

# Właściwości adhezyjne małowazsteczkowego polimeru modyfikowanego nanokrzemionk i dezintegrowanego ultradzwiekami przeznaczonego do hydrofobizacji ceramiki budowlanej\*)

Stanisław Fic<sup>1), \*\*)</sup>, Mariusz Kłonica<sup>2)</sup>, Andrzej Szewczak<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.730](http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.730)

**Streszczenie:** Zbadano skuteczno hydrofobizacji powierzchni cegły ceramicznej pełnej za pomocą preparatu na bazie nanopolimerów. Proces polegał na zanurzeniu cegły na 15 s w roztworze nanopolimeru modyfikowanego dodatkiem nanokrzemionki i dezintegrowanego ultradzwiekami. Miar wlaciwoci adhezyjnych hydrofobowej nanobłonki powstałej na powierzchniach cegieł była wartośc swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_s$  (SEP) wyznaczanej metod Owens – Wendta na podstawie kątów zwilżania powierzchni próbek wod destylowaną oraz diiodometanem. Oceniano wpływ ultradzwieków oraz dodatku nanokrzemionki do roztworu polimeru na wybrane wlaciwoci adhezyjne hydrofobizowanej powierzchni badanego materiału.

**Słowa kluczowe:** nanopolimery, nanokrzemionka, swobodna energia powierzchniowa, hydrofobizacja, ultradzwieki.

## Adhesive properties of low molecular weight polymer modified with nanosilica and disintegrated ultrasonically for application in waterproofing ceramics

**Abstract:** The results of studies on the effectiveness of hydrophobization of ceramic brick surface using a formulation based on nanopolymers are described. Each series of the specimens was immersed for 15 s in a solution of nanopolymer – whose structure and composition were additionally modified with nanosilica – and subjected to ultrasonication. The adhesive properties of the hydrophobic nanofilm created on the surface of the bricks were determined by measuring the surface free energy  $\gamma_s$  (SFE) with Owens – Wendt method using the contact angles of the specimen surface for distilled water (strongly polar liquid) and diiodomethane (non-polar liquid). Based on these results, the effects of sonication and addition of nanosilica on the selected adhesive properties of the material surface were investigated.

**Keywords:** nanopolymers, nanosilica, surface free energy, hydrophobization, ultrasounds.

Obiekty zabytkowe oraz inne budowle, których mury wykonano z cegły ceramicznej lub kamieni naturalnych (wapienie, piaskowce), ulegaj degradacji, ponieważ nie mają odpowiednich izolacji wodochronnych lub innych zabezpieczeń przed działaniem wilgoci i wody. Porowata struktura materiał budowlanych charakteryzuje się skłonoci do utrzymywania wody w swojej objętości. Działanie zmiennej temperatury i wilgoci powoduje niszczenie wbudowanego materiału [1], pogorszenie

jego wlaciwoci fizyko-mechanicznych, przede wszystkim trwałości [2], ma także wpływ na jego estetyk i komfort użytkowania.

Jednym ze znanych sposobów zabezpieczania elementów porowatych w budowlach przed wpływem wilgoci oraz wody jest hydrofobizacja [3] wykonywana przy użyciu roznych preparatów, głownie na bazie polimerów i nanopolimerów [4, 5]. Roztwory polimerów, nanoszone na powierzchnię cegły lub kamieni naturalnych metod malowania, natryskiwania pod ciśnieniem, zanurzania czy nasycania, zostają wprowadzone w strukturę porowatą i w roznym stopniu wypełniają wolne przestrzenie w objętości materiału. Po zeszkliwieniu i ustabilizowaniu struktury polimer lub nanopolimer tworzy na powierzchni materiału cienką błonk ograniczającą wnikanie wilgoci i wody.

W artykule oceniono wpływ hydrofobizacji przy użyciu małowazsteczkowego preparatu polimerowego na ba-

<sup>1)</sup> Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin.

<sup>2)</sup> Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

\*) Materiał prezentowano podczas konferencji INCF A'14, jest dostępnym na stronie <http://international-ASET.com>

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [s.fic@pollub.pl](mailto:s.fic@pollub.pl)

zie siloksanów z dodatkiem nanokrzymionki, o strukturze dezintegrowanej za pomocą ultradźwięków o częstotliwości 24 kHz, na właściwości adhezyjne oraz fizyko-mechaniczne cegły ceramicznej.

Skuteczność hydrofobizacji oceniano na podstawie właściwości adhezyjnych warstwy nanobłonki powstałej na powierzchni cegły. Miara tych właściwości była wyznaczona wartością swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [6–9]. SEP jest funkcją termodynamiczną [10], opisującą stan równowagi na powierzchni badanego materiału [11]. Badania SEP oraz jej składowych – polarnej i dyspersyjnej – wykonano metodą Owensa–Wendta [12]. Na wielkość poszczególnych składowych mają wpływ oddziaływania na granicy faz gaz-ciecz-ciało stałe [13, 14]. Składowa polarna zależy głównie od sił o charakterze chemicznym [15, 16], składowa dyspersyjna natomiast jest wielkością zależną od stopnia rozproszenia i adsorpcji danej cieczy na powierzchni materiału [17].

Strukturę zeszkliwionej błonki na powierzchni badanej cegły oceniano na podstawie analizy SEM.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały i przygotowanie próbek do badań

Badania przeprowadzono w 5 seriach, z których każda składała się z 6 próbek. Próbkę wycięto z cegły ceramicznej charakteryzującej się następującymi parametrami: gęstość objętościowa  $1,69 \text{ kg/m}^3$ , porowatość całkowita 33,6 %, nasiąkliwość 12 %, wytrzymałość na ścislenie 10 MPa. Cegła jest materiałem heterogenicznym i porowatym, co wymusza staranne przygotowanie próbek do badań, gdyż niejednorodność materiału skutkuje zakłóceniami mierzonych wartości.

Próbki cegły wysuszono do stałej masy, zważono, a następnie poddano hydrofobizacji przez zanurzenie na 15 s w preparacie Funcosil SNL firmy Remmers na bazie dialkylsiloksanów, o lepkości  $\eta = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , napięciu powierzchniowym  $\sigma = 23,51 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ , ilorazie napięcia powierzchniowego i lepkości  $\sigma/\eta = 21,59$ , gęstości w temp.  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   $\rho = 0,81 \text{ g/cm}^3$ . W fazie wstępnej preparat składał się z małych cząsteczkowych oligomerów dialkylsiloksanowych (w ilości 7 % masy preparatu), których nośnikiem były węglowodory alifatyczne o nikłym zapachu, pełniące rolę rozpuszczalnika organicznego. Naniesione na powierzchnię cegły cząsteczki siloksanów, na skutek kontaktu z wodą zawartą w materiale ceramicznym ulegały polikondensacji hydrolytycznej. W efekcie na powierzchni cegły powstała szczelna powłoka złożona z makrocząsteczek polisiloksanów. W charakterze napełniacza zastosowano nanokrzymionkę hydrofilową firmy BASF o ziarnach wielkości 50–100 nm.

Przygotowanie poszczególnych próbek do badań obejmowało:

– seria A – zanurzenie w niemodyfikowanym roztworze nanopolimeru na 15 s;

– seria B – dezintegrację roztworu polimeru za pomocą ultradźwięków w ciągu 15 min, następnie zanurzenie próbek w tak przygotowanym preparacie na 15 s;

– seria C – dezintegrację roztworu polimeru z dodatkiem 0,5 % mas. nanokrzymionki (masa polimeru 450 g) za pomocą ultradźwięków w ciągu 15 min, następnie zanurzenie próbek w tak przygotowanym preparacie na 15 s;

– seria D – dezintegrację roztworu polimeru z dodatkiem 1 % mas. nanokrzymionki (masa polimeru 450 g) za pomocą ultradźwięków w ciągu 15 min, następnie zanurzenie próbek w tak przygotowanym preparacie na 15 s;

– seria E – dezintegrację roztworu polimeru z dodatkiem 1,5 % mas. nanokrzymionki (masa polimeru 450 g) za pomocą ultradźwięków w ciągu 15 min, następnie zanurzenie próbek w tak przygotowanym preparacie na 15 s.

Dodatkowo po trzy próbki z serii A i B ponownie zanurzano w niemodyfikowanym roztworze nanopolimeru (oznaczenia serii A1 i B1).

Dezintegrację roztworów prowadzono za pomocą stacjonarnego sonifikatora laboratoryjnego z końcówką UP400 o mocy 400 W, posiadającego certyfikat DIN-EN ISO 9001.

### Metodyka badań

Wszystkie próbki przechowywano przez 14 dni w warunkach laboratoryjnych w temp.  $20\text{--}22 \text{ }^\circ\text{C}$  oraz wilgotności powietrza 50–55 %, po czym, na podstawie oznaczonych kątów zwilżania, określano wartość swobodnej energii powierzchniowej metodą Owensa–Wendta zgodnie z równaniami [1, 10, 18, 19]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

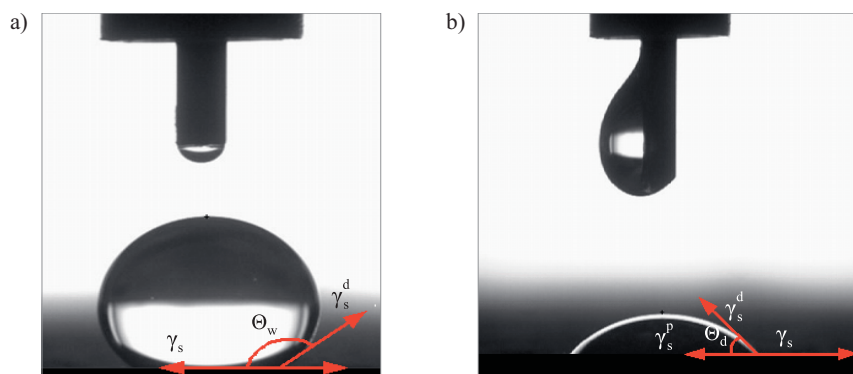
$$(\gamma_s^d)^{0,5} = \frac{\gamma_d \cdot (\cos \theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d}{\gamma_w}} \cdot \gamma_w \cdot (\cos \theta_w + 1)}{2 \left[ \sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \cdot \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right]} \quad (2)$$

$$(\gamma_s^p)^{0,5} = \frac{\gamma_w \cdot (\cos \theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (3)$$

gdzie:  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$  – składowa, odpowiednio, dyspersyjna i polarna swobodnej energii powierzchniowej badanego materiału,  $\gamma_d$ ,  $\gamma_w$  – swobodna energia powierzchniowa diiodometanu i wody destylowanej,  $\gamma_d^d$ ,  $\gamma_w^d$  – składowe dyspersyjne swobodnej energii powierzchniowej, odpowiednio, diiodometanu i wody,  $\gamma_d^p$ ,  $\gamma_w^p$  – składowe polarne swobodnej energii powierzchniowej, odpowiednio, diiodometanu i wody,  $\theta_d$ ,  $\theta_w$  – kąty zwilżania, odpowiednio, diiodometanem i wodą.

W badaniu wykorzystano wodę destylowaną – ciecz silnie polarną ( $\gamma_w^d = 51 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_w^p = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ ) i diiodometan ( $\gamma_d^d = 2,3 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_d^p = 50,8 \text{ mJ/m}^2$ ).

– Pomiar kąta zwilżania  $\theta$  [10, 18–20] powierzchni badanej próbki cieczą pomiarową wykonano za pomocą goniometru PGX (rys. 1).



Rys. 1. Widok kropli: a) wody destylowanej, b) diiodometanu na powierzchni próbek  
Fig. 1. Image of the drop of: a) distilled water, b) diiodomethane on the specimen surface

— Strukturę powłoki hydrofobizującej każdej serii próbek oceniano na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), w powiększeniu 8000 $\times$ .

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie wartości kąta zwilżania powierzchni próbek oszacowano wielkość *SEP* i jej składowych (rys. 2). Pozwoliło to na określenie właściwości hydrofobowych roztworów polimeru modyfikowanego dodatkiem nanokrzemionki, poddanych działaniu ultradźwięków (tabela 1).

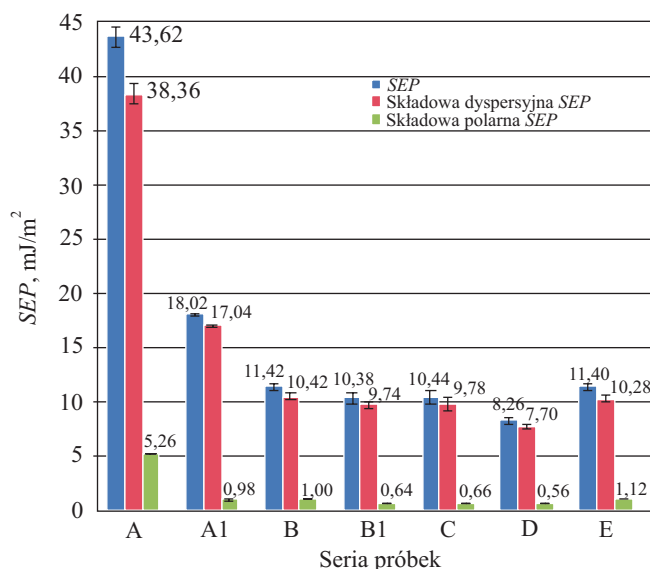
Tabela 1. Wartości kątów zwilżania:  $\theta_w$  – wodą destylowaną,  $\theta_d$  – diiodometanem;  $\sigma$  – odchylenie standardowe

T a b l e 1. Values of contact angle:  $\theta_w$  – distilled water,  $\theta_d$  – diiodomethane,  $\sigma$  – standard deviation

Oznaczenie serii	$\theta_w, ^\circ$	$\sigma$	$\theta_d, ^\circ$	$\sigma$
Seria A	130,66	1,45	42,70	2,09
Seria A1	131,52	1,86	80,94	3,47
Seria B	138,98	2,91	94,94	3,44
Seria B1	139,30	2,64	97,24	3,92
Seria C	143,82	4,74	96,70	5,82
Seria D	142,30	2,45	104,14	3,23
Seria E	141,78	3,31	99,48	5,52

Badania wykazały wpływ działania ultradźwięków i modyfikacji polimeru dodatkiem nanokrzemionki na kształtowanie wspomnianych parametrów. Największą wartość swobodnej energii powierzchniowej (zarówno składowej dyspersyjnej, jak i polarnej) wykazywały próbki serii A, natomiast najmniejsze wartości – próbki serii D. Swobodna energia powierzchniowa próbek serii A była o 74 % większa niż wartość *SEP* odpowiadająca próbkom serii B. Otrzymane wartości *SEP* próbek serii A i B świadczą o korzystnym wpływie ultradźwięków na wartości  $\gamma_s$ ,  $\gamma_s^d$  i  $\gamma_s^p$  – ich zmniejszenie skutkuje zmianą właściwości adhezyjnych powłoki hydrofobowej.

Energia zastosowanych ultradźwięków (moc 400 W i częstotliwość 24 kHz), zaabsorbowana przez cząsteczki nanopolimerów wywołała szereg zjawisk, takich jak punktowe podgrzanie oraz ruch i drgania cząstek, które ułatwiały zmieszanie faz polimeru i stałej nanokrzemionki. Wspomniane procesy były skutkiem zwiększo-



Rys. 2. Swobodna energia powierzchniowa i jej składowe  
Fig. 2. Surface free energy and its components

nej adhezji i tworzenia się mikropołączeń mechanicznych, dzięki którym w toku zanurzania próbki w preparacie hydrofobizującym było możliwe wtłoczenie polimeru (pod wpływem ciśnienia zewnętrznego) w porową strukturę cegły (seria B).

W przypadku próbek serii C, D i E dezintegracja nanopolimeru, spowodowana opisanymi zjawiskami, umożliwiła aktywację i wnikięcie SiO<sub>2</sub> w jego strukturę oraz powstanie nowych wiązań (wykorzystujących głównie oddziaływania van der Waalsa) między cząsteczkami nanokrzemionki i polimeru. Można zauważyć, że wartość swobodnej energii powierzchniowej nie zale-



ży od ilości nanokrzemionki dodanej do roztworu polimeru. Najmniejszą wartość *SEP*, a więc najlepsze właściwości hydrofobowe, wykazywały próbki z serii D, w których zawartość krzemionki wynosiła tylko 1 % mas. Swobodna energia powierzchniowa była w tym przypadku o 81 % mniejsza niż *SEP* próbek serii A, szczególnie niewielka była wartość składowej polarnej, mniejszej o 89 %. Należy także zaznaczyć, że ponowne zanurzenie próbek w nanopolimery spowodowało znaczne zmniejszenie (o 56 %) wartości *SEP* tylko w przypadku próbek serii A1.

Zależność między wartościami składowych *SEP* można przeanalizować także na podstawie wyznaczonych kątów zwilżania (tabela 1). W przypadku próbek serii A wartość  $\theta_d$  (kąt zwilżania diiodometanem) zawiera się w przedziale 40–45 °C, wartość  $\theta_w$  (kąt zwilżania wodą) natomiast wynosi ok. 130°. Wartość  $\theta_d$  odnosząca się do próbek serii D wyraźnie wzrosła do 102–107°, dzięki czemu powstała powłoka skuteczniej ogranicza wchłanianie cieczy o charakterze zarówno polarnym (woda), jak i apolarnym (rozpuszczalników organicznych).

Rysunek 3 przedstawia obraz SEM powierzchni próbek wszystkich badanych serii.

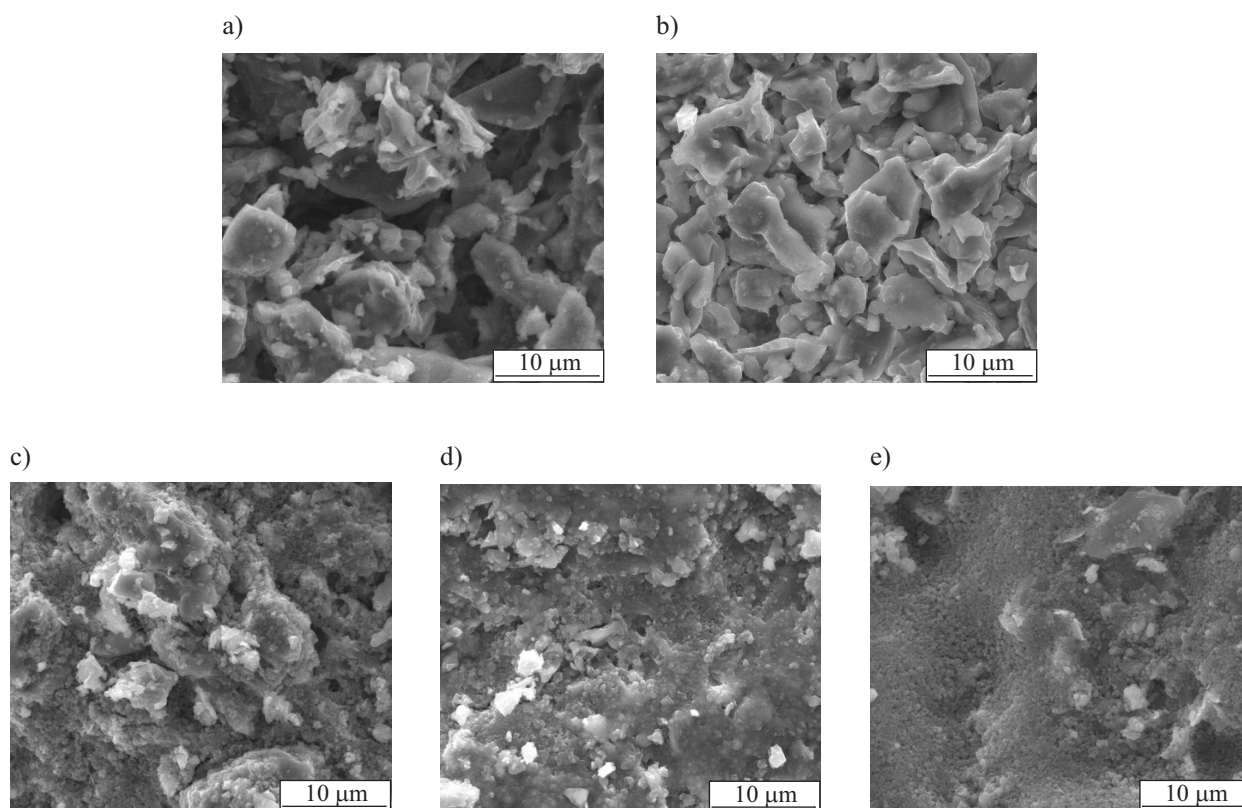
Na rys. 3a widać wyraźną, amorficzno-krystaliczną strukturę wytworzonej błonki o dużych ziarnach ułożonych losowo, z lukami i kawernami (seria A). Struktura powierzchni próbki serii B (rys. 3b) jest bardziej uporządkowana, ma mniejszą liczbę luk wokół ziaren, które są bardziej płaskie i wyrazistsze niż ziarna na powierzchni próbek serii A. Rysunki 3c, 3d i 3e przedstawiają obraz

zeszklwionej nanobłonki na powierzchniach próbek serii C, D i E. Widoczna jest struktura drobnoziarnista (ziarna o średnicy 10-krotnie mniejszej niż w serii A i B) i wtórna warstwa złożona z cząstek nanokrzemionki.

Można stwierdzić, że dodatek do polimeru nanokrzemionki korzystnie wpłynął na jakość pokrycia powierzchni próbek z cegły ceramicznej; przestrzenna struktura wytworzonej na ich powierzchni nanobłonki jest bardziej szczelna i uporządkowana. Potwierdzeniem tego faktu są wyznaczone wartości swobodnej energii powierzchniowej próbek, a zwłaszcza mała wartość składowej polarnej i stosunkowo nieduża wartość składowej dyspersyjnej (tabela 1).

## PODSUMOWANIE

Dezintegracja za pomocą ultradźwięków struktury nanopolimeru, użytego do hydrofobizacji powierzchni cegły porowatej, zwiększa skuteczność procesu i wpływa na poprawę właściwości hydrofobizujących modyfikowanego materiału. Zjawiska zachodzące w roztworze nanopolimeru poddanego działaniu ultradźwięków spowodowały wyraźne zmniejszenie wartości swobodnej energii powierzchniowej, zwłaszcza składowej polarnej, w istotnym stopniu wpływającej na właściwości hydrofobowe tworzącej się nanobłonki. Dodatek do roztworu polimeru nanokrzemionki przyczynił się do znacznego zwiększenia kątów zwilżania modyfikowanej powierzchni cegły zarówno cieczą silnie polarną, jak i cieczą apo-



Rys. 3. Mikroskopowy obraz SEM (powiększenie 8000×) powierzchni próbek serii: a) A, b) B, c) C, d) D, e) E

Fig. 3. Microscopic SEM image (magnification 8000×) of the surface of sample series: a) A, b) B, c) C, d) D, e) E

larną, a także do uporządkowania nanokrystalicznej struktury błonki wytworzonej na powierzchni próbek. Przedstawione wyniki badań mogą być wykorzystywane w pracach nad zabezpieczeniem porowatych materiałów budowlanych przed działaniem wilgoci i wody.

#### LITERATURA

- [1] Tittarelli F.: *Cement and Concrete Research* **2009**, 39, 924. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.021>
- [2] Hall C., Hoff W.D., Nixon H.R.: *Building and Environment* **1984**, 19, 13.
- [3] Fowkes F.M.: "Hydrophobic surfaces", Academic Press, New York 1969.
- [4] Barnat-Hunek D.: „Hydrofobizacja opoki wapiastej w obiektach zabytkowych Kazimierza Dolnego”, Wyd. Uczelniane, Politechnika Lubelska, Lublin 2010, 10–11, str. 96.
- [5] Fic S., Barnat-Hunek D.: *IMSE CN1002* **2014**, 2 (2), 93.
- [6] Łukaszewicz J.W.: „Badania i zastosowanie związków krzemooorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych”, UMK, Toruń 2002.
- [7] Chlibowski E. i in.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 353, 281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.028>
- [8] Neville A.M.: "Properties of Concrete wyd. IV", Polski Cement, Kraków 2010, str. 373–400; 561–603.
- [9] Dietrich L. i in.: 6th framework program "New Automotive Components Designed and Manufactured by Intelligent Processing of Light Alloys", NADIA Contract No. 026563-2, 2009, IPPT, str. 90.
- [10] Żenkiewicz M.: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **2007**, 24, 137.
- [11] Kwiatkowski M.P., Kłonica M., Kuczmaszewski J., Satoh S.: *Ozone-Science and Engineering* **2013**, 3, 220. <http://dx.doi.org/10.1080/01919512.2013.772436>
- [12] Neumann A.W., Spelt J.K.: "Applied surface thermodynamics", Marcel Dekker, New York 1996.
- [13] Hutchinson A.R., Iglauers S.: *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2006**, 26, 555.
- [14] Kuczmaszewski J.: "Fundamentals of metal – metal adhesive joint design", Polish Academy of Sciences, Lublin 2006, str. 206.
- [15] Wu S.: *Journal of Adhesion* **1973**, 5, 39. <http://dx.doi.org/10.1080/00218467308078437>
- [16] Oss van C.J., Good R.J., Chaudhury M.K.: *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, 111, 378.
- [17] Bangham D.H., Razouk R.I.: *Transaction of Faraday Society* **1937**, 33, 1459.
- [18] Rudawska A., Janicka E.: *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2009**, 29, 451.
- [19] Rudawska A., Zajchowski S.: *Polimery* **2007**, 52, 453.
- [20] Yuehua Y., Lee T.R.: "Surface science techniques", Springer Berlin Heidelberg 2013, str. 3–34. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-34243-11>
- [21] Kwok D.Y., Neumann A.W.: *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, 81, 167. [http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)

Otrzymano 11 VII 2014.

Wersja skorygowana 26 III 2015.