

dr hab. inż. Piotr Woyciechowski, prof. PW^{1)*}

ORCID: 0000-0002-8127-7559

mgr inż. Maciej Kalinowski¹⁾

ORCID: 0000-0002-6729-1506

Wpływ modyfikacji betonu polimerem superabsorbpcyjnym (SAP) na przebieg karbonatyzacji oraz właściwości mechaniczne

The influence of concrete modification with superabsorbent polymers (SAP) on the course of carbonation and mechanical properties

DOI: 10.15199/33.2020.10.03

Streszczenie. Modyfikacja składu betonu polimerem superabsorbpcyjnym (w postaci granulek absorbujących znaczną ilość wody zarobowej), stanowi metodę pielęgnacji wewnętrznej, prowadzącą do znacznej redukcji skurczu betonu. Wpływ takiej modyfikacji na inne właściwości betonu jest przedmiotem wielu badań prezentowanych w najnowszej literaturze światowej, natomiast nieliczne są doniesienia o przebiegu karbonatyzacji tak zmodyfikowanego betonu. W artykule przedstawiono wyniki badań karbonatyzacji w warunkach przyspieszonych oraz cech mechanicznych betonów wysokowartościowych modyfikowanych dodatkiem SAP w różnych wariantach.

Słowa kluczowe: polimery superabsorbpcyjne; pielęgnacja wewnętrzna; kompozyty cementowe; karbonatyzacja.

Abstract. Concrete's modification with a superabsorbent polymer (in the form of granules absorbing a significant amount of mixing water), is a method of internal curing leading to a significant reduction in concrete shrinkage. The impact of such modification on other properties of concrete is the subject of many studies presented in the latest world literature while there are few reports on the course of carbonation of such modified concrete. The article present the results of carbonation tests under accelerated conditions and the mechanical properties of high-performance concretes modified with the addition of SAP in various variants.

Keywords: superabsorbent polymers; internal curing; cement composites; carbonation.

Polimery superabsorbpcyjne (SAP), do których zalicza się usiecione poliestry akrylowe z kwasem akrylowym, np. kopolimery poliakrylanowe [8], charakteryzują się zdolnością do absorpcji wody w ilości do 1500 razy większej niż ich masa [4]. Wynika to z wysokiego ciśnienia osmotycznego spowodowanego nagromadzeniem jonów (m.in. sodowych lub potasowych) w strukturze polimeru. Zaabsorbowana woda powoduje pęcznienie polimeru, oddalając jony od siebie, a w efekcie zmniejszenie ciśnienia osmotycznego [11]. Przy założeniu takiego modelu działania polimerów superabsorbpcyjnych, ich zdolność do absorpcji jest ograniczana nie tylko przez zmniejszenie ciśnienia osmotycznego, lecz również przez wpływ ciśnienia zew-

nętrznego, powstałego w wyniku zmiany objętości polimeru. Ta właściwość zdecydowała o ich zastosowaniu w technologii betonu. W przypadku utraty stanu równowagi ciśnienia osmotycznego polimeru nasyconego wodą oraz naprężeń wewnętrznych betonu, **SAP jest zdolny do zmniejszenia swojej objętości, tj. do oddawania wody. W technologii betonu jest to równoznaczne ze zdolnością polimerów SAP do pielęgnacji wewnętrznej betonu.**

Badania dotyczące zastosowania SAP w technologii betonu koncentrują się przede wszystkim na ocenie wpływu różnych typów polimerów superabsorbpcyjnych na właściwości mechaniczne betonu, ich trwałość oraz właściwości mieszanki betonowej [9, 15, 16]. Mało badań poświęcono technologii wykonywania mieszank z dodatkiem SAP, w tym wstępnej saturacji SAP w środowisku wody wodociągowej przed dodaniem go do mieszanki. Opublikowano

wyniki badań zakładające dodawanie nienasyconego wodą polimeru superabsorbpcyjnego do suchych składników kompozytu cementowego [8], do których następnie wprowadzano wodę zarobową oraz niekiedy superplastyfikator. W przypadku takiego wykonywania mieszanki betonowej, gdzie saturacja polimeru następuje na etapie mieszania wszystkich składników betonu, zdolność do absorpcji wody przez polimer superabsorbpcyjny ustala się jako absorpcyjność w środowisku silnie zasadowym, wynoszącą 8 – 30 g/g [8], a więc ok. 10-krotnie mniej niż w środowisku wody wodociągowej. Mimo że w niektórych badaniach zawartość polimeru superabsorbpcyjnego w mieszance betonowej wynosiła aż 1% masy cementu, procent zaabsorbowanej wody zarobowej był o rząd wielkości mniejszy niż w przypadku dodania do składników mieszanki betonowej polimeru SAP wstępnie nasyconego wodą [14]. **Pro-**

¹⁾ Politechnika Warszawska; Wydział Inżynierii Lądowej

^{*)} Adres do korespondencji: p.woyciechowski@il.pw.edu.pl

blem odpowiedniego przygotowania i wprowadzenia SAP do mieszanki betonowej jest kluczowy w kontekście uzyskania optymalnego efektu pielęgnacji wewnętrznej i podstawowych cech betonu. Ze względu na teoretyczny mechanizm działania SAP, polegający na absorpcji wody zarobowej z mieszanki betonowej przez uprzednio nienasycony polimer superabsorbpcyjny, można się spodziewać zmian w rozkładzie fazy porowej w stwardniałym betonie [5, 12, 13] oraz w przebiegu hydratacji w czasie dojrzewania betonu [3, 7].

Pielęgnacja wewnętrzna betonu

W przypadku betonów wysokowartościowych o niskim stosunku wodno-spoiwowym, w mieszance betonowej nie ma wystarczająco dużo wody, aby zapewnić zapełnienie kapilar, co jest konieczne do niezaburzonego przebiegu hydratacji. Opracowano więc metody mające na celu umieszczenie w betonie „zasobników wodnych” w różnej postaci, tak by zapobiec jego samowysychaniu i pomóc w osiągnięciu zaprojektowanych właściwości. Pielęgnację wewnętrzną można podzielić na: wewnętrzną pielęgnację wodną (*internal water curing*) oraz uszczelnienie wewnętrzne (*internal sealing*).

Wewnętrzna pielęgnacja wodna to działania mające na celu uwięzienie w mieszance betonowej dodatkowej wody, nieuwzględnionej w stosunku wodno-spoiwowym, w celu ograniczenia efektu samowysychania, jakim jest skurcz autogeniczny. Wskutek występowania względnie dużych porów wypełnionych wodą, a powstałych jako efekt pielęgnacji wewnętrznej, woda potrzebna do hydratacji migruje ze sztucznie stworzonych porów do mniejszych, ograniczając występowanie skurczu autogenicznego. Naprężenia powodujące skurcz autogeniczny przede wszystkim są wywoływane i kontrolowane przez rozmiar najmniejszych porów niewypełnionych wodą. Wewnętrzna pielęgnacja wodna znacznie ogranicza występowanie tego zjawiska w betonie [4]. Procesy, jakie wykorzystuje się w metodach pielęgnacji wewnętrznej, mają jednak również negatywny wpływ na właściwości betonu. Wraz z poprawą parametrów użytkowych, np. ograniczeniem skurczu autoge-

nicznego, a tym samym zarysowań, następuje pogorszenie parametrów wytrzymałościowych, spowodowane zwiększeniem porowatości betonu na skutek wprowadzenia dodatkowej wody.

Najważniejszą właściwością SAP jest zdolność do wchłaniania oraz oddawania wody. Dystrybucja wielkości cząstek polimeru wpływa na prędkość absorpcji wody przez polimer superabsorbpcyjny [8]. Wraz z dodaniem SAP w stanie nienasyconym do mieszanki betonowej, cząsteczki polimeru chłoną wodę zarobową. Po zakończeniu procesu tworzy się sieć inkluzji w betonie wypełnionych polimerem superabsorbpcyjnym nasyconym wodą. Wraz z dojrzewaniem betonu oraz postępującą hydratacją, SAP, na skutek wzrostu naprężeń wewnętrznych betonu spowodowanych samowysychaniem, oddaje wodę, umożliwiając kontynuację procesu hydratacji.

Badania

Biorąc pod uwagę krótki okres stosowania SAP w technologii betonu, niejasny status normowy procedur związanych z jego stosowaniem oraz dozowaniem, można spodziewać się niepełnych wniosków dotyczących dokładnego mechanizmu wpływu polimerów superabsorbpcyjnych na parametry betonu. Polimery superabsorbpcyjne stosowane są przede wszystkim ze względu na ich wpływ na przebieg hydratacji oraz ograniczanie zjawiska skurczu autogenicznego.

Większość z dotychczas przeprowadzonych badań skupia się na wpływie SAP na wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych [8]. Wykazały one redukcję tej wytrzymałości wraz ze zwiększeniem zawartości polimeru superabsorbpcyjnego w mieszance betonowej [2, 17] – widoczny jest liniowy spadek wytrzymałości wraz ze zwiększeniem procentowej zawartości wody zarobowej zaabsorbowanej przez SAP w przypadku dozowania go w stanie nienasyconym. Jest to efekt nierównomiernego rozprowadzenia SAP w mieszance betonowej, towarzyszącego powszechnie stosowanej metodzie dozowania nienasyconego polimeru superabsorbpcyjnego do suchych składników mieszanki betonowej [8].

Celem przeprowadzonych przez nas badań kompozytów cementowych mo-

dyfikowanych polimerami superabsorbpcyjnymi było określenie ich wpływu na przebieg karbonatacji kompozytu oraz potwierdzenie negatywnego wpływu SAP dozowanego w stanie nienasyconym na wytrzymałość na ściskanie. W badaniach zastosowano polimer superabsorbpcyjny (poliakrylan sodu) o uziarnieniu $150 \div 600 \mu\text{m}$. Dodawano go w różnej ilości, pozwalającej na zaabsorbowanie różnej ilości wody zarobowej. Do wykonania mieszanki betonowej użyto cementu CEM I 42,5 R wg PN-EN 197-1:2011, kruszywa drobnego (piasek wiślany) oraz kruszywa naturalnego żwirowego o frakcji 2/4, 4/8 oraz 8/16 zgodnego z wymaganiami PN-EN 12620 i wody wodociągowej wg PN-EN 12620. W celu zwiększenia płynności mieszanki zastosowano superplastyfikator charakteryzujący się sterycznym i elektrostatycznym mechanizmem działania.

Wszystkie badane serie próbek charakteryzowały się tym samym $w/c = 0,3$, stosem okruszowym oraz ilością zastosowanego spoiwa (tabela 1). W celu określenia wpływu polimerów superabsorbpcyjnych oraz metody ich dozowania na kształtowanie się konsystencji mieszanki betonowej, w każdej z badanych serii próbek zastosowano taką samą ilość superplastyfikatora, stanowiącą 2,3% masy cementu, ale różniły się one zawartością SAP (0,06 – 0,4% m.c.). Ilość wody zaabsorbowanej przez SAP zestawiono w tabeli 2.

Metoda badań wpływu SAP na **wytrzymałość na ściskanie** po 28 dniach została opracowana wg EN-12390-3. Badania przeprowadzono na próbkach $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}$, przygotowanych w formach z tworzywa sztucznego i zagęszczonych na stole wibracyjnym w dwóch warstwach. Próbki rozformowano po jednym dniu, a następnie

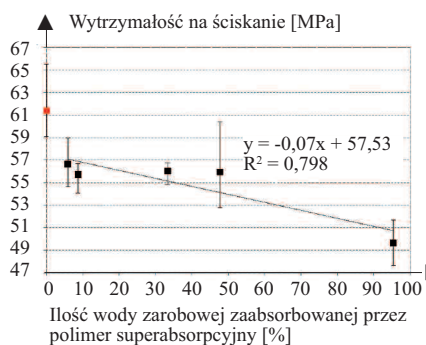
Tabela 1. Skład mieszanki referencyjnej
Table 1. Composition of reference series

Rodzaj materiału		Masa na 1 m ³ [kg]
Kruszywo drobne	piasek wiślany 0/2 mm	668
	żwir 2/4 mm	95
Kruszywo naturalne grube	żwir 4/8 mm	477
	żwir 8/16 mm	668
Spoivo	cement CEM I 42,5 R	450
Woda	woda wodociągowa	135

Tabela 2. Ilość wody zarobowej zaabsorbowanej przez SAP
Table 2. Amount of mixing water absorbed by SAP

Oznaczenie SAP	Ilość wody zarobowej zaabsorbowanej przez SAP [%]
SAP-1	5,88
SAP-2	8,67
SAP-3	33,30
SAP-4	47,67
SAP-5	95,33

umieszczono w komorze klimatycznej. Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono po 28 dniach od zafarmowania, przy użyciu prasy hydraulicznej. Z każdego zaprojektowanego składu mieszanki betonowej wykonano trzy próbki. Wynikiem badania była średnia wyników uzyskanych w ramach jednej serii próbek (rysunek).

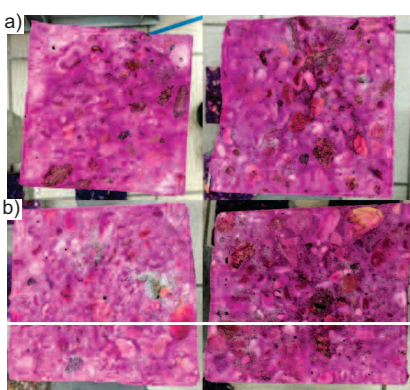


Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych modyfikowanych nienasyconym wodą polimerem superabsorbującym
Average compressive strength of cement composites modified with non-saturated SAP

Karbonatyzacja jest jedną z głównych przyczyn niszczenia betonu, w tym żelbetu [1, 18, 19]. Jest to proces, w którym dwutlenek węgla zawarty w powietrzu reaguje z produktami hydratacji cementu. W wyniku obniżenia pH w pobliżu zbrojenia następuje destrukcja warstwy pasywacyjnej na stali zbrojeniowej, co umożliwia inicjację korozji zbrojenia. Zwiększenie objętości produktów korozji stali prowadzi do powstawania naprężeń w otulinie betonowej, a w efekcie jej pęknięcia i stopniowego odsłaniania zbrojenia [11, 18]. Pozytywnym zjawiskiem jest doszczelnienie mikrostruktury matrycy cementowej. Pory w matrycy są wypełniane krystalizującym węglanem wapnia, a wydzielana w procesie karbonatyzacji woda może wspomagać uwadnianie niehydratowanych wcześniej ziaren cementu, co

skutkuje zwiększoną twardością warstw przypowierzchniowych betonu, a dodatkowo redukuje rozpuszczalność składników betonu w tej strefie [18].

Badanie w komorze karbonatyzacyjnej przeprowadzono wg normy PN-EN 13295:2005. Próbki 500 x 100 x 100 mm dojrzewały w wodzie przez 28 dni, a przez 14 dni następowała stabilizacja masy w warunkach wilgotności względnej $60 \pm 10\%$ i temperaturze $21 \pm 2^\circ\text{C}$. Pomiar głębokości frontu karbonatyzacji prowadzono po 14, 42, 56, 70 i 90 dniach od wstawienia próbek do komory karbonatyzacyjnej o stężeniu $\text{CO}_2 = 3\%$. Do pomiaru frontu karbonatyzacji, wykonanego na odsłoniętej, świeżej powierzchni próbki, zastosowano roztwór fenoloftaleiny (1 g fenoloftaleiny na 70 g alkoholu etylowego rozcieńczonego następnie w 30 g wody destylowanej). Wszystkie badane próbki, wraz z serią referencyjną, nie wykazały oznak karbonatyzacji (fotografia).



Brak frontu karbonatyzacji na próbkach referencyjnych i modyfikowanych SAP po 90 dniach przebywania w komorze karbonatyzacyjnej: a) próbki referencyjne; b) próbki serii SAP-5

Lack of carbonation front of reference and SAP-modified samples after 90 days in carbonation chamber: a) reference series; b) SAP-5 series

Analiza wyników badań

W technologii betonu polimery superabsorbcyjne są stosowane w celu redukcji zmian liniowych powodowanych skurczem autogenicznym materiału [20]. Przez dozowanie SAP nienasyconego wodą w ilości 0,1 – 0,4% masy cementu, zależnie od stosunku wodno-cementowego kompozytu cementowego, można o ok. 90% zredukować zmiany liniowe [8], ale dzieje się to kosztem wytrzymałości na ściskanie modyfiko-

wanego materiału. SAP nienasycony wodą absorbuje część wody bezpośrednio z mieszanki betonowej. Faza ta następuje od 2 do 8 min po dodaniu SAP, w zależności od stosunku wodno-cementowego materiału [6]. Polymer przyczynia się do utworzenia dodatkowej sieci porów wypełnionych wodą w matrycy cementowej. Pory te (defekty lub quasi-pory) [3, 8, 20], pod wpływem naprężeń wewnątrz kompozytu cementowego oddają wodę w trakcie hydratacji spoiwa, przyczyniając się do redukcji skurczowych zmian liniowych.

W wyniku oddawania wody z SAP w trakcie hydratacji spoiwa (w momencie kiedy pojawiają się wystarczająco silne naprężenia w strukturze materiału) powstają makropory w strukturze materiału do desorpcji wody z SAP, co przyczynia się do spadku wytrzymałości na ściskanie materiału. Kolejnym czynnikiem pozwalającym na wytłumaczenie spadku wytrzymałości na ściskanie jest mechanizm absorpcji wody przez polimery. Ze względu na silne działanie elektrochemiczne składników mieszanki betonowej może następować tworzenie się konglomeratów polimerów superabsorbcyjnych, które oddając zaabsorbowaną wodę zarobową, przyczyniają się jedynie do zwiększenia lokalnego stopnia hydratacji oraz do powstania sieci dużych quasi-porów po desorpcji wody. Te czynniki powodują spadek wytrzymałości kompozytów cementowych.

Możliwe jest wykorzystanie innego mechanizmu w celu zmniejszenia negatywnego wpływu SAP na wytrzymałość z zachowaniem skuteczności działania przeciwskurczowego, poprzez nasycenie SAP częścią wody zarobowej przed dodaniem do pozostałych składników mieszanki betonowej [20]. W takim przypadku desorpcja wody ze struktury SAP następuje dzięki działaniu naprężeń wewnątrz mieszanki betonowej, różnicy w aktywności elektrochemicznej środowiska absorpcji (woda wodociągowa) oraz środowiska desorpcji (mieszanka betonowa) [6]. Wykorzystując ten mechanizm, intensyfikuje się desorpcję wody z SAP w pierwszych dniach po jego dodaniu do kompozytu cementowego, pozwalając w ten sposób na znaczną redukcję zmian liniowych spowodowanych skurczem autogenicznym z zachowaniem

waniem lub nawet zwiększeniem wytrzymałości na ściskanie materiału [20].

Stosowanie SAP w technologii betonu przyczynia się również do zwiększenia mrozoodporności kompozytów cementowych [8]. Ze względu na pojawienie się makroporów w przypadku dozowania SAP nienasyconego wodą do mieszanki betonowej, polimer działa podobnie jak domieszka napowietrzająca, wprowadzając do matrycy cementowej dodatkowe wolne przestrzenie oraz przerywając sieć kapilarną. Zmiany w charakterystyce sieci kapilarnej kompozytów cementowych w wyniku stosowania SAP wpływają także na odporność na agresję chlorkową [3]. Przeprowadzone badania sugerują brak wpływu SAP na przebieg karbonatyzacji. Przy zmianie parametrów sieci porowej jest to wynik niespodziewany i wymaga dodatkowych badań.

Wnioski

W przypadku dozowania SAP nienasyconego wodą do pozostałych składników mieszanki betonowej, wytrzymałość na ściskanie kompozytu cementowego maleje wraz ze wzrostem ilości wody zarobowej zaabsorbowanej przez polimer superabsorbpcyjny.

Dodatek SAP nie wykazał wpływu na przebieg karbonatyzacji badanych kompozytów cementowych. W celu potwierdzenia hipotezy konieczne są dalsze badania kompozytów cementowych o większym współczynniku wodno-cementowym.

Literatura

[1] Czarnecki Lech, Piotr Woyciechowski. 2015. „Prediction of the reinforced concrete structure durability under the risk of carbonation and chloride aggression”. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 61 (1): 173 – 181.

[2] Farzarian K., K. Pimenta Teixeira, I. Perdiago Rocha, I. De Sa Carneiro, A. Ghahremaninezhad. 2015. „The mechanical strength, degree of hydration and electrical resistivity of cement pastes modified with superabsorbent polymers”. *Constr. Build. Mater.* 109: 156 – 165.

[3] Hasholt M. T., O. M. Jensen. 2015. „Chloride migration in concrete with superabsorbent polymers”. *Cem. Concr. Compos.* 55: 290 – 297.

[4] Jensen O. M., P. F. Hansen. 2001. „Water entrained cement-based materials; I. Principles and theoretical background”. *Cement and Concrete Research* 31: 647 – 654

[5] Justs J., M. Wyrzykowski, D. Bajare, P. Lura. 2015. „Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete”. *Cem. Concr. Res.* 76: 82 – 90.

[6] Kalinowski Maciej, Piotr Woyciechowski. „The course of water absorption and desorption from superabsorbent polymers (SAP) in cementitious environment”. *Proceedings of the ICSBM 2019 – The 2nd International Conference on Sustainable Building Materials At: Eindhoven, The Netherlands*, Vol. 5: 44 – 54.

[7] Kang S.-H., S.-G. Hong, J. Moon. 2017. „Absorption kinetics of superabsorbent polymers (SAP) in various cement-based solutions”. *Cem. Concr. Res.* 97: 73 – 83.

[8] Mechtcherine V.; H.-W., Reinhardt. 2012. *Application of Superabsorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction, State-of-the-Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP*. Springer Science & Business Media: Berlin, Germany.

[9] Mignon A., G. J. Graulus, D. Snoeck, J. Martins, N. De Belie, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe. 2014. „pH-sensitive superabsorbent polymers: A potential candidate material for self-healing concrete”. *J. Mater. Sci.* 50: 970 – 979.

[10] Neville A. M. 2000. *Właściwości betonu*. Kraków.

[11] Olawuyi B. J., W. P. Boshoff. 2017. „Influence of SAP content and curing age on air void distribution of high performance concrete using 3D volume analysis”. *Construction and Building Materials*, 135: 580 – 589

[12] Pourjavadi A., S. M. Fakoorpoor, P. Hosseini, A. Khaloo. 2013. „Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles”. *Cem. Concr. Compos.* 37: 196 – 204.

[13] Schroff C., V. Mechtcherine, M. Gorges. 2012. „Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage”. *Cem. Concr. Res.* 42: 865 – 873.

[14] Snoeck D., D. Schaubroeck, P. Dubruel, N. De Belie. 2014. „Effect of high amounts of superabsorbent polymer and additional water on the workability, microstructure and strength of mortars with water-to-cement ration of 0.50”. *Constr. Build. Mater.* 72: 148 – 157.

[15] Snoeck L. F., P. Velasco, A. Mignon, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, P. Lodewyckx, N. De Belie. 2015. „The effect of superabsorbent polymers on the microstructure of cementitious materials studied by sorption experiments”. *Cem. Concr. Res.* 77: 26 – 35.

[16] Snoeck D., K. Van Tittelboom, S. Steuperaert, P. Dubruel, N. De Belie. 2014. „Self-healing cementitious materials by the combination of microfibres and superabsorbent polymers”. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 25: 13 – 24.

[17] Song C., Y. Cheol Choi, S. Choi. 2016. „Effect of internal curing by superabsorbent polymers – Internal relative humidity and autogenous shrinkage of alkali-activated slag mortars”. *Constr. Build. Mater.* 123: 193 – 206.

[18] Woyciechowski P. P. 2013. „Model karbonatyzacji betonu”. *Prace Naukowe – Budownictwo*, z. 157;

[19] Woyciechowski P. P., J. J. Sokołowska. 2017. „Self-Terminated Carbonation Model as an Useful Support for Durable Concrete Structure Designing”. *Structural Engineering and Mechanics* 63 (1): 55 – 64.

[20] Woyciechowski P. P., M. Kalinowski. 2018. „The influence of dosing method and material characteristics of superabsorbent polymers (SAP) on the effectiveness of the concrete internal curing”. *Materials* 11 (9): 1600.

Przyjęto do druku: 30.09.2020 r.



CANASTOL – Water under Control

– kompletny hydrofobizator do systemów mineralnych,
– prosty w dozowaniu,
– sprawdzony w działaniu



Rettenmaier Polska
Sp. z o.o.
Bitwy Warszawskiej 1920 r. 7B
02-366 Warszawa
mobile +48 600 423 423
Tel + 48 22 608 51 00
e-mail: arboce@jrs.pl