

dr inż. Danuta Barnat-Hunek¹⁾
dr inż. Piotr Smarzewski¹⁾

Ocena kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej hydrofobizowanego keramzytobetonu

Evaluation of the contact angle and surface free energy of hydrophobised lightweight aggregate concrete

DOI: 10.15199/33.2015.10.39

Streszczenie. W artykule omówiono zagadnienia dotyczące zwilżalności warstwy wierzchniej hydrofobizowanego keramzytobetonu. W części doświadczalnej określono wpływ trzech preparatów hydrofobowych na swobodną energię powierzchniową (SEP) betonu. Wyznaczono kąt zwilżania betonu (θ) przy użyciu dwóch cieczy pomiarowych – wody destylowanej i gliceryny, a następnie wykorzystując metodę Owensa-Wendta, składową dyspersyjną i polarną SEP oraz jej wartość sumaryczną.

Słowa kluczowe: swobodna energia powierzchniowa (SEP), kąt zwilżania, hydrofobizacja, keramzytobeton.

Abstract. The article discusses issues related to the wettability of hydrophobised lightweight aggregate concrete surface layer. In the experimental part, the influence of three hydrophobic preparations on the concrete surface free energy (SFE). In order to examine the concrete contact angle (θ), two measuring liquids were used – distilled water and glycerine, and then the Owens – Wendt method used to determine dispersion component, polar component, and total SFE value.

Keywords: surface free energy (SFE), contact angle, hydrophobisation, lightweight aggregate concrete.

Keramzytobeton stosowany do produkcji energooszczędnych bloczków keramzytobetonowych charakteryzuje się dużą porowatością i nasiąkliwością, wynikającą z porowatej struktury kruszywa lekkiego, co stanowi istotny problem przy ustalaniu składu mieszanek keramzytobetonów, a w gotowym wyrobie powoduje transport wody podciąganej kapilarnie [1]. Wpływa to w istotny sposób na proces przepływu ciepła, tym samym zwiększając kilkukrotnie przewodnictwo cieplne materiałów [2, 3]. Różnica pomiędzy gęstością objętościową kruszywa lekkiego i otaczającego go zaczynu cementowego powoduje, że kruszywo ma tendencję do wypływania na powierzchnię, gdy zaczyn cementowy nie wykazuje odpowiedniej lepkości. W celu uniknięcia niekorzystnego zjawiska odciągania wody przez keramzyt, można stosować np. wstępne namaczanie kruszywa, co zabezpiecza przed skurczem autogenicznym [4] lub pokrywać kruszywo mleczkiem cementowym, co z kolei zapewnia mniejszą absorpcję wody przez kruszywo i zwiększa gęstość ziaren

kruszywa, a w efekcie wpływa na wytrzymałość betonu [5]. Inną metodą to impregnacja kruszywa, która zamyka pory, uniemożliwiając dostęp wody do wnętrza ziaren przy jednoczesnym zachowaniu ich przyczepności do matrycy cementowej [4, 6]. W przypadku betonów polimerowo-cementowych (PCC) dodaje się do mieszanki betonowej polimery, oligomery lub monomery. Uzyskuje się betony o lepszej urabialności mieszanki i zwiększonej – w stosunku do betonu zwykłego – wytrzymałości na rozciąganie [7]. Z kolei w przypadku stwardniałego betonu zaleca się impregnację monomerem lub prepolimerem (PIC). W celu obniżenia absorpcji wody kapilarnej, przy zachowaniu swobodnej paroprzepuszczalności, stosuje się hydrofobizację betonów lekkich [8] przeważnie związkami krzemooorganicznymi, siloksanami lub żywicami metylosilikonowymi. W efekcie, powierzchnia betonu staje się niezwilżalna przez wodę i związki powodujące korozję, np. sole rozpuszczalne w wodzie. Zdolność materiałów budowlanych do zwilżania przez ciecz ma szczególne znaczenie np. podczas ich hydrofobizacji, impregnacji lub w produkcji środków antygraffiti. Zgodnie z [9] wskaźnikiem zdolności zwilżania jest kąt zwilżania materiałów.

Duża zwilżalność (hydrofilowość) występuje przy małym kącie zwilżania ($< 90^\circ$), a niedostateczna zwilżalność (hydrofobowość) przy dużym kącie zwilżania ($> 90^\circ$). Kąt zwilżania może być wykorzystany do określenia napięcia powierzchniowego [10] oraz ustalania swobodnej energii powierzchniowej [11] i pracy adhezji [9]. Kąt zwilżania zależy od wielu czynników, m.in.: jednorodności powierzchni pod względem fizycznym i chemicznym, współczynnika sprężystości wzdłużnej badanego materiału, chropowatości i zanieczyszczenia powierzchni, rodzaju cieczy pomiarowej, rozmiaru kropli cieczy pomiarowych, wilgotności oraz temperatury otoczenia [12, 13]. Wśród najczęściej stosowanych metod wyznaczania kąta zwilżania można wymienić metodę: pęcherzyka powietrza, geometryczną, kapilarnego wzrostu cieczy na próbce badanego tworzywa oraz metodę bezpośredniego pomiaru [9] np. za pomocą analizatora kąta zwilżania lub goniometru [14].

W ocenie fizykochemicznych cech powierzchni ciał stałych kluczowym parametrem jest swobodna energia powierzchniowa, tzw. napięcie powierzchniowe (SEP). Powierzchnia może mieć charakter dyspersyjny (składowa dyspersyjna) lub polarny

¹⁾ Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury

^{*)} Autor do korespondencji:

e-mail: d.barnat-hunek@pollub.pl

(składowa polarna). W zależności od charakterystyki preparatów impregnujących można wpływać na zmniejszenie lub zwiększenie SEP, a tym samym napięcia powierzchniowego materiałów, powodując ich niezwilżalność, co związane jest m.in. z odpornością na korozję chemiczną i mrozoodpornością. Największy spadek SEP mogą powodować powłoki, które w największym stopniu hydrofobizują powierzchnię. W wielu publikacjach opisano metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych – dyspersyjnej i polarnej. Swobodna energia powierzchniowa jest jedną z wielkości termodynamicznych opisującą stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów [9, 15]. SEP przedstawia stan nierównowagi oddziaływań międzycząsteczkowych, jaki występuje na granicy faz dwóch różnych ośrodków. Istnieje wiele metod bezpośredniego wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej cieczy, ale nie ma bezpośrednich metod jej wyznaczania w przypadku ciał stałych. Wykorzystywane są metody pośrednie, do których zalicza się m.in. metody pomiarów kąta zwilżania oraz obliczania na tej podstawie swobodnej energii powierzchniowej [9, 16]. Główne metody wyznaczania SEP sformułowane zostały przez Neumanna, Wu, Owensa i Wendta, Zismana i Foxa, Fowkesa, Van-Oss-Chaudhury-Gooda [15], ale powszechnie stosowana jest metoda Owensa – Wendta [9, 15] polegająca na określaniu składowej dyspersyjnej i polarnej swobodnej energii powierzchniowej. W modelu Owensa – Wendta wykorzystywane są następujące wzory [9] na składową dyspersyjną

$$(\gamma_s^d)^{1/2} = \frac{\gamma_g (\cos \theta_g + 1) - \gamma_w (\cos \theta_w + 1) \sqrt{\frac{\gamma_g^p}{\gamma_w^p}}}{2 \left(\sqrt{\gamma_g^d} - \sqrt{\frac{\gamma_g^p \gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right)}$$

i składową polarną,

$$(\gamma_s^p)^{1/2} = \frac{\gamma_w (\cos \theta_w + 1) - 2 \sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2 \sqrt{\gamma_w^p}}$$

gdzie:

γ_w – swobodna energia powierzchniowa wody;
 γ_w^d – składowa dyspersyjna SEP wody;
 γ_w^p – składowa polarna SEP wody;
 γ_g – SEP gliceryny;
 γ_g^d – składowa dyspersyjna SEP gliceryny;
 γ_g^p – składowa polarna SEP gliceryny;
 γ_s^p – składowa polarna SEP badanego materiału;

γ_s^d – składowa dyspersyjna SEP badanego materiału;

θ_g – kąt zwilżania gliceryną;

θ_w – kąt zwilżania wodą.

Całkowitą wartość SEP (γ_s) wyznacza się jako sumę składowych polarnej i dyspersyjnej:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

Składowa polarna SEP (γ_s^p), będąca miarą polarności powierzchni, związana jest m.in. z wytrzymałością połączeń pomiędzy materiałami. Analiza charakteru warstwy powierzchniowej hydrofobizowanych keramzytobetonów pod względem zwilżalności pozwala na ocenę m.in. zachowania materiału w obecności wody i związków korozyjnych. W przypadku, gdy wymagana jest znaczna odporność warstwy wierzchniej betonów na działanie środowiska korozyjnego, wskazane jest stosowanie preparatów o najmniejszej wartości SEP.

Materiały i badania

Podstawowymi składnikami mieszanki keramzytobetonu były: cement CEM I 32,5 R, kruszywo lekkie – keramzyt Leca o uziarnieniu 8 ÷ 16 mm, piasek z Suwałk (SKSM) o uziarnieniu 0 ÷ 2 mm oraz woda z wodociągu miejskiego. Próbkę betonową wykonano na podstawie receptury ustalonej doświadczalnie wg norm: PN-EN 206-1:2003 (obecnie zastąpiona przez normę PN-EN 206:2014-04) i PN-B-06265:2004 (trwają prace nad aktualizacją tej normy, która jest krajowym uzupełnieniem do PN-EN 206:2014-04). Skład betonu lekkiego na m³ był następujący: cement – 280 kg, piasek – 470 kg, keramzyt – 540 kg, woda – 198 kg. Cechy fizyczno-mechaniczne keramzytobetonu (tabela 1) określono na

Tabela 1. Charakterystyka keramzytobetonu

Table 1. Characteristics of lightweight aggregate concrete

Charakterystyka	Wartość
Gęstość [g/cm ³]	2670
Gęstość objętościowa [g/cm ³]	1112
Nasiąkliwość [%]	6,7
Porowatość [%]	58,33
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	10,34
Dynamiczny moduł sprężystości [GPa]	25,02
Mrozoodporność – średni ubytek masy [%]	3,67

podstawie norm: PN-EN 1936:2010, PN-EN 1389:2005, PN-EN 12390-7:2011P, PN-EN 12390-3:2001, PN-B-06250:1988.

Do badań laboratoryjnych wybrano trzy preparaty hydrofobowe powszechnie stosowane na polskim rynku, różniące się rodzajem rozpuszczalnika, lepkością i stężeniem:

- A1 – wodny roztwór żywicy metylosilikonowej o stosunku preparatu do wody 1 : 6;

- A2 – roztwór żywicy metylosilikonowej w rozpuszczalniku organicznym;

- A3 – alkiloalkoksylan w rozpuszczalniku organicznym.

Preparat naniesiono pędzlem w dwóch warstwach, stosując metodę „mokre na mokre”. Do badań kąta zwilżania użyto dwóch cieczy pomiarowych – wody destylowanej oraz gliceryny, ze względu na zastosowany w analizie wyników model Owensa – Wendta. Pomiar kąta zwilżania kroplą cieczy pomiarowych przeprowadzono na stanowisku badawczym złożonym z gonioimetru zintegrowanego z kamerą do wykonywania zdjęć kropli naniesionej na powierzchnię próbek. Krople cieczy pomiarowych o objętości 2 mm³ naniesiono za pomocą mikropipety [9, 17]. Ze względu na niejednorodność materiału, na każdą próbkę położono po 6 kropli. Pomiar wykonano w momencie naniesienia kropli oraz po upływie 5 i 40 min. Do obliczeń zwilżalności powierzchni betonu przyjęto wartości SEP cieczy (γ_L) oraz ich składowe dyspersyjne (γ_L^d) i polarne (γ_L^p) zgodnie z tabelą 2.

Tabela 2. Wartości SEP oraz ich składowych dyspersyjnych i polarnych cieczy pomiarowych

Table 2. SFE values of measuring liquids, their dispersion and polar components

Ciecz pomiarowa	SEP i jej składowe [mJ/m ²]		
	γ	γ_L^d	γ_L^p
Woda destylowana	72,8	21,8	51,0
Gliceryna	62,7	21,2	41,5

Pomierzone kąty zwilżania wodą i gliceryną oraz obliczone wartości SEP i jej składowe przedstawiono w tabelach 3 i 4. Analizując te wyniki badań, można zauważyć, że wartości kątów zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej zależą od rodzaju preparatów hydrofobowych. Uzyskane wyniki kątów zwilżania wykazały, że we wszystkich przypadkach kąt zwilżania gliceryną (θ_g) jest większy niż w przy-

Tabela 3. Kąty zwilżania wodą i gliceryną keramzytobetonu

Table 3. Lightweight aggregate concrete contact angles of water and glycerine

Rodzaj próbek	Kąt zwilżania					
	woda θ_w [°]			gliceryna θ_g [°]		
	$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 40$	$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 40$
Wzorzec	46,32	40,29	30,79	70,96	68,73	61,21
A1	98,90	94,96	89,89	102,65	99,25	94,34
A2	72,33	71,32	70,11	75,35	74,51	73,45
A3	108,83	103,54	100,04	109,87	105,57	102,12

Tabela 4. SEP i jej składowe hydrofobizowanego keramzytobetonu

Table 4. Total SFE and its components of hydrophobised lightweight aggregate concrete

Rodzaj próbek	Składowa SEP						Całkowita SEP [mJ/m ²]		
	dyspersyjna γ_s^d [mJ/m ²]			polarna γ_s^p [mJ/m ²]					
	$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 40$	$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 40$	$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 40$
Wzorzec	1260,17	1491,21	1382,21	212,82	264,34	219,86	1472,99	1755,55	1602,07
A1	69,43	88,16	99,76	1,30	2,19	2,02	70,72	90,35	101,78
A2	80,55	85,48	90,11	0,60	0,47	0,39	81,16	85,95	90,50
A3	15,45	31,77	35,63	0,78	0,05	0,09	16,23	31,82	35,73

padku zwilżania wodą (θ_w) i maleje z upływem czasu. Najmniejszy kąt zwilżania wodą $\theta_w = 46,32^\circ$ uzyskano w przypadku próbek wzorcowych w czasie $t_1 = 0$, a największy $\theta_w = 108,83^\circ$ w czasie $t_1 = 0$ w przypadku preparatu A3, co świadczy o bardzo dobrej hydrofobowości powierzchni. Największy spadek, o 33,53% wartości kąta zwilżania, równy $\theta_w = 15,53^\circ$ zaobserwowano po upływie 40 min od naniesienia kropeł wody na próbkach wzorcowych. W przypadku gliceryny oraz betonu hydrofobizowanego kąt zwilżania obniżył się o 2 – 8°.

Najmniejszą wartość swobodnej energii powierzchniowej $\gamma_s = 16,23$ mJ/m² (najlepsze właściwości adhezyjne) otrzymano w przypadku keramzytobetonu hydrofobizowanego alkiloalkoksylanem w rozpuszczalniku organicznym. We wszystkich przypadkach składowa dyspersyjna SEP, $\gamma_s^d = 15,45 - 99,76$ mJ/m², stanowi zdecydowanie większy udział w całkowitej wartości SEP (γ_s) niż składowa polarna $\gamma_s^p = 0,05 - 2,19$ mJ/m².

Analizując zmiany w czasie (tabela 4), stwierdzono, że z jego upływem (po 40 min) wartość składowej dyspersyjnej (γ_s^d) oraz wartość sumaryczna SEP (γ_s) rośnie o 11,5% w przypadku preparatu A2, o 44% – A1 i o 120% – A3. W keramzytobetonie niehydrofo-

bizowanym zależność ta nie jest zachowana, gdyż po upływie 5 minut wartość SEP jest największa i wynosi 1755,5%.

Podsumowanie

Pomiar kąta zwilżania jest jedną z metod monitorowania zmian zwilżalności hydrofobizowanych materiałów budowlanych. Zastosowanie różnorodnych preparatów prowadzi do uzyskania odmiennych właściwości zwilżania oraz właściwości adhezyjnych keramzytobetonu, które określone są przez

swobodną energię powierzchniową. Zauważono, że hydrofobizacja powierzchni betonu przyczynia się do uzyskania różnych wartości swobodnej energii powierzchniowej. Wartość SEP znacznie maleje na powierzchni hydrofobizowanej, w szczególności drobnocząsteczkowym oligomerem. W przypadku betonu niehydrofobizowanego wartość SEP jest 20 ÷ 92 razy większa niż powierzchni impregnowanej.

Wprowadzenie związków krzemorganicznych w strefę przypowierzchniową betonu powoduje, w zależności od budowy chemicznej preparatów, redukcję SEP i napięcia powierzchniowego betonu. Będzie to miało wpływ na ograniczenie wnikania substancji korozyjnych w strukturę betonu, a tym samym może powodować zwiększenie trwałości chronionego w ten sposób podłoża betonowego.

Literatura

- [1] Aldred J. M., Swaddiwudhipong S., Lee S. L., Wee T. H., The effect of initial moisture content on water transport in concrete containing a hydrophobic admixture, Mag. Concr. Res. 53 (2) (2001) 127 – 134.
- [2] Demirbo R, Gül R. The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and Ely ash on the thermal conductivity of lightweight concrete. Cem Concr Res 2003; 33 (5): 723 – 7.

[3] Kim H. K., Jeon J. H., Lee H. K.: Workability, and mechanical, acoustic and thermal properties of lightweight aggregate concrete with a high volume of entrained air. Construction and Building Materials 29 (2012) 193 – 200.

[4] Kaszyńska M.: Lekkie betony samozałączalne do konstrukcji mostowych. Mosty, marzec – kwiecień 2009.

[5] Mechtcherine V., Haist M., Hewener A., Mueller H. S.: Selfcompacting lightweight concrete – a new high-performance building material. The first fib Congress, Conference proceedings, Osaka 2002.

[6] Frattolillo A., Giovenco G., Mascolo M. C., Vitale A., Effects of hydrophobic treatment on thermophysical properties of lightweight mortars, Exp. Therm. Fluid Sci. 29 (6) (2005) 733 – 741.

[7] Czarnecki L.: Betony polimerowe. Cement Wapno Beton, marzec-kwiecień nr 2/2010 r.

[8] 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. Cement and Concrete Composites 35 (2013), 32 – 38 DOI: 10.1016/j.cemconcomp. 2012.08.008

[9] Rudawska A.: Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych. Monografie – Politechnika Lubelska, Lublin 2013.

[10] PN-EN 828:2000 – Kleje. Oznaczanie zwilżalności poprzez pomiar kąta zwilżania i krytycznego napięcia powierzchniowego ciała stałego.

[11] Lugscheider E., Bobin K.: The influence on surface free energy of PVD-coatings. Surface Coatings Technology, 2001, 142 – 144, 755 – 760.

[12] Vedantam S., Panchagnula M. V.: Constitutive modeling of contact angle hysteresis. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 321, 393 – 400.

[13] Zielecka M.: Methods of contact angle measurement as a tool for characterization of wettability of polymers. Polimery, 2004, 49, 327 – 332.

[14] Shang J., Flury M., Harsh J. B., Zollars R. L.: Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 328, 299 – 307.

[15] Żenkiewicz M.: Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych. Polimery, 2007, 52, 760 – 767.

[16] Ahadian S., Mohseni M., Morawian S.: Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 458 – 469.

[17] Rudawska A., Jacniacka E.: Analysis of Determining Surface Free Energy Uncertainty with the Owens-Wendt method. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 451 – 457.

Przyjęto do druku: 12.04.2015 r.