

# Wpływ uziarnienia i zawartości superabsorbującego polimeru (SAP) na podstawowe właściwości i porowatość zaczynu cementowego

## Effect of particle size distribution and content of superabsorbent polymer (SAP) on the basic properties and porosity of cement paste

**Słowa kluczowe:** superabsorbujące polimery, zaczyn cementowy, właściwości, porowatość

**Key words:** superabsorbent polymers, cement paste, properties, porosity

### 1. Wprowadzenie

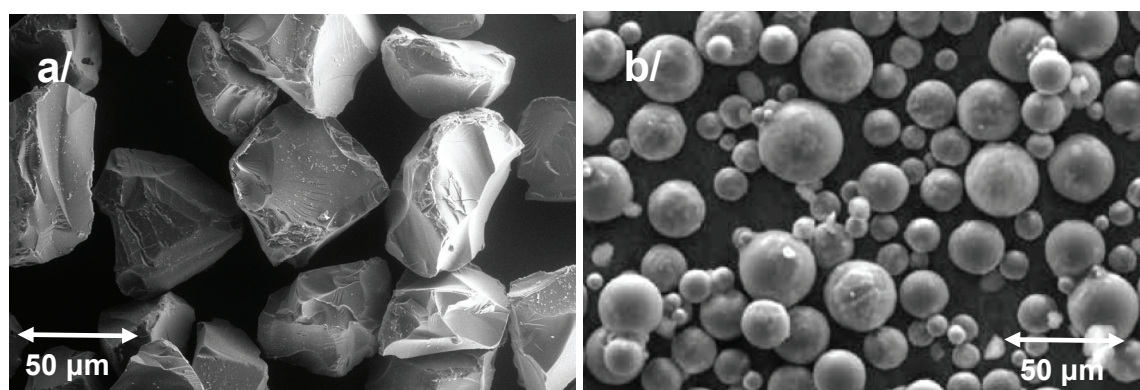
Polimery o bardzo dużej zdolności do absorpcji wody, nazywane popularnie superabsorbującymi [SAP], to grupa polimerów, opracowanych w latach osiemdziesiątych XX wieku. Ta zdolność do absorpcji ogromnej ilości wody wiąże się z budową tych polimerów, zarówno jeśli chodzi o rodzaj merów tworzących łańcuchy oraz, co jeszcze ważniejsze, ze sposobem ich sieciowania. Polimery te znalazły dotychczas liczne zastosowania. Ich właściwości okazały się szczególnie przydatne do produkcji materiałów i wyrobów opatrunkowych oraz higienicznych, w przemyśle farmaceutycznym, w kosmetyce, a także w hodowli roślin. (1-3).

Współcześnie stosowane SAP oparte są głównie na poli(kwasie akrylowym) w różnym stopniu zobojętnionym, zwykle sodem w postaci wodorotlenku lub węglanu. SAP mogą być otrzymywane albo w procesie polimeryzacji blokowej, albo w zawieszynie. W pierwszym przypadku powstaje lity blok, który następnie rozdrabnia się na ziarna o potrzebnej wielkości. Ziarna te mają w związku z tym nieregularny kształt, co widać na rysunku 1a. Polimeryzacja

### 1. Introduction

Polymers with very high water absorption capacity, commonly referred to as superabsorbent polymers [SAP], are a group of materials that were developed in the 1980s. Their ability to absorb very large amounts of water is associated with their structure – the structural units that form their chains and, even more importantly, the manner in which they are cross-linked. These polymers have already found numerous applications. Their properties have proven particularly useful in the production of wound dressings and hygiene products, in the pharmaceutical industry, in cosmetics and in plant growing (1–3).

Contemporary SAPs are based primarily on poly(acrylic acid), which has been neutralised to varying degrees, usually using sodium hydroxide or sodium carbonate. SAPs may be produced either by block polymerisation or by suspension polymerisation. In the first case, a solid block is formed, which is then crushed into particles of the required size. As a result, these particles are irregular in shape as shown in Fig. 1a. Suspension polymerization,



Rys. 1. Ziarna SAP uzyskane w wyniku (a) polimeryzacji blokowej (fot. T. Stryszewska) i (b) polimeryzacji suspensyjnej (4)

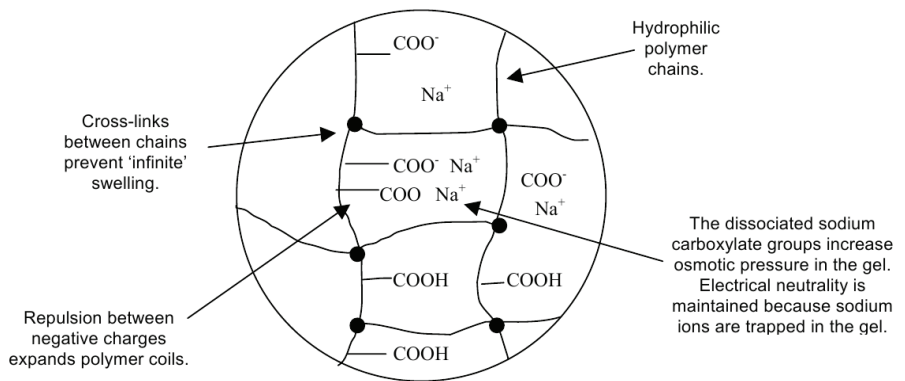
Fig. 1. SAP particles obtained by (a) gel block polymerisation (photo: T. Stryszewska) and (b) suspension polymerisation (4)

w zawieszynie pozwala na uzyskanie ziaren o kształcie kulistym [rysunek1b] (4).

Na rysunku 2 pokazano schematycznie budowę superabsorbującego polimeru. Składa się on z łańcuchów poli(kwasu akrylowego) usieciowanych w ten sposób, aby pewna liczba łańcuchów tworzyła strukturę. Dzięki temu polimer ten może chłonać wodę, ale tylko do określonego poziomu, nie ulega zaś pęcznieniu nieograniczonemu, co w efekcie doprowadziłoby do rozpuszczenia pojedynczych łańcuchów i utracie właściwości materiału. Im większy stopień sieciowania, tym mniejsza zdolność do absorpcji wody oraz, co ważne, większa wytrzymałość mechaniczna i odporność na utratę wody pod wpływem ciśnienia (5). Z tego punktu widzenia duże znaczenie mają w tej strukturze jony dwudodatnie, a także trójdatnie, na przykład  $\text{Ca}^{2+}$  lub  $\text{Al}^{3+}$ , które powodują dodatkowe sieciowanie, co w efekcie prowadzi do zmniejszenia zdolności absorpcyjnych SAP (5).

SAP to polimery hydrofilowe chłonnące wodę przede wszystkim w wyniku osmozy, jak również hydratacji kationów sodu oraz grup karboksylowych w łańcuchu polimerowym. Jony sodowe występujące w więźbie usieciowanego polimeru wywołują ciśnienie osmotyczne pomiędzy wnętrzem polimeru a otaczającą go fazą ciekłą. Oznacza to, że im większa jest zawartość sodu w polimerze [stopień zobojętnienia] tym większa jest jego zdolność do absorpcji. Zdolność ta rośnie również wraz ze spadkiem stężenia jonów w otaczającym roztworze i jest największa dla wody destylowanej [nawet do 1000 g wody/1g polimeru]. Z tego względu zazwyczaj zdolność do absorpcji SAP oznacza się w 0,9% roztworze chlorku sodu. Nasycaniu się wodą towarzyszy wzrost objętości polimeru, przy czym jest to proces odwracalny. Po wysuszeniu ziarno polimeru wraca do swojej wyjściowej objętości [rysunek3] (5).

Zainteresowanie wykorzystaniem polimerów superabsorbujących w technologii betonów cementowych pojawiło się przed kilku zaledwie laty. Zainteresowanie nimi stale rośnie, w związku z czym pojawiają się już prace dotyczące praktycznych zastosowań SAP jako domieszki do betonu (7). W roku 2014 odbyła się w Niemczech jedna z ważniejszych międzynarodowych konferencji RILEM po-



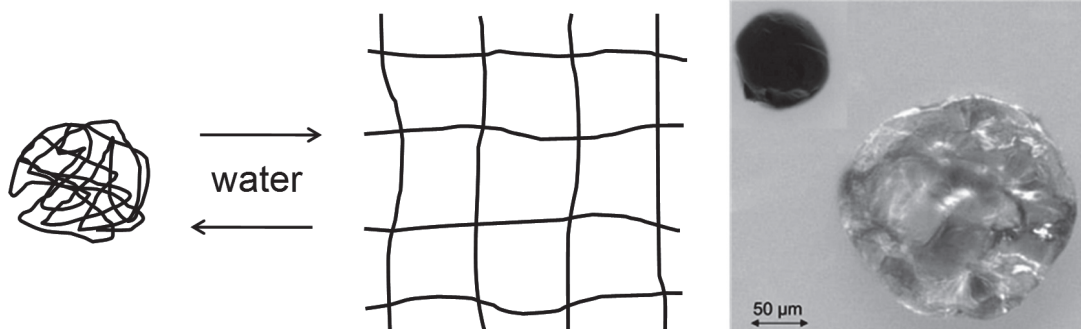
Rys. 2. Budowa superabsorbującego polimeru (5)

Fig. 2. Superabsorbent polymer network (5)

on the other hand, makes it possible to obtain spherical particles [Fig. 1b] (4).

Fig. 2 shows the structure of a superabsorbent polymer. It consists of poly(acrylic acid) chains cross-linked in such a manner that a number of chains form a structure. This enables the polymer to absorb water, but only to a certain degree – without unlimited swelling, which would result in the dissolution of individual chains and the loss of its properties. The greater the degree to which the polymer is cross-linked, the lower its water absorption capacity and, more importantly, the greater its mechanical strength and resistance to water loss under pressure (5). In this respect, doubly-positive and triply-positive ions present in the structure, such as  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Al}^{3+}$ , are important since they cause additional cross-linking, which in turn results in a decrease in SAP absorption capacity (5).

SAPs are hydrophilic polymers that absorb water primarily through osmosis as well as through the hydration of sodium cations and of carboxyl groups in the polymer chain. The presence of sodium ions in the cross-linked polymer network results in osmotic pressure between the interior of the polymer and the surrounding liquid phase. This means that the greater the sodium content of the polymer [its degree of neutralisation], the greater its absorption capacity. This capacity also increases as the concentration of ions in the surrounding solution decreases and is highest for distilled water [up to 1,000 g of water per g of polymer]. Therefore SAP absorption capacity is usually determined for 0.9% sodium chloride solution. Saturation with water is accompanied by an increase in polymer



Rys. 3. Schemat więźby polimeru w stanie suchym i nasyconym wodą (5), po prawej ziarno SAP w stanie suchym i po nasyceniu wodą (6)

Fig. 3. Schematic representation of the SAP network in dry and water-saturated states (5); on the right: SAP particle in dry and water-saturated states (6)

święcona między innymi temu zagadnieniu. Oryginalna literatura dotycząca tej problematyki jest jednak dosyć ograniczona. Za najobszerniejsze opracowania dotyczące tego zagadnienia należy uznać wydany w roku 2012 raport Komitetu Technicznego 2-SAP RILEM kierowanego przez Mechtcherine'a i Reinhardta (8) oraz pracę Assmanna (6).

Według autorów raportu (8) oraz prac (9-12) SAP mogą stanowić obiecującą grupę uniwersalnych domieszek w przypadku tworzyw cementowych. Dodatek korzystnej ilości SAP w postaci ziaren odpowiednich rozmiarów może wywoływać jednocześnie różne korzystne efekty, a mianowicie:

- zmniejszać skurcz autogeniczny zaczynu cementowego,
- ograniczać powierzchniowe wysychanie uformowanego elementu betonowego,
- ułatwiać wpływanie na właściwości reologiczne mieszanki betonowej,
- stwarzać warunki do wykorzystania zjawiska tak zwanej wewnętrznej pielęgnacji,
- powodować kontrolowane napowietrzenie tworzywa i zwiększenie jego mrozoodporności,
- zmniejszać przepuszczalność stwardniałego materiału dla mediów ciekłych i gazowych,
- sprzyjać występowaniu korzystnego zjawiska „samoleczenia” mikropęknięć.

Większość z wymienionych korzystnych oddziaływań domieszki ziaren SAP wynika z ich zdolności do retencji wody, a następnie sukcesywnego jej oddawania do otoczenia. Po uwolnieniu przez ziarna zaabsorbowanej wody w zaczynie cementowym powstają pustki pełniące potencjalnie rolę podobną do pęcherzyków powietrza, wprowadzonych za pomocą klasycznych domieszek napowietrzających.

## 2. Cel i zakres badań

Przedstawione w tej pracy badania miały na celu ocenę wpływu jednego z dostępnych na krajowym rynku SAP na podstawowe właściwości i porowatość zaczynu cementowego. Badania obejmowały zaczyn cementowy bez domieszki SAP oraz ten sam zaczyn z różną zawartością domieszki SAP, o różnym uziarnieniu. Badanie świeżych zaczynów obejmowało ich konsystencję, a po stwardnieniu badano gęstość właściwą i gęstość pozorną, porowatość całkowitą, a także mikroporowatość ocenianą metodą porozymetrii rtęciowej. Badano także wytrzymałość na ścislenie i na rozciąganie przy zginaniu.

### 2.1. Skład zaczynów

Zaczyny sporządzano z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 i wody wodociągowej. Stosunek w/c zaczynu referencyjnego wynosił 0,30. Wybór takiej wartości wynikał z planowanych dalszych badań, które dotyczyć będą przede wszystkim betonów wysokowartościowych.

volume; this process is reversible. After being dried, the polymer particle returns to its original volume [Fig. 3] (5).

Superabsorbent polymers became materials of interest for researchers into cement-based concrete technology just a few years ago. This interest is constantly increasing and as a result, papers on practical applications of SAPs as concrete admixtures have started to appear (7). In 2014, a major international RILEM conference in Germany was devoted to this issue. However, original literature on the subject is rather scarce. The most comprehensive studies on SAPs published to date include the 2012 report by the RILEM Technical Committee 2-SAP headed by Mechtcherine and Reinhardt (8) and Assmann's work (6).

According to the authors of the report (8) and of papers (9–12), SAPs may be of promise as a group of universal cement admixtures. SAPs added in appropriate amounts and with appropriate particle size may produce numerous beneficial effects, namely:

- reduce the autogenous shrinkage of cement paste;
- reduce the surface drying of demoulded concrete elements;
- make it easier to influence the rheological properties of concrete mix;
- create conditions in which so-called internal curing can be taken advantage of;
- result in the controlled aeration of concrete and increase its resistance to frost;
- reduce the permeability of hardened concrete to liquid and gaseous media;
- promote the desirable self-healing of microcracks.

Most of these beneficial effects of adding SAPs in the form of particles result from their ability to retain water and to subsequently gradually release it to the environment. After the particles have released the water previously absorbed, voids form in the cement paste, which potentially play a role similar to that of the air bubbles introduced by means of classical aerating admixtures.

## 2. Study purpose and scope

The purpose of the studies presented in this paper was to assess the impact of one of the SAPs available on the Polish market on the basic properties and porosity of cement paste. Cement paste without SAP admixture and similar pastes with different amounts of SAPs and with different SAP particle sizes were examined. Fresh pastes were tested for consistency; after hardening, their specific density, apparent density and total porosity were measured as well as microporosity, which was determined by mercury porosimetry. Compressive and flexural tensile strengths of concrete samples were also examined.

### 2.1. Cement paste composition

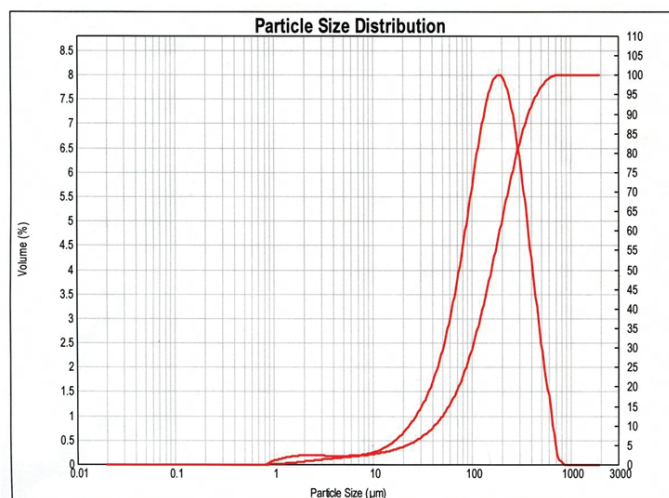
Cement paste was made from CEM I 42.5 Portland cement and tap water. The w/c ratio of the reference paste was 0.30. This choice



Jako domieszkę stosowano różne frakcje SAP dostępnego w handlu jako Terra Hydrogel Aqua. Produkt ten jest usieciowanym poliakrylanem powstałym w wyniku polimeryzacji blokowej i rozdrobnionym na proszek o rozmiarach ziaren od 1 do 1000  $\mu\text{m}$ . Uziarnienie, określone za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek Mastersizer 2000 przedstawiono na rysunku 4. Z proszku tego wyodrębniono frakcje 63÷90, 90÷125; 125÷250 i 250÷500  $\mu\text{m}$  [rysunek 5], które następnie stosowano jako domieszkę do badanego zaczynu.

Charakterystykę zdolności różnych frakcji SAP do absorbowania wody i roztworu symulującego wodę zarobową w mieszance betonowej przedstawiono na rysunku 6. Badania chłonności SAP przeprowadzono metodą „tea-bag” (13). Maksymalny stopień absorpcji wody destylowanej wynosił około 160 g/g SAP, a w przypadku roztworu symulującego wodę zarobową około 90 g/g SAP. Maksymalne nasycenie uzyskiwano w czasie około 60 minut. Podobne zróżnicowanie zdolności SAP do absorbowania wody destylowanej i wody z roztworów zawierających jony  $\text{Ca}^{2+}$  stwierdzili Schröfl i in. (14).

Skład badanych zaczynów podano w tabelicy 1. Zastosowaną zawartość domieszki SAP [0,3 i 0,5 % masy cementu] przyjęto na podstawie analizy prac Assmanna (6) oraz Mechtcherine'a i in. (8).

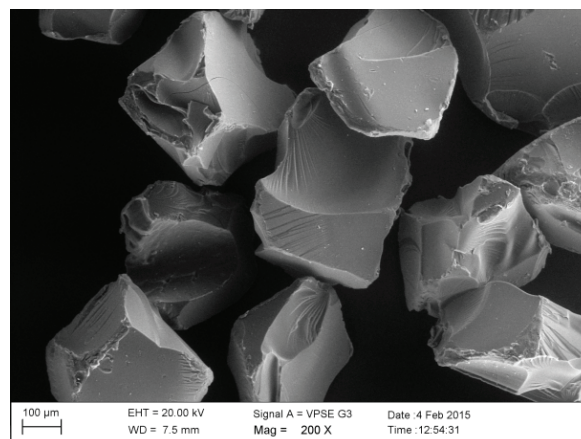
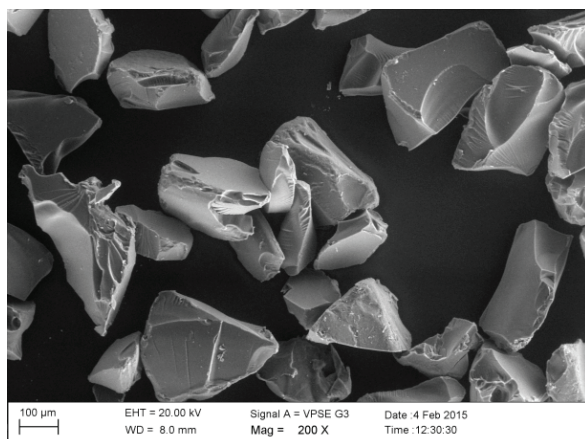
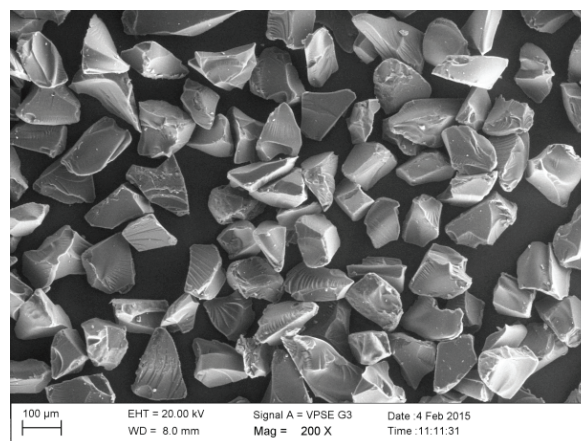
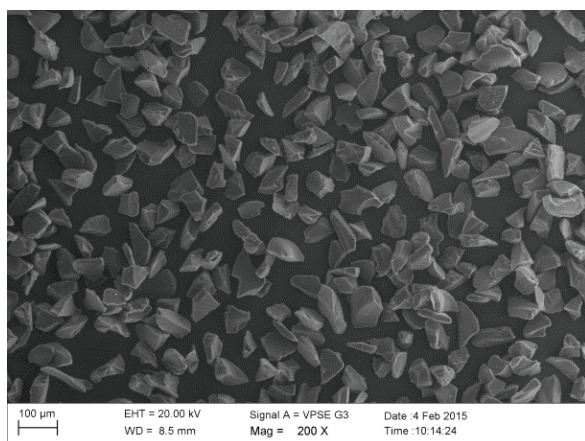


Rys. 4. Uziarnienie stosowanego SAP w postaci wyjściowej

Fig. 4. Particle size distribution of the SAP used in its initial form

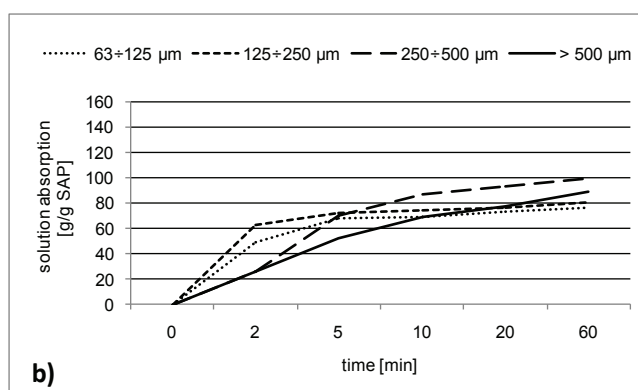
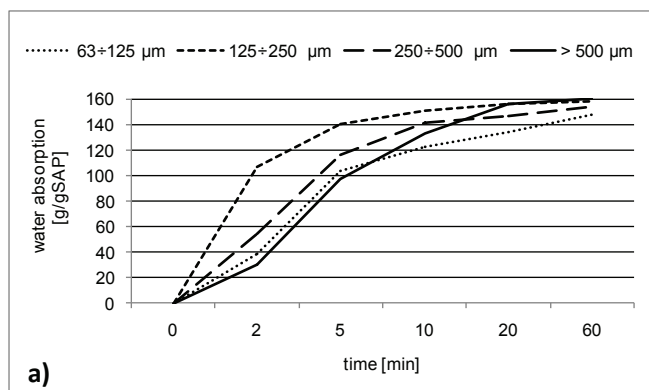
of w/c ratio resulted from the direction of further research that was planned, which will primarily concern high-performance concrete.

As an admixture, various fractions of the commercially available SAP known as Terra Hydrogel Aqua were used. This product is a cross-linked polyacrylate produced through block polymerisation and powdered to a particle size ranging from 1 to 1000  $\mu\text{m}$ . Particle size, which was determined using the Mastersizer 2000 laser par-



Rys. 5. Ziarna SAP różnych rozmiarów [fot. T. Stryzewska]

Fig. 5. SAP particles of various sizes [photo: T. Stryzewska]



Rys. 6. Szybkość absorpcji przez PSA: a) wody destylowanej i b) roztworu symulującego fazę ciekłą w świeżej mieszance

Fig. 6. Rate of SAP absorption (a) distilled water, (b) solution simulating liquid phase in fresh concrete mix

## 2.2. Próbkę i warunki dojrzewania

Zaczyny mieszano w mieszarce laboratoryjnej do zapraw, a domieszkę SAP dodawano wcześniej do cementu. Po wymieszaniu suchych składników dodawano wodę i mieszano ponownie przez 3 minuty. Z każdego zaczynu wykonano po 9 beleczek 40x40x160 mm. Przez pierwszą dobę próbki dojrzewały w formach zabezpieczone przed odparowaniem wody. Po rozformowaniu każdą próbkę zapakowano szczelnie w folię i, w warunkach braku wymiany wilgoci z otoczeniem, przechowywano przez kolejne 21 dni. Następnie, po zdjęciu folii, do 28 dnia od wykonania, próbki dojrzewały w pomieszczeniu laboratoryjnym w temperaturze około 20°C i wilgotności względnej powietrza około 60%. Przyjęcie takich warunków dojrzewania podyktowane było chęcią zweryfikowania hipotezy o zdolności SAP do sprzyjania tworzeniu warunków wystąpienia tak zwanej wewnętrznej pielęgnacji.

## 2.3. Metody badań

Konsystencję świeżych zaczynów określano, analogicznie jak dla zapraw, mierząc rozpliw na stoliku wstrząsowym zgodnie z PN-EN

Tabela 1/ Table 1

### SKŁAD BADANYCH ZACZYNÓW

### COMPOSITIONS OF THE CEMENT PASTES INVESTIGATED

Oznaczenie Designation	w/c	Domieszka SAP SAP admixture	
		frakcja / fraction [μm]	zawartość / content [% cement mass]
Z1 (referencyjny) (reference)	0.30	-	-
Z2		63/90	0.3
Z3			0.5
Z4		90/125	0.3
Z5			0.5
Z6		125/250	0.3
Z7			0.5
Z8		250/500	0.3
Z9			0.5

ticle size analyser, is shown in Fig. 4. From this powder, the 63÷90, 90÷125, 125÷250 and 250÷500 μm fractions were separated [Fig. 5], which were then used as admixtures for the examining paste.

Characteristics of different SAP fractions in terms of their capacity to absorb water and the solution simulating the mixing water in the concrete mix are shown in Fig. 6. SAP absorbency was tested using the “tea-bag” method (13). The maximum absorption capacity for distilled water was around 160 g/g SAP and in the case of the solution that simulated mixing water, it was around 90 g/g SAP. Maximum saturation was achieved in around 60 minutes. Similar variation in SAP capacity to absorb distilled water and water from solutions that contained Ca<sup>2+</sup> ions was found by Schröfl et al. (14).

The compositions of the pastes are presented in Table 1. The amount of SAP admixture used [0.3% and 0.5% cement mass] was based on the analysis of works by Assmann (6) and by Mechtcherine et al. (8).

## 2.2. Specimens and curing conditions

The pastes were mixed in a laboratory mortar mixer with the SAP admixture having been added to the cement beforehand. After the dry ingredients had been mixed, water was added and the resulting paste was mixed again for 3 minutes. From each paste, nine 40x40x160 mm bars were made. During the first day, the specimens were cured in their moulds and protected from water evaporation. After demoulding, each specimen was tightly sealed with film and stored for another 21 days during which no moisture was exchanged with its surroundings. Then, after the film had been removed, the specimens were cured in laboratory conditions at around 20°C and 60% relative humidity until the 28<sup>th</sup> day. These curing conditions were adopted in order to verify the hypothesis that SAP is conducive to so-called internal curing.

## 2.3. Research methods

The consistency of fresh pastes was determined, in a similar manner as for mortars, using the flow table as per EN 1015-3:2000: Methods of test for mortar for masonry. The tests conducted for hardened pastes included specific density measured using helium pycnometry (Quantachrome Ultrapycnometer 1200e), apparent

1015-3:2000: Metody badań zapraw do murów. Badania zaczynów stwardniałych obejmowały: gęstość właściwą ocenianą metodą piknometrii helowej (Quantachrome Utrapycnometer 1200e), gęstość pozorną metodą piknometrii proszkowej (Micromeritics GeoPyc 1365) oraz mikroporowatość metodą porozymetrii rтęciowej (Quantachrome Poremaster 60). Przed badaniami gęstości właściwej i pozornej oraz mikroporowatości próbki suszono w temperaturze 60°C przez 3 dni. Ze względu na małą objętość próbek takie warunki suszenia wystarczały do uzyskania umownego stanu suchego. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i na ściskanie określano po 28 dniach dojrzewania zgodnie z PN-EN 196-1:2006 Metody badania cementu. Próbki do tych badań miały naturalną wilgotność, wynikającą z dojrzewania w warunkach opisanych w punkcie 2.2.

### 3. Wyniki badań i ich analiza

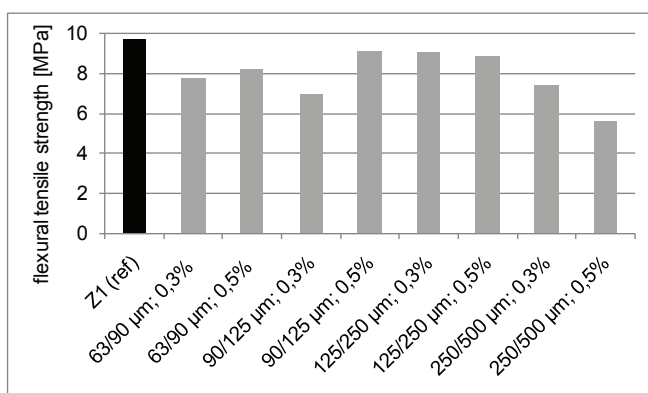
#### 3.1. Konsystencja

Konsystencję zaczynu referencyjnego i pozostałych zaczynów z domieszką charakteryzował rozplływ zawarty w bardzo wąskich granicach od 130 mm do 155 mm. Nie stwierdzono wyraźnego wpływu ani uziarnienia SAP, ani ilości dodatku na konsystencję zaczynu.

#### 3.2. Wytrzymałość

Wpływ uziarnienia i zawartości domieszki SAP na wytrzymałość zaczynów pokazano na rysunku 7. Dodatek domieszki SAP powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu przy równoczesnym niewielkim zwiększeniu wytrzymałości na ściskanie.

Zaczyn referencyjny bez domieszki miał największą wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu wynoszącą 9,7 MPa. Wytrzymałość zaczynów z różną ilością dodatku SAP o różnym uziarnieniu jest mniejsza i zawiera się w granicach od 6,9 do 9,1 MPa. Zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu wynosi od około 10% do około 30%. Zmniejszenie wytrzymałości na zginanie wiązać można ze wzrostem zawartości mikroporów [rysunek 9b] w zaczynach zawierających domieszkę SAP.



density measured using powder pycnometry (Micromeritics GeoPyc 1365) and microporosity measured using mercury porosimetry (Quantachrome PoreMaster 60). Before specific and apparent density and microporosity testing, the specimens were dried at 60°C for 3 days. Owing to the specimens' small volume, these drying conditions were sufficient to obtain an air-dry state. Flexural tensile and compressive strengths of concrete were tested after 28 days of curing as per EN 196-1:2006 Methods of testing cement. The specimens used in these tests had a natural moisture content resulting from curing under the conditions described in section 2.2.

### 3. Test results and analysis

#### 3.1. Consistency

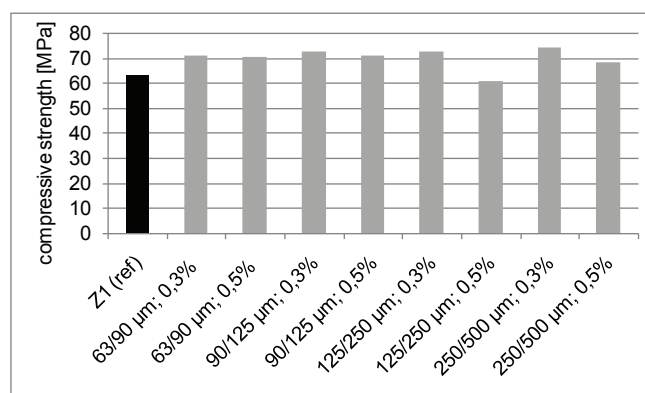
The consistencies of the reference paste and of the remaining pastes that contained admixtures exhibited a very narrow distribution as measured by their flow diameters: from 130 mm to 155 mm. No significant impact of either SAP particle size or of the amount of the additive on paste consistency was found.

#### 3.2. Strength

The impact of SAP particle size and content on the strength of the pastes tested is shown in Fig. 7. The addition of SAP resulted in reduced flexural tensile strength while compressive strength increased slightly.

The reference paste without admixture had the highest flexural tensile strength of 9.7 MPa. The strengths of pastes with varying content of SAPs and with different particle sizes were lower and ranged from 6.9 to 9.1 MPa. The reduction in flexural tensile strength ranged from about 10% to about 30%. The reduction in flexural strength can be attributed to the increase in the content of micropores [Fig. 9b] in the pastes that contained the SAP admixture.

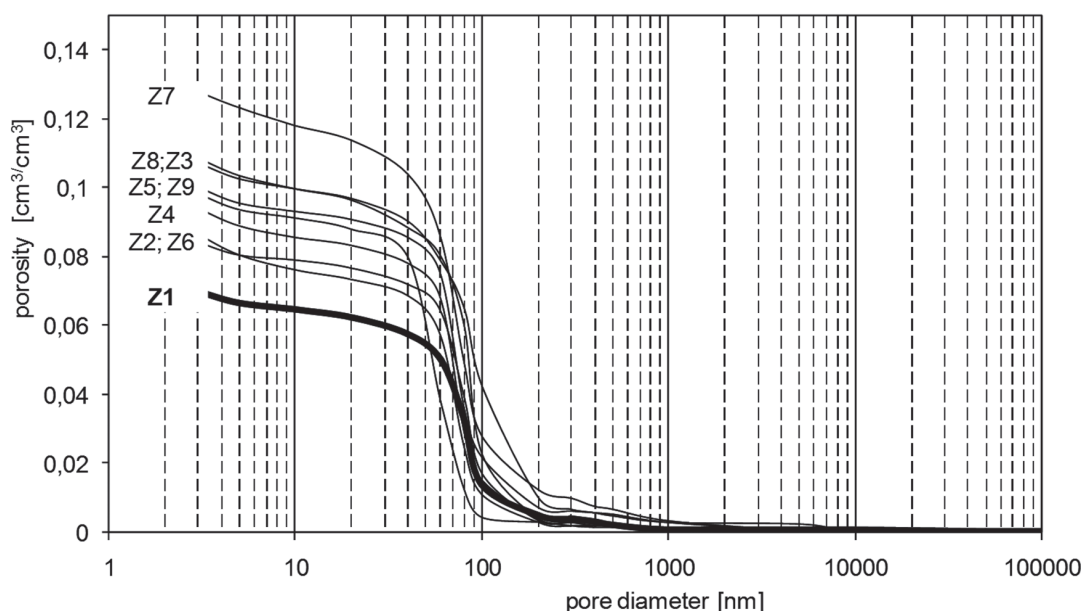
The compressive strengths of pastes with the admixture were similar and amounted to approximately 70 MPa. They were around 15% higher than that of the reference paste without admixture. The probable reason for this change is the admixture beneficial effect as a factor that enables so-called internal curing of the paste.



Rys. 7. Wytrzymałość zaczynów w zależności od uziarnienia i ilości domieszki SAP

Fig. 7. Strength of pastes depending on particle size and the content of SAP admixture





Rys. 8. Kumulacyjne krzywe rozkładu porów w zaczynach

Fig. 8. Cumulative curves of pore size distribution in pastes

Wytrzymałość na ściskanie zaczynów z domieszką jest podobna i wynosi około 70 MPa. Jest ona o około 15% większa od wytrzymałości zaczynu referencyjnego bez domieszki. Przyczynę takiego wpływu domieszki można upatrywać w jej korzystnym działaniu jako czynnika umożliwiającego tak zwaną wewnętrzną pielęgnację zaczynu. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na zginanie, wpływu ilości i uziarnienia domieszki SAP nie stwierdzono.

### 3.3. Porowatość

Określono całkowitą zawartość porów [tablica 2 i rysunek 9a], zawartość mikroporów w zakresie od 3,5 nm do 0,1 mm [norma PN-EN 480-11 nie stosuje klasyfikacji IUPAC] metodą porozymetrii rtęciowej [rysunki 8 i 9b], a także zawartość makroporów > 0,1 mm [rysunek 9c].

Porowatość całkowita zaczynów [rysunek 9a] jest we wszystkich przypadkach, w tym także zaczynu referencyjnego, bardzo podobna i wynosi około 25 % objętościowych. Podobne wyniki dotyczące zaczynów o zbliżonym składzie podali Tracz (15) oraz Tracz i Śliwiński (16).

Większy wpływ zawartości i uziarnienia domieszki SAP zaznaczył się w przypadku mikroporowatości [rysunki 8 i 9b]. Zawartości porów w zakresie od 3,5 nm do 0,1 mm są we wszystkich przypadkach zaczynów z domieszką SAP wyraźnie większe, niż w zaczynie referencyjnym, bez domieszki. Występuje także tendencja do wzrostu zawartości mikroporów o średnicach od 3,5 nm do 0,1 mm wraz ze zwiększaniem zawartości domieszki oraz ze stosowaniem dodatku SAP o większych ziarnach.

Wobec podobnej porowatości całkowitej, występuje współzależność zawartości makroporów > 0,1 mm

Similarly, as in the case of flexural strength, no effect of the content and particle size of the SAP admixture was found.

### 3.3. Porosity

Total porosity [Table 2 and Fig. 9a] was measured and the content of micropores ranging from 3.5 nm to 0.1 mm [the EN 480-11 standard does not use IUPAC nomenclature] was determined by mercury porosimetry [Figs. 8 and 9b]; the content of macropores >0.1 mm was tested as well [Fig. 9c].

The total porosity of pastes [Fig. 9a] is very similar in all cases, including the reference paste, and amounts to approximately 25% by volume. Similar results for pastes with similar compositions were obtained by Tracz (15) and by Tracz and Śliwiński (16).

Tabela 2 / Table 2

WŁAŚCIWA I POZORNA GĘSTOŚĆ ORAZ CAKOWITA POROWATOŚĆ ZACZYNÓW  
SPECIFIC AND APPARENT DENSITY AND TOTAL POROSITY OF PASTES

Zaczyn Paste	Gęstość właściwa Specific density [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość pozorna Apparent density [g/cm <sup>3</sup> ]	Porowatość całkowita Total porosity [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
Z1 (referencyjny) (reference)	2.446	1.843	0.247
Z2	2.438	1.733	0.289
Z3	2.442	1.858	0.239
Z4	2.450	1.859	0.241
Z5	2.439	1.851	0.241
Z6	2.411	1.868	0.225
Z7	2.423	1.859	0.233
Z8	2.426	1.845	0.239
Z9	2.423	1.841	0.240

i zawartości mikroporów od 3,5 nm do 0,1 mm. Wyraźnie jednak zaznacza się zmniejszenie zawartości makroporów w zaczynach z domieszką, w porównaniu do zaczynu referencyjnego [rysunek 9c]. Zmniejszanie się zawartości makroporów > 0,1 mm kosztem zwiększonej zawartości mikroporów można tłumaczyć występowaniem wspomnianego już zjawiska tak zwanej pielęgnacji wewnętrznej.

W celu wyraźniejszego porównania struktury porowatości i pokazania zmian mikroporowatości zaczynu [pory o średnicy od 3,5 nm do 0,1 mm], jakie wywołuje dodatek domieszki SAP, na rysunku 10 pokazano zawartość porów różnych rozmiarów w poszczególnych zaczynach w stosunku do porowatości zaczynu referencyjnego, bez domieszki SAP.

We wszystkich zaczynach z domieszką SAP występuje wzrost zawartości mikroporów w zakresie od około 50 do około 100 nm i zmniejszanie się zawartości mikroporów większych. Tendencja ta jest bardziej widoczna w przypadku większej zawartości domieszki SAP [0,5% m.c.]. Także i to spostrzeżenie wytłumaczyć można występowaniem korzystnego zjawiska tak zwanej wewnętrznej pielęgnacji, którą umożliwia zmagazynowana w domieszce woda.

Jak widać z wykresów na rysunkach 9b i 10, uziarnienie zastosowanej domieszki wydaje się nie mieć wpływu na mikroporowatość zaczynów.

#### 4. Wnioski

Przedstawione wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków dotyczących wpływu superabsorbującego polimeru na właściwości zaczynu cementowego.

1/ Domieszka superabsorbującego polimeru wykazuje mniejszy lub większy wpływ na podstawowe właściwości stwardniałego zaczynu cementowego.

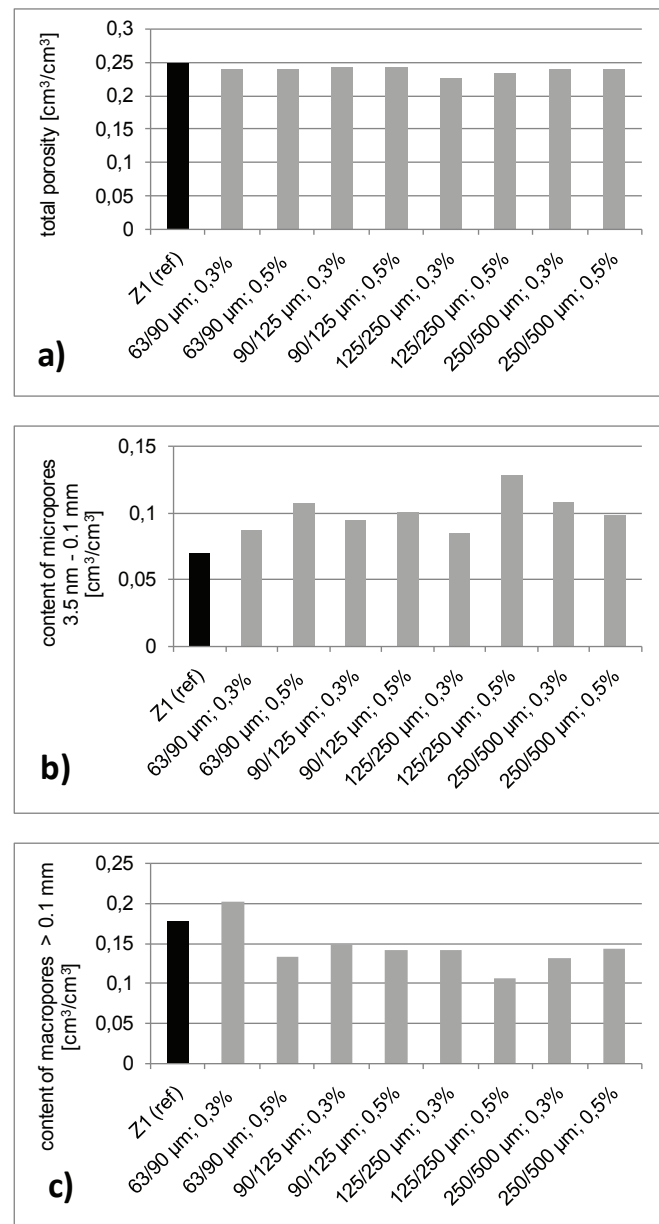
2/ Domieszka SAP zmniejsza wytrzymałość zaczynu na rozciąganie przy zginaniu, przy równoczesnym zwiększeniu wytrzymałości na ściskanie.

3/ Domieszka SAP nie ma wpływu na całkowitą porowatość zaczynu.

4/ Domieszka SAP ma największy wpływ na mikroporowatość i strukturę mikroporów w zaczynach. Powoduje ona zwiększenie zawartości porów od 3,5 nm do 0,1 mm, która wzrasta z jej dodatkiem i wielkością ziaren. Dodatek domieszki SAP zmienia strukturę porów zwiększając udział mikroporów mniejszych kosztem porów większych.

5/ Wpływ domieszki SAP na właściwości zaczynu cementowego można w niektórych przypadkach tłumaczyć wystąpieniem zjawiska tak zwanej pielęgnacji wewnętrznej, co umożliwia zawartość zaabsorbowanej w polimerze wody.

W celu pełniejszego wyjaśnienia wpływu domieszki SAP na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych konieczne jest



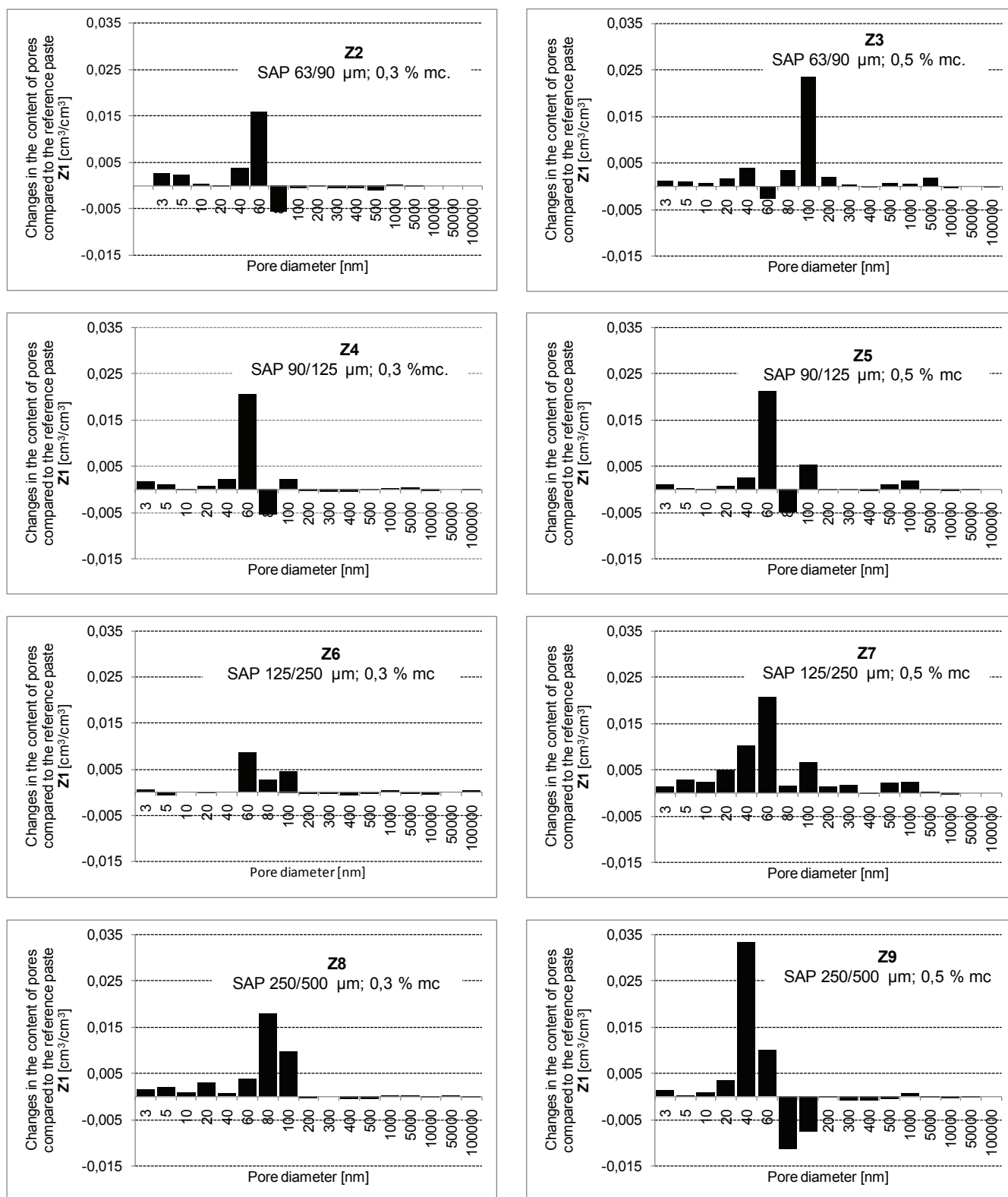
Rys. 9. Całkowita zawartość porów [a], zawartość mikroporów [b] i makroporów [c] w zaczynach w zależności od uziarnienia i ilości domieszki SAP

Fig. 9. Total porosity [a], content of micropores [b] and content of macropores [c] in pastes depending on particle size and the content of SAP admixture

On the other hand, SAP content and particle size had a greater impact on microporosity [Figs. 8 and 9b]. In all cases, the contents of pores ranging from 3.5 nm to 0.1 mm are significantly higher in pastes with SAP admixture than in the reference paste with no admixture. Moreover, as the admixture content increases and as SAP with larger particle size is used, the content of micropores with diameters ranging from 3.5 nm to 0.1 mm is rising.

Given the comparable total porosity, there is an interdependence between the content of macropores > 0.1 mm and the content of micropores ranging from 3.5 nm to 0.1 mm. There is a clear reduction in the content of macropores in pastes with the admixture compared to the reference paste [Fig. 9c]. The decrease in the content of macropores > 0.1 mm and the simultaneous increased





Rys. 10. Zmiany zawartości porów różnych rozmiarów w poszczególnych zaczynach z dodatkiem domieszki SAP w porównaniu z zawartością tych porów w zaczynie referencyjnym Z1

Fig. 10. Changes in the content of pores of different sizes in pastes with the SAP admixture compared to the content of these pores in reference paste Z1

przeprowadzenie dalszych badań obejmujących między innymi: zaczyny z innych rodzajów cementów i o innych wartościach wskaźnika w/c, ocenę zróżnicowania stopnia hydratacji spoiwa w zaczynie bez i z domieszką SAP, efekty działania domieszki SAP stosowanej w sposób skojarzony z tradycyjnymi superplastyfikatorami oraz obserwacje mikroskopowe zaczynów bez i z domieszką SAP.

content of micropores can be explained by the occurrence of the aforementioned internal curing phenomenon.

In order to show a clearer comparison between porosity structures and to illustrate the changes in micropore content of the paste [pores ranging from 3.5 nm to 0.1 mm in diameter] caused by the

W artykule wykorzystano wyniki badań finansowanych w ramach działalności statutowej (L-1/148/2017/DS) Katedry Technologii Materiałów Budowlanych i Ochrony Budowli Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej

## Literatura / References

1. B. Tyliczszak, K. Pilichowski, Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych, *Czasopismo Techniczne*, **104**, 159-167 (2007).
2. P. Leciejewski, Wpływ wielkości dodatku hydrożelu na zamiany uwilgotnienia i tempo przesychnienia gleby piaszczystej w warunkach laboratoryjnych, *Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej R.* **10**, **18**, 316-328 (2008).
3. M. Casquilho, A. Rodrigues., F. Rosa, Superabsorbent polymer for water management in forestry, *Agricultural Sciences*, **4**, 57-60 (2013).
4. M. Jensen, Use of Superabsorbent Polymers in Concrete. An overview of the possibilities offered by using these smart materials as concrete admixtures, *Concrete international*, **35**, 48-52 (2013).
5. M. Elliott, Superabsorbent polymers ,BASF A.G., Ludwigshafen, Germany, 2004.
6. A. Assmann, Physical properties of concrete modified with superabsorbent polymers, Doctor's thesis, Institut für Werkstoffe im Bauwesen der Universität Stuttgart, 2013.
7. D. Cusson, Practical application of superabsorbent polymers as a water-regulating agent in concrete and other building materials, Chapter 10, Canada, NRC Publications Archive, 2012.
8. V. Mechtcherine, H.V. Reinhardt (Eds.), Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction, State-of-the-Art Report Prepared by RILEM Technical Committee 225-SAP, Springer, 2012.
9. F. Wang, J. Yang, S. Hu, X. Li, H. Cheng, Influence of superabsorbent polymers on the surrounding cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **81**, 112–121 (2016).
10. V. Mechtcherine, C. Schroefl., M. Gorges, Effectiveness of Various Superabsorbent Polymers (SAP) in Mitigating Autogenous Shrinkage of Cement-based Materials, Ninth International Conference on Creep, Shrinkage, and Durability Mechanics (Concreep-9), 22-25.IX.2013 Cambridge, Massachusetts.
11. H.X.D.Lee, H.S. Wong, N.R. Buenfeld, The potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete, *Adv. Appl. Ceram.*, **109**, 296-302 (2010).
12. A. Mignon, D. Snoeck, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe, N. De Belie, Crack Mitigation in Concrete: Superabsorbent Polymers as Key to Success?, *Materials* 2017, **10**, 237,
13. EDANA: European Disposals and Nonwovens Association: Recommended test method: free swell capacity, ERT 440.2-02, 2002.
14. C. Schröfl, V. Mechtcherine, M. Gorges, 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 (2012).
15. T. Tracz, Open porosity of cement pastes and their gas permeability, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Science*, **64**, 775-783 (2016).
16. T. Tracz, J. Śliwiński, Influence of cement type and water-cement ratio on open porosity and gas permeability of cement pastes, *Proc. of UKIERI Concrete Congress: Innovations in Concrete Construction*, Jalandhar, Punjab, India, 5-8 March 2013, ed. R.K. Dhir, S.P. Singh, S. Goel, Excel India Publishers, 2013, 461-470

addition of SAP, Fig. 10 presents the contents of pores with different sizes in individual pastes relative to the porosity of the reference paste with no SAP admixture.

In all pastes with the SAP admixture, there is an increase in microporosity in the range from around 50 nm to around 100 nm and a decrease in the content of larger micropores. This trend is more evident for the higher SAP content [0.5% of cement mass]. This observation can also be explained by the occurrence of the desirable phenomenon of so-called internal curing, which is enabled by the water stored in the admixture.

The charts in Figs. 9b and 10 show that the particle size of the admixture used appears to have no effect on the microporosity of the pastes examined.

## 4. Conclusions

The study results presented make it possible to formulate the following conclusions concerning the influence of superabsorbent polymers on the properties of cement paste:

- 1/ The addition of a superabsorbent polymer does have, smaller or greater, effects on the basic properties of hardened cement paste.
- 2/ The addition of SAP results in reduced flexural tensile strength while increasing compressive strength.
- 3/ The addition of SAP does not affect the total porosity of the paste.
- 4/ The addition of SAP has the greatest effect on microporosity and the structure of micropores in the paste. It affects the content of pores ranging from 3.5 nm to 0.1 mm in size, which increases together with the amount of admixture and SAP particle size. The SAP admixture alters the pore structure by increasing the proportion of micropores at the expense of larger micropores.
- 5/ In some cases, the effect of SAP admixture on the properties of cement paste may be explained by so-called internal curing, which is enabled by the water absorbed by the polymer.

In order to fully explain the effect of SAP admixture on the properties of hardened cement paste, further studies are required. These should involve, without limitation, pastes from other types of cement and with different w/c ratio values, the assessment of the degree to which the hydration of binder differs in pastes with and without the SAP admixture, the effects of the SAP admixture used in conjunction with traditional superplasticisers, and microscopic observations of pastes with and without the SAP admixture.

*The article uses the results of research funded within the framework of the statutory activities (L-1/148/2017/DS) of the Chair of Building Materials Technology and Structure Protection, Faculty of Civil Engineering, Cracow University of Technology*