the Iop Conference Series Earth and Environmental Science*; 2021; Vol. 787.
36. Zhao, H.; Xiong, R.; Guan, B.-W. *Fatigue Damage Property of Cement Concrete under Magnesium Sulfate Corrosion Condition*; 2014; Vol. 638–640; ISBN 9783038352587.
37. Shuang, N.; Chen, B.; Lu, X.; Tian, B.; Xiong, B.; Zhang, J. A Chemo-Transport-Damage Mesoscopic Model Quantifying the Influence of ITZ for Concrete under Sulfate Attack. *Constr. Build. Mater.* **2025**, *494*, doi:10.1016/j.conbuildmat.2025.143335.
38. Baltazar-Zamora, M.A.; Santiago, G.H.; Tiburcio, C.G.; Maldonado-Bandala, E.E.; Barrios-Durstewist, C.P.; Núñez-J, R.E.; Pérez-López, T.; Zambrano, P.R.;

- Almeraya-Calderón, F. Evaluation of the Corrosion at Early Age in Reinforced Concrete Exposed to Sulfates. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 588–600.
39. Zhang, L.; Wen, B.; Niu, D.; Ji, Z. Damage Evolution of Concrete under the Actions of Stray Current and Sulphate. *Journal Wuhan University of Technology Materials Science Edition* **2021**, *36*, 578–587, doi:10.1007/s11595-021-2447-1.
 40. Jiang, L.; Niu, D. The Deterioration of Admixture Concrete in a Sulphate Environment. *Ceramics Silikaty* **2019**, *63*, 149–156, doi:10.13168/cs.2019.0006.
 41. Cheng, S.; Wu, Z.; Wu, Q.; Chen, X.; Shui, Z.; Lu, J.-X. Degradation Characteristics of Portland Cement Mortar Incorporating Supplementary Cementitious Materials under Multi-Ions Attacks and Drying-Wetting Cycles. *J. Clean. Prod.* **2022**, *363*, doi:10.1016/j.jclepro.2022.132378.
 42. Wang, R.; Hu, Z.; Li, Y.; Wang, K.; Zhang, H. Review on the Deterioration and Approaches to Enhance the Durability of Concrete in the Freeze–Thaw Environment. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *321*, doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.126371.
 43. Şahin, Y.; Akkaya, Y.; Taşdemir, M.A. Effects of Freezing Conditions on the Frost Resistance and Microstructure of Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *270*, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121458.
 44. Zhang, W.; Pi, Y.; Kong, W.; Zhang, Y.; Wu, P.; Zeng, W.; Yang, F. Influence of Damage Degree on the Degradation of Concrete under Freezing-Thawing Cycles. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *260*, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119903.
 45. Tian, W.; Li, X.-S.; Wang, F. Experimental Study on Deterioration Mechanism of Concrete under Freeze-Thaw Cycles Coupled with Sulfate Solution | 冻融循环与硫酸盐溶液耦合作用下混凝土劣化机理试验研究. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* **2019**, *38*, 702–710.
 46. Jiang, L.; Niu, D. Damage Degradation Law of Concrete in Sulfate Solution and Freeze-Thaw Environment. *Zhongnan Daxue Xuebao Ziran Kexue Ban Journal of Central South University Science and Technology* **2016**, *47*, 3208–3216, doi:10.11817/j.issn.1672-7207.2016.09.040.
 47. Zhang, M.; Lv, H.; Zhou, S.; Wu, Y.; Zheng, X.; Yan, Q. Study on the Frost Resistance of Composite Limestone Powder Concrete against Coupling Effects of Sulfate Freeze–Thaw. *Buildings* **2023**, *13*, doi:10.3390/buildings13112776.
 48. Wu, F.; Chen, X.; Chen, H. A Novel Rotating Drum Abrasion Apparatus and Optimized Testing Method for Concrete Considering Debris Flow Parameters. *Constr. Build. Mater.* **2025**, *481*, 141592, doi:10.1016/j.conbuildmat.2025.141592.
 49. Murali, G.; Wong, L.S.; Karthikeyan, K.; Abdellatief, M.; Dixit, S. Concrete Resilience under the Impact of Water Forces: A Review of Abrasion Resistance in Hydraulic Structures. *Results in Engineering* **2025**, *26*, 104654, doi:10.1016/j.rineng.2025.104654.

50. Liu, Y.-W. Improving the Abrasion Resistance of Hydraulic-Concrete Containing Surface Crack by Adding Silica Fume. *Constr. Build. Mater.* **2007**, *21*, 972–977, doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.03.001.
51. Wang, K.; Cheng, Y.; Yang, L.; Sun, B.; Zhang, P.; Guo, J. Effects and Interactions of Scouring Abrasion and External Sulfate Attack on Deterioration of Lining Concrete: Experiments and Preliminary Modeling. *Constr. Build. Mater.* **2023**, *393*, 132077, doi:10.1016/j.conbuildmat.2023.132077.
52. Zyska, B. Rozkład i Korozja Mikrobiologiczna Materiałów Technicznych. In Proceedings of the I Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa “Rozkład i korozja materiałów technicznych”; Politechnika Łódzka: Łódź, January 27 2000.
53. Stanaszek-Tomal, E. *Korozja Biologiczna Kompozytów z Matrycą Mineralną*; Politechnika Krakowska: Kraków, 2020;
54. Sanchez-Silva, M.; Rosowsky, D. V. Biodeterioration of Construction Materials: State of the Art and Future Challenges. *Journal of Materials in Civil Engineering* **2008**, *20*, 352–365, doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:5(352).
55. Stanaszek-Tomal, E.; Fiertak, M. Biological Corrosion in the Sewage System and the Sewage Treatment Plant. In Proceedings of the Procedia Engineering; 2016; Vol. 161, pp. 116–120.
56. Rong, H.; Yu, C.; Ma, G.; Zheng, X.; Liu, Z.; Zhang, L.; Wang, H. Research Progress on Microbial Corrosion of Concrete in Sewage Environment | 污水环境下混凝土的微生物腐蚀研究进展. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao Journal of the Chinese Ceramic Society* **2021**, *49*, 988–999, doi:10.14062/j.issn.0454-5648.20200415.
57. Dubravka, B.; Marijana, S.; Igor, C. Review of Microbial Corrosion of Concrete. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao Journal of the Chinese Ceramic Society* **2010**, *38*, 1741–1745.
58. Magnuson, J.K.; Lasure, L.L. Organic Acid Production by Filamentous Fungi. In *Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine*; Springer US: Boston, MA, 2004; pp. 307–340.
59. Warscheid, Th.; Braams, J. Biodeterioration of Stone: A Review. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2000**, *46*, 343–368, doi:10.1016/S0964-8305(00)00109-8.
60. Bachofen, R. Gas Metabolism of Microorganisms. *Experientia* **1991**, *47*, 508–513, doi:10.1007/BF01949868.
61. Javaherdashti, R.; Nikraz, H.; Borowitzka, M.A.; Moheimani, N.R.; Olivia, M. On the Impact of Algae on Accelerating the Biodeterioration/Biocorrosion of Reinforced Concrete: A Mechanistic Review. *European Journal of Scientific Research* **2009**, *36*, 394–406.
62. Ul-Abdin, Z.; Anwar, W.; Khitab, A. *Microbiologically Induced Deterioration of Concrete*; 2021; ISBN 9780128241790.

63. Nakajima, M.; Hokoi, S.; Ogura, D.; Iba, C. Field Survey of the Relationship between Environmental Conditions and Algal Growth on Exterior Walls. *Build. Environ.* **2020**, *169*, doi:10.1016/j.buildenv.2019.106575.
64. Nakajima, M.; Hokoi, S.; Ogura, D.; Iba, C. Relationship between Environmental Conditions and Algal Growth on the Exterior Walls of the Ninna-Ji Temple, Kyoto. In *Proceedings of the Energy Procedia*; 2015; Vol. 78, pp. 1329–1334.
65. Mulec, J.; Kosi, G.; Vrhovšek, D. Characterization of Cave Aerophytic Algal Communities and Effects of Irradiance Levels on Production of Pigments. *Journal of Cave and Karst Studies* **2008**, *70*, 3–12.
66. Cao, C.; Zheng, B.; Chen, Z.; Huang, M.; Zhang, J. Eutrophication and Algal Blooms in Channel Type Reservoirs: A Novel Enclosure Experiment by Changing Light Intensity. *Journal of Environmental Sciences* **2011**, *23*, 1660–1670, doi:10.1016/S1001-0742(10)60587-6.
67. Nakajima, M.; Masueda, D.; Hokoi, S.; Matsushita, T. Airborne Algal Growth on Roofs of Membrane-Structured Residences in Cold Area of Japan. *J. Build. Phys.* **2021**, *45*, 113–147, doi:10.1177/1744259120980034.
68. Giovannacci, D.; Leclaire, C.; Horgnies, M.; Ellmer, M.; Mertz, J.D.; Orial, G.; Chen, J.; Bousta, F. Algal Colonization Kinetics on Roofing and Façade Tiles: Influence of Physical Parameters. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *48*, 670–676, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.07.034.
69. Ren, L.; Wang, P.; Wang, C.; Chen, J.; Hou, J.; Qian, J. Algal Growth and Utilization of Phosphorus Studied by Combined Mono-Culture and Co-Culture Experiments. *Environmental Pollution* **2017**, *220*, 274–285, doi:10.1016/j.envpol.2016.09.061.
70. Kaur, M.; Saini, K.C.; Ojah, H.; Sahoo, R.; Gupta, K.; Kumar, A.; Bast, F. Abiotic Stress in Algae: Response, Signaling and Transgenic Approaches. *J. Appl. Phycol.* **2022**, *34*, 1843–1869, doi:10.1007/s10811-022-02746-7.
71. Al Shehhi, M.R.; Gherboudj, I.; Ghedira, H. An Overview of Historical Harmful Algae Blooms Outbreaks in the Arabian Seas. *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *86*, 314–324, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.06.048.
72. Lane, R.A. Under the Microscope: Understanding, Detecting, and Preventing Microbiologically Influenced Corrosion. *Journal of Failure Analysis and Prevention* **2005**, *5*, 10–12, doi:10.1361/154770205X65891.
73. Kang, N.K.; Kim, M.; Baek, K.; Chang, Y.K.; Ort, D.R.; Jin, Y.-S. Photoautotrophic Organic Acid Production: Glycolic Acid Production by Microalgal Cultivation. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *433*, 133636, doi:10.1016/j.cej.2021.133636.
74. Pavlík, V. Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part II: Formation and Chemical Composition of the Corrosion Products Layer. *Cem. Concr. Res.* **1994**, *24*, 1495–1508, doi:10.1016/0008-8846(94)90164-3.
75. Angst, U.; Moro, F.; Geiker, M.; Kessler, S.; Beushausen, H.; Andrade, C.; Lahdensivu, J.; Köliö, A.; Imamoto, K.-I.; von Greve-Dierfeld, S.; et al. Corrosion of

- Steel in Carbonated Concrete: Mechanisms, Practical Experience, and Research Priorities – A Critical Review by RILEM TC 281-CCC. *Rilem Technical Letters* **2020**, 5, 85–100, doi:10.21809/rilemtechlett.2020.127.
76. Kaptan, K.; Cunha, S.; Aguiar, J. Durability Behavior of Portland Cement Mortars with Recycled Powder from Concrete Waste as a Cement Partial Replacement: A Review. *Sustainability Switzerland* **2026**, 18, doi:10.3390/su18052561.
 77. Sun, R.; Wang, D.; Wang, Y.; Zhang, L.; Gu, Y. Durability and Improvement of Cement-Based Revetment Materials Serving in Subtidal, Intertidal, and Supratidal Environments. *Materials* **2022**, 15, doi:10.3390/ma15093210.
 78. Abd Razak, R.; Vizureanu, P.; Al Bakri Abdullah, M.M.; Mohamed, R.; Hao, D.L.C. *Durability Testing Protocols for Concrete Made with Alternative Binders and Recycled Materials*; 2024; ISBN 9789819762842.
 79. Chousidis, N.; Zeris, C. Carbon Nanotube Reinforcement for Cementitious Composites: Advancing Thermal Stability, Mechanical Strength and Durability in Fire-Resistant Concrete. *Journal of Building Engineering* **2025**, 111, doi:10.1016/j.job.2025.113587.
 80. Salih, A.F.M. Impact of Glass Powder as a Sustainable Material on the Workability, Strength, and Durability Properties in High-Performance Basalt Fiber Reinforced Concrete: A Statistical Analysis. *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies* **2026**, 11, 132–154, doi:10.29187/2458-973X.1214.
 81. Puentes, J.; Palomar, I.; Barluenga, G.; Martin, C.G. *Adaptative and Bioinspired Materials: Cement-Based Materials with Self-Modulating and Self-Sensing Properties*; 2023; ISBN 9783031331435.
 82. Wang, X.F.; Yang, Z.H.; Fang, C.; Han, N.X.; Zhu, G.M.; Tang, J.N.; Xing, F. Evaluation of the Mechanical Performance Recovery of Self-Healing Cementitious Materials – Its Methods and Future Development: A Review. *Constr. Build. Mater.* **2019**, 212, 400–421, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.03.117.
 83. Kandagaddala, R.K.; Dhanapal, S.V.; Nanthagopalan, P. Rheological Characterization of Limestone Calcined Clay Cement Pastes with Various Generations of Superplasticizers for Pumping Applications. *Journal of Building Engineering* **2023**, 76, 107410, doi:10.1016/j.job.2023.107410.
 84. Ji, Y.; Sun, Z.; Yang, J.; Pel, L.; jarmouzi Raja, Al.; Ge, H. NMR Study on Bleeding Properties of the Fresh Cement Pastes Mixed with Polycarboxylate (PCE) Superplasticizers. *Constr. Build. Mater.* **2020**, 240, 117938, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117938.
 85. Mikanovic, N.; Jolicoeur, C. Influence of Superplasticizers on the Rheology and Stability of Limestone and Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* **2008**, 38, 907–919, doi:10.1016/j.cemconres.2008.01.015.
 86. Zhang, Y.; Kong, X. Correlations of the Dispersing Capability of NSF and PCE Types of Superplasticizer and Their Impacts on Cement Hydration with the Adsorption in

- Fresh Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *69*, 1–9, doi:10.1016/j.cemconres.2014.11.009.
87. Zhang, M.-H.; Sisomphon, K.; Ng, T.S.; Sun, D.J. Effect of Superplasticizers on Workability Retention and Initial Setting Time of Cement Pastes. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24*, 1700–1707, doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.02.021.
 88. Li, M.; Zhou, X.; Zhao, J.; Qu, S.; Wang, P.; Li, G. Preliminary Exploration of a Novel High-Performance Air Entraining Agent Based on Sodium Dodecyl Sulfate Added Self-Made Fluorocarbon Surfactant. *Constr. Build. Mater.* **2023**, *370*, 130564, doi:10.1016/j.conbuildmat.2023.130564.
 89. Matar, M.G.; Aday, A.N.; Acarturk, B.C.; Srubar III, W. V. A Review of Air-Entraining Agents for Concrete: Chemistry, Air-Void Parameters, and Freeze-Thaw Resistance. *Journal of Building Engineering* **2025**, *114*, 114262, doi:10.1016/j.jobbe.2025.114262.
 90. Ndahirwa, D.; Zmamou, H.; Lenormand, H.; Leblanc, N. The Role of Supplementary Cementitious Materials in Hydration, Durability and Shrinkage of Cement-Based Materials, Their Environmental and Economic Benefits: A Review. *Cleaner Materials* **2022**, *5*, 100123, doi:10.1016/j.clema.2022.100123.
 91. Rashidi, Y.; Habibnejad Korayem, A.; Farsi, S.; Sadeghi, J. Utilizing Halloysite Nanotube to Enhance the Properties of Cement Mortar Subjected to Freeze-Thaw Cycles. *Journal of Building Engineering* **2023**, *75*, 106832, doi:10.1016/j.jobbe.2023.106832.
 92. Ebrahimi, K.; Daiezadeh, M.J.; Zakertabrizi, M.; Zahmatkesh, F.; Habibnejad Korayem, A. A Review of the Impact of Micro- and Nanoparticles on Freeze-Thaw Durability of Hardened Concrete: Mechanism Perspective. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 1105–1113, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.08.029.
 93. Kravanja, G.; Godec, R.F.; Rozman, M.; Rudolf, R.; Ivanič, A. Biomimetic Superhydrophobic Concrete with Enhanced Anticorrosive, Freeze Thaw, and Deicing Resistance. *Adv. Eng. Mater.* **2022**, *24*, doi:10.1002/adem.202101445.
 94. Gojević, A.; Netinger Grubeša, I.; Juradin, S.; Banjad Pečur, I. Resistance of Concrete with Crystalline Hydrophilic Additives to Freeze–Thaw Cycles. *Applied Sciences* **2024**, *14*, 2303, doi:10.3390/app14062303.
 95. Du, W.; Liu, Q.; Lin, R. Effects of Toluene-Di-Isocyanate Microcapsules on the Frost Resistance and Self-Repairing Capability of Concrete under Freeze-Thaw Cycles. *Journal of Building Engineering* **2021**, *44*, 102880, doi:10.1016/j.jobbe.2021.102880.
 96. Hou, M.; Zhong, Y.; Hansen, W. Correlating Frost Durability and Liquid Transport Properties of Concrete with a Modified Penetration Depth Model: Effect of Aggregate, Water/Cementitious Ratio, and Supplementary Cementitious Materials. *Case Studies in Construction Materials* **2025**, *22*, e04597, doi:10.1016/j.cscm.2025.e04597.
 97. Wan, Y.; Liu, W.; Liu, X.; Mai, Q.; Li, H.; Zhao, P.; Zhang, J.; Xu, S. Activation Methods and Performance of Steel Slag–Granulated Blast Furnace Slag Cementitious

Materials: A Review. *Case Studies in Construction Materials* **2026**, *24*, e05840, doi:10.1016/j.cscm.2026.e05840.

98. León, N.; Massana, J.; Alonso, F.; Moragues, A.; Sánchez-Espinosa, E. Effect of Nano-Si₂O and Nano-Al₂O₃ on Cement Mortars for Use in Agriculture and Livestock Production. *Biosyst. Eng.* **2014**, *123*, 1–11, doi:10.1016/j.biosystemseng.2014.04.009.
99. Fu, Q.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Xu, W.; Niu, D. Effects of Nanosilica on Microstructure and Durability of Cement-Based Materials. *Powder Technol.* **2022**, *404*, 117447, doi:10.1016/j.powtec.2022.117447.
100. Zhao, J.; Gao, X.; Chen, S.; Lin, H.; Li, Z.; Lin, X. Hydrophobic or Superhydrophobic Modification of Cement-Based Materials: A Systematic Review. *Compos. B Eng.* **2022**, *243*, 110104, doi:10.1016/j.compositesb.2022.110104.
101. Liu, F.; Tang, R.; Ma, W.; Yuan, X. Frost Resistance and Meso-Deterioration Analysis of Microcapsulated Phase Change Materials Modified Concrete. *Journal of Building Engineering* **2022**, *61*, 105214, doi:10.1016/j.job.2022.105214.
102. Pilehvar, S.; Szczotok, A.M.; Rodríguez, J.F.; Valentini, L.; Lanzón, M.; Pamies, R.; Kjøniksen, A.-L. Effect of Freeze-Thaw Cycles on the Mechanical Behavior of Geopolymer Concrete and Portland Cement Concrete Containing Micro-Encapsulated Phase Change Materials. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *200*, 94–103, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.12.057.
103. Jahandari, S.; Tao, Z.; Alim, M.A.; Li, W. Integral Waterproof Concrete: A Comprehensive Review. *Journal of Building Engineering* **2023**, *78*, 107718, doi:10.1016/j.job.2023.107718.
104. Tittarelli, F.; Moriconi, G. Comparison between Surface and Bulk Hydrophobic Treatment against Corrosion of Galvanized Reinforcing Steel in Concrete. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 609–614, doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.011.
105. Chindaprasirt, P.; Jitsangiam, P.; Rattanasak, U. Hydrophobicity and Efflorescence of Lightweight Fly Ash Geopolymer Incorporated with Calcium Stearate. *J. Clean. Prod.* **2022**, *364*, 132449, doi:10.1016/j.jclepro.2022.132449.
106. Hossain, M.S.; Ha, T.; Song, C.; Panov, V.; Seunghak, C.; Yun, K.K. Effects of Aluminum and Barium Stearates on Hydrophobic Material Production. *Journal of Building Engineering* **2024**, *98*, 111152, doi:10.1016/j.job.2024.111152.
107. Nunes, C.; Slížková, Z. Freezing and Thawing Resistance of Aerial Lime Mortar with Metakaolin and a Traditional Water-Repellent Admixture. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *114*, 896–905, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.029.
108. Zhang, Y.; Cao, Y.; Li, B.; Feng, C.; Zhou, W.; Chang, X.; Wang, Q. Fabrication of Highly Impermeable Mortar Using Crystalline Components for Enhancing Durability. *Journal of Building Engineering* **2026**, *120*, 115515, doi:10.1016/j.job.2026.115515.

109. Al-Rashed, R.; Al-Jabari, M. Multi-Crystallization Enhancer for Concrete Waterproofing by Pore Blocking. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121668, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121668.
110. Grabowska, K.; Wieczorek, A.; Bednarska, D.; Koniorczyk, M. The Effect of Silanes as Integral Hydrophobic Admixture on the Physical Properties of Cement Based Materials. In Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series; Institute of Physics, December 2 2021; Vol. 2069.
111. Materak, K.; Wieczorek, A.; Bednarska, D.; Koniorczyk, M. Internal Hydrophobization of Cement-Based Materials by Means of Silanes. *J. Phys. Conf. Ser.* **2023**, *2521*, 012009, doi:10.1088/1742-6596/2521/1/012009.
112. Ruan, S.; Gao, R.; Tu, W.; Li, G.; Lu, J.-X.; Yan, D.; Poon, C.S. Hydration Products and Hybridisation Mechanisms of Hydrophobic Cement Pastes with Alkyl-Organosilanes. *Cem. Concr. Compos.* **2025**, *163*, 106208, doi:10.1016/j.cemconcomp.2025.106208.
113. Wu, C.; Hou, D.; Yin, B.; Chen, B.; Li, Z. A Polystyrene Acrylate-Polysiloxane Multicomponent Protective Coating with Interpenetrating Polymer Network Structure for Cementitious Materials. *Prog. Org. Coat.* **2024**, *195*, 108640, doi:10.1016/j.porgcoat.2024.108640.
114. Basha, S.I.; Aziz, Md.A.; Ahmad, S.; Al-Zahrani, M.M.; Shameem, M.; Maslehuddin, M. Improvement of Concrete Durability Using Nanocomposite Coating Prepared by Mixing Epoxy Coating with Submicron/Nano-Carbon Obtained from Heavy Fuel Oil Ash. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *325*, 126812, doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.126812.
115. Wang, L.; Zhang, J.; Wang, F.; Liu, Z.; Su, W.; Chen, Z.; Jiang, J. Investigation on the Effects of Polyaniline/Lignin Composites on the Performance of Waterborne Polyurethane Coating for Protecting Cement-Based Materials. *Journal of Building Engineering* **2023**, *64*, 105665, doi:10.1016/j.job.2022.105665.
116. Wu, C.; Yin, B.; Hou, D.; Li, S.; Wang, X. A Novel Strategy of Polystyrene Acrylate – Polysiloxane Core-Shell Emulsion for Surface Protection of Cementitious Materials. *Cem. Concr. Compos.* **2022**, *133*, 104720, doi:10.1016/j.cemconcomp.2022.104720.
117. Shangguan, M.; Xie, Y.; Wang, F.; Chen, Y.; Tang, Z.; Long, G.; Xu, S.; Li, H.; Gao, C. Preparation of Coatings for Moisture Migration Control of Cementitious Materials under Low-Vacuum Environment. *Mater. Lett.* **2024**, *355*, 135553, doi:10.1016/j.matlet.2023.135553.
118. Li, S.; Sun, Z.; Yang, H.; Yang, J. Comparative Performance and Mechanistic Assessment of Silicate-, Fluoride-, and Fluorosilicate-Based Inorganic Surface Treatments under Saturation Conditions. *Journal of Building Engineering* **2026**, *126*, 116300, doi:10.1016/j.job.2026.116300.

119. Zheng, M.; Zhang, L.; Feng, Y. A Review on Silane and Siloxane Materials: Enhancing Durability of Cementitious Materials through Surface Treatments. *J. Mater. Sci.* **2024**, *59*, 10119–10139.
120. Jiang, J.; Li, S.; Shen, J.; Hu, J.; Geng, Y.; Hou, D.; Wang, M.; Yuan, M.; Shi, J. Microscopic Mechanism of Corrosion Inhibition in Cementitious Materials by Silane Coatings in Sulfuric Acid: Experimental and Theoretical Insights. *Constr. Build. Mater.* **2025**, *471*, 140751, doi:10.1016/j.conbuildmat.2025.140751.
121. Di Mundo, R.; Labianca, C.; Carbone, G.; Notarnicola, M. Recent Advances in Hydrophobic and Icephobic Surface Treatments of Concrete. *Coatings* **2020**, *10*, 449, doi:10.3390/coatings10050449.
122. Mao, J.; Chen, M.; Zhong, Y.; Song, R.-J. Recent Developments in Difunctionalization of Unsaturated Hydrocarbons with Organosilicon Reagents. *Org. Biomol. Chem.* **2025**, *23*, 59–77, doi:10.1039/D4OB01471E.
123. *Organosilicon Compounds: Experiment (Physico-Chemical Studies) and Applications*; Elsevier, 2017; ISBN 9780128142134.
124. Mollabagher, H.; Mojtahedi, M.M.; Mousavi, S.A.H.S. Recent Progress of Organosilicon Compound: Synthesis and Applications. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2024**, *21*, 1795–1816, doi:10.1007/s13738-024-03041-7.
125. Cai, Y.; Fang, W.; Zheng, J.; Xu, J.; Fan, H. Organosilicon-functionalized Polyolefins, a Kind of Designable and Versatile Polymer: From Preparation to Applications. *Can. J. Chem. Eng.* **2023**, *101*, 5099–5130, doi:10.1002/cjce.24895.
126. Liu, Y.; Imae, I.; Makishima, A.; Kawakami, Y. Synthesis and Characterization of Poly(Silphenylenesiloxane)s Containing Functional Side Groups, a Study to High-Temperature Elastomer. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4*, 27–34, doi:10.1016/S1468-6996(03)00021-4.
127. Sun, J.; Yao, X.; Xi, J.; Zhang, J.; Ji, Z.; Tang, H.; Yang, C.; She, X.; Liu, J. Dual-Functional Al-MOF/Polysiloxane Nano-Composite Sizing Agent for Enhanced Thermomechanical Properties and Amphiphobicity of Basalt Fibers. *Prog. Org. Coat.* **2026**, *210*, 109690, doi:10.1016/j.porgcoat.2025.109690.
128. Wang, H.; Chen, S.; Li, Y.; Liu, Y.; Jing, Q.; Liu, X.; Liu, Z.; Zhang, X. Organosilicon-Based Functional Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, doi:10.1002/aenm.202101057.
129. Dong, J.; Ma, Q.; Zhu, X.; Xu, M.; Guo, N.; Ai, L.; Leng, C.; Wang, L. Toward Stabilized Electrode Interfaces in Lithium Metal Batteries with a Multifunctional Fluoroalkyl Siloxane Additive. *J. Power Sources* **2026**, *677*, 239913, doi:10.1016/j.jpowsour.2026.239913.
130. Neogi, S.; Bhunya, S.; Kumar Ghosh, A.; Sarkar, B.; Roy, L.; Hajra, A. Silylation of Alkenes via Meta -Selective C–H Activation of Arenes under Ruthenium/Iron Cooperative Catalysis: Mechanistic Insights from Combined Experimental and Computational Studies. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 4510–4522, doi:10.1021/acscatal.4c00034.

131. Yuan, H.; Luo, K.; Lai, Y.; Pu, Y.; He, B.; Wang, G.; Wu, Y.; Gu, Z. A Novel Poly(L-Glutamic Acid) Dendrimer Based Drug Delivery System with Both PH-Sensitive and Targeting Functions. *Mol. Pharm.* **2010**, *7*, 953–962, doi:10.1021/mp1000923.
132. Motealleh, A.; Dorri, P.; Kehr, N.S. Self-Assembled Monolayers of Chiral Periodic Mesoporous Organosilica as a Stimuli Responsive Local Drug Delivery System. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7*, 2362–2371, doi:10.1039/C8TB02507J.
133. Cypes, S.H.; Saltzman, W.M.; Giannelis, E.P. Organosilicate-Polymer Drug Delivery Systems: Controlled Release and Enhanced Mechanical Properties. *Journal of Controlled Release* **2003**, *90*, 163–169, doi:10.1016/S0168-3659(03)00133-0.
134. Shehzad, K.; Qin, Y.; Ma, L.; Wang, Z.; Huang, H.; Yang, Q.; Xiong, S.; Cao, M.; Tu, S. Organosilicon-Modified Functional Materials for Wastewater Remediation: Recent Advances, Mechanisms, and Future Perspectives. *Progress in Natural Science: Materials International* **2026**, *36*, 231–246, doi:10.1016/j.pnsc.2025.12.009.
135. Lu, P.; Wang, Y.; Wang, H.; Zhou, W.; Zhao, N.; Liu, S. Preparation and Properties of Multiphase Composite Enhanced Functional Organosilicon Nano-Coatings. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2024**, *165*, 105717, doi:10.1016/j.jtice.2024.105717.
136. Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthetic Transformations of Organosilicon Reagents. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631–651, doi:10.1021/acscatal.6b02374.
137. Sun, R.; Liu, Y.; Liu, F. A New Vision in Thermal Insulation: A Comprehensive Review of Silica Aerogel Coatings with Sustainable Potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2026**, *233*, 116865, doi:10.1016/j.rser.2026.116865.
138. Goyal, S. Silanes: Chemistry and Applications. *The Journal of Indian Prosthodontic Society* **2006**, *6*, 14, doi:10.4103/0972-4052.25876.
139. Fu, L.; Zhou, Z.; Zheng, Y.; Dong, B.; Chen, S. Hydrophobic SiO₂ in Anti-Fouling Building Application. *Constr. Build. Mater.* **2024**, *448*, 138232, doi:10.1016/j.conbuildmat.2024.138232.
140. Casagrande, C.A.; Jochem, L.F.; Onghero, L.; Ricardo de Matos, P.; Repette, W.L.; Gleize, P.J.P. Effect of Partial Substitution of Superplasticizer by Silanes in Portland Cement Pastes. *Journal of Building Engineering* **2020**, *29*, 101226, doi:10.1016/j.jobbe.2020.101226.
141. Dawood, M. Durability of Steel Components Strengthened with Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites. In *Rehabilitation of Metallic Structural Systems Using Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites*; Elsevier, 2025; pp. 61–76.
142. Liu, J.; Zhan, Z.; Yu, M.; Li, S. Adsorption Behavior of Glycidoxypopyl-Trimethoxy-Silane on Titanium Alloy Ti–6.5Al–1Mo–1V–2Zr. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *264*, 507–515, doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.054.
143. Guillet, A. Treatment of Fillers with Organofunctional Silanes, Technology and Applications. *Macromol. Symp.* **2003**, *194*, 63–74, doi:10.1002/masy.200390106.

144. Chen, Y.; Yi, J.; Ren, J.; Zhang, H.; Pei, Z.; Feng, D. State of the Art of Asphalt Pavement Aggregate and Aggregate Alternatives in the Context of China's Long-Life Pavement Concepts. *Journal of Road Engineering* **2026**, *6*, 91–107, doi:10.1016/j.jreng.2025.09.002.
145. Yi, Q.; Pu, H.; Jivkov, A.P.; Qu, G.; Zhang, S.; Wu, J. Effect of Organosilicon on Mechanical Properties and Microstructure of Cement Materials under Different Dry-Wet Cycles. *Constr. Build. Mater.* **2025**, *482*, 141552, doi:10.1016/j.conbuildmat.2025.141552.
146. Fan, C.; Hu, K.; Zhang, T.; Zhou, J.; Zhang, W.; Su, G. Evaluation of Silicone Resin Enhanced Recycled Concrete Aggregates for Asphalt Mixture Application. *Constr. Build. Mater.* **2025**, *463*, 140030, doi:10.1016/j.conbuildmat.2025.140030.
147. Sudarsan, V. Materials for Hostile Chemical Environments. In *Materials Under Extreme Conditions*; Elsevier, 2017; pp. 129–158.
148. Zhang, P.; Hu, A.; Huo, A.; Wu, Q.; Wu, Y.; Ju, C.; Peng, X.; Zhang, X.; Kang, T. Preparation of Water-Resistant Wrap-Shell Lightweight Aggregates and Its Water Absorption Property. *Journal of Building Engineering* **2026**, *122*, 115758, doi:10.1016/j.job.2026.115758.
149. Li, Y.; Yang, Q.; Jiang, G.; Li, Q.; Mu, D.; Zhao, Q. Preparation of Superhydrophobic Coatings with Anti-Icing and Self-Cleaning Properties Using MWCNTs/KH-SiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **2026**, *735*, 166684, doi:10.1016/j.apsusc.2026.166684.
150. Deng, Y.; Zhou, B.; Wang, Z.; Zhao, J.; Wang, X. Enhancing the Volume Stability of Steel Slag in Pavement Base Applications Using Nano-Silica Treatment: Experimental Investigation and Mechanistic Insights. *Constr. Build. Mater.* **2026**, *530*, 146632, doi:10.1016/j.conbuildmat.2026.146632.
151. Wang, K.; Gao, W. Synthesis and Comparative Analysis of Silica Aerogel and Single/Double-Shell Hollow Microspheres for Silicone Coatings: Thermal Stability/Insulation and Mechanical Property. *Prog. Org. Coat.* **2025**, *209*, 109580, doi:10.1016/j.porgcoat.2025.109580.
152. Petrunin, M.A.; Maksaeva, L.B.; Gladkikh, N.A.; Yurasova, T.A.; Kotenev, V.A.; Tsivadze, A.Yu. Adsorption of Organosilanes on the Surfaces of Metals and Inorganic Materials: 1. Adsorption on Mineral Surfaces. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2021**, *57*, 867–882, doi:10.1134/S2070205121050208.
153. Rasheed, T.; Sorour, A.A. Unveiling the Power of MXenes: Solid Lubrication Perspectives and Future Directions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2024**, *329*, 103186, doi:10.1016/j.cis.2024.103186.
154. Parra-Muñoz, N.; Soler, M.; Rosenkranz, A. Covalent Functionalization of MXenes for Tribological Purposes - a Critical Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *309*, 102792, doi:10.1016/j.cis.2022.102792.
155. Martins, G.L.O.; Fraga, Y.S.B.; Vasconcellos, J.S.; da S. Rêgo, J.H. Synthesis and Characterization of Functionalized Nanosilica for Cementitious Composites: Review. *Journal of Nanoparticle Research* **2020**, *22*, 338, doi:10.1007/s11051-020-05063-7.

156. Qiao, J.; Tu, Y.; Zeng, C.; Han, Y.; Li, W.; Hu, J.; Li, N. Fabrication of PDMS/MQ/m-BN Composites with Enhanced Thermal Conductivity and Mechanical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2026**, *356*, 130031, doi:10.1016/j.polymer.2026.130031.
157. Liu, Y.; Ge, H.Y.; Zhang, X.Z.; Huang, S.F.; Cheng, X. Surface Chemical Modification and Characterization of Nano Fe₂O₃. *Applied Mechanics and Materials* **2013**, *345*, 180–183, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.345.180.
158. Feng, H.; Le, H.T.N.; Wang, S.; Zhang, M.-H. Effects of Silanes and Silane Derivatives on Cement Hydration and Mechanical Properties of Mortars. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *129*, 48–60, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.004.
159. Kong, X.-M.; Liu, H.; Lu, Z.-B.; Wang, D.-M. The Influence of Silanes on Hydration and Strength Development of Cementitious Systems. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *67*, 168–178, doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.008.
160. Grabowska, K.; Koniorczyk, M. Influence of Organosilicon Admixtures on the Hydration of Portland Cement. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2022**, *147*, 6131–6145, doi:10.1007/s10973-021-10978-x.
161. Materak, K.; Wieczorek, A.; Chałupka-Śpiwak, K.; Koniorczyk, M.; Kalina, L.; Bilek, V. Internal Hydrophobic Treatment for Mortar Containing Supplementary Cementitious Materials: Thermal Analysis of Kinetics and Products of Hydration. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2025**, *150*, 937–951, doi:10.1007/s10973-024-13637-z.
162. Xie, M.; Zhong, Y.; Li, Z.; Lei, F.; Jiang, Z. Study on Alkylsilane-Incorporated Cement Composites: Hydration Mechanism and Mechanical Properties Effects. *Cem. Concr. Compos.* **2021**, *122*, 104161, doi:10.1016/j.cemconcomp.2021.104161.
163. Gao, R.; Mao, J.; Ruan, S.; Tu, W.; Wang, Y.; Yan, D. Early-Age Properties and Reaction of Hydrophobic Portland Cement and Alkali-Activated Fly Ash–Slag Pastes with Alkyl Silanes. *Buildings* **2025**, *15*, 2966, doi:10.3390/buildings15162966.
164. Wu, Q.; Ge, X.; Wang, J.; Zhu, H.; Yang, T.; Wang, M.; Wang, K.; Zhu, Z. Effect of Low-Dosage Linear Silane on the Micro- and Nanostructure and Mechanical Properties of Calcium Silicate Hydrate. *Journal of the American Ceramic Society* **2026**, *109*, doi:10.1111/jace.70603.
165. Vavrenyuk, S.V.; Vavrenyuk, V.G.; Kuznetsov, N.V. Effect of Non-Functional Polyorganosiloxane Additives on the Hydrophysical Properties of Cement Systems. *Materials Science Forum* **2023**, *1081*, 209–213, doi:10.4028/p-23y8rr.
166. Zhang, K.; Jin, W.; Lv, Y.; Li, S.; Zhang, X.; Xiang, T.; Gu, C.; Bai, W.; Song, C.; Zhao, J. Study on Mechanical, Hydrophobic and Corrosion Resistant Properties of Methylsiloxan-Based Mortar Modified by Micro-Nano Supplementary Cementitious Materials. *Journal of Materials Research and Technology* **2025**, *34*, 1654–1670, doi:10.1016/j.jmrt.2024.12.156.
167. Grabowska, K.; Koniorczyk, M. The Effect of Hydrophobic Treatment by Organosilicon Admixtures of Cement Mortar. *Cement Wapno Beton* **2019**, *24*, 320–329, doi:10.32047/CWB.2019.24.4.7.

168. Švegl, F.; Škrlep, L.; Šuput-Strupi, J.; Kalcher, K. Hybrid Organic-Inorganic Admixtures for Cement Based Materials. In Proceedings of the American Concrete Institute, ACI Special Publication; American Concrete Institute: Montreal, March 22 2006; pp. 163–176.
169. Nair, P.A.K.; Vasconcelos, W.L.; Paine, K.; Calabria-Holley, J. A Review on Applications of Sol-Gel Science in Cement. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *291*, 123065, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.123065.
170. Christodoulou, C.; Tiplady, H.; Goodier, C.; Austin, S. Performance of Silane Impregnants for the Protection of Reinforced Concrete. In *Concrete Solutions 2014*; CRC Press, 2014; pp. 385–391.
171. Sohawon, H.; Beushausen, H. The Effect of Hydrophobic (Silane) Treatment on Concrete Durability Characteristics. *MATEC Web of Conferences* **2018**, *199*, 07015, doi:10.1051/mateconf/201819907015.
172. Christodoulou, C.; Goodier, C.I.; Austin, S.A.; Webb, J.; Glass, G.K. Long-Term Performance of Surface Impregnation of Reinforced Concrete Structures with Silane. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *48*, 708–716, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.07.038.
173. Ferrara, L.; Pattarini, A. Siloxanes in Concrete: From Manual Application of Water-Proofing Treatments to Mix-Design Addition for Concrete Hydrophobicity. *Key Eng. Mater.* **2016**, *711*, 263–268, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.711.263.
174. Lu, Z.; Kong, X.; Liu, H.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Dong, B.; Xing, F. Interaction of Silylated Superplasticizers with Cementitious Materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, doi:10.1002/app.44161.
175. Hiller, D.S.; Seshadri, A.N.; Schröfl, C.; Erk, K.A. Shrinkage Mitigation and Mechanical Properties of Cement-Based Mortar With Silane-Functionalized Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **2026**, *143*, doi:10.1002/app.70420.
176. Chen, Y.; Qi, Y.; Huang, H.; Chen, J.; Huang, K. Synthesis and Application of Tackifying Resin in Silane Modified Polyether Adhesive for Prefabricated Building. In; 2023; pp. 176–184.
177. He, Y.; Zhang, X.; Hooton, R.D. Effects of Organosilane-Modified Polycarboxylate Superplasticizer on the Fluidity and Hydration Properties of Cement Paste. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *132*, 112–123, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.122.
178. Jin, Y.; Pu, Q.; Fan, H. Synthesis of Linear Piperazine/Polyether Functional Polysiloxane and Its Modification of Surface Properties on Cotton Fabrics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7552–7558, doi:10.1021/am5088743.
179. Kaczmarek, M.; Przybylska, A.; Szymańska, A.; Dutkiewicz, A.; Maciejewski, H. Thiol-Ene Click Reaction as an Effective Tool for the Synthesis of PEG-Functionalized Alkoxysilanes-Precursors of Anti-Fog Coatings. *Sci. Rep.* **2023**, *13*, 21025, doi:10.1038/s41598-023-48192-4.

180. Chen, J.; Fine, J.D.; Mullin, C.A. Are Organosilicon Surfactants Safe for Bees or Humans? *Science of The Total Environment* **2018**, *612*, 415–421, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.175.
181. Karasiewicz, J.; Olszyński, R.M.; Nowicka-Krawczyk, P.; Krawczyk, J.; Majchrzycki, Ł. Siloxane Containing Polyether Groups—Synthesis and Use as an Anti-Biocorrosion Coating. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 6801, doi:10.3390/ijms25126801.
182. Hou, Z.; Yang, B.; Zhang, D.; Xu, Z.; Kan, C. Polysiloxanes with Quaternary Ammonium and Polyether Groups for Silyl-Terminated Polypropylene Oxide Waterborne Emulsions. *J. Surfactants Deterg.* **2016**, *19*, 739–745, doi:10.1007/s11743-016-1825-8.
183. Xu, J.; Teng, H.; Hou, Z.; Gu, C.; Zhu, L. Comb-like Polysiloxanes with Oligo(Oxyethylene) and Sulfonate Groups in Side Chains for Solvent-Free Dimethoxysilyl-Terminated Polypropylene Oxide Waterborne Emulsions. *Colloid Polym. Sci.* **2018**, *296*, 157–163, doi:10.1007/s00396-017-4237-z.
184. Luo, Y.; Zhou, F.; Ma, S.; Gong, D.; Wang, Z.; Li, X.; Zhang, C. Synthesis of Amphiphilic Polyether-Modified Silicone Oil Polymers and the Application of Their Micelles in Enhancing the Overall Waterproofing and Corrosion Resistance of Cement-Based Concrete Materials. *Polymers (Basel)*. **2026**, *18*, 1153, doi:10.3390/polym18101153.
185. Dong, Q.; Cao, X.; Wang, S.; Chen, X.; Yang, B.; Xie, S.; Cheng, Z. Design and Evaluation of an Innovative Composite Silicate-Based Surface Treatment Agent of Concrete. *Case Studies in Construction Materials* **2023**, *18*, e02207, doi:10.1016/j.cscm.2023.e02207.
186. Quan, X.; Zhou, F.; Zhang, C.; Ma, S. The Effect of Hydroxy Silicone Oil Emulsion on the Waterproof Performance of Cement. *Materials* **2024**, *17*, 2797, doi:10.3390/ma17122797.
187. Kaneko, M.L.Q.A.; Romero, R.B.; Gonçalves, M. do C.; Yoshida, I.V.P. High Molar Mass Silicone Rubber Reinforced with Montmorillonite Clay Masterbatches: Morphology and Mechanical Properties. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 881–890, doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.02.007.
188. Li, J.; Du, P.; Huang, Y.; Wang, H.; Li, Z.; Cheng, X. Investigating the Role of Defoamer on Multi-Scale Pore Structure and Mechanical Properties of Ultra-High Performance Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2026**, *508*, 145120, doi:10.1016/j.conbuildmat.2026.145120.
189. Hasegawa, T. Vibrational Spectroscopy for Fluoropolymers and Oligomers. In *Spectroscopic Techniques for Polymer Characterization*; Wiley, 2021; pp. 393–411.
190. Higaki, Y.; Ishige, R.; Takahara, A. Fluoropolymer Surfaces/Interfaces. In *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*; Wiley, 2014; pp. 433–450.

191. Weißenbach, K.; Standke, B.; Jenkner, P. Water-Borne Fluoroalkylsilanes: A New Family of Products for Surface Modification. In *Organosilicon Chemistry V*; Wiley, 2003; pp. 551–556.
192. Yarosh, A.A.; Krukovsky, S.P.; Sakharov, A.M.; Popovich, M.Yu.; Kotov, V.M.; Pryakhina, T.A. Synthesis and Properties of Fluorosilicon Compounds for Protection of Cultural Monuments from Harmful Environmental Exposure. *Russian Chemical Bulletin* **2014**, 63, 546–548, doi:10.1007/s11172-014-0467-0.
193. Polski Komitet Normalizacyjny *Woda Zarobowa Do Betonu -- Specyfikacja Pobierania Próbek, Badanie i Ocena Przydatności Wody Zarobowej Do Betonu, w Tym Wody Odzyskanej z Procesów Produkcji Betonu PN-EN 1008*; Polska, 2004;
194. Polski Komitet Normalizacyjny *Metody Badania Cementu -- Część 1: Oznaczanie Wytrzymałości PN-EN 196-1*; Polska, 2018;
195. Polski Komitet Normalizacyjny *Cement -- Część 1: Skład, Wymagania i Kryteria Zgodności Dotyczące Cementów Powszechnego Użytku PN-EN 197-1*; Polska, 2013;
196. Polski Komitet Normalizacyjny *Metody Badań Zapraw Do Murów -- Określenie Konsystencji Świeżej Zaprawy (Za Pomocą Stolika Rozpływu) PN-EN 1015-3*; Polska, 2000;
197. Polski Komitet Normalizacyjny *Metody Badania Cementu -- Część 9: Ciepło Hydratacji -- Metoda Semiadiabatyczna PN-EN 196-9*; Polska, 2010;
198. Polski Komitet Normalizacyjny *Metody Badań Zapraw Do Murów -- Część 10: Określenie Gęstości Wysuszonej Stwardniałej Zaprawy PN-EN 1015-10*; Polska, 2001;
199. Polski Komitet Normalizacji, M. i J. *Zaprawy Budowlane -- Badania Cech Fizycznych i Wytrzymałościowych PN-B-04500*; Polska, 1985;
200. Polski Komitet Normalizacyjny *Domieszki Do Betonu, Zaprawy i Zaczynu -- Metody Badań -- Część 11: Oznaczanie Charakterystyki Porów Powietrznych w Stwardniałym Betonie PN-EN 480-11*; Polska, 2008;
201. Lomboy, G.; Wang, K. Effects of Strength, Permeability, and Air Void Parameters on Freezing-Thawing Resistance of Concrete with and Without Air Entrainment. *J. ASTM Int.* **2009**, 6, 1–14, doi:10.1520/JAI102454.
202. Mayercsik, N.P.; Vandamme, M.; Kurtis, K.E. Assessing the Efficiency of Entrained Air Voids for Freeze-Thaw Durability through Modeling. *Cem. Concr. Res.* **2016**, 88, 43–59, doi:10.1016/j.cemconres.2016.06.004.
203. Hasholt, M.T. Air Void Structure and Frost Resistance: A Challenge to Powers' Spacing Factor. *Mater. Struct.* **2014**, 47, 911–923, doi:10.1617/s11527-013-0102-9.
204. Tolegenova, A.; Skripkiunas, G.; Rishko, L.; Akmalaiuly, K. Both Plasticizing and Air-Entraining Effect on Cement-Based Material Porosity and Durability. *Materials* **2022**, 15, 4382, doi:10.3390/ma15134382.

205. DIN 1045-2:2023-08, Tragwerke Aus Beton, Stahlbeton Und Spannbeton - Teil 2: Beton 2023.
206. Brandt, A.M. Diagnostyka Betonu Na Podstawie Badania Struktury. *Przegląd Budowlany* **2011**, 10, 53–61.
207. Barnat-Hunek, D.; Łagód, G.; Fic, S.; Jarosz-Hadam, M. Effect of Polysiloxanes on Roughness and Durability of Basalt Fibres–Reinforced Cement Mortar. *Polymers (Basel)*. **2018**, 10, 420, doi:10.3390/polym10040420.
208. Li, F.; Fu, Y.; Zhu, J.; Wu, Y.; Hu, J.; Huang, H.; Lei, F.; Wei, J.; Yu, Q. Effect of Admixed Silicone Emulsion on Water and Chloride Transport Properties of Concrete. *Compos. B Eng.* **2025**, 288, doi:10.1016/j.compositesb.2024.111916.
209. González-Coneo, J.; Zarzuela, R.; Elhaddad, F.; Carrascosa, L.M.; Gil, M.L.A.; Mosquera, M.J. Alkylsiloxane/Alkoxysilane Sols as Hydrophobic Treatments for Concrete: A Comparative Study of Bulk vs Surface Application. *Journal of Building Engineering* **2022**, 46, 103729, doi:10.1016/j.job.2021.103729.
210. Collodetti, G.; Gleize, P.J.P.; Monteiro, P.J.M. Exploring the Potential of Siloxane Surface Modified Nano-SiO₂ to Improve the Portland Cement Pastes Hydration Properties. *Constr. Build. Mater.* **2014**, 54, 99–105, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.028.
211. Stoch, A.; Zdaniewicz, M.; Paluszkiewicz, Cz. The Effect of Polymethylsiloxanes on Hydration of Clinker Phases. *J. Mol. Struct.* **1999**, 511–512, 319–325, doi:10.1016/S0022-2860(99)00174-X.
212. Karasiewicz, J.; Thomas, M.; Nowicka-Krawczyk, P.; Olszyński, R.M.; Balcerzak, Ł.; Rahman, A.; Ślosarczyk, A. Biocorrosion Protection of Cement Composite Surfaces with Innovative Bifunctional Siloxane. *Journal of Building Engineering* **2026**, 119, 115066, doi:10.1016/j.job.2025.115066.
213. Zhu, Y.-G.; Kou, S.-C.; Poon, C.-S.; Dai, J.-G.; Li, Q.-Y. Influence of Silane-Based Water Repellent on the Durability Properties of Recycled Aggregate Concrete. *Cem. Concr. Compos.* **2013**, 35, 32–38, doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.008.
214. Grabowska, K.B.; Koniorczyk, M. Internal Hydrophobization of Cementitious Materials by Using of Organosilicon Compounds., doi:10.1051/e3sconf/20201721.
215. Zhao, W.; Zhu, J.; Li, H.; Zhao, J.; Dong, Q.; Lu, X.; Zhang, L.; Cheng, X. Enhancing the Early–Age Waterproof Properties of Mortars by Incorporating Silane and Alkyl Silicate. *Constr. Build. Mater.* **2025**, 472, 140781, doi:10.1016/j.conbuildmat.2025.140781.
216. Yang, J.; Zuo, W.; She, W. Towards a Further Understanding of Cement Hydration at the Early-Age Stage in the Presence of Hydrophobic Silane IBTEO. *Cem. Concr. Compos.* **2024**, 153, 105712, doi:10.1016/j.cemconcomp.2024.105712.