

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Budownictwa i Architektury

Katedra Inżynierii Sanitarnej

Kamila Zając

**WPLYW WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH
FOTOKATALIZATORÓW NA BAZIE TiO₂
NA PARAMETRY MECHANICZNE
MODYFIKOWANYCH GIPSÓW**

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. inż. Magdalena Janus, prof. ZUT

Promotor pomocniczy: dr inż. Teresa Rucińska

Szczecin 2020

Składam serdeczne podziękowania:

*mojemu Promotorowi, Pani dr hab. inż. Magdalenie Janus, prof. ZUT
oraz mojemu Promotorowi pomocniczemu, Pani dr inż. Teresie Rucińskiej
za opiekę naukową, ogromną życzliwość i pomoc we wszelkich naukowych zawiłościach;*

mojemu Mężowi, Tacie, Bratu i Babci za wsparcie w moich naukowych zmaganiach;

mojej koleżance Grażynie Kwaśniewskiej za serdeczność, cierpliwość i wyrozumiałość.

*Pracę dedykuję mojej Mamie, której mądrość i nieocenione wsparcie zawsze mi towarzyszyły,
a która odeszła zanim udało mi się tę pracę ukończyć...*

SPIS TREŚCI	
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ STOSOWANYCH W PRACY	7
WPROWADZENIE DO TEMATYKI PRACY	11
ANALIZA LITERATURY PRZEDMIOTU	13
1. Zrównoważony rozwój w budownictwie	13
1.1. Przepisy prawne i trendy badawcze	13
1.2. Proekologiczne mieszanki mineralne	16
2. Wykorzystanie zjawiska fotokatalizy w materiałach budowlanych	22
2.1. Istota zjawiska fotokatalizy	22
2.2. Praktyczne zastosowania zjawiska fotokatalizy	25
2.3. Fotokatalityczne cementy i betony	27
2.4. Fotokatalityczne fasady i elewacje	34
2.5. Perspektywy kolejnych zastosowań fotokatalizy w budownictwie	38
3. Gipsowe materiały budowlane	41
3.1. Parametry techniczne i cechy środowiskowe materiałów gipsowych	41
3.2. Kierunki modyfikacji wyrobów gipsowych	49
4. Wybrane rozwiązania poprawiające parametry techniczne materiałów budowlanych	54
4.1. Zasada działania i zastosowania zbrojenia rozproszonego	54
4.2. Zasada działania i zastosowania superplastyfikatorów	59
GENEZA, TEZA, CEL I ZAKRES PRACY	64
PROGRAM I METODYKA PROWADZONYCH BADAŃ	67
5. Program badawczy	67
6. Charakterystyka stosowanych materiałów	71
6.1. Charakterystyka matryc gipsowych	71
6.2. Charakterystyka fizykochemiczna fotokatalizatorów	72
6.3. Charakterystyka pozostałych komponentów	73
7. Sporządzane mieszanki gipsowe	75
8. Metody badań właściwości fizykochemicznych modyfikowanych gipsów	76
8.1. Wielkość powierzchni właściwej – S_{BET}	76
8.2. Struktura krystaliczna – dyfrakcja rentgenowska X-ray	76
8.3. Morfologia – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDX)	76

8.4. Wielkość mikrocząstek	77
9. Metody badań parametrów technicznych modyfikowanych gipsów	78
9.1. Oznaczenie gęstości nasypowej	78
9.2. Oznaczenie konsystencji	78
9.3. Oznaczenie czasu wiązania	79
9.4. Oznaczenie wytrzymałości na zginanie	80
9.5. Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie	82
9.6. Oznaczenie przyczepności	83
9.7. Oznaczenie skurczu przy wysychaniu.....	84
9.8. Oznaczenie współczynnika rozmiękania	86
10. Metody badań właściwości samooczyszczających i oczyszczających powietrze modyfikowanych gipsów	87
10.1. Oznaczenie stopnia usunięcia tlenków azotu	87
10.2. Oznaczenie stopnia usunięcia barwników.....	88
WYNIKI I ANALIZA BADAŃ LABORATORYJNYCH	91
11. Modyfikowane spoiwa gipsowe – badania na próbkach w małej skali	91
11.1. Wyniki badań modyfikowanych spoiw gipsowych	91
11.1.1. Aktywność fotokatalityczna.....	91
11.1.2. Parametry fizykochemiczne	95
11.1.3. Parametry techniczne	99
11.2. Analiza wyników badań modyfikowanych spoiw gipsowych	102
11.2.1. Ocena aktywności fotokatalitycznej.....	102
11.2.2. Wpływ domieszki / dodatku fotokatalizatora na parametry fizykochemiczne .	108
11.2.3. Wpływ domieszki / dodatku fotokatalizatora na parametry techniczne.....	110
11.3. Wnioski z badań na próbkach w małej skali	113
12. Modyfikowane tynki gipsowe – badania standardowe	115
12.1. Wyniki badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych.....	115
12.1.1. Gęstość nasypowa mieszanek	115
12.1.2. Konsystencja zapraw.....	116
12.1.3. Czas wiązania zapraw	119
12.1.4. Wytrzymałość zapraw na zginanie.....	120
12.1.5. Wytrzymałość zapraw na ściskanie.....	121
12.1.6. Przyczepność zapraw do różnych podłoży.....	121
12.1.7. Skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw.....	123
12.2. Wyniki badań cech morfologicznych modyfikowanych tynków gipsowych.....	124
12.3. Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej modyfikowanych tynków gipsowych	124

12.4. Analiza wyników badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych w świetle wymagań normowych.....	125
12.4.1. Wpływ domieszki fotokatalizatora na konsystencję i czas wiązania zapraw oraz gęstość nasypową mieszanek	126
12.4.2. Wpływ domieszki fotokatalizatora na parametry wytrzymałościowe i morfologię zapraw	130
12.4.3. Wpływ domieszki fotokatalizatora na przyczepność zapraw do różnych podłoży.....	133
12.4.4. Wpływ domieszki fotokatalizatora na skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw	135
12.5. Analiza właściwości oczyszczania powietrza i samooczyszczania modyfikowanych tynków gipsowych	138
12.6. Wnioski z badań standardowych.....	139
13. Fotokatalityczne tynki gipsowe zbrojone włóknem szklanym	141
13.1. Wyniki badań parametrów technicznych modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych	141
13.1.1. Konsystencja zbrojonych zapraw.....	141
13.1.2. Czas wiązania zbrojonych zapraw	142
13.1.3. Wytrzymałość na zginanie zbrojonych zapraw.....	142
13.1.4. Wytrzymałość na ściskanie zbrojonych zapraw.....	143
13.2. Wyniki badań cech morfologicznych modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych	144
13.3. Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych	147
13.4. Analiza wyników badań parametrów technicznych modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych w świetle wymagań normowych.....	150
13.4.1. Wpływ obecności włókna szklanego na konsystencję i czas wiązania zapraw	150
13.4.2. Wpływ obecności włókna szklanego na parametry wytrzymałościowe i morfologię zapraw	151
13.5. Analiza właściwości oczyszczania powietrza i samooczyszczania modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych	154
13.6. Wnioski z badań modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych.....	159
14. Fotokatalityczne tynki gipsowe z domieszką superplastyfikatora	160
14.1. Wyniki badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora	160
14.1.1. Dobór dawki superplastyfikatora	160
14.1.2. Czas wiązania zapraw z superplastyfikatorem.....	161
14.1.3. Parametry wytrzymałościowe zapraw z superplastyfikatorem	162
14.1.4. Skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw z superplastyfikatorem	162

14.2. Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora	164
14.3. Analiza wyników badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora w świetle wymagań normowych	165
14.3.1. Wpływ domieszki superplastyfikatora na konsystencję i czas wiązania zapraw	165
14.3.2. Wpływ domieszki superplastyfikatora na parametry wytrzymałościowe zapraw	167
14.3.3. Wpływ domieszki superplastyfikatora na skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw	170
14.4. Analiza właściwości oczyszczania powietrza i samooczyszczania modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora	173
14.5. Wnioski z badań modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora	174
WNIOSKI	175
PROPONOWANE KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ	180
STRESZCZENIE	182
ABSTRACT	184
DOROBEK NAUKOWY	186
LITERATURA	189
ZALĄCZNIKI	206

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ STOSOWANYCH W PRACY

a*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom zabarwienia próbki zanieczyszczonej (od zieleni do czerwieni)
a₀*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom zabarwienia próbki wyjściowej (od zieleni do czerwieni)
a_t*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom zabarwienia próbki zanieczyszczonej i poddanej naświetlaniu przez czas <i>t</i> (od zieleni do czerwieni)
A	powierzchnia odizolowanego badanego obszaru [mm ²]
Abs₀	początkowa absorbanca zabarwionej próbki
Abs_t	absorbanca zabarwionej próbki po <i>t</i> czasie naświetlania
AOP	procesy zaawansowanego utleniania (ang. <i>Advanced Oxidation Processes</i>)
b*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom zabarwienia próbki zanieczyszczonej (od niebieskiego do żółtego)
b₀*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom zabarwienia próbki wyjściowej (od niebieskiego do żółtego)
b_t*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom zabarwienia próbki zanieczyszczonej i poddanej naświetlaniu przez czas <i>t</i> (od niebieskiego do żółtego)
BET	metoda Brunauer – Emmett – Teller do określania wielkości powierzchni właściwej
BNS	superplastyfikator β-naftaleno - sulfonowy
CB	pasmo przewodnictwa (ang. <i>Conduction Band</i>)
CIELAB	przestrzeń barw (ang. <i>Comission Internationale de l'Eclairage</i>)
CH	oznaczenie wodorotlenku wapnia w cemencie
D	rozpływ placka przy pomiarze konsystencji [cm]
D_{sr}	średni rozpływ placka przy pomiarze konsystencji [cm]
e_{CB}⁻	elektron w paśmie przewodnictwa
EPS	ekspandowany polistyren
F	fotokatalizator TiO ₂ /N
F_C	siła, przy której odnotowano zniszczenie próbki [N]
F_U	siła odrywająca próbkę [N]
GB	gips budowlany
G-K	płyta gipsowo-kartonowa
GO	gips odpadowy
GRC	beton zbrojony włóknami szklanymi (ang. <i>Glass Fibre Reinforced Concrete</i>)
h_{VB}⁺	dziura elektronowa w paśmie walencyjnym
JCPDS	baza danych dyfraktometrycznych (ang. <i>Joint Committee on Powder</i>

	<i>Diffraction Standards</i>)
K_C	współczynnik rozmiękania
l₁	długość próbki bezpośrednio po rozformowaniu [mm]
l_d	długość próbki po okresie <i>d</i> dni twardnienia [mm]
L*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom jasności próbki zanieczyszczonej
L₀*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom jasności próbki wyjściowej
L_t*	składowa przestrzeni barw CIELAB, wskazująca poziom jasności próbki zanieczyszczonej i poddanej naświetlaniu przez czas <i>t</i>
m_s	masa spoiwa lub mieszanki w stanie sypkim [g]
m_w	masa wody zarobowej [g]
MB	barwnik – błękit metylenowy (ang. <i>Methylene Blue</i>)
MG	barwnik – zieleń malachitowa (ang. <i>Malachite Green</i>)
NO	tlenek azotu
NO₂	ditlenek azotu
NO_x	tlenki azotu (NO + NO ₂)
NO_{x0}	początkowe stężenie tlenków azotu [ppm]
NO_x_t	stężenie tlenków azotu po <i>t</i> czasie naświetlania [ppm]
O₂^{•-}	anionorodnik nadtlenkowy
•OH	rodnik hydroksylowy
p	porowatość [%]
pH	wykładnik stężenia jonów wodorowych, odczyn
P_F	wytrzymałość na zginanie [MPa]
P_{F,śr}	średnia wytrzymałość na zginanie [MPa]
P_{max}	maksymalna siła potrzebna do złamania próbki [N]
P25	komercyjny ditlenek tytanu (Evonik, Niemcy)
PC	superplastyfikator polikarboksylowy
PET	politereftalan etylenu
PP	polipropylen
PVA	polimer alkoholu winylowego
PVC	polichlorek winylu
q	udział procentowy poszczególnych zakresów wielkości cząstek [%]
r̄	średnica porów [Å]
R_C	wytrzymałość na ściskanie [MPa]
R_{C,m}	wytrzymałość na ściskanie próbki w stanie pełnego nawilgocenia [MPa]
R_{C,m,śr}	średnia wytrzymałość na ściskanie próbki w stanie pełnego nawilgocenia [MPa]
R_{C,s}	wytrzymałość na ściskanie próbki w stanie suchym [MPa]
R_{C,s,śr}	średnia wytrzymałość na ściskanie próbki w stanie suchym [MPa]
R_{C,śr}	średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa]
R_E	poziom rozkładu barwnika [%]
R_{E,K}	poziom rozkładu barwnika, określany kolorymetrycznie [%]
R_{E,NO_x}	poziom rozkładu tlenków azotu [%]

R_{E,S}	poziom rozkładu barwnika, określany spektrofotometrycznie [%]
R_U	pryczepność [MPa]
R_{U,śr}	średnia przyczepność [MPa]
RO20	barwnik – oranż reaktywny 20 (ang. <i>Reactive Orange 20</i>)
RR198	barwnik – czerwień reaktywna 198 (ang. <i>Reactive Red 198</i>)
S	superplastyfikator
S_{BET}	wielkość powierzchni właściwej, określana metodą BET [m ² /g]
SBS	syndrom chorego budynku (ang. <i>Sick Building Syndrome</i>)
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SEM-EDX	skaningowa mikroskopia elektronowa połączona ze spektrometrią rentgenowską z dyspersją energii (ang. <i>Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray</i>)
SMF	superplastyfikator - sulfonowany kondensat melaminowo - formaldehydowy
t	początkowy czas wiązania [min]
t₀	czas rozpoczęcia zasypywania wody zarobowej mieszanką budowlaną [min]
t₁	czas, po którym osiągnięto docelową głębokość zanurzenia stożka w zaprawie [min]
t_{śr}	średni początkowy czas wiązania [min]
T	tynek gipsowy
TiO₂	ditlenek tytanu
TiO₂/N	ditlenek tytanu modyfikowany azotem
UV	promieniowanie ultrafioletowe
UV-vis	promieniowanie z zakresu ultrafioletu i światła widzialnego
UV-vis/DR	spektroskopia odbicia promieniowania UV-vis (ang. <i>UV-Vis diffuse reflectance</i>)
vis	promieniowanie widzialne
VB	pasmo walencyjne (ang. <i>Valance Band</i>)
VOCs	lotne związki organiczne (ang. <i>Volatile Organic Compounds</i>)
w	wilgotność [%]
w/c	stosunek wodno-cementowy
w/g	stosunek wodno-gipsowy
w/s	stosunek wodno-spoiwowy
w/t	stosunek wodno-tynkowy
W	włókno szklane
XPS	ekstradowany polistyren
XRD	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-ray diffraction</i>)
λ_{max}	długość fali, przy której występuje maksymalna absorpcja promieniowania [nm]
ε	wielkość skurczu [mm/m]
+ ε	pęcznienie [%]
- ε	skurcz [%]

ρ_n	gęstość nasypowa [g/dm ³]
$\rho_{n, \text{śr}}$	średnia gęstość nasypowa [g/dm ³]
ΔE	różnica kolorów pomiędzy dwoma próbkami, określana metodą kolorymetryczną
ΔE_0^*	różnica kolorów pomiędzy próbką zabarwioną a próbką wyjściową, określana metodą kolorymetryczną
ΔE_t^*	różnica kolorów pomiędzy próbką zabarwioną i naświetlaną przez czas t a próbką wyjściową, określana metodą kolorymetryczną

WPROWADZENIE DO TEMATYKI PRACY

Intensywny wzrost gospodarczy i przemysłowy ostatnich dekad przyczynia się do postępującej degradacji środowiska, w którym żyjemy. Równocześnie, na przekór rosnącym emisjom zanieczyszczeń antropogenicznego pochodzenia, społeczeństwa przejawiają coraz większe oczekiwania względem czystości powietrza i miejsc przebywania. W rezultacie na całym świecie występują coraz surowsze restrykcje, a także pojawiają się nowe wymogi prawne dotyczące ekologicznego podejścia w różnych obszarach naszego życia.

Również w dziedzinie budownictwa następuje wyraźne ukierunkowanie na spełnianie zasad zrównoważonego rozwoju. Budynki oceniane są pod względem oddziaływań środowiskowych na wszystkich etapach realizowania inwestycji budowlanych, a także w trakcie ich użytkowania. Dużą rolę zaczęło odgrywać projektowanie mieszanek budowlanych w taki sposób, aby zapewnić użyteczność produktu do danego zastosowania z jednoczesnym ograniczeniem niekorzystnego bądź nadmiarowego wpływu na środowisko. Projektowane są coraz częściej mieszanki wielofunkcyjne, mające spełniać kilka różnych funkcji równocześnie, dzięki obecności w składzie odpowiednich dodatków i domieszek.

Jednym z takich dodatkowych komponentów, które znajdują się w obszarze zainteresowań współczesnych badaczy, jest fotokatalizator TiO_2 . Fotokataliza zaliczana jest do procesów zaawansowanego utleniania, które wykazują zdolność rozkładu nawet bardzo toksycznych zanieczyszczeń. Badania nad zastosowaniem nanocząstek fotokatalizatora w materiałach cementowych, betonowych i ceramicznych dają bardzo obiecujące rezultaty. Elementy budowlane wzbogacone w nanocząstki fotokatalizatora oraz wystawione na działanie promieniowania słonecznego z jednej strony mogą ulegać samooczyszczaniu, a z drugiej strony mogą oczyszczać powietrze kontaktujące się z tymi powierzchniami. Jednak taki dodatkowy składnik mieszanki mineralnej wymaga zawsze szczegółowego rozpatrzenia, nie tylko pod względem działania oczyszczającego, ale przede wszystkim wzajemnej kompatybilności składników mieszanki oraz parametrów technicznych produktu, co warunkuje zastosowanie wzbogaconego materiału jako materiału budowlanego.

W ostatnich latach prowadzone są także prace nad zmianą struktury elektronowej podstawowej formy TiO_2 . Dytlenek tytanu podlega domieszkowaniu jonami metali i niemetalu, wskutek czego można uzyskać fotokatalizatory, wykazujące oczyszczające działanie także pod działaniem powszechnie dostępnego promieniowania widzialnego. Wówczas zasadne staje się rozpatrzenie fotokatalitycznych materiałów budowlanych dedykowanych do wnętrz pomieszczeń.

W prezentowanej pracy podjęta została problematyka gipsowych materiałów budowlanych wzbogaconych w cząstki fotokatalizatorów (modyfikowanych lub komercyjnych) opartych na TiO_2 . Atutem spoiw gipsowych jest wysoka czystość ekologiczna, zarówno pod względem niskich nakładów energetycznych w trakcie produkcji, jak i braku wydzielania związków szkodliwych, a także stwarzania korzystnego mikroklimatu. Wzbogacenie mieszanek gipsowych w modyfikowane fotokatalizatory stwarza możliwość nadania produktom gipsowym dodatkowych funkcji proekologicznych.

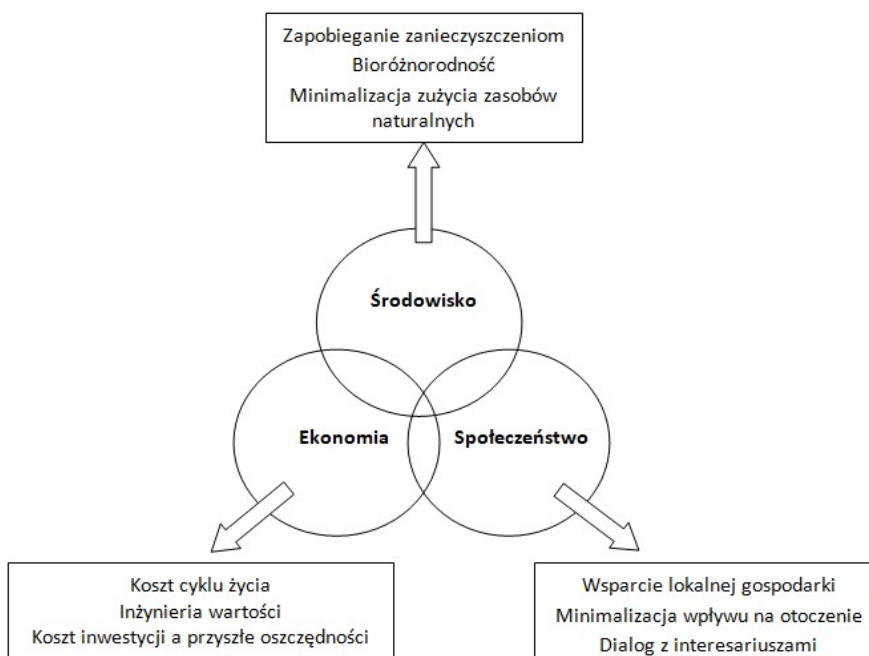
Praca została podzielona na czternaście rozdziałów. Pierwsze cztery rozdziały przedstawiają obecny stan wiedzy w poruszanej problematyce badawczej. Ukazane zostały kierunki modyfikacji mieszanek budowlanych. Szczegółowo opisano dotychczasowe obserwacje związane z obecnością cząstek fotokatalitycznych w materiałach cementowych, betonowych, ceramicznych i naniesionych w postaci powłok nanometrycznych na kamieniu budowlane. Przeanalizowane zostały także cechy materiałów gipsowych i pojawiające się kierunki ich modyfikacji. Rozdziały od 5 do 10 przedstawiają charakterystykę stosowanych materiałów oraz wykorzystane metody badawcze, które pozwoliły wzajemnie powiązać parametry techniczne uzyskanych produktów z aktywnością fotokatalityczną oraz parametrami fizykochemicznymi fotokatalizatorów. Rozdziały od 11 do 14 umożliwiają prześledzenie toku przeprowadzonych badań własnych, zawierają wyniki i analizę badań eksperymentalnych. Przy czym w rozdziale 11 uwaga została skoncentrowana na zastosowaniu czystego spoiwa gipsowego jako materiału bazowego. W rozdziale 12 zakres badań poszerzono o materiał gipsowy stosowany bezpośrednio w pracach budowlanych – mieszanek gipsową (tynk gipsowy). Natomiast rozdziały 13 i 14 poruszają kwestie dodatkowej poprawy parametrów technicznych fotokatalitycznych materiałów gipsowych, poprzez zastosowanie domieszek superplastyfikujących lub mikrobrojenia.

ANALIZA LITERATURY PRZEDMIOTU

1. Zrównoważony rozwój w budownictwie

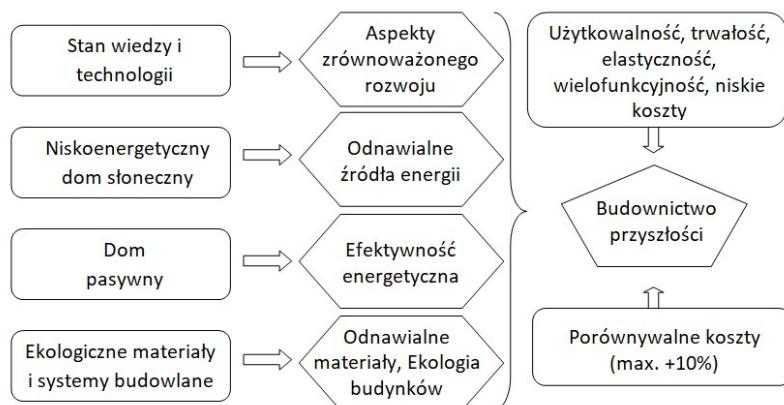
1.1. Przepisy prawne i trendy badawcze

Koncepcja wdrażania ekologii w budownictwie pojawiła się w latach 70. w Stanach Zjednoczonych. Bezpośrednio jednak tematyka zrównoważonego rozwoju, w odniesieniu do obiektów budowlanych, została po raz pierwszy podjęta w 1995 roku przez *Conseil International du Bâtiment* – międzynarodową organizację badawczą działającą w sektorze budownictwa. Od tego czasu powstało szereg opracowań i definicji, a także aktów prawnych, określających zasady i zakres zrównoważonego budownictwa. Wspólnym mianownikiem tych prac jest skoncentrowanie uwagi na szczególną dbałość o środowisko naturalne na każdym etapie „cyklu życia” budynku, czyli w fazie projektowania, wykonania, eksploatacji, remontów i modernizacji oraz rozbiórki [1 – 3]. Podstawowe trzy filary zrównoważonego budownictwa przedstawiono na rysunku 1.1.



Rysunek 1.1. Trzy filary zrównoważonego rozwoju w budownictwie [1]

Wprowadzane są rozwiązania ograniczające zużycie energii, wody i zasobów naturalnych. Podejmowane są działania ukierunkowane na stosowanie nowoczesnych systemów grzewczych, wentylacyjnych i klimatyzacyjnych, izolacji o niskich współczynnikach przenikania ciepła oraz systemów ograniczających zużycie wody. Nowoczesne budynki coraz częściej poddawane są weryfikacji pod względem ich ekologiczności. Szczególnie ceniona jest certyfikacja ekologiczna budynków prowadzona w amerykańskim systemie LEED, brytyjskim BREEAM, kanadyjskim EQUILIBRIUM i austriackim KLIMA: ACTIVE [1]. Projektowanie nowoczesnych budynków zmierza do ich samowystarczalności i pasywności [2]. Schematyczny rozwój nowoczesnych budynków zobrazowano na rysunku 1.2.

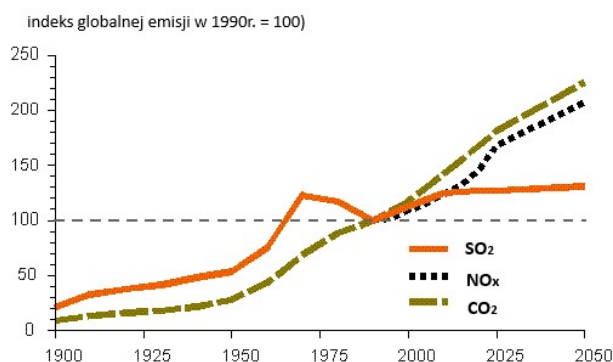


Rysunek 1.2. Elementy rozwoju nowoczesnych budynków [2]

W tematykę „zielonego budownictwa” wpisuje się także zagadnienie syndromu chorego budynku (ang. *Sick Building Syndrome, SBS*), objawiające się złym samopoczuciem ludzi wewnątrz pomieszczeń w wyniku złej jakości powietrza. W nowoczesnych, zrównoważonych budynkach powinny zostać wyeliminowane czynniki wywołujące SBS, a związane w szczególności z komfortem cieplnym oraz czystością powietrza. Obowiązujące przepisy prawne, dotyczące powietrza wewnętrznego, koncentrują się głównie na wymaganej ilości powietrza wentylacyjnego, a w mniejszym stopniu na jego jakości [4]. Tymczasem badania pokazują [5], że stężenia wielu zanieczyszczeń w powietrzu wewnętrznym mogą być kilka razy większe niż w powietrzu zewnętrznym.

Przykładem uciążliwego i toksycznego zanieczyszczenia, pojawiającego się w aglomeracjach miejskich, są tlenki azotu (NO_x). Powstają w procesach spalania przy dostępie powietrza. Sprzyjają infekcjom dróg oddechowych, działają drażniąco na płuca i oczy. Przy narażeniu na wysokie stężenia NO_x mogą pojawić się ataki astmy, a nawet obrzęk płuc, prowadzący do śmierci. Obecnie głównym antropogenicznym źródłem NO_x jest sektor komunikacyjny [5]. Według *Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy*

dopuszczalne średnioroczne stężenie NO_2 w powietrzu nie powinno przekraczać $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,02 ppm), podczas gdy stan alarmowy osiągany jest przy wartości powyżej $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,1 ppm) [A1]. Badania, prowadzone przez Bieniek [5], porównujące stężenie NO_x wewnątrz pomieszczeń do ich stężenia w powietrzu zewnętrznym, wykazały, że we wszystkich analizowanych przez autorkę przypadkach stężenia NO_x w pomieszczeniach były większe niż w powietrzu atmosferycznym, w skrajnych przypadkach, na terenie dużych miast, nawet 13 – krotnie. Równocześnie prognozy na najbliższe lata wskazują na ciągły wzrost emisji do atmosfery gazów takich jak NO_x (rysunek 1.3).



Rysunek 1.3. Scenariusz globalnej emisji gazów [1]

Idea zrównoważonego budownictwa zmusza do poszukiwania i wprowadzania nowych rozwiązań, także w zakresie materiałowym. Wyznaczane są standardy i zasady budownictwa opierające się na materiałach jak najbardziej przyjaznych dla środowiska naturalnego [6]. Wymagania w tym aspekcie, dotyczące wyrobów budowlanych, reguluje *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 305/2011 z dnia 9 marca 2011 roku ustanawiające zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych*, obowiązujące od 2013 roku we wszystkich krajach członkowskich [A2]. W wymaganium trzecim tego *Rozporządzenia* („Higiena, zdrowie i środowisko”) znajdują się wytyczne wskazujące na takie projektowanie i wykonanie obiektów budowlanych, aby zapewnić odpowiednie warunki zdrowotne, komfort życia i ochronę środowiska. W Polsce wskazany trend znalazł odzwierciedlenie w Krajowym Programie Badań, w którym wyszczególniono 7 strategicznych kierunków prac rozwojowych, w tym w zakresie nowoczesnych technologii materiałowych. W odniesieniu do innowacyjnych wyrobów budowlanych nie wydano jeszcze norm zharmonizowanych, dlatego podlegają one krajowym lub europejskim ocenom technicznym [7].

Systemy rozpoznające i analizujące kierunki rozwojowe w instytucjach badawczych i gospodarce wskazują na szczególny trend wzrostu w tematyce materiałowych uwarunkowań zrównoważonego rozwoju w budownictwie oraz w obszarze wielofunkcyjnych materiałów budowlanych, jako rezultatu dokonań inżynierii materiałowej. Rozwijają się metody

projektowania i optymalizacji materiałowej połączone z lepszym zrozumieniem i wykorzystaniem mechanizmu synergii, czyli współdziałania różnych składników przewyższającym ich sumaryczne zastosowanie indywidualne [8].

Jednym z aspektów, które pojawiło się w obszarze zrównoważonego budownictwa, jest pojęcie użyteczności. Idea ta związana jest z oceną i doбором materiałów według ich użyteczności do konkretnych zastosowań, a nie na podstawie wytycznych recepturowych. Przykładem jest ocena jakości betonu, w tradycyjnym podejściu rozpatrywana poprzez wytrzymałość na ściskanie. Mocniejszy beton uznawany był za wyrób lepszy. Tymczasem cechy techniczne mniej znaczące w danym zastosowaniu, bądź osiągające wartości nadmiarowe, stanowią niepotrzebny koszt [9]. Celem obecnych trendów jest więc znalezienie kompromisu na różnych płaszczyznach: parametrów materiałowych, parametrów technologicznych, użyteczności i oddziaływania na środowisko.

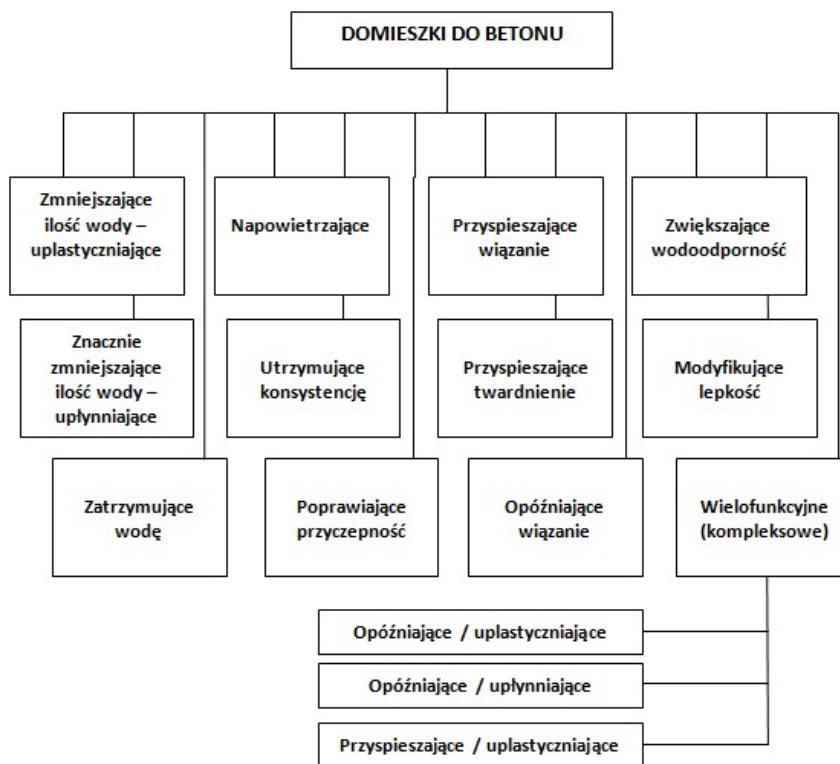
1.2. Proekologiczne mieszanki mineralne

Sucha mieszanka budowlana składa się z całkowicie wymieszanych ze sobą składników, takich jak: spoiwo (np. gips, cement), kruszywo i ewentualne dodatki i domieszki. Najczęściej wykorzystywaną i zarazem najszerszej badaną jest mieszanka betonowa. Na jej przykładzie zostanie omówiony proekologiczny trend modyfikacji mieszanek budowlanych. Mieszanka betonowa w swojej podstawowej, tradycyjnej postaci składa się z cementu oraz kruszywa grubego i drobnego. Obecnie jednak duże znaczenie mają wprowadzane do mieszanki dodatki i domieszki, warunkujące zdefiniowaną użyteczność betonowego wyrobu. Ujęcie dodatkowych składników zostało wskazane w normie PN-EN 206: *Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność* [A3]. Natomiast norma PN-EN 934-2: *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Część 2: Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie* [A4] precyzuje, co kwalifikuje się do roli dodatku lub domieszki. Domieszka jest materiałem dodawanym podczas wykonywania mieszanki w ilości nie większej niż 5% masy cementu, w celu modyfikacji właściwości mieszanki lub stwardniałego betonu. Zawartość modyfikatora przekraczająca 5% kwalifikuje go do roli dodatku.

Znaczenie niektórych domieszek stało się tak duże, że ich klasyfikację ujęto w wytycznych normowych. Na rysunku 1.4 przedstawiono podział najczęściej stosowanych domieszek do wyrobów betonowych.

Budownictwo, z uwagi na dużą materiałochłonność, jest branżą o największym potencjale pod względem zagospodarowania odpadów przemysłowych na drodze recyklingu materiałowego [10]. Badania, prowadzone w kierunku uzyskania proekologicznych mieszanek budowlanych, dotyczą przede wszystkim wykorzystania recyklatów do produkcji zapraw [11,

12]. Z jednej strony pozwala to na zredukowanie zalegających odpadów [13], z drugiej ogranicza ilość kruszywa wydobywanego z pokładów naturalnych, a z trzeciej limituje wysokie nakłady energetyczne charakterystyczne dla produkcji portlandzkich cementów czystoklinkierowych [14]. Przykład wprowadzenia produktów odpadowych, w różnych punktach ścieżki technologicznej, w cementowniach, przedstawiono na rysunku 1.5 [15].



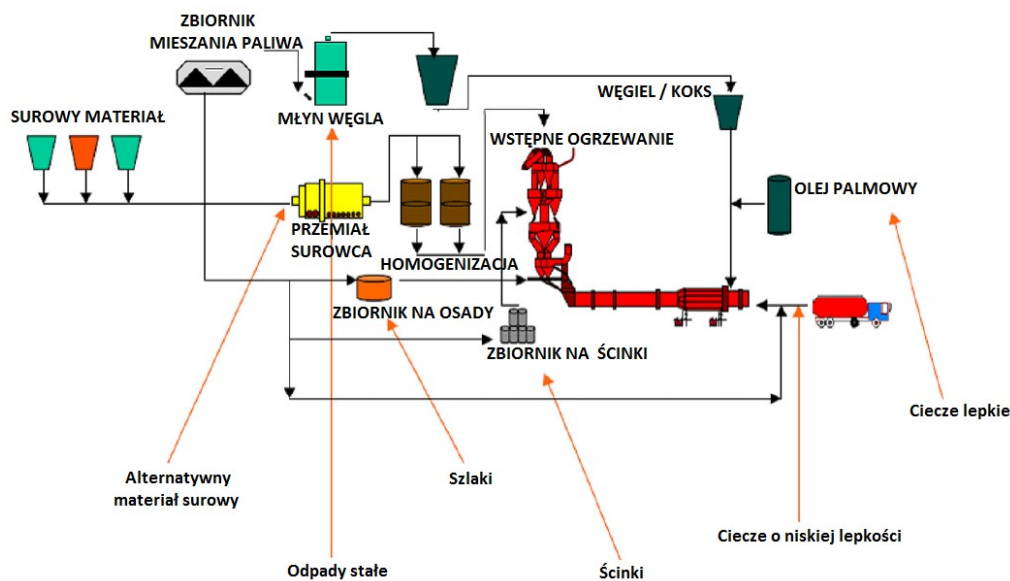
Rysunek 1.4. Podział domieszek do betonu wg normy PN-EN 934-2 [A4]

Prowadzone są badania nad zastosowaniem następujących produktów odpadowych, jako ekologicznych zamienników, przy produkcji wyrobów cementowych i betonowych [16]:

- odpady rolnicze (np. popioły z łusek ryżowych, popioły z trocin, popioły ze spalanie oleju palmowego, łupiny kokosowe, melasa z produkcji cukru);
- odpady przemysłowe (np. popioły lotne, szlaki piecowe, pyły krzemionkowe, odpady gumowe i z tworzywa sztucznych, gruz budowlany, ścieki przemysłowe).

Antończak i inni [17] zaproponowali wykorzystanie gruzu betonowego, jako zamiennika części kruszywa naturalnego. Zastosowanie takiego rozwiązania reguluje norma PN-EN 12620+A1: *Kruszywa do betonu* [A5]. Zaprojektowano trzy mieszanki betonowe: A – z naturalnym kruszywem żwirowym oraz B i C, w których odpowiednio 15% i 30% naturalnego kruszywa grubego zastąpiono kruszywem z recyklingu. W trzech recepturach przyjęto utrzymanie stałego współczynnika wodno-cementowego $w/c = 0,47$. Konsystencję regulowano przy użyciu domieszki upłynniającej. Badania cech mieszanek betonowych wykazały, że

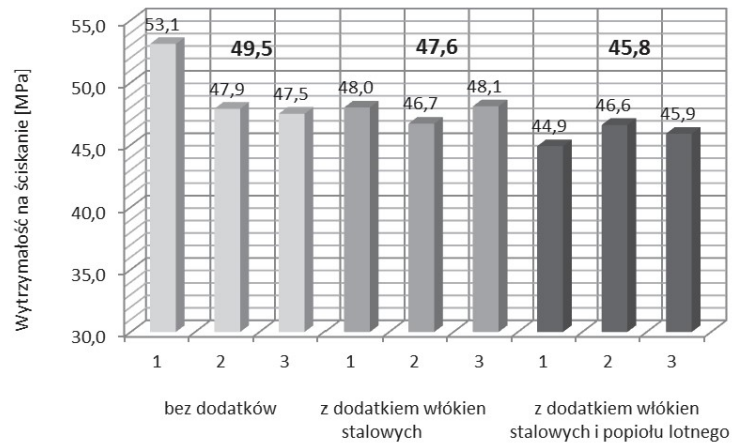
zastosowanie 30% odpadowego zamiennika pogorszyło ciekłość i urabialność mieszanki, obniżając klasę konsystencji z S3 do S1/S2. W mieszance B, pomimo zmian konsystencji, urabialność utrzymywała się na zadowalającym poziomie. Odnotowano wzrost nasiąkliwości stwardniałego betonu wraz ze wzrostem stopnia substytucji kruszywa naturalnego kruszywem wtórnym. Jednak w żadnym wypadku nie przekroczono wartości nasiąkliwości 5%, wyznaczonej normowo jako punkt graniczny. Autorzy wyrazili jedynie przypuszczenie, że wyższa zawartość recyklatu niż 30% spowodowałaby przekroczenie wymaganej wartości nasiąkliwości. Natomiast kolejna cecha, związana z wpływem wody, wodoszczelność, ulegała poprawie wraz ze wzrostem zawartości kruszywa z recyklingu. Głębokość penetracji wody w stwardniałych próbkach obniżyła się z 32 mm (mieszanka A) do 20 mm (mieszanka C) po 72 godzinach oddziaływania wody pod ciśnieniem. Próbki betonu zawierające kruszywo wtórne uzyskały wyższą klasę wytrzymałości niż beton porównawczy (C35/45 w porównaniu do C30/37), przy czym najwyższe przyrosty wytrzymałości uzyskano stosując mieszankę B. Odształcenia skurczowe były porównywalne w przypadku niższej wartości recyklatu (około 0,12 mm/m mieszanki A i B), a ponad dwukrotnie wyższe stosując 30% substytucję (około 0,30 mm/m mieszanka C). Autorzy w konkluzji rekomendowali zastosowanie gruzu betonowego dobrej jakości w przypadku mniej wymagających konstrukcji betonowych.



Rysunek 1.5. Potencjalne wykorzystanie recyklatów w cementowniach [15]

Popioły lotne, stanowiące produkt uboczny spalania paliw, są na tyle szeroko badanym dodatkiem do betonu, że ich jakość, w funkcji budowlanej, została uregulowana normą PN-EN 450-1: *Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicja, specyfikacje i kryteria zgodności* [A6]. Zastosowanie popiołów lotnych może wpłynąć na zmniejszenie użycia kruszywa naturalnego,

ale także stanowić częściowy zamiennik cementu. Rutkowska i inni [10] zaprojektowali mieszanki betonowe zawierające, obok kruszywa i cementu portlandzkiego klasy 42,5 R, także popioły lotne (zawartość 30% w stosunku do masy cementu). Obecność popiołów lotnych w matrycy betonowej wpłynęła na zwiększenie upłynnienia mieszanki oraz wydłużenie czasu wiązania. Poprawie uległy cechy związane z oddziaływaniem wody. Nasiąkliwość obniżyła się z wartości 5,63%, uzyskanej w przypadku próbek betonowych bez dodatków, do 4,96% odpowiadającej próbkom betonów popiołowych. Analogiczny trend zmian uzyskano w odniesieniu do wodoszczelności betonów. Poziom penetracji wody, dzięki obecności popiołów lotnych, uległ zmniejszeniu z 4,31 cm do 2,53 cm. Jednak beton zwykły znacznie przewyższał beton popiołowy pod względem poziomu wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania o 20%. W innej pracy Rutkowska i inni [18] dodali do mieszanki betonowej oprócz popiołu lotnego (5% masy cementu) także włókna stalowe (0,7% masy cementu). Na rysunku 1.6 zestawiono rezultaty prezentujące tendencję spadku wytrzymałości na ściskanie w wyniku obecności obu domieszek. Zastosowanie włókien stalowych spowodowało obniżenie tego parametru mechanicznego o 3,8%, a równoczesna obecność popiołów lotnych o 7,5%. Poprawie uległa natomiast wytrzymałość na zginanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, przy sumarycznym oddziaływaniu włókna stalowego i popiołu lotnego odpowiednio o 18,5% oraz 36,5%.

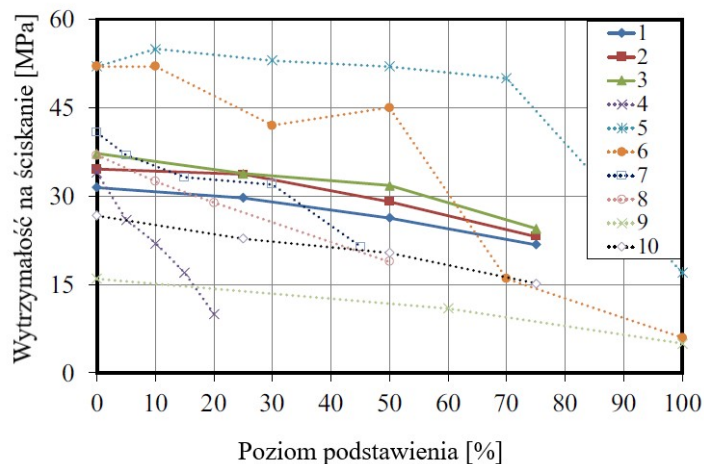


Rysunek 1.6. Wytrzymałość na ściskanie próbek betonowych z dodatkami [18]

Odpadowa materia ceramiczna rozpatrywana jest w produkcji betonu jako substytut zarówno tradycyjnych kruszyw, jak i cementu. Zegardło i inni [14] wyselekcjonowali odpady ceramiczne z materiałów rozbiórkowych i remontowych, takie jak skruszone cegły, pustaki ceramiczne i odłamki dachówek. Wytworzono z nich pyły, według zasad stosowanych do popiołów lotnych i zastąpiono 25% cementu w docelowym materiale betonowym. Zaprawy modyfikowane wykazały się niższą wytrzymałością od zapraw normowych. Jednak ze względu na ciągle zadawalające cechy techniczne (po 28 dniach wytrzymałość na zginanie wynosiła 7,2

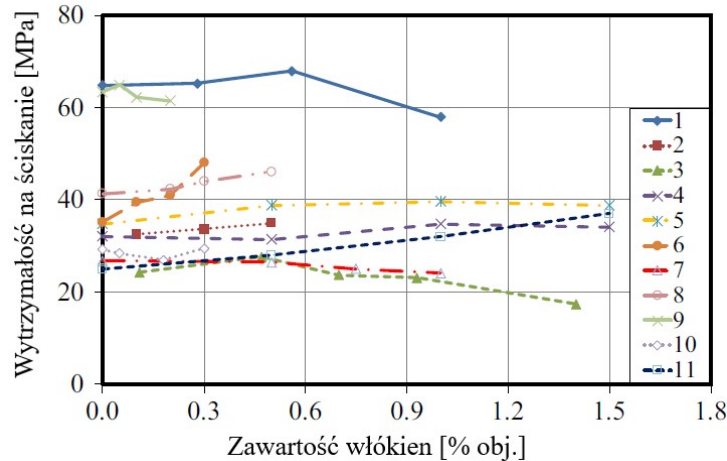
MPa, a na ściskanie 29,6 MPa) i względy ekologiczne autorzy rekomendowali proponowane rozwiązanie do zastosowań w betonach niekonstrukcyjnych.

Użycie recyklatów z tworzyw sztucznych w materiałach cementowych i betonowych rozpatrywane jest głównie w postaci dwóch form: agregatów, które zastępują naturalne kruszywa oraz włókien, które stosuje się do betonów zbrojonych. Gu i inni [19] przedstawili artykuł przeglądowy, obejmujący 84 prace badawcze, dotyczący wpływu użycia recyklatów polimerowych na właściwości cementów i betonów. Zaobserwowali oni, że proponowana domieszka lub dodatek z recyklatu polimerowego może wpływać na obniżenie niektórych parametrów technicznych, co na przykładzie wytrzymałości na ściskanie zestawiono na rysunku 1.7. Coraz wyższy poziom zastąpienia naturalnego kruszywa przez agregaty polimerowe skutkowało obniżaniem wytrzymałości na ściskanie stwardniałego betonu, ale także stopniowym spadkiem modułu elastyczności, wytrzymałości na zginanie oraz rozciąganie. Bardziej zdecydowane spadki cech mechanicznych odnotowano w doświadczeniach, w których agregaty polimerowe wykazywały niejednorodne kształty. Badania morfologiczne uwydatniły także znaczenie gładkiej i hydrofobowej powierzchni polimerowych w osłabieniu przyczepności recyklatów do matrycy cementowej.



Rysunek 1.7. Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonu zawierającego różne dawki recyklatu polimerowego w formie agregatów: 1, 2, 3 – lekkie odpady z PET; 4 – mieszanka plastików; 5, 6, 10 – PET; 7 – PVC; 8 – polistyren termoplastyczny; 9 – polistyren ekspandowany [19]

Okazało się, że użycie recyklatów polimerowych w formie włókien dawało korzystniejsze rezultaty w odniesieniu do finalnych parametrów wytrzymałościowych. Zarówno wytrzymałość na ściskanie (rysunek 1.8), jak i wytrzymałość na zginanie i rozciąganie, w większości analizowanych prac, utrzymywana była na stabilnym poziomie albo ulegała poprawie. Takie zależności występowały jednak wyłącznie przy niskich zawartościach włókien polimerowych w betonie (najczęściej poniżej 1%).



Rysunek 1.8. Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonu zawierającego różne dawki recyklatu polimerowego w formie włókien: 1, 2, 6, 8, 9, 11 – włókna PP; 3 – włókna PP i nylonowe; 4, 5, 7, 10 – włókna PET [19]

Zastosowanie nanotechnologii w materiałach budowlanych jest kolejną ścieżką działania proekologicznego. Nanocząstki, odznaczające się wymiarami do 100 nm, mogą zmieniać fizyczne, mechaniczne i mikrostrukturalne właściwości produktów budowlanych. Znamienne jest, że ten sam związek, który już jest zawarty w tradycyjnym wyrobie budowlanym, gdy występuje w postaci nanometrycznej, może odznaczać się zupełnie odmiennym wpływem na matrycę budowlaną. Przykładem jest krzemionka, naturalnie występująca w konwencjonalnym betonie, a dodana w postaci nanokrzemionki może wpłynąć na lepsze upakowanie struktury, zredukować problemy przepuszczalności i nadać dobre właściwości mechaniczne wyrobom betonowym [16]. Obok SiO_2 , prowadzone są badania nad wpływem kolejnych nanocząstek na właściwości betonu: nano- CaCO_3 [20], nano- ZnO , nano- Al_2O_3 [21] i nanorurek węglowych [22]. Zastosowanie domieszek nanocząsteczkowych w strukturach betonowych może pozytywnie wpłynąć na zrównoważony rozwój poprzez nadanie lepszych cech wyrobom budowlanym i tym samym wydłużenie cyklu życia docelowych obiektów budowlanych.

2. Wykorzystanie zjawiska fotokatalizy w materiałach budowlanych

Rozwój zrównoważonego budownictwa może wykraczać poza kwestie związane z ograniczaniem szkodliwych emisji do środowiska, czy też minimalizacją wpływu na środowisko. Budynki mogą bowiem oddziaływać na środowisko pozytywnie i wręcz zmniejszać stężenia zanieczyszczeń emitowanych przez inne gałęzie przemysłu, takie jak transport czy energetyka. Możliwe jest to poprzez wprowadzenie fotokatalizatorów do nowych materiałów budowlanych. Istotnym efektem fotokatalizy, powiązanej ze zrównoważonym budownictwem, może być także oszczędność w kosztach utrzymania budynków na skutek samooczyszczania powierzchni materiałów budowlanych.

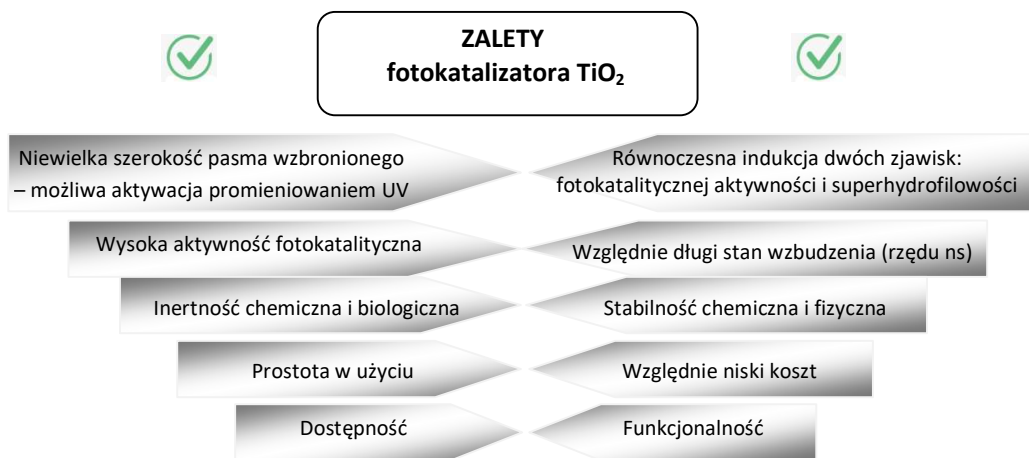
2.1. Istota zjawiska fotokatalizy

Fotokataliza jest zjawiskiem związanym ze zmianami szybkości reakcji chemicznych lub ich inicjacji, zachodzących z udziałem światła i w obecności fotokatalizatora. Kwant promieniowania o odpowiedniej energii pełni rolę reagenta w procesie chemicznym i jest zużywany w trakcie reakcji. Fotokatalizator umożliwia zajście procesu, ale po jego zakończeniu pozostaje w niezmiennym stanie [23]. Fotokataliza jest procesem heterogenicznym, czyli zachodzącym na granicy faz (ciało stałe – ciecz lub ciało stałe – gaz). Istnieje ścisła analogia pomiędzy przebiegiem fotokatalizy, a etapami katalizy heterogenicznej. Różnica dotyczy jedynie odmiennej aktywacji katalizatora. Aktywacja termiczna, charakterystyczna dla katalizy heterogenicznej, zostaje w fotokatalizie zastąpiona aktywacją kwantami promieniowania (fotonami) [24].

Rolę fotokatalizatorów pełnią związki półprzewodnikowe, o charakterystycznej strukturze elektronowej. W takich związkach pomiędzy energetycznym pasmem podstawowym a pasmem przewodnictwa istnieje niewielka przerwa energetyczna. W stanie podstawowym półprzewodniki zachowują się jak izolatory, nie przewodzą prądu. Jednak dostarczenie stosunkowo niewielkiej ilości energii umożliwia wzbudzenie półprzewodników i wówczas mogą one pełnić rolę przewodników. Związkami półprzewodnikowymi badanymi w procesie fotokatalizy są głównie tlenki, siarczki, selenki i tellurki metali, takie jak: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , CdS , ZnS , CdSe , CdTe [25].

Tylko niektóre ze związków półprzewodnikowych okazują się być efektywnymi fotokatalizatorami. Badania, prowadzone na całym świecie, skupiają się na zastosowaniu w tej roli przede wszystkim ditlenku tytanu (TiO_2). Wynika to z szeregu zalet, które przypisuje się

TiO₂ w odniesieniu do działania fotokatalicznego, co zestawiono na rysunku 2.1 [26]. Dytlenek tytanu występuje w trzech fazach krystalicznych: anataz, brukit i rutyl. Działanie fotokataliczne przypisywane jest przede wszystkim formie anatazowej. Najbardziej powszechną postacią TiO₂ jest jednak forma rutyłowa, odznaczająca się stabilnością termodynamiczną, wysokim indeksem refrakcyjnym i wysokim współczynnikiem krycia, co jest wykorzystywane w produkcji farb, gdzie rutyl spełnia rolę białego pigmentu. Występowanie określonych struktur krystalicznych TiO₂ kontrolowane jest głównie przez odpowiednią obróbkę termiczną [27, 28].

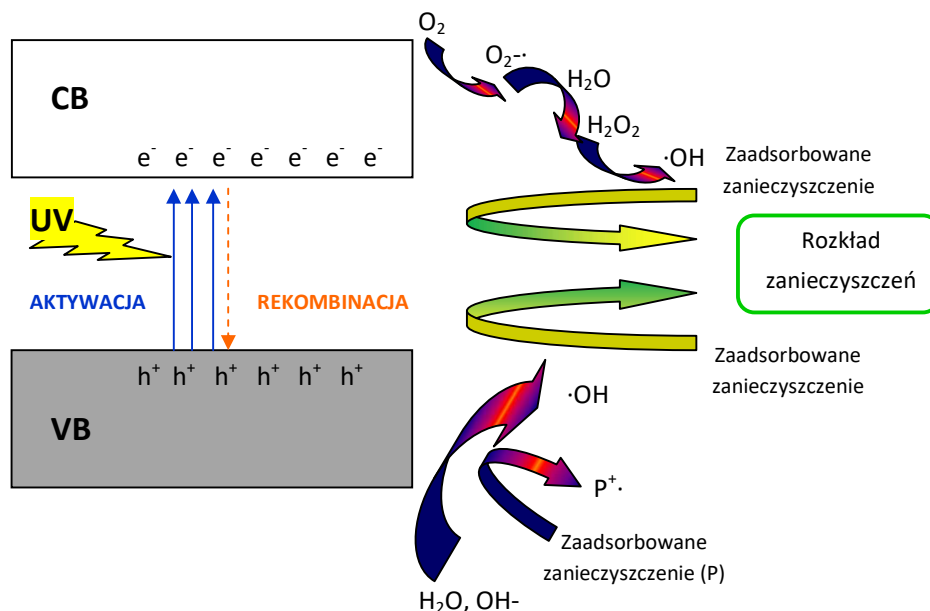


Rysunek 2.1. Zalety półprzewodnika TiO₂ w zastosowaniach fotokatalitycznych [26 – 30]

Fotokataliza zaliczana jest do procesów zaawansowanego utleniania (AOP, ang. *Advanced Oxidation Processes*). Wzrastające zainteresowanie procesami AOP, zarówno pod względem naukowym jak i technologicznym, wynika z mechanizmu działania takich metod. W odróżnieniu od tradycyjnych sposobów usuwania zanieczyszczeń procesy AOP nie przenoszą zanieczyszczenia z danego medium lub powierzchni do innej fazy (tak się dzieje na przykład podczas adsorpcji), ale rozkładają nawet silnie toksyczne i stabilne substancje do niskocząsteczkowych związków, a w finalnym etapie do prostych związków mineralnych, takich jak H₂O i CO₂ [31].

Mechanizm działania cząstek fotokatalitycznych został przedstawiony na rysunku 2.2. Inicjacja procesu fotokatalitycznego następuje na skutek absorpcji fotonu promieniowania o energii równej lub większej od energii pasma wzbronionego fotokatalizatora. Prowadzi to do przeniesienia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa (VB → CB; VB – ang. *Valance Band*, CB – *Conduction Band*). Tworzą się pary nośników ładunków: elektron (e_{CB}^-) – dziura elektronowa (h_{VB}^+). W obecności cząsteczek tlenu i wody elektrony i dziury elektronowe ($e_{CB}^- - h_{VB}^+$) mogą formować, na drodze szeregu zachodzących reakcji, silnie

utleniające ugrupowania. Spośród kilku utworzonych ugrupowań, takich jak nadtlenkowe anionorodniki ($O_2^{\cdot-}$) czy nadtlenek wodoru (H_2O_2), szczególnie silnym potencjałem utleniającym odznaczają się rodniki hydroksylowe ($\cdot OH$), o potencjale redoks wynoszącym 2,8 V. Wymienione ugrupowania wchodzą w reakcje z cząsteczkami zanieczyszczeń, prowadząc do ich stopniowej degradacji [26, 32].



Rysunek 2.2. Schemat mechanizmu działania cząstek fotokatalizatora (CB – pasmo przewodnictwa, VB – pasmo walencyjne)

Wytworzone pary nośników ładunków ($e_{CB}^- - h_{VB}^+$) odznaczają się „długością życia” obejmującą wielkości rzędu nanosekund, a nawet pikosekund. Reakcją konkurencyjną do formowania ugrupowań utleniających jest rekombinacja elektronów z dziurami elektronowymi. Wyróżnia się więc trzy podstawowe ścieżki reakcyjne, występujące i współzawodniczące w zachodzących przemianach:

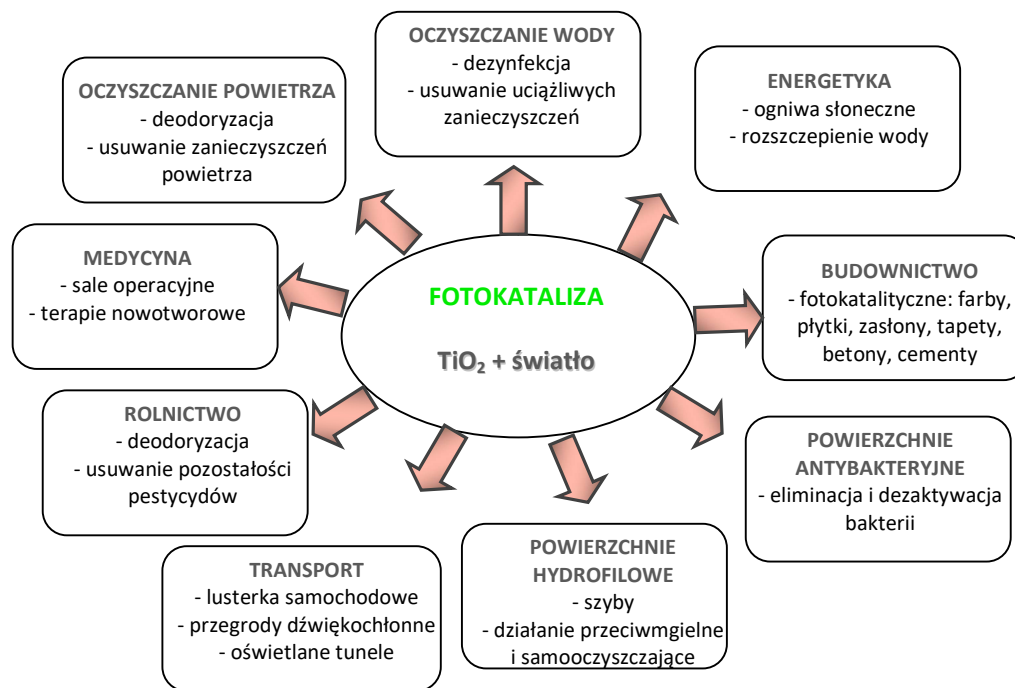
- reakcje elektronów z akceptorami elektronów (np. cząsteczkami tlenu);
- reakcje dziur elektronowych z donorami elektronów (np. cząsteczkami wody);
- rekombinacja par $e_{CB}^- - h_{VB}^+$.

Rekombinacja wykazuje działanie dezaktywujące i obok niewystarczającej szybkości transferu międzyfazowego nośników ładunków do zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni fotokatalizatora, jest czynnikiem limitującym efektywność fotokatalityczną. Należy podkreślić, że reakcje fotokatalityczne są reakcjami powierzchniowymi. Wstępna adsorpcja cząsteczek tlenu i wody oraz cząsteczek zanieczyszczeń jest etapem wstępnym przemian fotokatalitycznych [33, 34].

Zjawisko fotokatalizy wydaje się doskonale wpisywać w proekologiczny charakter działań związanych ze zrównoważonym rozwojem w budownictwie. Obok jednoznacznych potencjalnych korzyści, w postaci rozkładu zanieczyszczeń i zjawiska samooczyszczania, należy wskazać, że do zajścia procesów fotokatalitycznych potrzebne są jedynie następujące elementy: cząstki fotokatalizatora, promieniowanie mogące wzbudzić fotokatalizator (głównie UV), cząsteczki tlenu i wody.

2.2. Praktyczne zastosowania zjawiska fotokatalizy

Zakres zastosowań fotokatalizatora TiO_2 , w nowych produktach, o specjalnych funkcjach, dynamicznie się rozszerza. Wykorzystywane jest unikalne połączenie właściwości fotokatalitycznych i hydrofilowych ditlenku tytanu [35, 36]. Schematyczne ujęcie dziedzin, w których wprowadzono fotokatalizatory do różnych produktów, przedstawiono na rysunku 2.3.



Rysunek 2.3. Zakres zastosowań fotokatalizatora TiO_2 [35, 36]

Pionierskim artykułem, wskazującym na fotokatalityczne działanie TiO_2 , była publikacja z 1972 roku autorstwa Fujishima i Honda [37], omawiająca fotokatalityczne rozszczepienie wody. Intensywny wzrost zainteresowania fotokatalitycznymi właściwościami ditlenku tytanu rozpoczął się jednak w latach 90. Od tego czasu liczba patentów i publikacji w tematyce zastosowań fotokatalitycznych zaczęła sukcesywnie rosnąć na całym świecie, osiągając obecnie ilości rzędu kilku tysięcy rocznie.

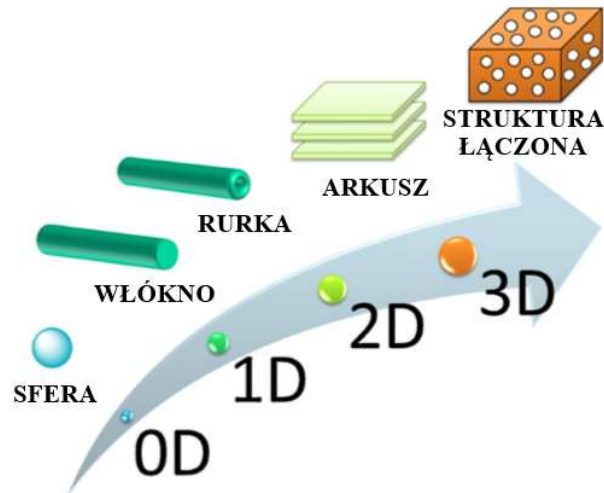
Kierunki rozwoju zjawisk fotokatalitycznych dotyczą w szczególności obszarów związanych ze środowiskiem oraz energetyką. Fotokatalityczne właściwości są wykorzystywane w celu konwersji energii słonecznej w energię chemiczną, do utleniania lub redukcji określonych związków. Na tej drodze można z jednej strony uzyskać użyteczne związki, takie jak wodór czy węglowodory, a z drugiej strony usunąć zanieczyszczenia i dezaktywować bakterie z powietrza, wody oraz powierzchni [38].

Paz [39], w publikacji przedstawiającej przegląd patentów dotyczących zastosowań fotokatalizatora TiO_2 do oczyszczania powietrza, wskazał, że naukowe doniesienia związane z fotokatalizą ciągle znacznie przewyższają praktyczne wdrożenia i zastosowania. Jednak Hashimoto i inni [38] podali fotokatalizę jako przykład, jak wiedza z poziomu podstawowego może szybko rozwinąć się i znaleźć zastosowania we wdrożeniach technologicznych, a wręcz wytworzyć nowe gałęzie przemysłu.

Efektywność fotokatalityczna jest silnie uzależniona od wielu czynników, związanych zarówno z warunkami środowiska, jak i cechami fizykochemicznymi fotokatalizatorów i postaci w jakiej występują. Czynniki te wpływają na mechanizm i kinetykę zachodzących procesów fotokatalitycznych i mogą działać sprzyjająco lub limitująco na oczekiwane rezultaty. Do głównych czynników warunkujących efekty fotokatalityczne należy zaliczyć [26, 40, 41]:

- parametry otoczenia (temperatura, wilgotność, pH, źródło promieniowania, dostępność wody i tlenu, czas kontaktu fotokatalizatora z zanieczyszczeniami);
- parametry fizykochemiczne fotokatalizatorów (faza krystaliczna, powierzchnia właściwa, wielkość krystalitów, wielkość nanocząstek, potencjał kwasowo-zasadowy, obecność funkcyjnych grup powierzchniowych);
- stężenia fotokatalizatora i stężenia zanieczyszczeń;
- obecność innych związków chemicznych konkurujących z docelowo rozkładanym zanieczyszczeniem.

Badane jest zastosowanie TiO_2 w różnych formach strukturalnych i wymiarowych, co zobrazowano na rysunku 2.4. TiO_2 może występować w postaci sfer, włókien, rurek, arkuszy, a także być wprowadzony w matrycę innego materiału. Zastosowanie sferycznego TiO_2 przekłada się na wysoką powierzchnię właściwą, która sprzyja wysokiemu poziomowi kontaktu fotokatalizatora z zanieczyszczeniami. Jednowymiarowe struktury (włókna, rurki) odznaczają się niższym poziomem rekombinacji i zdolnością rozpraszania światła. Dwuwymiarowe arkusze wykazują się gładkością powierzchni oraz wysoką adhezją. Natomiast trójwymiarowym monolitom można przypisać wysoką mobilność nośników ładunków z uwagi na umieszczenie cząstek fotokatalizatora w strukturze łączącej różne materiały [35].

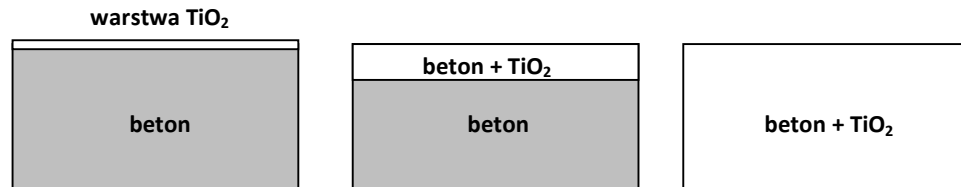


Rysunek 2.4. Schemat ilustrujący aspekt wymiarowy i strukturalny TiO₂ w zastosowaniach fotokatalitycznych [35]

2.3. Fotokatalityczne cementy i betony

Materiałami budowlanymi, które dotychczas w największym stopniu rozpatrywano pod względem nadania im właściwości fotokatalitycznych są cementy i betony. Liczne badania wykazują, że użycie ditlenku tytanu, jako domieszki lub dodatku do tych materiałów, może nadać im właściwości oczyszczające powietrze, samooczyszczające, antybakteryjne i antygrzybicze, a nawet w niektórych przypadkach poprawić właściwości mechaniczne.

Sposoby otrzymywania fotokatalitycznych betonów można podzielić na trzy główne grupy, których schematyczne zobrazowanie przedstawiono na rysunku 2.5. Pierwsza grupa związana jest z pokrywaniem betonu cienką warstwą TiO₂ (na przykład w postaci zawiesiny TiO₂). Drugą grupę stanowią betony, których górna warstwa wykonana jest z betonu modyfikowanego fotokatalizatorem. Trzecia grupa rozwiązań obejmuje betony poddane modyfikacji fotokatalizatorem w całej masie.



Rysunek 2.5. Schemat możliwych sposobów modyfikacji betonu fotokatalizatorami

Chen i Chu [42] badali różne rozwiązania aplikowania zawiesiny TiO₂ na powierzchni betonu. Rozpatrywali zarówno zastosowanie jednorodnej mieszaniny TiO₂ z wodą, jak i wodnej zawiesiny TiO₂ z niską koncentracją cementu, a także stosowali metody z środkami gruntującymi. Rozprowadzenie zawiesiny TiO₂ realizowali poprzez mechaniczne naniesienie

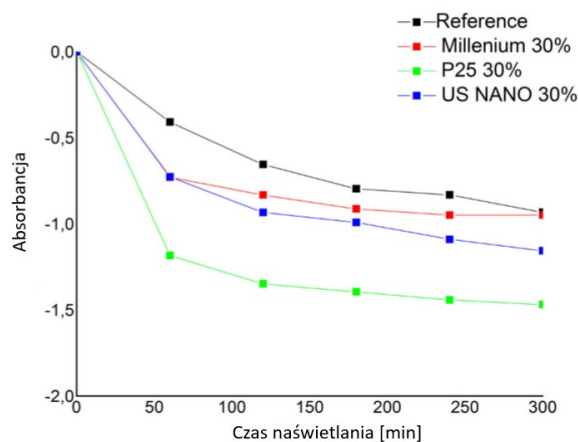
lub z użyciem specjalnego elektrostatycznego rozpylacza. Smits i inni [43] stosowali natomiast organiczne rozpuszczalniki (etanol), zamiast wody, przygotowując zawiesinę TiO_2 , którą pokrywali beton w postaci cienkiej powierzchniowej warstwy.

Przedstawicielami drugiej grupy fotokatalitycznych betonów są materiały sporządzone przez Fiore i innych [44], którzy badali betony pokryte fotokatalityczną zaprawą o grubości 3 – 5 mm. Rezultaty wskazały, że obecność powierzchniowych warstw fotokatalitycznych znacznie ograniczyła głębokość karbonatyzacji betonu. Folli i inni [45] również analizowali betony składające się z dwóch części: dolnej niemodyfikowanej oraz górnej zawierającej TiO_2 . Uzyskali oni znaczne redukcje tlenków azotu z powietrza, stężenia NO kształtowały się na poziomie o 22% niższym w porównaniu do próbek referencyjnych.

Trzecia grupa fotokatalitycznych materiałów betonowych odznacza się wysoką żywotnością. Z jednej strony, nawet gdy występuje częściowa abrazja powierzchni betonowych, w wyniku narażenia na ścieranie wzajemnie stykających się powierzchni (drogi, chodniki), to nowe cząstki TiO_2 , z głębszych warstw materiału, umożliwiają utrzymanie fotokatalitycznej aktywności. Z drugiej strony umiejscowienie cząstek TiO_2 w masie betonu umożliwia stabilniejsze zakotwiczenie fotokatalizatora, w porównaniu do aplikacji powierzchniowych. Autorzy stosowali zróżnicowane dawki fotokatalizatora w masie materiałów betonowych, najczęściej w zakresie od 0,5% wag. do 10% wag. [46 – 48].

Aktywność fotokatalitycznych cementów i betonów testowana jest głównie poprzez ocenę zdolności tych materiałów do oczyszczania powietrza lub zdolności do samooczyszczania. Eksperymenty, odnoszące się do usuwania zanieczyszczeń powietrza przez fotokatalityczne cementy i betony, koncentrują się w dużej mierze na ocenie efektywności ich działania w kierunku redukcji tlenków azotu, z uwagi na zakwalifikowanie NO_x jako dominującej przyczyny złej jakości powietrza w dużych miastach, a także redukcji lotnych związków organicznych (VOCs – ang. *Volatile Organic Compounds*) [49]. W badaniach laboratoryjnych wielokrotnie uzyskano zadowalające poziomy usunięcia NO i NO_2 oraz VOCs, stosując materiały budowlane oparte na fotokatalitycznym cemencie [50, 51]. Boonen i Beeldens [52] wskazali ponadto wpływ szeregu czynników na osiągnięte efektywności redukcji NO_x z udziałem fotokatalitycznych betonów. Udowodnili, że stopnie usunięcia NO_x w takich układach wzrastały wraz z wydłużaniem czasu kontaktu, niższą względną wilgotnością powietrza oraz wyższą intensywnością promieniowania. Właściwości samooczyszczające określane są głównie poprzez monitorowanie stopnia usunięcia związków zanieczyszczających powierzchnie modyfikowanych betonów. Stosowane są barwniki organiczne, jako modelowe zanieczyszczenia, które są celowo nanoszone na badane powierzchnie budowlane. Stopniowa zmiana koloru powierzchni betonowej, wskutek rozkładu cząsteczek barwnika na drodze fotokatalitycznej, pozwala określić efektywność działania przygotowanych materiałów.

Samooczyszczające działanie fotokatalitycznych betonów zostało wielokrotnie potwierdzone [53 – 55]. Werle i inni [56] badali próbki cementowe, w których spoiwo częściowo zostało zastąpione przez trzy odmiany komercyjnego fotokatalizatora TiO_2 (P25, US NANO – IV oraz Millennium – TiONA), w dawkach 5% wag. i 30% wag. w stosunku do masy cementu. Zdolności samooczyszczające utworzonych materiałów testowano w procesach rozkładu barwnika azowego – czerwieni bezpośredniej (*Congo Red*, *Direct Red 28*). Płytki cementowe zanurzano w roztworze barwnika do momentu ustalenia równowagi adsorpcyjnej. Spektrofotometrycznie określano zmiany intensywności zabarwienia płytek zachodzące podczas naświetlania promieniowaniem UV-vis. Zastosowanie 5% wag. TiO_2 w cemencie pozwoliło na rozkład barwnika na powierzchni w porównywalnym stopniu dla wszystkich zastosowanych fotokatalizatorów. Wyższa dawka TiO_2 (30% wag.) prowadziła do uzyskania wyższych efektywności degradacji barwnika, przy czym odnotowano różnice pomiędzy poszczególnymi fotokatalizatorami, co zobrazowano na rysunku 2.6. Komercyjny fotokatalizator P25 wprowadzony w masę cementu okazał się być najefektywniejszy w analizowanej grupie.



Rysunek 2.6. Porównanie spadku absorpcji ($\lambda = 489 \text{ nm}$) w czasie naświetlania próbek cementowych zawierających 30% wag. TiO_2 [56]

Fotokatalityczne materiały cementowe i betonowe, jako nowe funkcjonalne materiały, podlegają także szczegółowym badaniom w kierunku określenia ich właściwości mechanicznych i użytkowych. Udowodniono, że obecność TiO_2 w materiałach cementowych i betonowych może wpływać na następujące parametry: konsystencję, czas wiązania, wytrzymałość mechaniczną, skurcz chemiczny, odporność na ścieranie, odporność ogniową, odporność na zamrażanie i rozmrażanie, ciepło hydratacji, absorpcję wody i inne [57].

W wielu pracach podjęto badania związane z wytrzymałością fotokatalitycznych materiałów betonowych, z uwagi na ich potencjalne wykorzystanie w elementach konstrukcyjnych. W tabeli 2.1 zebrano przykładowe wartości wytrzymałości mechanicznej fotokatalitycznych materiałów cementowych. W każdym przypadku, zestawiono równocześnie

wartości odpowiadające próbom referencyjnym. W większości przypadków zastosowanie TiO_2 w stosunkowo niewielkiej ilości w materiałach cementowych skutkowało wzrostem wytrzymałości na ściskanie stwardniałego wyrobu. Uzyskano poprawę tego parametru nawet o 82% i 58%, odpowiednio po 7 i 28 dniach dojrzewania [58]. Jednak na ogół wzrosty wytrzymałości na ściskanie po domieszkowaniu fotokatalizatorem nie przekraczały 10 – 12% po 7 dniach dojrzewania oraz 18 – 23% po upływie 28 dni.

Dyskusje i analiza wyników wskazały na liczne czynniki wpływające na obserwowane zmiany wytrzymałościowe, a związane z obecnością cząstek TiO_2 , takie jak: oddziaływanie na hydratację cementu, zmiana orientacji powstających kryształów oraz zmiany mikrostrukturalne [65 – 67]. Okazało się, że cząstki TiO_2 mogą katalizować reakcje hydratacji cementu, a ich małe wymiary skutkują wysokim zapotrzebowaniem na wodę zarobową. Metodą XRD wykazano, że występuje duże zróżnicowanie pomiędzy intensywnością refleksów kryształów CH (oznaczenie fazy wodorotlenku wapnia) o płaszczyźnie krystalograficznej (001) i (101) w próbkach bez i z obecnym fotokatalizatorem [68].

Tabela 2.1. Wytrzymałość na ściskanie fotokatalitycznych materiałów cementowych według badań różnych autorów

Autor	Przykładowa dawka TiO_2 [% wag.]	Czas dojrzewania [dni]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
			Próbka referencyjna	Próbka fotokatalityczna
Nazari i inni [58]	4	7	20,6	37,6
		28	31,6	50,1
Nazari i inni. [59]	3	7	16,0	27,4
		28	43,7	59,6
Noorvand i inni [60]	1,5	7	51,5	57,0
		28	64,0	76,2
Selemi i inni [61]	2	7	27,1	30,3
		28	42,1	51,7
Li i inni [62]	1	28	59,1	69,7
Behfarnia i inni [63]	1	28	35,7	28,3
Shekari i inni [64]	1,5	28	92,3	113,3

Odnotowano także, że zmianie ulegał rozkład porów w stwardnionych materiałach. Według badań przeprowadzonych przez Lucas i innych [47] rozkład porów w betonie referencyjnym obejmował dwa przedziały: pomiędzy 10 i 60 μm oraz pomiędzy 0,02 i 1 μm . Obecność TiO_2 w betonie, w ilości zaledwie 1% wag., spowodowała całkowite zniknięcie większych porów. Całkowita porowatość materiału została zredukowana i utrzymane zostały wyłącznie pory w zakresie 0,02 – 1 μm . Opisanym zmianom porowatości towarzyszyło podwyższenie wytrzymałości mechanicznej. W konkluzji autorzy rekomendowali betonowe materiały fotokatalityczne charakteryzujące się rozkładem porów w zakresie niskich wartości (0,1 – 1 μm), gdyż taka charakterystyka okazała się sprzyjać parametrom wytrzymałościowym. W większości prac raportowano, że wytrzymałość materiałów cementowych może ulegać

podwyższeniu stosując TiO_2 w ograniczonych dawkach: do 2% wag. [61], 3% wag. [58] lub 4% wag. [59].

Wykazano także, że obecność TiO_2 w wyrobach cementowych może wpływać na, zachodzące w czasie, procesy karbonatyzacji. Diamanti i inni [48] obserwowali, że po dodaniu TiO_2 do zaprawy cementowej następował wzrost współczynnika karbonatyzacji o 10 – 20% w porównaniu do wyjściowej próbki. Przykładowo po dodaniu 5% TiO_2 głębokość karbonatyzacji wzrosła z 20 do 24 mm/rok, stosując $w/c = 0,69$, a przy $w/c = 0,52$, z wartości 16 do 20 mm/rok. Odmienne wyniki uzyskali Rao i inni [69], wykazując, że w zaprawach zawierających nanometryczny TiO_2 nie obserwowano zjawiska karbonatyzacji, nawet do 91 dnia wystawienia na zintensyfikowane oddziaływanie CO_2 w komorze karbonatyzacyjnej. W literaturze opisywane są także wzajemne uwarunkowania związane z procesami fotokatalizy i karbonatyzacji [65, 70]. Z jednej strony obecność TiO_2 w materiałach cementowych może wpływać na poziom karbonatyzacji. Z drugiej jednak strony zachodząca karbonatyzacja może indukować zmiany wpływające na poziom fotokatalitycznej aktywności. Lackhoff i inni [65] twierdzili, że karbonatyzacja cementów modyfikowanych TiO_2 prowadzi do zauważalnej utraty fotokatalitycznej aktywności, w przeciągu zaledwie kilku miesięcy starzenia materiałów cementowych, poprzez zachodzące zmiany w strukturze powierzchni cementu i prawdopodobne zakrywanie cząstek TiO_2 przez wytrącające się produkty.

Biloxi i inni [71] poddali modyfikowane betony oddziaływaniu podwyższonych temperatur: 250°C, 500°C i 750°C. Pod względem odporności ogniowej betony fotokatalityczne zachowywały się analogicznie jak beton wyjściowy. Jedyne zaobserwowany wpływ ogrzewania miał związek z przekształceniem fazy anatazowej TiO_2 w formę rutyłową, w temperaturze 750°C, co powiązane było z obniżeniem fotokatalitycznej aktywności. Salemi i inni [61] przeprowadzili natomiast wielokrotne cykle zamrażania i rozmrażania betonów zawierających nanocząstki TiO_2 . Po 300 takich cyklach beton zawierający 2% wag. TiO_2 wykazał zaledwie 11,5% utraty wytrzymałości mechanicznej, podczas gdy analogiczne działania wykonane na betonie niemodyfikowanym prowadziły do obniżenia cech wytrzymałościowych o 100%. Wyniki badań, prowadzonych nad kolejnymi parametrami technicznymi, a odnoszącymi się do fotokatalitycznych cementów, można przedstawić w postaci najczęściej pojawiających się tendencji zmian w porównaniu do próbek niemodyfikowanych:

- zagęszczanie konsystencji zaczynów i zapraw;
- skracanie początkowych i końcowych czasów wiązania;
- wzrost skurczu chemicznego;
- poprawa odporności na ścieranie [57, 62].

Ponadto zaobserwowano liniową zależność pomiędzy wzrostem odporności na ścieranie i wzrostem wytrzymałości na ściskanie.

Należy podkreślić, że na poziom efektywności działania fotokatalitycznych materiałów betonowych mają wpływ liczne czynniki związane z rzeczywistymi warunkami ich stosowania: usytuowanie geometryczne względem słońca, natężenie ruchu komunikacyjnego, prędkość i kierunek wiatru, temperatura, wilgotność. Powstały więc prace ukazujące badania pilotażowe nad fotokatalitycznymi cementami i betonami. W Belgii materiały oparte na fotokatalitycznym cemencie zastosowano na bocznych ścianach i suficie tunelu imienia Leopolda II w Brukseli, na długości 100 m [71]. Wewnątrz tunelu zainstalowano systemy promieniowania UV, podlegające sterowanemu włączaniu, co pozwalało bezpośrednio monitorować efektywność fotokatalitycznego działania powierzchni tunelu w kierunku oczyszczania zanieczyszczeń powietrza (NO_x, VOCs). W Danii Folli i inni [45] przeprowadzili porównanie pomiędzy 100 m chodnika wykonanego z bloczków z betonu fotokatalitycznego, a analogicznym chodnikiem wykonanym z betonu referencyjnego. Chodnik ułożono w Kopenhadze, po dwóch stronach jezdni, w pobliżu głównego dworca kolejowego. Obserwacje prowadzone w ciągu całego roku wskazały, że średnie stężenia dzienne tlenków azotu utrzymywane były na bardzo niskim poziomie w obszarze występowania fotokatalitycznego chodnika (poniżej 40 ppb). Eksperymenty dotyczące fotokatalitycznych chodników, zastosowanych w powiększonej skali, przeprowadzili także Ballari i Brouwers [72] w Holandii, w mieście Hengelo. Na długości 150 m całą szerokość ulicy pokryto chodnikiem fotokatalitycznym i monitorowano stężenia NO_x w powietrzu, w powiązaniu z panującymi warunkami atmosferycznymi. Średnie stężenia NO_x, w badanym systemie, okazały się być o około 19% niższe w porównaniu z systemem referencyjnym. W warunkach wysokiego nasłonecznienia lub względnie niskiej wilgotności powietrza stężenia NO_x w pobliżu fotokatalitycznego chodnika były niższe, odpowiednio nawet o 28% lub 45% w porównaniu do powietrza pobieranego w pobliżu tradycyjnych bloczków chodnikowych.

Japonia była pierwszym krajem, w którym cement zawierający fotokatalizator TiO₂ wprowadzono na rynek, jako produkt komercyjny [41, 73]. Obecnie biały cement wzbogacony w TiO₂ jest używany w konstrukcjach budowlanych także na rynku europejskim [74]. Patenty dotyczące zastosowania TiO₂ w bloczkach chodnikowych należą do Murata i innych (Mitsubishi Materials Corporation) oraz do Cessar i Pepe (Italcementi S.p.A.) [75, 76].

Projekt pierwszego pełnowymiarowego budynku o właściwościach samooczyszczających, dzięki zastosowaniu materiałów cementowych z TiO₂, rozpoczęto w 1996 roku (rysunek 2.7). Projekt dotyczył budowy kościoła Dives in Misericordia w Rzymie i został ukończony w 2003 roku przez włoską firmę Italcementi S.p.A. (architekt Richard Meier). W trakcie sześcioletniego okresu monitorowania zewnętrzne białe ściany budynku utrzymywały na zadowalającym poziomie pierwotny wygląd. Kolejnym ważnym przykładem wdrożeń fotokatalizy w budownictwie jest zespół fotokatalitycznych obiektów budowlanych

powstały w Chambéry we Francji w 2000 roku, co zobrazowano na rysunku 2.8. Obserwacje prowadzone przez pięć lat potwierdziły utrzymanie pierwotnego koloru ścian, a dodatkowo nie odnotowano różnic pomiędzy ścianami ukierunkowanymi w różne strony (na wschód, zachód, północ i południe) [77, 78]. Zgodnie z publikacją Fujishima i Zhang [79] do roku 2003 budowlane materiały oparte na TiO_2 zastosowane zostały w Japonii w ponad 5000 budynków, przy czym najsłynniejszy jest budynek Maru, zlokalizowany w głównym dystrykcie biznesowym w Tokio.



Rysunek 2.7. Kościół Dives in Misericordia w Rzymie, wykonany z betonu na bazie fotokatalitycznego cementu [80]



Rysunek 2.8. Miasteczko sztuki i muzyki we francuskim Chambéry, wykonane z fotokatalitycznego betonu [81]

2.4. Fotokatalityczne fasady i elewacje

Proces fotokatalizy badano, poza cementem i betonem, także w odniesieniu do innych materiałów budowlanych, a przeznaczonych do zewnętrznych ścian budynków (materiały ceramiczne, wapienie, piaskowce). Materiały te często stanowią ważną składową fasad i elewacji, czyli elementów wpływających na wygląd zewnętrzny budynków, będących jednak w wysokim stopniu wystawione na działanie szeregu naturalnych i sztucznych czynników zanieczyszczających.

Przeгляд badawczy przeprowadzony przez Madureira i innych [82] pokazuje, że najczęstsze uszkodzenia elewacji budynków, pokrytych tynkami zewnętrznymi, związane są ze zmianami estetycznymi (80%), podczas gdy utrata przyczepności tynków stanowi tylko 15% uszkodzeń, a defekty związane z nieprawidłowym nałożeniem tynków zaledwie około 5%. Pojawiające się depozyty powierzchniowe, stanowiące mieszaninę gazów, cząstek stałych i mikroorganizmów, mogą wpływać nie tylko na pogorszenie estetycznych walorów budynków, ale także na ich postępującą degradację, wchodząc w reakcje ze składnikami materiałów budowlanych [83, 84]. Dodatkowo w obecności wody zanieczyszczenia mogą ulegać rozpuszczeniu i w postaci roztworów penetrować w głąb materiałów budowlanych, szczególnie wysoce porowatych, takich jak cegły ceramiczne, przyczyniając się do postępującej degradacji fizycznej fasad i elewacji [85].

Warto podkreślić, że koszty dotyczące budynków pojawiają się na całym etapie „cyklu życia” budynku. Uwaga koncentruje się przeważnie na etapie projektowania i budowy. Tymczasem około 75 – 85% kosztów generowanych jest podczas etapu użytkowania i utrzymania budynku, w przeciągu analizowanego okresu 50 lat [82]. Grøntoft [86] prezentował analizę kosztów konserwacji i restauracji fasad z wapienia w Krakowie. Wyniki wskazały, że zdecydowana większość kosztów (67%) związana była z obecnością antropogenicznych zanieczyszczeń powietrza (336 Euro z 500 Euro, przypadających na konserwację i restaurację 1 m² fasady, dane z 2013 roku). Autorzy udowodnili, że znaczne oszczędności można uzyskać dzięki redukcji stężenia tlenków azotu i tlenków siarki w powietrzu. Równocześnie wykazano, że materiały budowlane, przeznaczone na elementy fasadowe i elewacyjne, wzbogacone w fotokatalizatory, mogą odznaczać się wysokimi efektywnościami w kierunku usuwania NO_x, SO_x oraz VOCs [87 – 89].

Rozpatrując samooczyszczające właściwości materiałów budowlanych zawierających TiO₂, należy wskazać na znaczne zróżnicowanie parametrów w eksperymentach prowadzonych przez różnych autorów, w szczególności pod następującymi względami: rodzaju zanieczyszczenia, stężenia zanieczyszczenia, ilości zanieczyszczenia, metody nanoszenia zanieczyszczenia, intensywności i zakresu długości fal promieniowania, całkowitego czasu wystawienia na działanie promieniowania. Bezpośrednie porównywanie wyników jest

utrudnione biorąc także pod uwagę: zróżnicowanie rodzajów fotokatalizatorów, metody ich aplikacji, wielkości dawki w materiałach budowlanych.

W celu oceny zdolności samooczyszczających modyfikowanych materiałów budowlanych stosowane są metody kolorymetryczne i spektrofotometryczne. W metodzie kolorymetrycznej poziom rozkładu zanieczyszczenia określany jest na podstawie zmiany koloru próbek bezpośrednio po aplikacji zanieczyszczenia oraz po określonych czasach naświetlania (oznaczany w publikacjach jako R_E lub ΔE). W metodzie spektrofotometrycznej podawane są zmiany stężenia zanieczyszczenia na powierzchni materiałów (oznaczane w publikacjach jako R_E lub Δc^*), określane na podstawie zmian widm absorpcyjnych UV-vis. W tabeli 2.2 zestawiono rezultaty badań różnych autorów, obrazujące uzyskane właściwości samooczyszczające fotokatalizacyjnych materiałów budowlanych, w szczególności cegieł ceramicznych.

Tabela 2.2. Efektywność samooczyszczająca przeznaczonych na elementy elewacyjne materiałów budowlanych wzbogaconych w fotokatalizatory (R_E – poziom rozkładu barwnika)

Autor	Materiał budowlany	Obróbka fotokatalizacyjna	Substrat zanieczyszczający	Źródło promieniowania	R_E
Oznaczenia kolorymetryczne ($R_{E,K}$)					
Graziani i inni [85]	wypalana cegła ceramiczna	komercyjny TiO_2 ; depozycja wodnej zawiesiny TiO_2	błękit metylenowy $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$	UV (365 nm) $10 \text{ W}/\text{m}^2$ 24 h	40%
Graziani i inni [90]	tradycyjna cegła ceramiczna	$TiO_2 - Ag$; rozpylanie	błękit metylenowy $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$	UV (365 nm) $10 \text{ W}/\text{m}^2$ 26 h	30%
		$TiO_2 - Cu$; rozpylanie			30%
	nowoczesna wypalana cegła ceramiczna	$TiO_2 - Ag$; rozpylanie			33%
		$TiO_2 - Cu$; rozpylanie			46%
Oznaczenia spektrofotometryczne ($R_{E,S}$)					
Li i inni [91]	komercyjna cegła ceramiczna	$TiO_2 - N,C$; depozycja promieniowaniem mikrofalowym	Oranż metylenowy $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$	Lampa ksenonowa (380 - 1100 nm) 9A 4 h	97%
Rudic i inni [92]	historyczna cegła	$TiO_2 - Zn,Al$; rozpylanie podwójnej warstwy	Rodamina B $10 \text{ ppm}/\text{dm}^3$	UV-A ($0,8 \text{ mW}/\text{cm}^2$) + widzialne ($0,3 \text{ W}/\text{m}^2$) 3,5 h	10%
	ręcznie robiona cegła				19%
	przemysłowa cegła				14%
	kamień granitu				8%
Milijević i inni [93]	ręcznie robiona cegła	$TiO_2 - Mo$; rozpylanie podwójnej warstwy	Rodamina B $5 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{ml}$	widzialne $25 \text{ W}/\text{m}^2$ 24 h	45%
	kamień piaskowca				20%
Bergamonti i inni [94]	kamień wapienia	TiO_2 z izopropanolanu tytanu; rozpraszanie	Oranż metylenowy $0,001 \text{ mol}/\text{dm}^3$	UV (352 nm) 15 W 17 h	90%
			$0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$		60%

Finalna degradacja zanieczyszczeń występujących w postaci plam, utworzonych na powierzchni fotokatalitycznych materiałów budowlanych, osiągała zróżnicowane wartości, od poziomu minimalnego [87] poprzez stopnie redukcji na zadowalającym poziomie 30% – 60% [90, 95] aż do całkowitego usunięcia zanieczyszczenia i przywrócenia początkowego wyglądu materiału [96]. W literaturze podkreślano, że stopień degradacji zanieczyszczeń na elementach elewacyjnych i fasadowych jest w dużym stopniu uzależniony od rodzaju materiału budowlanego, jego charakterystyki powierzchniowej, porowatości oraz chropowatości [90, 92]. Milijević i inni [93] powiązali dobre właściwości fotokatalityczne cegieł pokrytych TiO_2 z ich wysoką porowatością, która może sprzyjać wykształceniu dużej liczby centrów aktywnych na powierzchni próbek. Przeciwnie spostrzeżenia prezentowali natomiast Graziani i inni [90], których badania wykazały, że cegły o niskiej porowatości odznaczały się trzykrotnie wyższymi zdolnościami samooczyszczającymi w porównaniu do próbek cegieł o wysokiej porowatości. Ograniczenie efektywności fotokatalitycznej na powierzchniach wysoce porowatych i chropowatych autorzy przypisali mikropęknięciom warstwy TiO_2 .

W literaturze pojawiają się także badania koncentrujące się na trwałości fotokatalitycznych fasad i elewacji. Z jednej strony analizowany jest poziom utrzymania fotokatalitycznego działania w dłuższym okresie czasu, a z drugiej strony brany jest pod uwagę stopień zachowania struktury powstałego materiału. W przypadku stosowania materiałów, takich jak cementy, betony lub produkty ceramiczne, nanocząstki TiO_2 mogą być wymieszane z bazowym materiałem budowlanym. Jednak wiele elementów fasadowych powstaje z kamieni naturalnych, w których TiO_2 może być stosowany wyłącznie w postaci powłoki [97, 98].

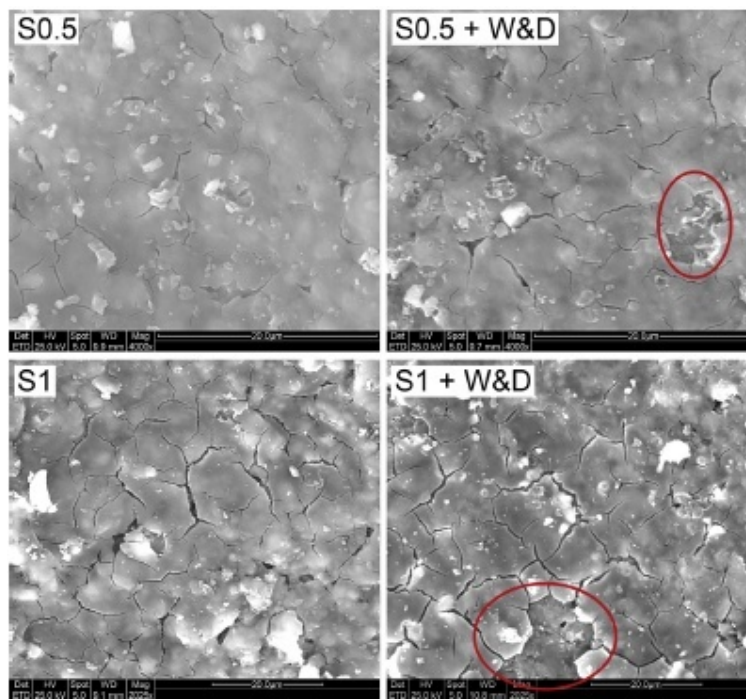
Szacowanie trwałości modyfikowanych materiałów budowlanych przeprowadzane jest za pomocą testów symulujących czynniki pogodowe, takie jak wiatr, deszcz, promieniowanie słoneczne, ale także uwzględniane są uwarunkowania mechaniczne (tarcie, ścieranie) [99]. W procedury starzeniowe włączane są badania przyczepności, odporności na ścieranie, cykle wielokrotnego zamrażania i rozmrażania [100]. Uzyskiwano rezultaty wskazujące na zróżnicowane działanie modyfikowanych fasad podczas długotrwałego użytkowania: utrzymanie początkowej aktywności fotokatalitycznej [85] lub obniżenie efektywności ich fotokatalitycznego działania wraz z upływającym czasem [101], a nawet poprawę w porównaniu z punktem początkowym [102]. Uzależnione to było głównie od kompatybilności i wzajemnej interakcji cząstek TiO_2 oraz substratu budowlanego. Rodzaj i morfologia materiału budowlanego okazały się bezpośrednio wpływać na trwałość właściwości fotokatalitycznych. Z tego względu Graziani i inni [85] podkreślają, iż nie można ekstrapolować aktywności fotokatalitycznej i trwałości, uzyskanej z użyciem danego substratu, na inne rodzaje materiałów budowlanych.

Calia i inni [99] nałożyli powłokę TiO_2 na dwa różne kamienie budowlane: zwarty wapień oraz miękki wapień, różniące się porowatością oraz chropowatością (wskaznik porowatości równy 2% w przypadku zwartego wapienia vs. 42% w przypadku miękkiego wapienia). Wyższy stopień porowatości i chropowatości miękkiego wapienia odpowiadał za lepszą adhezję filmu TiO_2 do substratu. Po testach trwałości, obejmujących oddziaływanie wodą i procesy ścierania, obniżenie zawartości TiO_2 oraz odspojenia od podłoża odnotowano w szczególności w próbach zwartego wapienia, co pociągnęło za sobą także zredukowanie właściwości samooczyszczających.

Natomiast Graziani i inni [85] badali trwałość wypalanych cegieł ceramicznych pokrytych nanowarstwą TiO_2 . Próbkę poddawane były naświetlaniu promieniowaniem UV, odpowiadającym w warunkach naturalnych, w obszarze śródziemnomorskim, około 34 miesiącom nasłonecznienia od strony północnej oraz 15 miesiącom nasłonecznienia od strony południowej. Testy starzeniowe obejmowały także cykle zawilgacania i suszenia, w których ilość oddziaływującej wody odpowiadała 800 mm opadu deszczowego, czyli średniej rocznej wartości opadów we Włoszech. Wskazano, że samo wystawienie materiału na działanie UV nie powodowało degradacji fotokatalitycznej powłoki. Jednak równoczesne zastosowanie cykli zawilgacania i suszenia spowodowało ubytki w nanopowłokach. Na rysunku 2.9 można zaobserwować, że postępująca degradacja starzeniowa dotyczyła zarówno powłoki z 0,5% wag. TiO_2 , jak i z zawartością 1% wag. fotokatalizatora. Podczas testów starzeniowych część aglomeratów uległa zmyciu w trakcie przepływu wody i pojawiły się defekty w powłokach, odkrywając substrat budowlany w miejscach, które były na początku w pełni pokryte fotokatalizatorem. Ponadto, po kolejnych cyklach suszenia, wcześniej odnotowane pęknięcia powłoki TiO_2 ulegały poszerzeniu. Jednak pomimo postępującej degradacji starzeniowej efektywność fotokatalityczna otrzymanych materiałów ceramicznych utrzymywała się na takim samym poziomie jak w czasie początkowym, będąc siedem razy większą w porównaniu do cegieł niemodyfikowanych.

Pinho i inni [102] udowodnili, że zastosowanie TiO_2 może wręcz wzmocnić i wydłużyć żywotność materiału budowlanego. Bardzo słaby i kruchy dolomit, o wysokich walorach estetycznych, został przez autorów przekształcony w materiał budowlany o zadowalających właściwościach mechanicznych, poprzez zastosowanie natrysku zolu z oligomerami krzemowymi, cząstkami TiO_2 oraz niejonowym surfaktantem. Wytworzona nanowarstwa TiO_2 – SiO_2 nadała dolomitowi właściwości samooczyszczające, a efektywna penetracja zawiesiny w pory kamienia znacząco poprawiła jego właściwości mechaniczne. Autorzy przeprowadzili standardowe testy w komorze krystalizacyjnej, analizując trwałość w czasie otrzymanych materiałów. Każdy cykl krystalizacyjny składał się z trzech kroków: częściowego zanurzenia w roztworze soli przez 2 godziny, suszenia w 100°C przez 10 godzin oraz chłodzenie próbek.

Zaledwie 3 cykle krystalizacji spowodowały, że niemodyfikowany dolomit uległ całkowitemu rozpadowi do postaci proszku, podczas gdy kamień modyfikowany pozostał prawie w niezmienionej formie po 30 cyklach krystalizacyjnych.

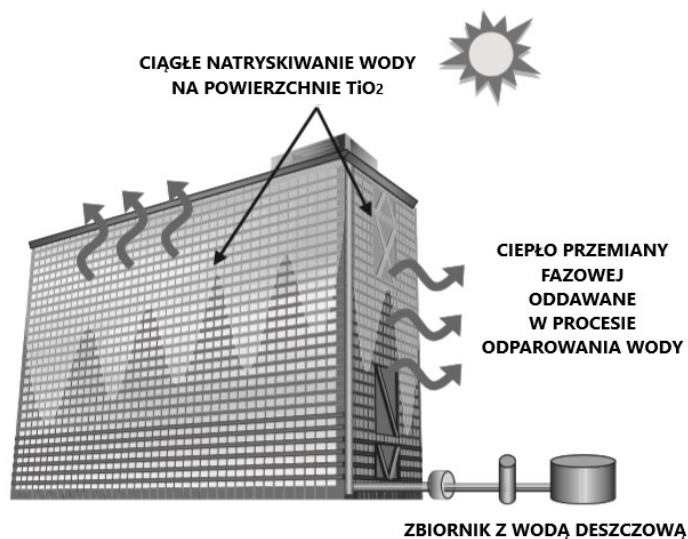


Rysunek 2.9. Morfologia powierzchni cegieł ceramicznych z naniesionymi powłokami fotokatalitycznymi w trakcie procesów starzenia (S0.5 – powłoka z 0,5% wag. TiO_2 ; S1 – powłoka z 1% wag. TiO_2 ; S0.5 + W&D – powłoka z 0,5% wag. TiO_2 po cyklach namakania i suszenia; S1 + W&D – powłoka z 1% wag. TiO_2 po cyklach namakania i suszenia) [D]

2.5. Perspektywy kolejnych zastosowań fotokatalizy w budownictwie

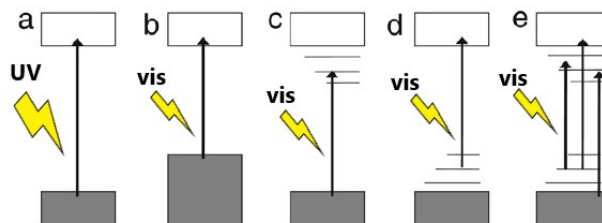
Prace badawcze nad kolejnymi zastosowaniami fotokatalizatora TiO_2 są ciągle prowadzone na całym świecie. Pojawiające się odkrycia, dotyczące właściwości TiO_2 , wciąż otwierają nowe perspektywy wdrożeń. W obszarze budownictwa szczególnie obiecujące okazało się odkrycie równoczesnego połączenia dwóch funkcji TiO_2 , indukowanych promieniowaniem, fotokatalitycznej aktywności i superhydrofilowości [103]. W pracach badawczych przedstawiono także, w ostatnich latach, propozycję wykorzystania TiO_2 w budownictwie do celów chłodzenia budynków (rysunek 2.10). Hashimoto i inni [38] zaproponowali użycie fotokatalizatora TiO_2 na zewnętrznych powierzchniach budynków i natryskiwanie ich wodą deszczową. Hydrofilowy charakter oświetlanego TiO_2 spowodował, że budynek pokrywała bardzo cienka warstwa wody, o grubości około 0,1 mm. Wówczas budynek podlegał ciągłemu chłodzeniu, nie samą wodą, ale na skutek ciągłego odparowywania wody. Im została utworzona cieńsza warstewka wody, tym efektywność chłodzenia okazywała się

wyższa. Autorzy udowodnili, że zastosowanie takiego rozwiązania, w środku lata, było w stanie znacznie obniżyć temperaturę ścian, a w przypadku czarnych dachówek nawet o 40 – 50°C.



Rysunek 2.10. Propozycja wykorzystania cząstek TiO_2 do chłodzenia budynków [B]

Bardzo istotnym kierunkiem badań, otwierającym nowe potencjalne możliwości zastosowań, są prace nad tak zwanymi fotokatalizatorami drugiej generacji. Związane jest to z modyfikacjami podstawowej struktury TiO_2 . Przeprowadzane jest to głównie poprzez wprowadzanie metali lub niemetałów w strukturę fotokatalizatora [104]. Analizowany jest wpływ szeregu pierwiastków na efektywność fotokatalitycznego działania ditlenku tytanu: metali szlachetnych (Ag, Pt, Pd, Rh, Ni, Cu), metali przejściowych (Mn, Fe, Cr, Co), metali ziem rzadkich (La, Er, Ce, Gd, Pr, Nd, Sm), niemetałów (N, S, C, F) [105]. Mechanizmy działania modyfikacji w odniesieniu do struktury elektronowej TiO_2 są szczegółowo badane. W uproszczony sposób można je sprowadzić do następujących opcji: zwężenia pasma wzbronionego, powstania dodatkowych poziomów energetycznych w paśmie wzbronionym lub powstania wakancji tlenowych [41]. Na rysunku 2.11 przedstawiono, jak duży wpływ może wywierać modyfikacja fotokatalizatora na inicjujący etap wzbudzenia cząstek fotokatalitycznych. Mianowicie zmiany w strukturze elektronowej mogą znacznie zmniejszyć poziom energii wymaganej do wzbudzenia, z poziomu odpowiadającego promieniowaniu UV (zakres energetyczny UV: 3,4 eV – 124 eV) do poziomu powszechnie dostępnego światła widzialnego (zakres energetyczny vis: 1,6 eV – 3,4 eV). Modyfikacja powinna być jednak prowadzona w taki sposób, aby nie dochodziło do szybkiej rekombinacji par elektron – dziura.



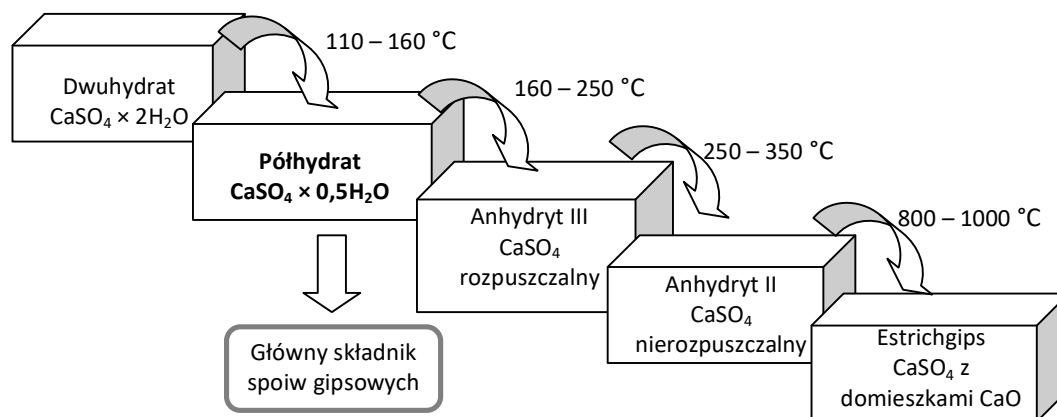
Rysunek 2.11. Zmiany w strukturach elektronowych modyfikowanych fotokatalizatorów TiO_2 i możliwe wzbudzenia promieniowaniem widzialnym: a) – niemodyfikowany TiO_2 ; b) zwężenie pasma wzbronionego; c) powstanie wakancji tlenowych; d) powstanie dodatkowych pośrednich poziomów energetycznych; e) wspólne występowanie wakancji tlenowych i dodatkowych pośrednich poziomów energetycznych [41]

W świetle słonecznym udział promieniowania widzialnego kształtuje się na poziomie około 40%, podczas gdy promieniowanie ultrafioletowe stanowi tylko około 4%. Z perspektywy użytkowników budynków ważne jest również to, że światło widzialne obecne jest we wnętrzach pomieszczeń. Użycie modyfikowanych fotokatalizatorów znacznie poszerza więc zakres możliwości zastosowań fotokatalizy w budownictwie, szczególnie w materiałach dedykowanych do wnętrz. Udowodniono ponadto, że modyfikacje fotokatalizatora mogą wpływać na dynamikę rekombinacji elektronów i dziur elektronowych, przyczyniając się do zwiększenia efektywności fotokatalitycznego działania [106].

3. Gipsowe materiały budowlane

3.1. Parametry techniczne i cechy środowiskowe materiałów gipsowych

W tematykę proekologicznych materiałów budowlanych doskonale wpasowują się materiały na bazie spoiwa gipsowego. Gips jest materiałem naturalnym i w odróżnieniu od sztucznie wytwarzanych cementów wymaga stosunkowo niewielkich nakładów energetycznych w procesach otrzymywania (rysunek 3.1). Kamień gipsowy, naturalnie występujący w przyrodzie, ma postać dwuwodnego siarczanu wapnia. Częściowej dehydratacji ulega już w temperaturze 42,5°C. W warunkach przemysłowych stosuje się jednak obróbkę cieplną dochodzącą do 160°C – 180°C, prowadzącą do otrzymania gipsu półwodnego. Taki produkt, po zmieleniu, stanowi spoiwo gipsowe przeznaczone do prac budowlanych [107, 108].



Rysunek 3.1. Produkty przeróbki termicznej materiałów gipsowych [108]

Jednak wyprażony gips nie jest materiałem jednorodnym. Oprócz gipsu półwodnego może zawierać inne fazy siarczanowe, a także zanieczyszczenia ze skał gipsowych, takie jak: kalcyt, dolomit czy minerały ilaste. Sam półhydrat siarczanowy występuje w dwóch odmianach $\alpha\text{-CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\beta\text{-CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$, których powstanie zależne jest od przebiegu dehydratacji. Dehydratacja prowadzona w atmosferze powietrza prowadzi do powstania odmiany β . Natomiast obróbka cieplna dwuwodnego siarczanowego prowadzona w autoklawach, pod zwiększonym ciśnieniem, powoduje powstanie odmiany α [107, 109].

Oprócz kamienia naturalnego coraz bardziej popularnym źródłem gipsu staje się desulfogips. Jest to gips pochodzenia przemysłowego, powstały podczas procesu odsiarczania

spalin w zakładach energetycznych, nazywany także gipsem odpadowym albo syntetycznym. Mianowicie zastosowanie procesu odsiarczania gazów odlotowych zawierających tlenki siarki, z wykorzystaniem mokrej metody wapiennej, prowadzi do wytworzenia gipsu dwuwodnego. Jest to materiał wysokiej jakości i jak wielokrotnie udowodniono [110, 111] konkurencyjny dla gipsu naturalnego. Zawartość $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ w desulfogipsie z reguły przekracza 95%, podczas gdy w kamieniu naturalnym waha się w zakresie 85 – 95%.

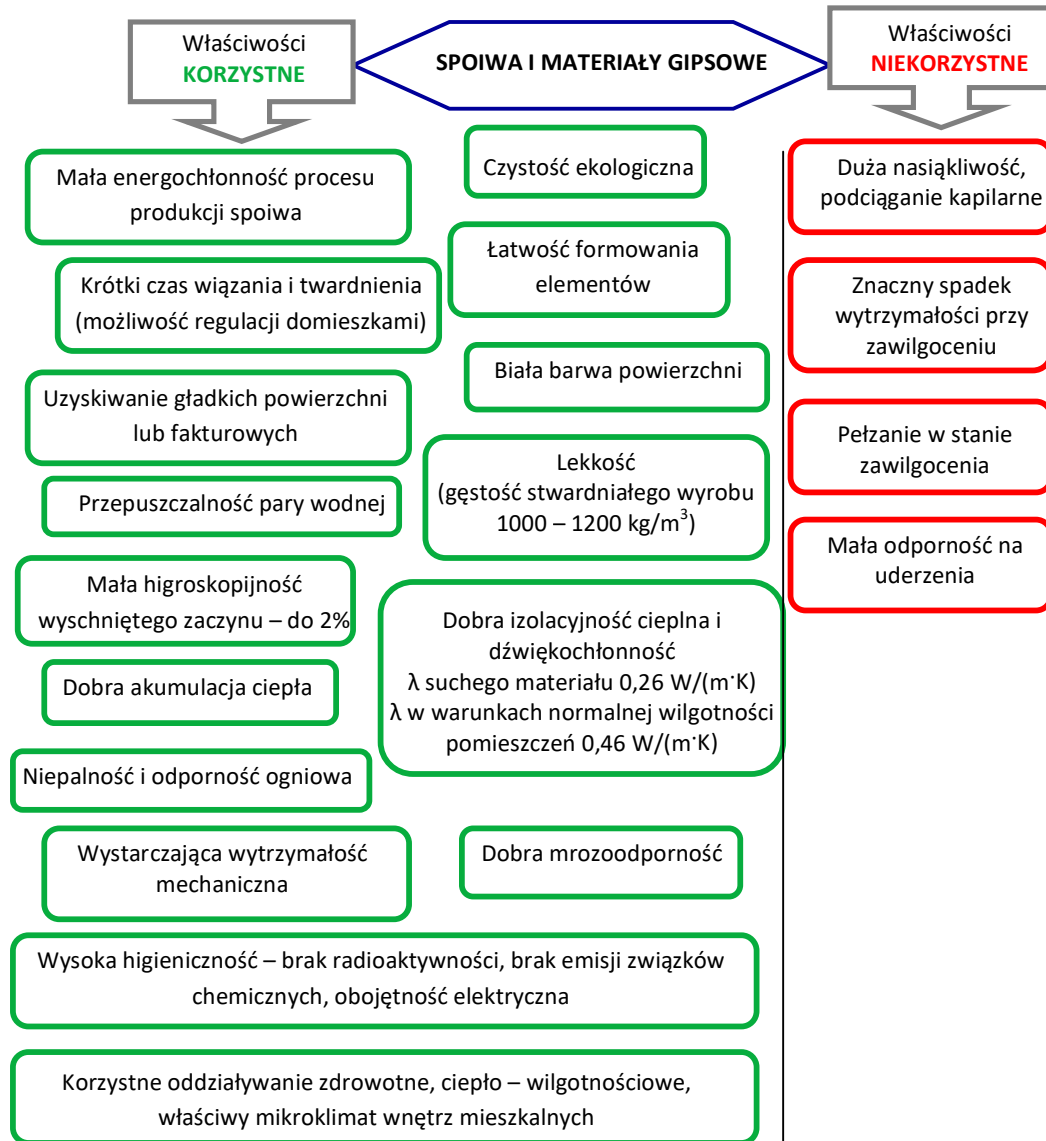
Podstawowym składnikiem suchych mieszanek gipsowych jest spoiwo gipsowe, produkowane w Polsce w postaci gipsu budowlanego. Gips budowlany jest spoiwem składającym się niemal wyłącznie z odmiany $\beta\text{-CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$. Do wykonywania wewnętrznych prac wykończeniowych służą gipsowe zaprawy tynkarskie, określane także mianem tynków gipsowych. W skład takiego materiału wchodzi spoiwo gipsowe lub gipsowo – anhydrytowe, wypełniacz węglanowy, wapno hydratyzowane oraz ewentualne dodatki i domieszki modyfikujące. Tynki gipsowe przeznaczone są do wykonywania wypraw wewnętrznych jedno- lub wielowarstwowych, które nakładane są ręcznie lub w sposób zmechanizowany [107]. Obowiązująca norma europejska PN-EN 13279-1: *Spoiwa gipsowe i tynki gipsowe. Część 1: Definicje i wymagania* [A7] przewiduje 7 rodzajów tynków gipsowych oznaczonych symbolem B (tabela 3.1) oraz 7 rodzajów tynków i zapraw gipsowych specjalnego przeznaczenia, oznaczonych symbolem C [112].

Tabela 3.1. Wymagane parametry techniczne dotyczące tynków gipsowych B według PN-EN 13279-1 [A7]

Tynk gipsowy	Zawartość spoiwa gipsowego i wapna hydratyzowanego [% wag.]	Początek wiązania [min]		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Twardość powierzchni [MPa]	Przytrzymałość do podłoża [MPa]
		Tynk ręczny	Tynk mechaniczny				
B1	≥ 50 i ≤ 5	> 20	> 50	$\geq 1,0$	$\geq 2,0$	-	Zerwanie następuje w podłożu lub w zaprawie; w przypadku rozerwania na styku gips/podłoże $\geq 0,1$
B2	< 50 i ≤ 5						
B3	≥ 50 lub < 50 i > 5						
B4	≥ 50						
B5	< 50						
B6	-						
B7	≥ 50			$\geq 2,0$	$\geq 6,0$	$\geq 2,5$	

Wyroby gipsowe stają się współcześnie coraz bardziej cenione ze względu na szereg korzystnych cech użytkowych i zdrowotnych, co zestawiono na rysunku 3.2. Charakteryzują się dobrą izolacyjnością cieplną i akustyczną, lekkością, ognioodpornością i higienicznością. Utrzymują korzystny mikroklimat we wnętrzach pomieszczeń w następujący sposób: przy nadmiernej wilgotności powietrza wyroby gipsowe wchłaniają parę wodną, natomiast przy

niskiej wilgotności powietrza oddają ją [113]. Należy podkreślić, że wyroby gipsowe odznaczają się dużymi walorami estetycznymi. Z materiałów gipsowych wykonywane są więc elementy dekoracyjne, okładziny ścienne i sufity podwieszane, które umożliwiają atrakcyjne i eleganckie wykończenie wnętrz. Ze względu na brak wydzielania szkodliwych substancji powstają produkty gipsowe o sprecyzowanych właściwościach zdrowotnych, na przykład tynki hipoalergiczne.



Rysunek 3.2. Zestawienie właściwości gipsowych materiałów budowlanych [108]

Ocena parametrów technicznych materiałów gipsowych obejmuje trzy różne etapy ich przekształcalności [109]:

- w stanie suchych mieszanek;

- w stanie zaczynów/zapraw świeżych;
- w stanie zaczynów/zapraw stwardniałych.

W pierwszym etapie analizy materiałów gipsowych sprowadzają się głównie do określenia stopnia ich rozdrobnienia. Świeże zaprawy oceniane są przede wszystkim pod względem ich konsystencji, urabialności i czasu zachowania właściwości roboczych. Cechy stwardniałych zapraw obrazują natomiast właściwości produktów końcowych, dlatego gipsy stwardniałe szczególnie badane są w kierunku wytrzymałości, przyczepności i odkształcalności.

W ostatnich latach polskie normy, dotyczące spoiw i wyrobów gipsowych, podlegały nowelizacji w kierunku zharmonizowanych norm europejskich. Zaznaczają się duże różnice pomiędzy polskimi a europejskimi wymaganiami zarówno w zakresie parametrów podlegających oznaczeniom, jak i w metodyce pomiarów oraz wartościach wymaganych [107, 112]. Europejska norma PN-EN 13279 – 2: *Spojwa gipsowe i tynki gipsowe. Część 2: Metody badań* [A8] koncentruje się na takich cechach materiałów gipsowych jak: współczynnik wodno-gipsowy, czas wiązania, wytrzymałość na zginanie i ściskanie, twardość i przyczepność. Ograniczona została natomiast ocena parametrów związanych z oddziaływaniem wody na produkty gipsowe.

Pomiar konsystencji zaczynów/zapraw gipsowych jest miarą wodożądności spoiwa gipsowego i ewentualnych innych składników mieszanki. W zależności od tego jakie są wymagania technologiczne w danym zastosowaniu konsystencja zaczynów/zapraw gipsowych oscyluje od płynnej do plastycznej. Współczynniki w/g ustalane są na takim poziomie, aby zapewnić odpowiednią urabialność zaczynów/zapraw gipsowych, warunkującą dokładne wypełnienie form przy jednoczesnym zachowaniu jednorodności mieszanki [114].

Po dodaniu wody zarobowej do suchej mieszanki gipsowej rozpoczyna się proces wiązania gipsu, czyli hydratacja półhydratu $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$ do dwuhydratu $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Początek wiązania spoiwa gipsowego wynosi zaledwie kilka minut. Końcowy czas wiązania gipsu oscyluje w obrębie pół godziny [107]. Jednak w mieszankach gipsowych przeważnie stosuje się dodatki regulujące czas wiązania, aby zapewnić czas potrzebny do obróbki wyrobów gipsowych. Rolę taką spełnia na przykład wapno hydratyzowane, środki regulujące pH, czy związki organiczne [115, 116].

Wyroby gipsowe po zakończeniu wiązania i dojrzewania, czyli w postaci stwardniałej, oceniane są pod względem właściwości mechanicznych. Produkty gipsowe, choć nie kwalifikowane do elementów konstrukcyjnych, również podlegają obciążeniom w trakcie użytkowania, które mogą prowadzić do odkształceń i zniszczeń. Wytyczne normowe dotyczące materiałów gipsowych [A8] obligują do oznaczeń parametrów wytrzymałościowych na zginanie i ściskanie, różniących się sposobem przyłożenia oddziałujących sił zewnętrznych. W przypadku zginania dwie siły, znajdujące się w pewnych odległościach, działają prostopadle

do osi próbki beleczkowej. Wytrzymałość na ściskanie określana jest poprzez przyłożenie płyty dociskowej przylegającej do powierzchni ściskanej. Według danych literaturowych [107] wytrzymałość na ściskanie próbek wykonanych z gipsu budowlanego, w stanie suchym, gdzie zastosowano normowy współczynnik w/g, znajduje się w zakresie 17 – 23 MPa. Dudzińska [117] badając zachowania stwardniałego zaczynu gipsowego, wykonanego z gipsu budowlanego, uzyskała wartości 22,1 MPa i 8,3 MPa, odpowiednio pod obciążeniem ściskającym i zginającym. Wyniki wytrzymałości gipsu różnych odmian zostały zestawione przez Gawlickiego [109], co zaprezentowano w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Parametry wytrzymałościowe różnych odmian gipsu [109]

Wytrzymałość [MPa]	$\beta - \text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha - \text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$	Anhydryt II
na ściskanie	5 – 10	30 – 50	15 – 30
na zginanie	2 – 4,5	10 – 15	5 – 10

Przyczepność jest parametrem określającym stopień przywierania (przylegania) dwóch materiałów do siebie. Odgrywa duże znaczenie w przypadku tynkarskich wypraw gipsowych, ponieważ trwałe połączenie materiałowe podłoża z zaprawą warunkuje użyteczność wyrobu. Na wielkość siły adhezji, na styku dwóch materiałów, składają się zarówno wiązania chemiczne, jak i zakotwienie mechaniczne na chropowatej powierzchni podłoża. Stopień adhezji określa się poprzez wielkość oporu, jaki należy pokonać w celu rozdzielenia połączonych materiałów [118]. Dokonuje się więc pomiaru maksymalnej siły, która oderwie próbkę od podłoża [A8]. Przyczepność tynków gipsowych w dużej mierze uzależniona jest od rodzaju podłoża oraz od sposobu przygotowania podłoża. Wieczorek i inni [119] wskazali podstawowe zjawiska powodujące zakłócenia przyczepności tynków gipsowych. Zbyt chłonne podłoże może przyczynić się do zbyt szybkiego odciągania wody, która jest niezbędna do pełnej hydratacji tynku gipsowego. Ponadto zawartość niezhydratyzowanego gipsu w tynku wpływa na pogorszenie parametrów technicznych. Zachodzące reakcje składników tynku ze składnikami podłoża mogą prowadzić do powstawania nowych faz, wówczas zmiany objętości powstających kryształów w warstwie stykowej wywołują naprężenia rozrywające. W wyniku zachodzących reakcji chemicznych może także wydzielać się woda, wpływająca na zwilżenie i rozmiękanie gipsu w warstwie stykowej. W kształtowaniu dobrej przyczepności tynków gipsowych autorzy podkreślili znaczenie środków gruntujących, pełniących funkcję izolacyjną pod względem chemicznym. Wskazali także na ważną rolę wypełniacza kwarcowego, który poprzez kształt ziaren wpływa na poprawę kohezji całego układu.

Gips jest minerałem miękkim, o stopniu twardości 2 w 10 – stopniowej skali Mohsa, charakteryzującej odporność na zarysowania. Produkty gipsowe wykazują się więc małą

odpornością na uderzenia, obicia i otarcia. Normowa ocena twardości polega na pomiarze wgniczenia spowodowanego znaną siłą na próbce gipsowej [120, A8].

Kolejną cechą, nie podlegającą jednak ocenie w obowiązujących normach, są zmiany objętościowe (wyrażone zmianami liniowymi) zaczynów/zapraw gipsowych. Zmiany te zachodzą w procesie wiązania, twardnienia i odsychania, w wyniku przebiegających procesów chemicznych i fizycznych, bez oddziaływania obciążeń zewnętrznych. Zmiany liniowe mogą także dotyczyć suchych elementów wykonanych z gipsu, na skutek ich wtórnego zawilgocenia. Wówczas oddziałują na stan naprężeń i odkształceń już funkcjonujących elementów gipsowych. Odkształcenia liniowe i objętościowe gipsu mogą mieć dwojaki charakter: zmian skurczowych i pęcznienia. Z jednej strony półhydrat $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ ulegając hydratacji do $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ zwiększa swoją objętość, co może objawiać się pęcznieniem twardniejącego zaczynu. Z drugiej strony następuje wykorzystanie cząsteczek wody w reakcjach, a także ma miejsce odsychanie wody niezwiązanej, co może powodować skurcz, ale także towarzyszy temu wytworzenie porów w materiale gipsowym. Podczas wiązania i dojrzewania materiałów gipsowych przebiegają więc dwa przeciwstawne zjawiska: ekspansja hydratacyjna i skurcz przy odsychaniu [114]. Należy jednak podkreślić, że spoiwa gipsowe wykazują stosunkowo niskie wartości skurczu, przeważnie nie przekraczające 1 mm/m [107].

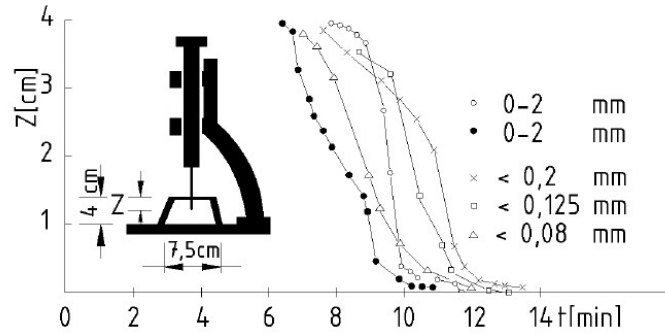
Czynnikami wpływającymi na cechy techniczne materiałów gipsowych są w szczególności [114]:

- stopień rozdrobnienia i skład ziarnowy spoiwa gipsowego;
- mikrostruktura matrycy gipsowej;
- zawartość wody w zaczynach/zaprawach;
- temperatura i wilgotność środowiska.

Cechy te oddziałują na właściwości zaczynów/zapraw zarówno w stanie świeżym, jak i w czasie twardnienia oraz w postaci stwardniałej.

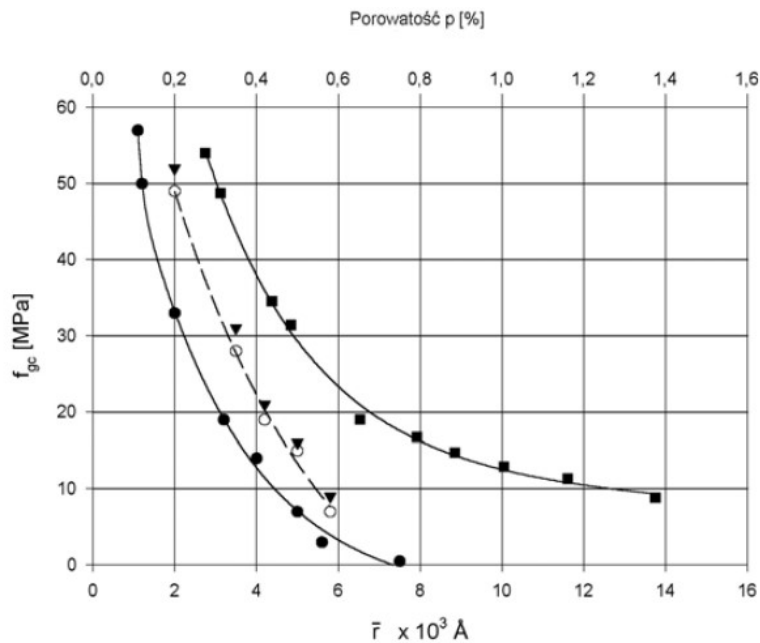
Rozkład frakcji składowych w mieszankach gipsowych wpływa na zachodzący proces hydratacji gipsu oraz na cechy dojrzałego wyrobu. Od stopnia rozdrobnienia wskazano uwarunkowanie takich cech jak: wodoządnosć, konsystencja, czas wiązania, zmiany objętościowe, wytrzymałość i moduł sprężystości. Rozdrobnienie i skład ziarnowy spoiwa gipsowego są więc określane podczas oceny jakości mieszanek gipsowych. Na rysunku 3.3 zobrazowano, jak stopień uziarnienia gipsu budowlanego wpływa na początek i koniec czasu wiązania [114]. Przykłady spoiw o pełnym uziarnieniu wykazały bardzo szybkie zakończenie wiązania od czasu jego rozpoczęcia. Krzywe zależności zagłębienia igły w zaczynie (Z) od upływającego czasu (t) miały przebieg zbliżony do pionowego. Natomiast zastosowanie gipsu o drobniejszym uziarnieniu ($< 0,08\text{mm}$; $< 0,125\text{ mm}$; $< 0,2\text{ mm}$) spowodowało dłuższe rozłożenie w czasie procesu hydratacji, krzywe $Z = f(t)$ odznaczały się większym nachyleniem.

Ciekawym jest, że końcowe czasy wiązania, niezależnie od składu ziarnowego, były do siebie zbliżone. Autorzy uzyskane zależności wyjaśnili zjawiskiem umiejscawiania się zarodków $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ na powierzchni grubszych ziaren, co przyspiesza proces hydratacji.



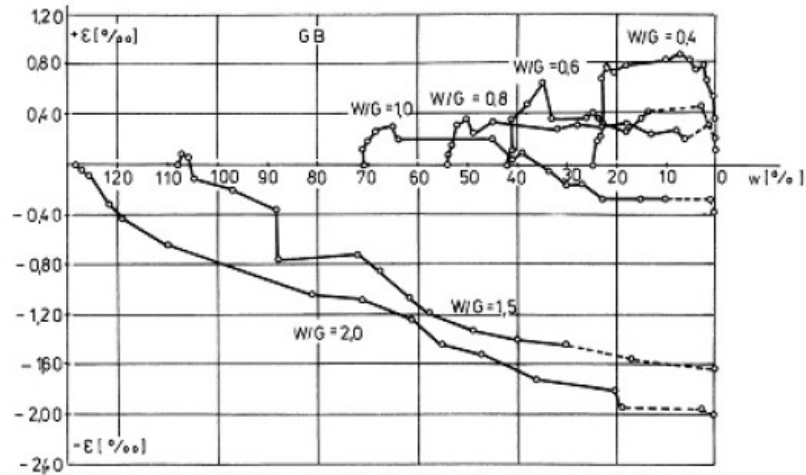
Rysunek 3.3. Wpływ stopnia uziarnienia gipsu budowlanego na czas wiązania zaczynów (t – czas wiązania od chwili zarobienia zaczynu gipsowego wodą; Z – zagłębienie igły w zaczynie) [114]

Mikrostruktura materiałów gipsowych i związana z nią porowatość w dużym stopniu wpływa na parametry wytrzymałościowe. Zależności między wytrzymałością na ściskanie, a porowatością materiałów budowlanych wyznaczane są empirycznie. Funkcje opisujące takie zależności, zaproponowane przez różnych autorów, dotyczące gipsu budowlanego [114], zestawiono na rysunku 3.4. Graniczną wytrzymałość na ściskanie uzyskuje materiał pozbawiony porów. W przypadku gipsów udowodniono, że jest to wartość 83 MPa, uzyskana podczas zastosowania wibracyjnego prasowania z jednoczesnym odpowietrzaniem.



Rysunek 3.4. Wpływ porowatości (p) i średnicy porów (\bar{r}) na cechy wytrzymałościowe (f_{gc} – wytrzymałość na ściskanie) zaczynów gipsowych [114].

Gipsowe materiały wykazują się bardzo dużą wrażliwością na oddziaływanie wody. Omawiając wpływ wody, należy podkreślić znaczenie ilości wody zarobowej dodawanej do mieszanki gipsowej. W zależności od współczynnika wodno-gipsowego cechy techniczne zaczynów i zapraw gipsowych wykazują często znaczne zróżnicowanie. Na rysunku 3.5 przedstawiono wpływ współczynnika w/g na zmiany liniowe, obserwowane podczas wysychania próbek gipsowych.



Rysunek 3.5. Wpływ współczynnika wodno-gipsowego w/g na zmiany liniowe zaczynów gipsowych podczas procesu wysychania (+ε – pęcznienie; -ε – skurcz; w – wilgotność gipsu, czyli wody w postaci niezwiązanej) [114]

Klin [114] przeprowadził badania w szerokim zakresie w/g = 0,4 – 2,0. Zaczyny o najwyższych współczynnikach w/g (w/g = 2,0 i 1,5) charakteryzowały się postępującym skurczem w całym procesie dojrzewania próbek. Zaczyn o pośredniej zawartości wody (w/g = 1,0) początkowo wykazywał pęcznienie, a przy stopniowo zmniejszającej się wilgotności próbek, na końcu odsychania, uwydatnił nieznaczny skurcz liniowy, nie przekraczający 0,3%. Zaczyny gipsowe zawierające niższe udziały wody zarobowej (w/g = 0,8; 0,6 i 0,4) ulegały ekspansji objętościowej, towarzyszącej zmniejszaniu wilgotności próbek podczas dojrzewania gipsu. Przy coraz niższym współczynniku w/g pęcznienie osiągało coraz wyższe wartości.

Mizera [121] w swoich badaniach wskazał, że po zakończonym procesie dojrzewania gipsu parametrem decydującym o podstawowych cechach technicznych wyrobów gipsowych jest ich wilgotność. Okazało się to być niezależne od składu jakościowego i ilości zastosowanych wypełniaczy do mieszanek gipsowych. Autor udowodnił, że pierwotna krystalizacja dwuwodnego siarczanu wapnia $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ i odparowanie wody niezwiązanej prowadzi do otrzymania kompozytu gipsowego o dość znacznych wartościach wytrzymałości na ściskanie. Jednak ponowne zawilgocenie wyrobu gipsowego skutkuje wyraźnym obniżeniem cech wytrzymałościowych i nawet po procesie wysuszenia gipsy nie osiągają już swoich

pierwotnych właściwości. Natomiast dalsze cykliczne namakanie i suszenie próbek gipsowych nie powoduje postępującego pogorszenia parametrów mechanicznych. Decydujące okazało się więc pierwsze zawilgocenie stwardniałego wyrobu (po pierwotnym stwardnieniu i wysuszeniu). Wskazane obserwacje autor przypisał zjawisku poślizgu międzykrystalicznego. Wilgotność otoczenia powoduje, że woda wypełnia pory wyrobu i następuje rozpuszczenie w niej siarczanu wapnia. W tym momencie zmniejsza się zawartość kryształów w miejscach zrostów, czyli następuje niszczenie kontaktów międzykrystalicznych, a to one są w głównej mierze odpowiedzialne za przenoszenie naprężeń mechanicznych.

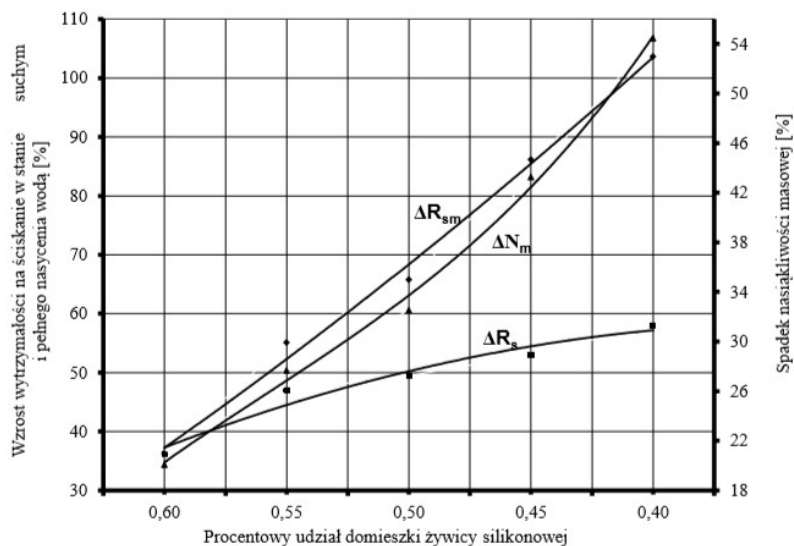
Norma przewiduje temperaturę pomieszczeń, w których przeprowadzane są oznaczenia próbek gipsowych, na poziomie $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Natomiast suszenie do stałej masy powinno odbywać się w temperaturze $40 \pm 2^\circ\text{C}$ [A8]. Wyższe temperatury działają niekorzystnie ze względu na zwiększenie kruchości wyrobów i częściową dehydratację gipsu (rozpoczynającą się od $42,5^\circ\text{C}$). W niższych temperaturach powstaje natomiast większa ilość drobnych kryształów, które mogą być niedostatecznie wykształcone [114].

3.2. Kierunki modyfikacji wyrobów gipsowych

Intensywne poszukiwania kompozytów budowlanych o ulepszonych właściwościach i proekologicznym składzie dotyczą również wyrobów gipsowych. Zaznacza się kilka kierunków modyfikacji gipsów, obserwowanych w literaturze naukowej w ostatnich latach. Z jednej strony badania zmierzają do poprawy wybranych właściwości materiałów o spoiwie gipsowym (odporność na działanie wody, elastyczność, wytrzymałość), a z drugiej strony proponują wykorzystanie materiałów odpadowych lub łatwiej dostępnych i tańszych, w roli wypełniaczy.

Gips, oprócz niewątpliwego szeregu zalet, odznacza się także słabymi stronami. Wysoka wrażliwość na działanie wody skutkuje spadkiem wytrzymałości i wysoką odkształcalnością przy zawilgoceniach. Niski stopień twardości wpływa na małą odporność na uderzenia. Obecność siarczanów może wywoływać korozję niezabezpieczonych elementów stalowych. W początkowej fazie twardnienia elementy gipsowe mogą ulegać pęcznieniu [122].

W celu poprawy elastyczności i wodoodporności wyrobów gipsowych rozpatrywane jest dodawanie żywic syntetycznych. Ahmad [123] przeprowadził badania zaczynów gipsowych zawierających żywice poliestrowe, w ilości 1 – 5% w stosunku do masy gipsu, lub silikonowe, w zakresie 0,4 – 0,7%. Szczególnie dobre rezultaty uzyskał dodając żywice silikonowe, mające równocześnie działanie plastyfikujące i pozwalające ograniczyć ilość wody zarobowej (rysunek 3.6).



Rysunek 3.6. Wpływ obecności żywicy silikonowej na wytrzymałość i nasiąkliwość próbek gipsowych (R_s – wytrzymałość na ściskanie; R_{sm} – wytrzymałość na ściskanie w stanie pełnego zawilgocenia; N_m – nasiąkliwość) [123]

Wszystkie badane parametry, związane z wrażliwością na wodę, uległy poprawie (współczynnik rozmiękania, nasiąkliwość, podciąganie kapilarne). Próbki poddane pełnemu nasyceniu wodą wykazywały ponad 100% poprawę wytrzymałości mechanicznej, podczas gdy próbki w stanie suchym o około 50%. Jednak wyraźnie zaznaczał się trend spadkowy przy zbyt dużym udziale żywicy w masie gipsowej. Wodoodporność i hydrofobowość otrzymanych materiałów autorzy tłumaczyli orientacją ułożenia cząsteczek domieszki. Hydrofilowe grupy OH-Si zwrócone są w stronę gipsu, ulegając przyciąganiu przez powierzchniowe jony gipsu. Natomiast hydrofobowe grupy węglowodorowe skierowane są na zewnątrz. Wskutek tego pory gipsu mają charakter silnie hydrofobowy i są trudno zwilżalne.

Mając na uwadze korzystny wpływ żywic syntetycznych, prowadzone są badania, w których domieszki polimerowe są specjalnie projektowane, pod względem rodzaju i długości ich łańcuchów oraz odgałęzień bocznych, tak aby uzyskać najbardziej pożądane rezultaty. Wu i inni [124] projektowali i syntetyzowali polimery polikarboksyłowe, do zastosowań do gipsu, monitorując ich wpływ na wytrzymałość mechaniczną i nasiąkliwość α i β gipsu. W zależności od występujących grup funkcyjnych, autorzy obserwowali różny ich wpływ na badane parametry, wskazując na pożądane działanie wysokiej hydrofilowości polimeru oraz obecności w jego strukturze grupy SO_3^{2-} i grupy winylowej.

Khalil i inni [125, 126] badali zastosowanie w tynku gipsowym komercyjnego polimeru alkoholu winylowego (PVA) w zakresie 0,2 – 10% wag. Udział 3% wag. PVA wpłynął na poprawę wytrzymałości na ściskanie stwardniałej zaprawy o 19% [126]. Analiza mikroskopowa SEM uwidoczniała skłonność cząsteczek PVA do łączenia ziaren gipsu i wypełniania porów.

Równocześnie jednak zaobserwowano mechanizm pokrywania ziaren gipsu powłoką PVA, ograniczającą wzrost kryształów gipsu.

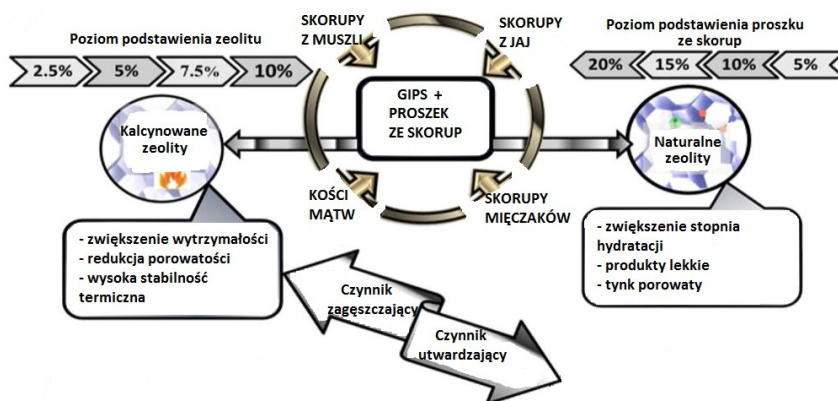
Produkty gipsowe podlegają także modyfikacji poprzez dodawanie polimerów pełniących docelowo funkcję superplastyfikatorów, mających na celu poprawę płynności zapraw i ograniczenie ilości wody zarobowej [127, 128]. Innym kierunkiem jest zastosowanie włókien w matrycach gipsowych, jako zbrojenia rozproszonego [129 – 131]. Szczegółowy opis działania superplastyfikatorów i zbrojenia rozproszonego na materiały budowlane przedstawiono w rozdziale 4.

Podobnie jak w przypadku cementów i betonów, w gipsach również intensywnie badane jest użycie szerokiej gamy materiałów odpadowych. Coraz większe znaczenie zyskuje zastosowanie materiałów pochodzących z odpadów tworzyw polimerowych. Merino i inni [132] zaproponowali wykorzystanie do gipsów lekkich odpadów polistyrenowych, generowanych w dużych ilościach podczas prac rozbiórkowych. Polistyren, jako materiał izolacyjny, stosowany jest bowiem na dużych powierzchniach ścian, podłóg i dachów. Okazało się, że w wyrobach gipsowych zastąpienie powszechnie używanego perlitu i wermikulitu odpadami polistyrenowymi w postaci kruszonej wpłynęło na właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych gipsów lekkich. W szczególności pozytywnie oddziaływało użycie mieszaniny odpadów z polistyrenu ekspandowanego (EPS) i ekstrudowanego (XPS). EPS wpływał na redukcję gęstości objętościowej, co jest istotne w przypadku gipsów lekkich, a XPS umożliwiał uzyskanie wyższej wytrzymałości mechanicznej i twardości stwardniałych zapraw. Znaczące było obniżenie przewodnictwa cieplnego, o około 40%, po dodaniu mieszaniny EPS i XPS, w porównaniu do gipsu bez domieszek, osiągając wartości odpowiadające komercyjnym gipsom lekkim.

Do materiałów gipsowych dodawane są także szlaki piecowe, popioły lotne [133], łuski ryżowe [125], odpady z gumowych pianek izolacyjnych [134]. Warto podkreślić, że wyroby gipsowe nie stanowią elementów konstrukcyjnych przenoszących obciążenia. Z tego względu ekologiczny charakter wyrobu może nawet czasem przewyższać fakt braku wyraźnej poprawy cech technicznych [125].

Ciekawym kierunkiem modyfikacji, dotyczącym materiałów gipsowych, jest wzbogacenie gipsu kamiennego proszkiem ze skorup (rysunek 3.7). Mianowicie muszle i jaja morskich stworzeń, stanowiące odpady biologiczne, wykazują się wysoką zawartością węgla wapnia, z minimalną zawartością materii organicznej. Takie cechy predestynują wykorzystanie proszku wapiennego, jako efektywnego bio-wypełniacza, do produkcji tynków gipsowych. Sophia i Sakthiwaran [135, 136] wykazali, że połączenie mineralnych mieszanin zeolitów z węglanowymi bio-wypełniaczami, jako modyfikatorów spoiwa gipsowego, skutkuje

synergicznym efektem w kierunku pożądaných cech fizycznych, mechanicznych i termicznych gipsowego produktu budowlanego.



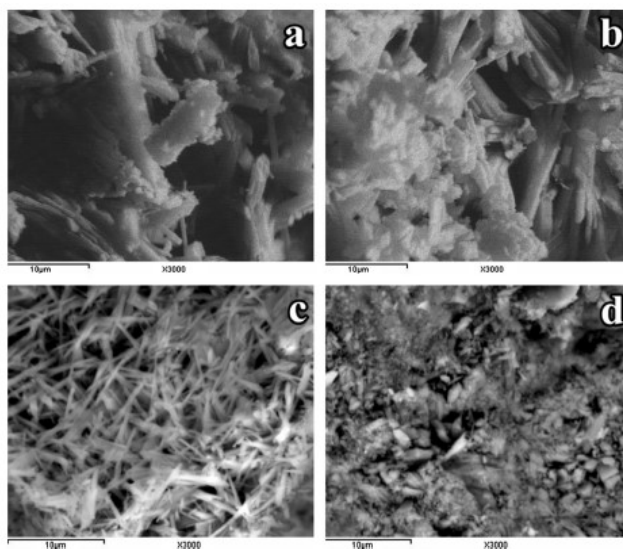
Rysunek 3.7. Kierunki modyfikacji gipsu biologicznym proszkiem wapiennym i zeolitami [136]

Niektórzy badacze twierdzą, że jest niemożliwe utworzenie trwałego i odpornego na wodę materiału gipsowego bez ingerencji w jego strukturę na poziomie mikro- i nanometrycznym [137]. Proponowane są więc rozwiązania wprowadzania w matrycę gipsową mikrokrzemionki [137] lub węglowych nanorurek [137, 138]. Wskazywane są następujące hipotezy oddziaływania mikro- i nanododatków na materiały gipsowe [139]:

- modyfikacja właściwości reologicznych;
- zmiana ładunku powierzchniowego i w konsekwencji wpływ na właściwości przewodności elektrycznej;
- pełnienie roli centrów krystalizacji;
- duża ilość punktów kontaktowych, powodująca wzrost przyczepności pomiędzy cząstkami;
- wysoka powierzchnia właściwa i nadmiar energii powierzchniowej, wpływająca na morfologię kryształów.

Na rysunku 3.8 przedstawiono, jak duży wpływ na strukturę produktu gipsowego ma rodzaj zastosowanego dodatku / domieszki.

Podejmowane są także działania mające na celu otrzymanie materiałów gipsowych o korzystnym wpływie na środowisko uwidaczniającym się w miejscu ich użytkowania. Płytom gipsowo-kartonowym nadawane są właściwości sorpcyjne, pozwalające na zmniejszenie stężenia uciążliwych zanieczyszczeń wewnątrz pomieszczeń. Osiągane jest to na drodze fizysorpcji, wówczas do produktów gipsowych wprowadzane są fizyczne sorbenty o wysokich powierzchniach właściwych. Innym przykładem są chemisorpcyjne płyty gipsowo-kartonowe, posiadające w swym składzie czynniki chemiczne, wchodzące w reakcje z zanieczyszczeniami [140].



Rysunek 3.8. Zdjęcia SEM tynku gipsowego modyfikowanego a) proszkiem SiO_2 ; b) koloidem SiO_2 ; c) szlaką piecową; d) odpadowym polimerem PVA [126]

Pojawiają się także nieliczne prace dotyczące fotokatalitycznych materiałów gipsowych. Yu i Brouwers [141] proponowali zastosowanie płyt gipsowo-kartonowych, jako nośników cząstek fotokatalitycznych, po przeprowadzeniu odpowiedniej obróbki. Lucas i inni [47] przeprowadzili badania porównawcze pomiędzy spoiwami cementowymi i gipsowymi, w roli matryc cząstek fotokatalitycznych. Aktywność fotokatalityczna w kierunku usuwania NO_x , w przypadku obu rodzajów kompozytów, okazała się być wysoka, osiągając nawet 84% przy domieszce 5% wag. TiO_2 w gipsie (82% w przypadku fotokatalitycznego cementu). Po dodaniu fotokatalizatora następowało jednak obniżenie parametrów wytrzymałościowych stwardniałych zapraw. Znacznie bardziej wyraźnie miało to miejsce w materiałach gipsowych, w porównaniu do cementowych. Tymczasem Meier i inni [142] zaprezentowali bardziej obiecujące właściwości fotokatalitycznych zapraw gipsowych. Obecność fotokatalizatora w gipsowej zaprawie pozwoliła na znaczne redukcje analizowanych zanieczyszczeń: acetaldehydu, formaldehydu, amoniaku i butanolu. Autorzy sugerowali, że gips jest jedną z najlepszych matryc do fotokatalitycznych zastosowań w budownictwie, w odróżnieniu do cementu, w którym fotokatalizatory ulegają stopniowej dezaktywacji z powodu karbonatyzacji cementu. Zagadnienie fotokatalitycznych materiałów gipsowych jest jednak ciągle rozpoznane w bardzo niewielkim stopniu, prawdopodobnie z uwagi na ciągłą centralizację zastosowań fotokatalitycznych do powierzchni zewnętrznych.

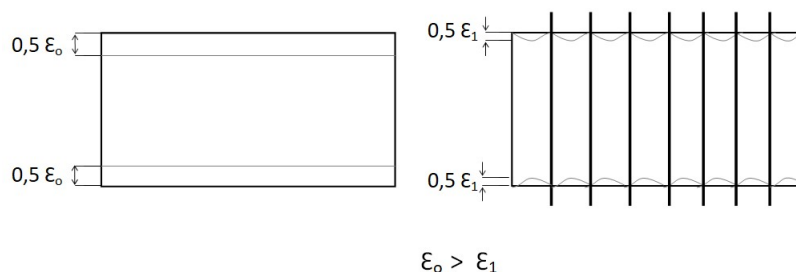
4. Wybrane rozwiązania poprawiające parametry techniczne materiałów budowlanych

4.1. Zasada działania i zastosowania zbrojenia rozproszonego

Korzystny wpływ na kruche materiały budowlane można uzyskać poprzez wprowadzanie w masę materiału składników o wydłużonej budowie. Już w starożytności zapobiegano pęknięciom materiałów wprowadzając pociętą słomę lub końskie włosie [143]. Włókniste dodatki znalazły obecnie powszechne zastosowanie w różnego rodzaju materiałach kompozytowych. [144].

W zaprawach budowlanych włókna mogą pełnić rolę zbrojenia rozproszonego w kruchej matrycy, określanego też jako mikrobrojenie. Mikrobrojenie może wzmacniać zaprawę zarówno w odniesieniu do sił panujących wewnątrz podczas twardnienia zapraw, jak i względem oddziałujących obciążeń zewnętrznych. Efektywność działania włókien jest bezpośrednio związana z ich wytrzymałością właściwą oraz modułem właściwym, czyli odpowiednio stosunkiem wytrzymałości na rozciąganie do ciężaru właściwego oraz stosunkiem modułu sprężystości do ciężaru właściwego [145].

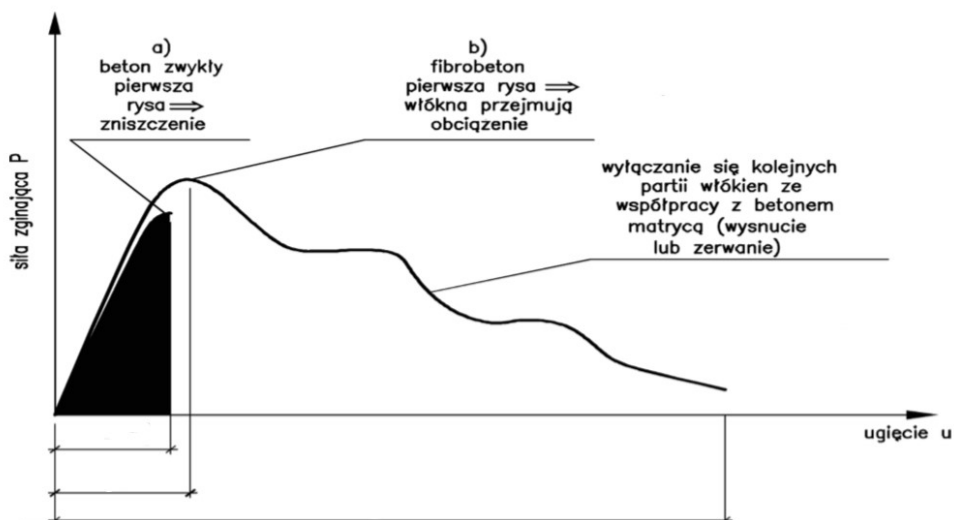
Wzmocnienie może przejawiać się w postaci zredukowania różnego rodzaju zarysowań matrycy. Na rysunku 4.1 przedstawiono, jak obecność włókien w matrycy budowlanej może wpływać na redukcję odkształceń skurczowych. Włókna zawarte w masie materiału przejmują naprężenia rozciągające i tym samym zapobiegają tworzeniu się rys i pęknięć twardniejących zapraw [143].



Rysunek 4.1. Wpływ włókien na redukcję odkształceń skurczowych matrycy cementowej [143]

Kolejnym przejawem wzmocnienia jest poprawa cech wytrzymałościowych, dzięki współdziałaniu włókien w przenoszeniu naprężeń. Na rysunku 4.2 zobrazowano zdolność przenoszenia naprężeń zbrojonej matrycy na podstawie krzywej zależności ugięcia od siły

zginającej. W momencie przekroczenia naprężeń krytycznych kruchy materiał budowlany (np. beton) ulega nagłemu zniszczeniu (rysunek 4.2 a). Jednak w obecności włókien przebieg ugięcia przyjmuje inny charakter, zmienia się sposób zniszczenia (rysunek 4.2 b). Pomimo pojawienia się zarysowań możliwa jest dalsza praca materiału, który ulega dalszym odkształceniom. Włókna przejmują naprężenia i ograniczają rozszerzanie się zarysowań. Same włókna podlegają zniszczeniu, gdy ulegną zerwaniu lub wysuną się z matrycy [143].



Rysunek 4.2. Porównanie ugięcia betonu i betonu z mikrobrojeniem w zależności od siły zginającej [143]

Najszerzej badany produkt budowlany ze zbrojeniem strukturalnym jest beton, określany nazwą fibrobeton. Otrzymywany jest poprzez wprowadzenie dodatków włóknistych, które są równomiernie rozproszone w całej mieszance [146]. W betonach konstrukcyjnych stosowane są przede wszystkim włókna stalowe. Natomiast w betonach architektonicznych znajdują zastosowanie głównie włókna polipropylenowe i szklane [143]. Jednak spektrum rodzajów włókien, do zbrojenia kompozytów budowlanych, jest dużo szersze. Badane jest wprowadzanie w strukturę materiałów budowlanych zarówno włókien naturalnych (mineralne, roślinne tj. bawełna, juta, len, drewno), jak i wytworzonych w procesie produkcyjnym (szklane, stalowe, węglowe, polimerowe, ceramiczne) [145].

Szczególne znaczenie uzyskał beton zbrojony włóknami szklanymi, określany skrótem GRC (ang. *Glass Fiber Reinforced Concrete*). Na jego popularność wskazuje fakt, że skrót ten został przyjęty przez producentów i funkcjonuje jako nazwa handlowa [147]. Włókna szklane są jednym z najstarszych, a zarazem najtańszych rodzajów włókien. Otrzymywane są ze szkła wodnego lub stopionego szkła [145]. Stosowane są w postaci tak zwanego *rowingu*, czyli pasm połączonych ze sobą włókien bez skrętu, a na zewnątrz pokrytych powłoką preparacyjną. Wyróżnia się dwa podstawowe typy włókien szklanych: klasy E i klasy S, których właściwości

przedstawiono w tabeli 4.1. Droższe włókno klasy S, o lepszych właściwościach mechanicznych, dedykowane jest do specjalnych zastosowań, w szczególności w przemyśle obronnym. Włókna szklane charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i małą sztywnością (stosunkowo niski moduł Younga) przy jednoczesnym wysokim module sprężystości. Im mniejsza jest średnica włókien szklanych, tym lepsze są jego cechy wytrzymałościowe [144].

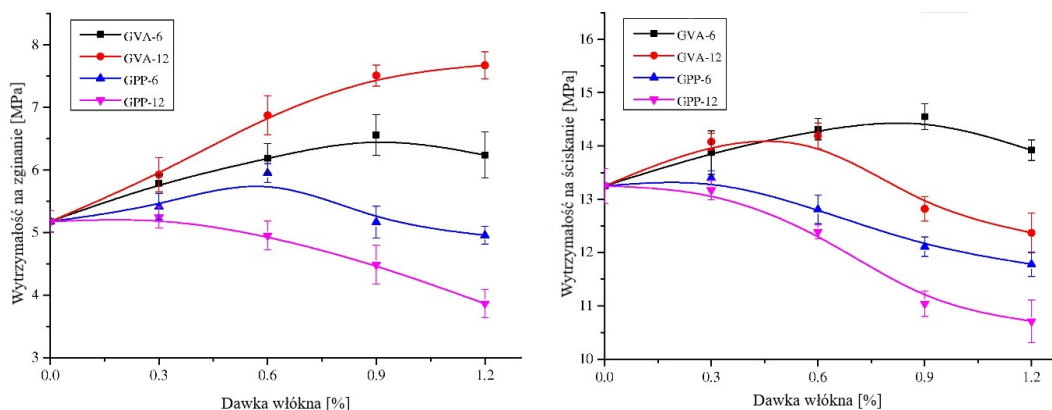
Tabela 4.1. Porównanie wybranych właściwości podstawowych typów włókien szklanych [144]

	Rodzaje włókien szklanych		
		E	S
Gęstość [kg/m ³]		2460	2490
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	25°C	3500	4500
	260°C	3000	4200
	540°C	1750	2470
Moduł sprężystości w temp. 25°C [GPa]		73,5	86,5
Współczynnik załamania światła dla $\lambda = 550$ nm		1,548	1,513
Chłonność wody [%]		-	-

Zbrojenie w postaci włókien badane jest także w funkcji ograniczania rys skurczowych w wyprawach tynkarskich [148, 149]. Brahareczek i inni [150] przeprowadzili analizy wpływu rodzaju, długości i udziału włókien w cementowych tynkach renowacyjnych na długość i szerokość powstających rys i pęknięć. Po weryfikacji i optymalizacji rezultatów okazało się, że wyraźna redukcja szerokości i długości rys miała miejsce w przypadku zapraw zawierających włókna polipropylenowe o przekroju koła oraz włókna poliakrylowe o długości 12 mm. Zalecana ilość włókien wynosiła 1,2 kg/m³ tynku renowacyjnego.

Zastosowanie włókien jest jedną z bardziej efektywnych metod poprawy parametrów mechanicznych także kompozytów gipsowych. Produkty gipsowe zbrojone ciętym włóknem szklanym stanowiły przedmiot badań już w latach 60. [151] i 70. [152]. Udowodniono, że zarówno ze wzrostem zawartości włókien, jak i ich długości, do określonego poziomu, parametry mechaniczne zbrojonych gipsów ulegały poprawie. Współczesne badania koncentrują się w dużym stopniu na stosowaniu w matrycach gipsowych włókien polimerowych [153] lub naturalnych [154]. Zhu i inni [130] wykonali kilka serii kompozytów opartych na gipsie zbrojonych włóknami polimerowymi hydrofilowymi PVA (polimer alkoholu winylowego) lub hydrofobowymi PP (polipropylen). Różnicując długości włókien w zakresie 6 – 12 mm i ich udział objętościowy w przedziale 0 – 1,2%, określali ich wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne otrzymanych materiałów. Wzrost dawki i długości włókien w masie gipsowej skutkował pogorszeniem urabialności świeżych zapraw i ograniczeniem średnicy rozplywu placka w badaniach konsystencji. Efekt taki w większym stopniu obserwowano stosując włókna PVA niż PP. Prawdopodobnie hydrofilowy charakter powierzchni włókien

PVA powodował, że na ich powierzchni zachodziła większa adsorpcja i zatrzymywanie wody niezwiązanej zawartej w świeżej zaprawie. Czas wiązania okazał się być determinowany przede wszystkim rodzajem i zawartością włókna, a nie ich długością. Wzrastająca dawka, szczególnie włókien PVA, wpływała na skrócenie czasu wiązania zapraw gipsowych. Na rysunku 4.3 zestawiono właściwości mechaniczne omawianych zbrojonych kompozytów gipsowych. Obecność włókien PVA wyraźnie zwiększyła wytrzymałość materiałów na zginanie. Wzrastająca dawka i długość włókien PVA ten efekt potęgowała, tak iż stosując dawkę 1,2% włókien PVA o długości 12 mm, osiągnięto 48% wzrostu wytrzymałości pod obciążeniami zginającymi w porównaniu do kompozytu gipsowego bez zbrojenia. Wytrzymałość na ściskanie również uległa poprawie, jednak obserwowano to przy niższych dawkach włókien PVA. Powyżej określonej optymalnej dawki tego rodzaju mikrobrojenia w zaprawie wytrzymałość na ściskanie materiałów zaczęła się obniżać. Natomiast włókna PP działały w większości przypadków niekorzystnie na właściwości mechaniczne. Różnice w oddziaływaniu odmiennych rodzajów włókien przypisano ich różnym właściwościom fizycznym, a w głównej mierze różnicom w przyleganiu na granicy faz włókno – gips.

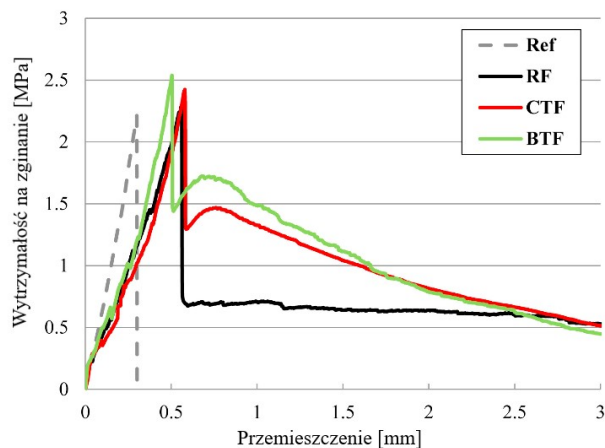


Rysunek 4.3. Wytrzymałość mechaniczna kompozytów gipsowych zbrojonych włóknami polimerowymi [130]

Wcześniejsze badania [155] również wskazywały negatywny wpływ włókien PP, w materiałach opartych na gipsie, na wytrzymałość pod obciążeniami ściskającymi. Natomiast inni badacze [156] otrzymali przeciwstawne rezultaty. Przy zawartości włókien PP wynoszącej 0,5% i 1,0% wag. wytrzymałość na ściskanie kompozytów gipsowych zwiększyła się, odpowiednio o 22,2% i 55,6%.

Iucolano i inni [157] stosowali włókna konopne jako mikrobrojenie tynków gipsowych. Zastosowanie biologicznej obróbki włókien rozwiązało niedogodności pojawiające się w przypadku włókien naturalnych, czyli hydrofilowy charakter powierzchni i słabe wiązania z matrycą gipsową. W odróżnieniu do gwałtownego zniszczenia pod obciążeniem zginającym, które następowało w przypadku kruchego materiału gipsowego, przebieg zniszczenia gipsu

zbrojonego miał znacznie łagodniejszy charakter, co przedstawiono na rysunku 4.4. Włókna poddane obróbce okazały się być efektywne w mostkowaniu pojawiających się mikropęknięć gipsu i zachodzące zniszczenie mogło przebiegać w sposób bardziej kontrolowany. Ponadto odnotowano, że mniejszej sztywności materiału zbrojonego towarzyszyło wydłużone przemieszczenie, podczas działania obciążeniem zginającym, do momentu zniszczenia. W omawianym wypadku maksymalne przemieszczenie wydłużyło się z wartości 0,3 mm (sam gips) do wartości 0,5 mm (kompozyty gipsu z włóknami).



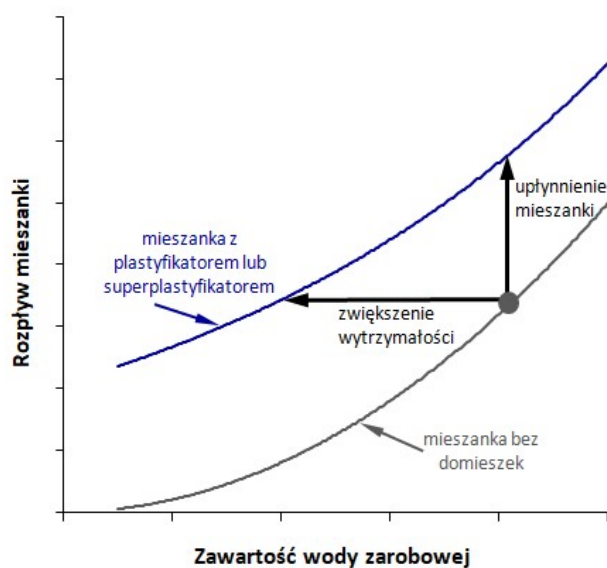
Rysunek 4.4. Przebieg zniszczenia, pod obciążeniem zginającym, referencyjnego gipsu (Ref) i gipsu zbrojonego włóknami konopnymi (bez obróbki – RF; poddanymi obróbce chemicznej – CTF; poddanymi obróbce biologicznej – BTF) [157]

W innym artykule [129] autorzy wskazali dodatkową korzyść wynikającą z zastosowania włókien konopnych po obróbce biologicznej, jako zbrojenia w materiałach gipsowych. Mianowicie otrzymane kompozyty wykazały zwiększoną odporność termiczną. W przypadku samego tynku gipsowego, odznaczającego się wytrzymałością na zginanie na poziomie 2,2 MPa, po obróbce termicznej w 150°C przez 20 min odnotowano spadek wytrzymałości pod obciążeniami zginającymi o 65% (do wartości około 0,8 MPa). Wydłużenie czasu oddziaływania podwyższonej temperatury do 40 min pogłębiło postępującą redukcję parametrów wytrzymałościowych (wytrzymałość na zginanie wyniosła 0,5 MPa). Jednak zastosowanie włókien konopnych pozwoliło na podwyższenie odporności termicznej uzyskanych kompozytów gipsowych. Analogiczne oddziaływanie podwyższonej temperatury (150°C przez 20 min) na modyfikowany materiał znacznie ograniczyło spadek cech wytrzymałościowych (z 65% do 38%). Wytrzymałość na zginanie zbrojonego materiału gipsowego uległa obniżeniu z wartości 2,3 MPa do 1,4 MPa. Ponadto potwierdzono oddziaływanie mostkujące zastosowanego mikrozbrojenia pomiędzy pękniętymi powierzchniami materiału gipsowego w warunkach podwyższonych temperatur.

4.2. Zasada działania i zastosowania superplastyfikatorów

Kolejnym rozwiązaniem w kierunku otrzymania materiałów budowlanych o ulepszonych parametrach technicznych jest zastosowanie domieszek plastyfikatorów i superplastyfikatorów. Pierwsze prace nad użyciem plastyfikatorów pojawiły się w latach 30. XX wieku. Jednak intensyfikacja ich zastosowania oraz pojawienie się superplastyfikatorów nastąpiły na przełomie lat 60. i 70., co miało bezpośredni związek z powstaniem wysokowartościowych betonów nowej generacji [158 – 160].

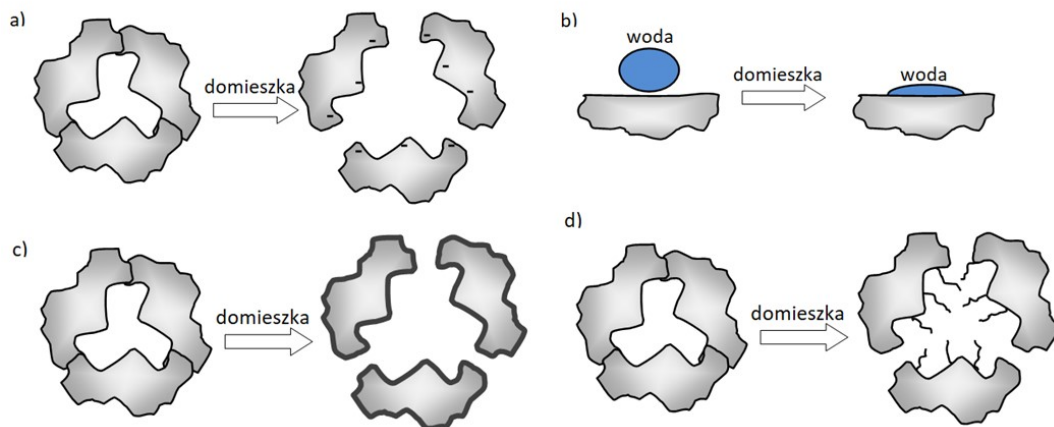
Zadaniem omawianych domieszek jest deflokulacja zaprawy budowlanej oraz zwiększenie ilości wody wolnej w mieszance, co wpływa korzystnie na jej właściwości reologiczne. Istota działania domieszek uplastyczniających (plastyfikatorów) i upłynniających (superplastyfikatorów) sprowadza się zatem do otrzymania właściwej konsystencji mieszanki mineralnej i poprawy urabialności w docelowych zastosowaniach. Efekty, w porównaniu do mieszanek bez domieszek, można uzyskać w dwojaki sposób. Z jednej strony utrzymując założoną wartość współczynnika woda/spoiwo i stosując domieszkę plastyfikatora lub superplastyfikatora można uzyskać mieszankę o większej ciekłości. Z drugiej strony zachowując założoną konsystencję mieszanki i stosując domieszkę plastyfikatora lub superplastyfikatora możliwe staje się zredukowanie ilości wody zarobowej. Można także uzyskać rezultaty będące wypadkową obu tych oddziaływań jednocześnie [158, 159, 161]. Poglądowe przedstawienie działania domieszek uplastyczniających i upłynniających, w porównaniu do materiału bez domieszki, zobrazowano na rysunku 4.5.



Rysunek 4.5. Poglądowy kierunek działania domieszek uplastyczniających i upłynniających na cechy mieszanki mineralnej [162]

Plastyfikatory pozwalają na zredukowanie wody zarobowej o kilka procent (maksymalnie do 12%). Natomiast superplastyfikatory charakteryzują się tym, że umożliwiają znaczną redukcję wody zarobowej (12 – 40%). Domieszki uplastyczniające i upłynniające dzieli się pod względem ich budowy i składu chemicznego. Wśród domieszek uplastyczniających można wyróżnić na przykład sole kwasów lignosulfonowych lub hydrokarboksylowych, polimery hydroksylowe i inne. Charakterystycznym jest, że dodatek plastyfikatorów powinien być niewielki (0,2 – 0,5% masy spoiwa). Natomiast domieszki upłynniające mogą być wprowadzane do zapraw w większych ilościach, nawet 10-krotnie większych niż plastyfikatory. Wśród superplastyfikatorów należy wymienić takie grupy jak: sulfonowane żywice melaminowo-formaldehadowe, sulfonowane żywice naftaleno-formaldehadowe, polikarboksylany i wiele innych [160, 163].

Bardzo istotny jest podział plastyfikatorów i superplastyfikatorów pod względem mechanizmu ich oddziaływania na składniki zaprawy budowlanej [159, 164, 165]. Na rysunku 4.6 zobrazowano zasadę działania tych domieszek według mechanizmu elektrostatycznego, hydrofilowego, smarnego i sterycznego.



Rysunek 4.6. Mechanizmy działania plastyfikatorów i superplastyfikatorów w mieszkach mineralnych: a) mechanizm elektrostatyczny; b) mechanizm hydrofilowy; c) mechanizm smarny; d) mechanizm steryczny [159, 164, 165]

W mechanizmie elektrostatycznym (rysunek 4.6 a) cząsteczki domieszki ulegają adsorpcji na powierzchni ziaren mieszanki, powodując nadanie im jednoimiennego ładunku elektrycznego. Wówczas powstałe siły odpychające powodują rozpad utworzonych aglomeratów, zapobiegają powstawaniu nowych, równocześnie prowadząc do uwolnienia powietrza i wody zamkniętych w tych aglomeratach. Mechanizm hydrofilowy (rysunek 4.6 b) wykorzystuje obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy woda – ziarna mieszanki. Dodawane środki powierzchniowo czynne powodują, że ziarna podlegają lepszemu zwilżaniu, a tym samym następuje lepsze wykorzystanie wody zarobowej. Warstewki adsorpcyjne złożone ze zorientowanych

dipolowych cząsteczek wody dodatkowo utrudniają aglomerację. Domieszki o działaniu smarnym (rysunek 4.6 c), adsorbując się na ziarnach mieszanki, mają za zadanie wytworzyć poślizg między cząstkami i zmniejszyć tarcie wewnętrzne. W mechanizmie sterycznym (rysunek 4.6 d) wykorzystywane są polimery o tak zwanej budowie grzebieniowej. Łańcuchy boczne polimerów zaadsorbowanych na powierzchni ziaren utrudniają zbliżanie się do siebie cząstek mieszanki. Wykorzystanie mechanizmu sterycznego powoduje najefektywniejsze upłynnienie zapraw. W przypadku superplastyfikatorów obserwuje się także współdziałanie różnych mechanizmów. Na przykład obecność superplastyfikatora karboksylanowego w mieszance wiąże się ze współdziałaniem mechanizmu elektrostatycznego z mechanizmem sterycznym.

Na efektywność działania superplastyfikatorów w mineralnych mieszankach kompozytowych wpływa szereg czynników związanych zarówno z właściwościami poszczególnych składników mieszanki, ich proporcjami, jak i metodami i warunkami przygotowania zapraw [161]. Stosowanie domieszek upłynniających najszerzej badane było dotychczas w odniesieniu do materiałów cementowych, w tym betonów. Kucharska w swoim artykule [158] wykazuje, że każdy układ z użyciem superplastyfikatorów wymaga odrębnego rozpatrzenia. Udowadnia, że nie ma dwóch rodzajów cementu ani dwóch rodzajów superplastyfikatora, które reagowałyby w ten sam sposób. W tym ujęciu bardzo istotne jest zapewnienie kompatybilności reologicznej pomiędzy spoiwem a upłynniającą domieszką, co związane jest z możliwością otrzymania wymaganych cech reologicznych mieszanki przy możliwie najmniejszym dodatku superplastyfikatora.

Rozważając skład mieszanki mineralnej, działanie upłynniające superplastyfikatora silnie uzależnione jest od następujących czynników [161]:

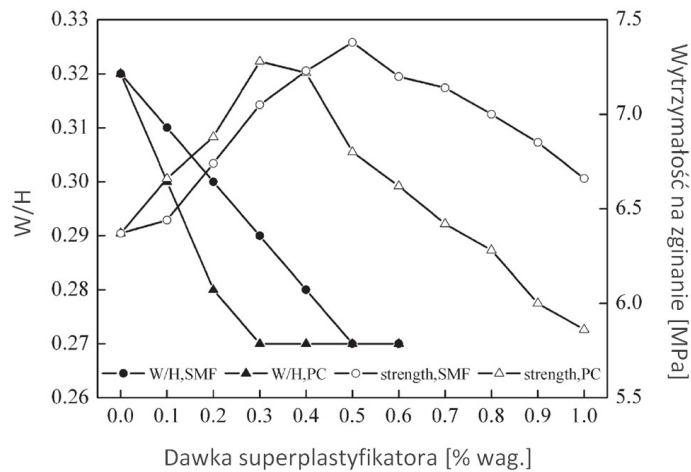
- współczynnika woda/ spoiwo;
- dawki superplastyfikatora;
- zawartości cementu;
- zawartości dodatków mineralnych;
- występowania innych domieszek chemicznych w mieszance.

Właściwości reologiczne mieszanek mineralnych uzależnione są także od momentu, w którym domieszka jest dozowana. Zastosowanie superplastyfikatora przed dodaniem wody zarobowej daje najmniej korzystny efekt, gdyż suche spoiwo i pozostałe dodatki trwale wiążą cząsteczki domieszki, zmniejszając później jej dostępność w ciekłej mieszance. Superplastyfikator może być wprowadzany równocześnie z wodą zarobową. Wówczas jego działanie jest porównywalne z efektami, jakie wywołują plastyfikatory. Dozowanie superplastyfikatora z pewnym opóźnieniem w stosunku do wody zarobowej prowadzi do najbardziej pożądanых rezultatów. Wyraźne upłynnienie mieszanki obserwowane jest, gdy

moment dozowania superplastyfikatora przypada na koniec mieszania lub w krótkim czasie po zakończeniu mieszania [159].

Superplastyfikatory umożliwiają także uzyskanie odpowiednich konsystencji w mieszankach gipsowych. Wang i inni [166] raportowali, że superplastyfikator polikarboksyłowy, uznawany za jedną z najlepszych domieszek upłynniających w kompozytach cementowych, doskonale spełnia swoją rolę w odniesieniu do mieszanek ze spoiwem gipsowym. Znaleźli bezpośrednią zależność pokazującą, że większy stopień dyspersji cząstek gipsowych uwarunkowany był większą ilością zaadsorbowanych cząsteczek superplastyfikatora na powierzchni ziaren gipsu.

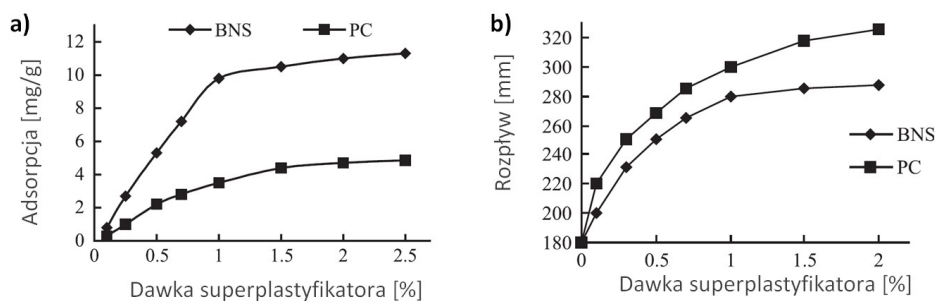
Guan i inni [167] przeprowadzili porównanie działania dwóch różnych grup superplastyfikatorów w odniesieniu do spoiwa gipsowego ($\alpha\text{-CaSO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$). Badali wpływ sulfonowanego kondensatu melaminowo-formaldehydowego (SMF) oraz polikarboksyłanów (PC) na właściwości zaczynów. Oba rodzaje superplastyfikatorów umożliwiły redukcję wody zarobowej w zaczynie gipsowym na porównywalnym maksymalnym poziomie około 15%. Na rysunku 4.7 zestawiono zależności stosunku woda/gips, a także cech wytrzymałościowych, od dawki stosowanych superplastyfikatorów w matrycy gipsowej. Dodanie SMF i PC spowodowało wzrost wytrzymałości stwardniałych zaczynów na zginanie, odpowiednio o 38% i 25% przy optymalnych dawkach 0,5% wag. i 0,3% wag.



Rysunek 4.7. Wpływ obecności superplastyfikatora SMF i PC na stosunek wodno-gipsowy (W/H, SMF oraz W/H, PC) oraz wytrzymałość na zginanie (strength, SMF oraz strength, PC) [167]

Optymalna dawka superplastyfikatorów związana była z osiągnięciem stanu nasycenia w procesie adsorpcji cząsteczek superplastyfikatorów na powierzchni ziaren spoiwa. Autorzy, na podstawie rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów, wskazali bowiem, że oba związki ulegają chemicznej adsorpcji na powierzchni ziaren gipsu, tworząc monowarstwy. Rozpatrzenie mechanizmu oddziaływania cząsteczek superplastyfikatorów z materiałami

gipsowymi podjęli także Peng i inni [168]. Analizowali wpływ superplastyfikatora β -naftaleno-sulfonowego (BNS) oraz polikarboksylowego (PC) na tynk gipsowy. Różnice wynikające z rodzaju stosowanego związku przedstawiono na rysunku 4.8. Oddziaływanie cząsteczek BNS na ziarna gipsu miało charakter adsorpcji fizycznej, odpowiadającej stosunkowo dużej ilości zaadsorbowanego związku (do około 12,7 mg/g, rysunek 4.8 a). Natomiast cząsteczki PC ulegały na powierzchni gipsu adsorpcji chemicznej, odznaczającej się większą stabilnością i mniejszą ilością zaadsorbowanych cząsteczek (do około 4,4 mg/g, rysunek 4.8 a). Ciekłość otrzymanych zapraw została wyraźnie poprawiona w wyniku obecności BNS i PC (rysunek 4.8 b). Jednak silniejsze zdolności dyspersji gipsowej zaprawy wykazał superplastyfikator PC, pomimo mniejszej ilości zatrzymanych cząsteczek na powierzchni ziaren gipsu. Wzrastająca dawka superplastyfikatorów stopniowo potęgowała efekt zwiększenia ciekłości, ale w przypadku BNS przekroczenie dawki 1% nie wywoływało już intensyfikacji pożądanego rezultatu.



Rysunek 4.8. Wpływ rodzaju i dawki superplastyfikatora w tynku gipsowym na wielkość adsorpcji (a) oraz ciekłość mieszanek (b) [168]

Optymalna dawka superplastyfikatora w mieszankach gipsowych, w większości prac, oscylowała w zakresach poniżej 1%. W badaniach prowadzonych przez Guan i innych [167], jak opisano powyżej, ustalono jako optymalne pod względem wytrzymałościowym zawartości 0,5% wag. i 0,3% wag., używając odpowiednio superplastyfikatora SMF i PC. Podobnie Pundir i inni [128] raportowali, że superplastyfikator SMF, zastosowany w ilości 0,6% wag. w tynku gipsowym, pozwala na uzyskanie najwyższych wytrzymałości na zginanie i ściskanie, w analizowanym zakresie domieszkiwania 0,1 – 1% wag. Natomiast Arikani i Sobolev [169], badając zastosowanie superplastyfikatora SMF w dawkach do 1% wag. w materiale gipsowym, otrzymali najbardziej obiecujące wyniki używając superplastyfikator w zakresie 0,025 – 0,1% wag.

GENEZA, TEZA, CEL I ZAKRES PRACY

Geneza

Zaawansowane materiały budowlane, spełniające równocześnie kilka różnych funkcji, stanowią obecnie przedmiot zainteresowania badaczy na całym świecie. Duży potencjał tkwi w wykorzystaniu fotokatalizatorów, jako komponentów w materiałach budowlanych, które mogą umożliwić rozkład uciążliwych zanieczyszczeń środowiskowych. Dotychczasowe prace naukowe w tej tematyce związane były w szczególności z fotokatalitycznymi cementami i betonami. Natomiast stosowane domieszki / dodatki bazowały na komercyjnie dostępnych fotokatalizatorach, aktywnych pod działaniem promieniowania UV. Wskazywano również, że obecność cząstek fotokatalizatora może wyraźnie oddziaływać na właściwości techniczne materiałów cementowych i betonowych.

Materiały gipsowe są kolejną grupą materiałów budowlanych o bardzo szerokim zakresie zastosowań, dedykowanych jednak do wnętrz pomieszczeń. Natomiast prowadzone na świecie badania nad modyfikowanymi fotokatalizatorami wskazują na możliwość użycia fotokatalizatorów nie tylko w miejscach z dostępem światła słonecznego, ale także w pomieszczeniach, gdzie występuje głównie światło widzialne. Uzasadnia to tym samym potrzebę badań nad oddziaływaniem cząstek fotokatalizatora na właściwości materiałów gipsowych.

Teza

Przeprowadzone studium literatury, dotyczące fotokatalitycznych materiałów budowlanych, pozwala na sformułowanie następującej tezy pracy doktorskiej:

Istnieje możliwość otrzymania modyfikowanych materiałów gipsowych odznaczających się zarówno aktywnością fotokatalityczną w kierunku samooczyszczania i usuwania zanieczyszczeń powietrza, jak i odpowiednimi parametrami mechanicznymi i użytkowymi, wymaganymi dla gipsowych wyrobów budowlanych, a wskazanymi w ustaleniach normowych.

Cel

Celem pracy jest określenie wpływu obecności cząstek fotokatalizatora na parametry użytkowe, mechaniczne i fizykochemiczne wyrobów gipsowych, ze szczególnym uwzględnieniem rodzaju i dawki dodawanego fotokatalizatora oraz obecności innych komponentów poprawiających właściwości techniczne produktów gipsowych. Wyniki badań pozwolą ustalić jakie parametry fizykochemiczne stosowanych fotokatalizatorów powinny być uwzględniane w projektowaniu modyfikowanych mieszanek gipsowych.

Zakres

Zakres pracy został ustalony w taki sposób, aby w jak największym stopniu uzyskać pełen obraz poruszanej problematyki badawczej. Ustalone ramy etapów badawczych obejmują następujące aspekty:

a) Podejmowane działania:

- dobór dawki i rodzaju fotokatalizatorów oraz komponentów dodatkowych;
- otrzymanie modyfikowanych materiałów gipsowych;
- szczegółowe badania uzyskanych zaczynów i zapraw gipsowych;
- weryfikacja cech otrzymanych produktów w świetle wymagań normowych.

b) Kierunki badawcze:

- parametry techniczne (mechaniczne i użytkowe);
- parametry fizykochemiczne (powierzchnia właściwa, fazy krystaliczne, morfologia);
- aktywność fotokatalityczna (samooczyszczanie i oczyszczanie powietrza).

c) Skala badań:

- badania na próbkach w małej skali (ze względu na dostępność fotokatalizatorów preparowanych w skali laboratoryjnej);
- badania standardowe (normowe).

d) Materiały gipsowe poddawane modyfikacji:

- spoiwo gipsowe (badania zaczynów),
- mieszanki gipsowe (badania zapraw).

Z uwagi na docelową funkcjonalność sporządzanych produktów gipsowych, w badaniach wykorzystane zostały powszechnie dostępne formy gipsu (gips budowlany/syntetyczny, tynk gipsowy). Przy wyborze fotokatalizatora kierowano się także jego dostępnością. Modyfikowane fotokatalizatory oparte są na regionalnym półprodukcie TiO_2 , a pierwiastki modyfikujące to azot, węgiel.

Oryginalność przedstawianych w pracy badań obejmuje w szczególności następujące zagadnienia:

- otrzymanie i badania fotokatalitycznego wyrobu budowlanego o matrycy gipsowej;
- ukierunkowanie na fotokatalityczne materiały na bazie gipsu przeznaczone do wnętrz pomieszczeń;
- wykorzystanie modyfikowanych fotokatalizatorów, preparowanych na bazie regionalnego półproduktu;
- powiązanie właściwości fizykochemicznych różnych fotokatalizatorów z parametrami technicznymi wyrobu gipsowego.

PROGRAM I METODYKA PROWADZONYCH BADAŃ

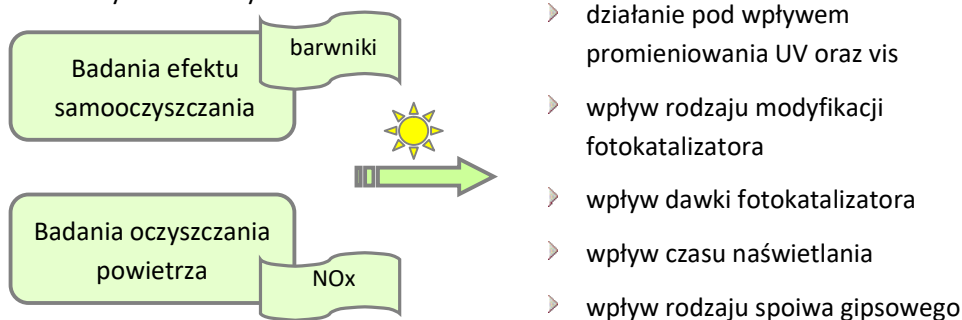
5. Program badawczy

Program badań zaplanowano w taki sposób, aby na każdym etapie wyłonić materiały gipsowe odznaczające się największym potencjałem badawczym i aplikacyjnym. Uwzględniano także fakt dostępności modyfikowanych fotokatalizatorów, które otrzymywane były w skali laboratoryjnej. Poniżej w sposób graficzny przedstawiono wyodrębnione bloki badawcze.

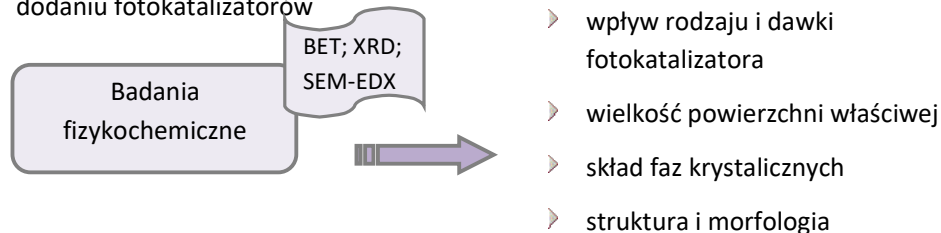
I blok badawczy – Badania na próbkach w małej skali

- ➔ Stosowana matryca gipsowa: spoiwo gipsowe (gips budowlany lub gips syntetyczny)
- ➔ Stosowane fotokatalizatory: komercyjny TiO_2 ; modyfikowane TiO_2 (modyfikacje różnymi pierwiastkami w różnych temperaturach)
- ➔ Stosowane dawki fotokatalizatora: od 1 do 20% wag. w stosunku do masy matrycy

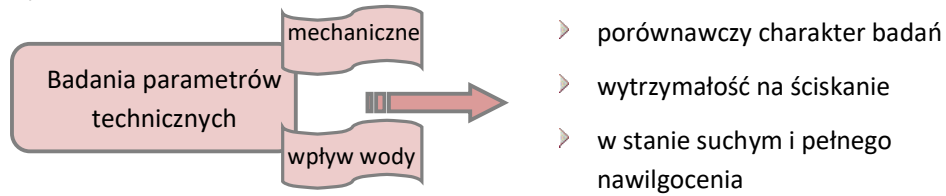
- ◆ Etap 1: Wstępna ocena aktywności fotokatalitycznej próbek gipsowych zawierających materiały fotokatalityczne



- ◆ Etap 2: Ocena parametrów fizykochemicznych materiałów gipsowych powstałych po dodaniu fotokatalizatorów



- ◆ Etap 3: Wstępna ocena parametrów technicznych materiałów gipsowych powstałych po dodaniu fotokatalizatorów



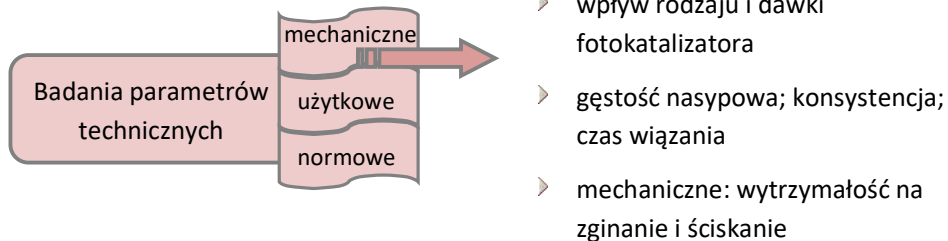
Założone rezultaty I bloku badawczego:

- ocena zasadności wprowadzania cząstek fotokatalizatora do matrycy gipsowej na podstawie efektywności działania samooczyszczającego i oczyszczającego powietrze;
- określenie parametrów fizykochemicznych modyfikowanych gipsów;
- dobór fotokatalizatorów do badań w skali standardowej;
- dobór wielkości dawek fotokatalizatora w matrycy gipsowej.

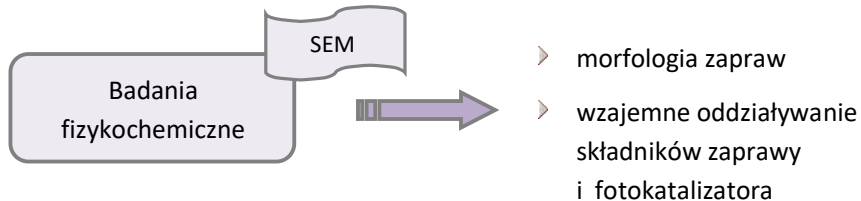
II blok badawczy – Badania standardowe

- ➔ Stosowana matryca gipsowa: mieszanka – tynk gipsowy
- ➔ Stosowane fotokatalizatory: wybrane
- ➔ Stosowane dawki fotokatalizatora: wybrane

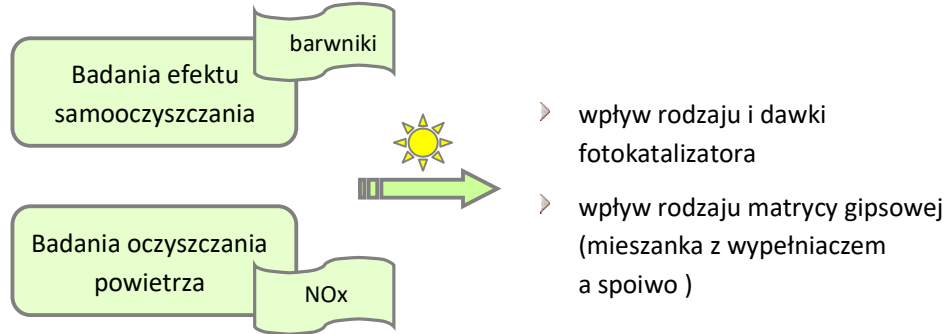
- ◆ Etap 1: Ocena parametrów technicznych materiałów gipsowych według wymogów normowych



- ◆ Etap 2: Ocena parametrów morfologicznych stwardniałych zapraw gipsowych



◆ Etap 3: Ocena aktywności fotokatalitycznej stwardniałych zapraw gipsowych



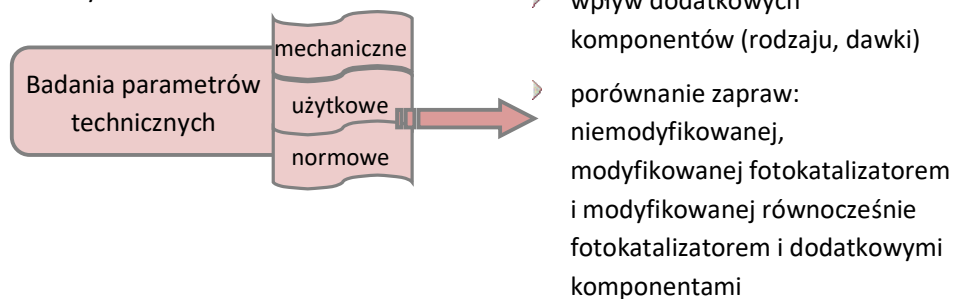
Założone rezultaty II bloku badawczego:

- określenie parametrów technicznych modyfikowanych gipsów według procedur normowych;
- porównanie uzyskanych wyników parametrów technicznych z wymaganymi wartościami normowymi;
- określenie wpływu rodzaju i dawki fotokatalizatora na parametry techniczne stwardniałych zapraw gipsowych;
- weryfikacja aktywności fotokatalitycznej stwardniałych zapraw gipsowych.

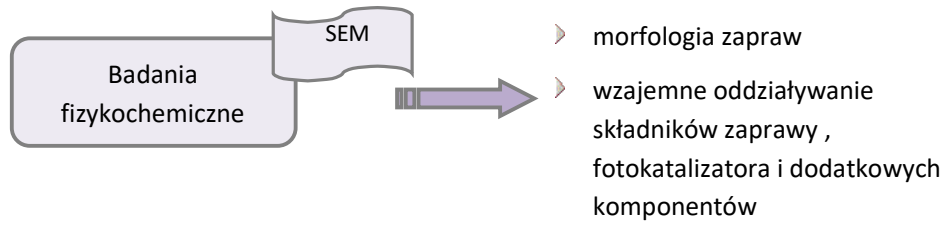
III blok badawczy – Badania z komponentami polepszającymi parametry techniczne

- ➔ Stosowana matryca gipsowa: mieszanka – tynk gipsowy
- ➔ Stosowane wybrane rodzaje i dawki fotokatalizatorów
- ➔ Stosowane dodatkowe komponenty do mieszanek gipsowych, o przesłankach wskazujących na możliwość polepszenia parametrów technicznych

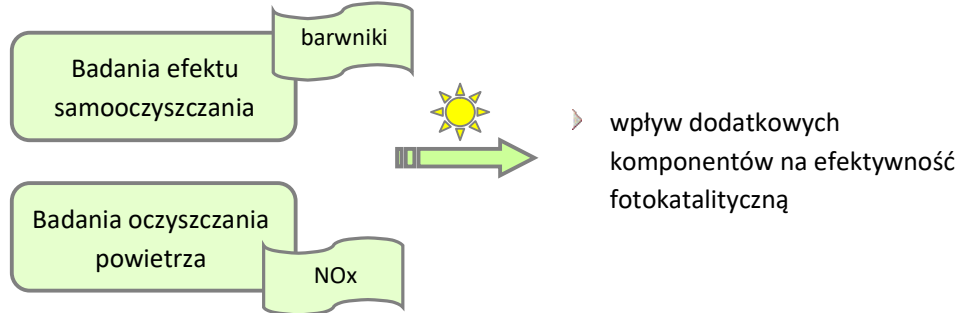
◆ Etap 1: Ocena parametrów technicznych materiałów gipsowych według wymogów normowych



◆ Etap 2: Ocena parametrów morfologicznych stwardniałych zapraw gipsowych



◆ Etap 3: Ocena aktywności fotokatalitycznej stwardniałych zapraw gipsowych



Założone rezultaty III bloku badawczego:

- osiągnięcie celu pracy;
- potwierdzenie lub obalenie tezy badawczej;
- wskazanie czynników, związanych z dodawanymi fotokatalizatorami a wpływających na końcowe produkty gipsowe, które należy uwzględnić w projektowaniu mieszanek.

6. Charakterystyka stosowanych materiałów

Badania obejmowały modyfikowane materiały budowlane, w skład których wchodziły: matryca gipsowa, fotokatalizator i ewentualne inne komponenty mające na celu poprawę właściwości produktów finalnych.

6.1. Charakterystyka matryc gipsowych

Stosowano trzy rodzaje matryc gipsowych, stanowiących bazę modyfikowanych materiałów gipsowych:

- gips budowlany (oznaczenie GB)

Gips budowlany produkcji „Dolina Nidy” stanowi spoiwo mineralne uzyskane w procesie częściowego odwodnienia naturalnego kamienia gipsowego, pochodzącego z odkrywkowej kopalni gipsu. Zgodnie z deklaracją producenta ten wyrób budowlany jest zharmonizowany z obowiązującą normą europejską PN-EN 13279 – 1: *Spojwa gipsowe i tynki gipsowe. Część 1: Definicje i wymagania* [A7]. Specyfikację techniczną stosowanego gipsu budowlanego zamieszczono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Charakterystyka gipsu budowlanego „Dolina Nidy”

Skład	CaSO ₄ > 50%
Początek wiązania	po ok. 3 min
Czas gotowości do pracy	ok. 10 min
pH	7 – 8 (dla 10% mieszaniny z wodą)
Klasa reakcji na ogień	A1

- gips odpadowy (oznaczenie GO)

Gips odpadowy został dostarczony przez elektrownię „PGE Dolna Odra”. Stanowi on produkt odpadowy z instalacji odsiarczania spalin metodą mokłą wapienną. Klasyfikowany jest też jako gips syntetyczny. W porównaniu do gipsu naturalnego charakteryzuje się niższą białością, ale posiada wyższą zawartość siarczynu wapnia (95 - 97%) [107].

- maszynowy tynk gipsowy (oznaczenie T)

Tynk gipsowy przeznaczony do nakładania mechanicznego MP75, produkcji „Knauf”, jest wyrobem mineralnym oznaczonym kodem identyfikacyjnym B1/50/2. Zgodnie z deklaracją producenta tynk MP75 jest zharmonizowany z obowiązującą normą europejską PN-EN 13279-1 [A7]. Specyfikację techniczną stosowanego tynku gipsowego zamieszczono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Charakterystyka tynku gipsowego MP75 „Knauf”

Skład	CaSO ₄ 40 – 80 %	CaCO ₃ 20 – 60%	Ca(OH) ₂ ≤ 2%
pH	10 – 12 (dla 10% mieszaniny z wodą)		
Ciężar nasypowy	1100 kg/m ³		
Wytrzymałość na zginanie	≥ 1 N/mm ²		
Wytrzymałość na ściskanie	≥ 2 N/mm ²		
Przyczepność do podłoża	≥ 0,1 N/mm ²		
Współczynnik paroprzepuszczalności	10		
Współczynnik przewodzenia ciepła	≤ 0,39 W/mK		
Klasa reakcji na ogień	A1		

6.2. Charakterystyka fizykochemiczna fotokatalizatorów

Jako dodatek/domieszkę fotokatalityczną do materiałów gipsowych stosowano zarówno fotokatalizator komercyjny, jak i fotokatalizatory preparowane laboratoryjnie, poddawane modyfikacjom. Szczegółową charakterystykę stosowanych w pracy fotokatalizatorów przedstawiono w tabeli 6.3. Podane wielkości parametrów fizykochemicznych zostały oznaczone przy użyciu następującej aparatury analitycznej: dyfraktrometru X’Pert PRO Philips (wielkość kryształitów i udział faz krystalicznych), aparatu Qadrasorb SI (pomiar powierzchni właściwej – S_{BET}), analizatora ONH 836 (zawartość azotu i węgla).

Tabela 6.3. Parametry fizykochemiczne fotokatalizatorów [170 – 174]

Fotokatalizator	Wielkość kryształitów [nm]	Udział faz krystalicznych [%]		Wielkość powierzchni właściwej, S_{BET} [m ² /g]	Zawartość azotu [% wag.]	Zawartość węgla [% wag.]
		Anataz	Rutyl			
komercyjny P25	21	80	20	55	-	-
TiO ₂	6,6	97	3	483	-	-
TiO ₂ /N	10,8	97	3	235	0,49	0,08
TiO ₂ /N-start	9,5	97	3	312	0,35	0,08
TiO ₂ /N-100	9,5	97	3	259	1,11	0,07
TiO ₂ /C-100	9,6	97	3	263	0,27	1,90
TiO ₂ /N,C-100	9,6	97	3	269	0,93	1,03
TiO ₂ /N,C-300	12,5	97	3	168	0,77	0,87
TiO ₂ /N,C-500	23,0	96	4	70	0,47	0,11
TiO ₂ /N,C-600	33,3	88	12	23	0,39	0,04
TiO ₂ /N,C-800	-	0	100	11	0,12	0,01

Komercyjny fotokatalizator Aeroxide P 25, produkowany przez firmę Evonik w Niemczech, jest jednym z najczęściej stosowanych fotokatalizatorów, w szeregu prac badawczych, na całym świecie (oznaczenie P25).

Bazą dla otrzymanych fotokatalizatorów był półprodukt pochodzący z produkcji bieli tytanowej w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. Półprodukt charakteryzuje się silnie kwaśnym odczynem i wysokim udziałem fazy amorficznej ditlenku tytanu. W badaniach stosowano ten materiał fotokatalityczny po uprzednim wysuszeniu i kalcynowaniu w piecu muflowym w 100°C przez 24 godziny i roztarciu w moździerz agatowym (oznaczenie TiO₂).

Przy użyciu specjalnie zaprojektowanej instalacji HEL Ltd. Autolab E 746 półprodukt TiO₂ poddano modyfikacji azotem. Głównym etapem przeprowadzanej obróbki było kontaktowanie półproduktu TiO₂ z wodą amoniakalną (2,5%, POCH) w autoklawie przez 4 godziny, w temperaturze 100°C, przy autogenicznym ciśnieniu i ciągłym mieszaniu. Uzyskany fotokatalizator kalcynowano w piecu muflowym w 100°C przez 24 godziny i rozcierano w moździerz agatowym (oznaczenie TiO₂/N). Fotokatalityczne działanie tego fotokatalizatora zostało potwierdzone w kilku publikacjach [170, 175, 176], w kierunku rozkładu zanieczyszczeń obecnych w wodzie i ściekach.

Półprodukt TiO₂, przemyty uprzednio wodą amoniakalną w stanie standardowym, czyli w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, (oznaczenie TiO₂/N-start), poddano także modyfikacji pierwiastkami niemetalami, które dostarczono w fazie gazowej. Mianowicie przemyty, wysuszony i roztarty TiO₂/N-start umieszczono w piecu rurowym i ogrzewano do określonej temperatury, w zakresie 100°C – 800°C, przy ciągłym przepływie gazu obojętnego – argonu (100 cm³/min, 99,999% Messer). Następnie gaz obojętny zastąpiono gazowym amoniakiem (99,85%, Messer), stanowiącym źródło azotu, który przepływał z prędkością 200 cm³/min przez płuczkę zawierającą 50 cm³ etanolu (96,0%, POCH), stanowiącego źródło węgla. Warunki procesowe utrzymywano przez 1,5 godziny. Uzyskane fotokatalizatory roztarto w moździerz agatowym (oznaczenie TiO₂/N,C-100, TiO₂/N,C-300, TiO₂/N,C-500, TiO₂/N,C-600, TiO₂/N,C-800).

W przypadku modyfikacji TiO₂/N-start pojedynczym pierwiastkiem, dostarczanym w fazie gazowej, materiał poddano oddziaływaniu przepływającego gazowego amoniaku, z pominięciem płuczki z alkoholem (oznaczenie TiO₂/N-100) lub oddziaływaniu gazu obojętnego przepływającego przez płuczkę z alkoholem (oznaczenie TiO₂/C-100).

6.3. Charakterystyka pozostałych komponentów

W wybranych seriach badań zastosowano włókno szklane, jako zbrojenie rozproszone zapraw gipsowych. Włókno typu E, wykonane ze szkła glino-krzemianowego, cięte na długość 12 mm, dostarczone zostało przez firmę ”Rozenblat”. Szczegółową charakterystykę włókna szklanego zamieszczono w tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Charakterystyka stosowanego włókna szklanego

Skład [%]	SiO ₂ 52-56	B ₂ O ₃ 4-6%	Al ₂ O ₃ 12-15	CaO 21-23	MgO 0,4-4	TiO ₂ 0,2- 0,5	Na ₂ O 0-1	Fe ₂ O ₃ 0,2- 0,4
Współczynnik załamania światła	1,547							
Wytrzymałość na rozciąganie	3100 – 3800 MPa							
Moduł sprężystości	76 – 78 GPa							
Wydłużenie przy zerwaniu	4,5 – 4,9%							

W wybranych seriach prób użyto superplastyfikator, jako domieszkę upłynniającą lub znacznie redukującą ilość wody zarobowej w zaprawach. Superplastyfikator, MasterGlenium ACE 430, oparty na nowej generacji polikarboksylovym eterze, został dostarczony przez firmę Master Builders. Szczegółową charakterystykę stosowanego superplastyfikatora zamieszczono w tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Charakterystyka stosowanego superplastyfikatora

Surowiec	eter polikarboksylovym
pH	6
Forma	ciecz
Kolor	brązowy
Gęstość	1,06 g/cm ³
Zawartość chlorków	≤ 0,1%
Zawartość alkaliów	≤ 0,6%
Zmniejszenie ilości wody zarobowej	≥ 12%
Zalecane dozowanie	0,2 – 3,0%

7. Sporządzane mieszanki gipsowe

Zaprojektowano szereg mieszanek gipsowych, różniących się rodzajem matrycy gipsowej, rodzajem fotokatalizatora oraz ewentualnie zawierających dodatkowe komponenty, takie jak włókno szklane i/lub superplastyfikator.

Składy mieszanek ustalono w sposób doświadczalny. Przy komponowaniu składu mieszanek kierowano się następującymi założeniami:

- udział fotokatalizatora różnicowano w zakresie od 1 do 20% wag. w stosunku do masy matrycy gipsowej;
- współczynniki wodno-gipsowe ustalano w odniesieniu do sumarycznej masy matrycy gipsowej i fotokatalizatora;
- udział włókna szklanego różnicowano w zakresie od 0,1 do 0,5% wag. w stosunku do sumarycznej masy matrycy gipsowej i fotokatalizatora;
- udział superplastyfikatora różnicowano w zakresie od 0,01 do 0,2% wag. w stosunku do sumarycznej masy matrycy gipsowej i fotokatalizatora;
- używano wody dejonizowanej w charakterze wody zarobowej.

Należy podkreślić, że pomimo stosowania tynku gipsowego tego samego producenta, kolejne partie materiału różniły się znacznie zawartością wody związanej w postaci hydratów. Wynikało to zapewne z różnych warunków przechowywania mieszanek tynkarskich. Zróżnicowanie wilgotności próbek tynku z różnych partii produkcyjnych potwierdzono przy użyciu wagosuszarki analitycznej. Z tego względu badania przeprowadzono kierując się stałą konsystencją zaprawy (z wyjątkiem badań określających wpływ obecności fotokatalizatora na konsystencję zaprawy). Stosunek w/t ustalony był dla samego tynku przed każdą serią pomiarową.

Podczas sporządzania mieszanek ze spoiwa gipsowego stosowano operację ucierania z fotokatalizatorem w celu zapewnienia homogeniczności materiału. Jednak w przypadku mieszanek, w których bazą był tynk gipsowy nie stosowano już tej operacji jednostkowej, tylko przeprowadzano ręczne dokładne wymieszanie.

8. Metody badań właściwości fizykochemicznych modyfikowanych gipsów

8.1. Wielkość powierzchni właściwej – S_{BET}

Powierzchnię właściwą próbek gipsowych oznaczono aparatem Quadrasorb SI (Quantachrome Instruments, USA) przy wykorzystaniu metody BET (*Brauner – Emmet – Teller*). Metoda pomiarowa powierzchni właściwej (S_{BET}) wykorzystuje izotermę adsorpcji – desorpcji par azotu w temperaturze -196°C . Pomiary wykonano po uprzednim odgazowaniu próbek pod stałą próżnią, co przeprowadzono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Metoda obliczeniowa bazuje na wykorzystaniu części adsorpcyjnej izoterm w przedziale ciśnień względnych w zakresie od 0,05 do 0,5.

8.2. Struktura krystaliczna – dyfrakcja rentgenowska X-ray

Struktura krystaliczna próbek gipsowych została określona na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej promieniowania X przy użyciu dyfraktometru X'Pert PRO Philips. Aparat wykorzystuje do pomiarów promieniowanie rentgenowskie emitowane z anody miedzianej ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$). Próbkę skanowano w czasie pomiarów w zakresie kątowym 2θ : $10 - 70^{\circ}$, z krokiem skanu $0,05^{\circ}$. Interpretację otrzymanych dyfraktogramów i rozpoznanie występujących faz krystalicznych w próbkach przeprowadzono wykorzystując bazy danych zawierające karty wzorców JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

8.3. Morfologia – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDX)

Badania morfologii próbek przeprowadzono skaningowym mikroskopem elektronowym (ang. *Scanning Electron Microscopy – SEM*). Wykorzystano model mikroskopu CFE-SEM Hitachi SU8020, Schaumburg, IL, wyprodukowany w USA. Badana powierzchnia próbek została zobrazowana w postaci zdjęć, wykonanych przy znacznych powiększeniach. Równocześnie wyposażenie mikroskopu w system EDX (ang. *Energy Dispersive X-ray*) umożliwiło określenie składu pierwiastkowego analizowanych próbek. Wykorzystano system EDX produkcji Thermo Fisher Scientific, Inc., Hampton, IL, USA. Przed analizami próbki zostały wzbudzone strumieniem wiązki elektronów o energii 30 kV .

8.4. Wielkość mikrocząstek

Rozkład wielkości mikrocząstek i ich wartość średnią dla wybranych materiałów gipsowych badano przy użyciu Laserowego Analizatora Wielkości Cząstek HORIBA LA-950 (Horiba, Ltd., Japonia). Technika LA-950 polega na umieszczeniu dyspersji badanego materiału w równoległym strumieniu laserowym. W badaniu wykorzystany zostaje fakt, że cząstki materiału rozpraszają światło pod stałymi kątami, zależnymi od ich średnicy. W celu lepszego rozdzielania badanych cząstek pomiary poprzedzone były zastosowaniem ultradźwięków (o maksymalnej mocy 20 kHz).

9. Metody badań parametrów technicznych modyfikowanych gipsów

9.1. Oznaczenie gęstości nasypowej

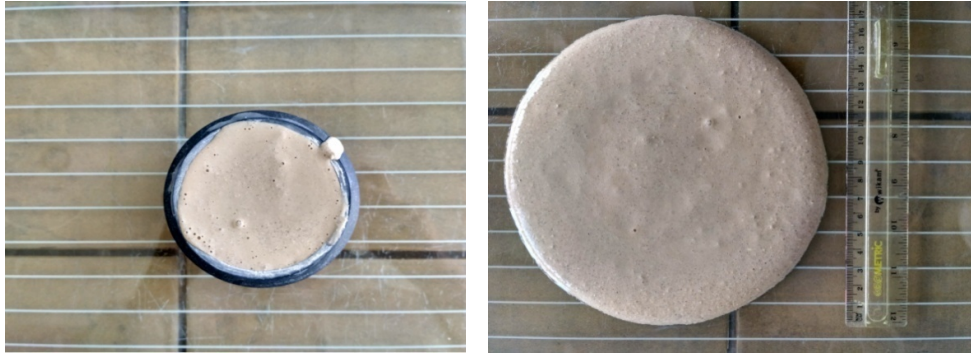
Mieszanki gipsowe w stanie suchym, jako materiały sypkie, zostały scharakteryzowane w kierunku cech technicznych za pomocą parametru gęstości nasypowej. Oznaczenie gęstości nasypowej w stanie luźnym wykonano według normy PN-EN 1097-3: *Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Oznaczenie gęstości nasypowej i jamistości* [A9]. Parametr ten wskazuje, jaki jest stosunek masy mieszanki do jej objętości, z uwzględnieniem porów w ziarnach oraz przestrzeni międzyziarnowych. Cylinder pomiarowy o dokładnie zważonej masie i znanej objętości wypełniono badaną mieszanką, nie dopuszczając do ubicia i segregacji materiału. Po ostrożnym usunięciu nadmiaru mieszanki zważono napełniony cylinder. Oznaczenie wykonano na minimum dwóch próbkach. Gęstość nasypową obliczono ze wzoru 9.1:

$$\rho_n = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (9.1)$$

gdzie: ρ_n – gęstość nasypowa [g/dm^3]; m_2 – masa cylindra pomiarowego i próbki w stanie luźnym [g]; m_1 – masa suchego cylindra pomiarowego [g]; V – pojemność cylindra pomiarowego [dm^3].

9.2. Oznaczenie konsystencji

Gips/mieszanki gipsowe zarabiano wodą w celu uzyskania zaczynów/zapraw gipsowych do dalszych badań. Konsystencję oznaczono według normy PN-EN 13279 – 2: *Spoiwa gipsowe i tynki gipsowe. Część 2: Metody badań* [A8], stosując metodę dyspersji. Odważoną masę wody (500 g) zasypywano mieszanką gipsową w czasie 30 s. Następnie po upływie kolejnych 60 s, w czasie których woda nasiąkała w sypki materiał, zaczyn/zaprawę mieszano ręcznie przez 30 s w sposób naśladujący „ósemki”, w tempie jednej „ósemki” na sekundę. Po kolejnych 30 s pozostawienia mieszanki ponownie, w ten sam sposób, mieszano materiał przez 30 s. Tak przygotowany zaczyn/zaprawę wlewano do pierścienia Vicata, umieszczonego na dużej szklanej płytce. Ewentualny nadmiar materiału usuwano nożem, ruchami przypominającymi piłowanie. Po upływie 3 min i 15 s od rozpoczęcia zasypywania wody mieszanką gipsową szybkim i zdecydowanym ruchem podnoszono pierścień Vicata pionowo do góry. Wówczas mieszanka swobodnie rozplywała się na szklanej płytce, co zobrazowano na rysunku 9.1.



Rysunek 9.1. Rozpływ placka zaprawy gipsowej przy pomiarze konsystencji metodą dyspersji

Rozpływ powstałego placka mierzono w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach. Konsystencja uznawana jest za normową, gdy średnica rozpływu placka mieści się w zakresie 15 – 21 cm. Stosunek woda/spoiwo (w/s) lub woda/tynek (w/t) obliczano według wzoru 9.2:

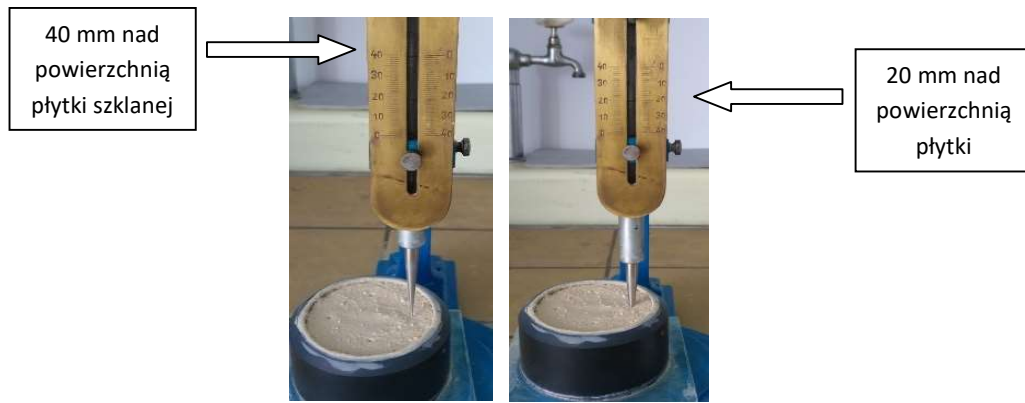
$$R = \frac{m_w}{m_s} \quad (9.2)$$

gdzie: R – stosunek woda/spoiwo lub woda/tynek; m_w – masa wody zarobowej [g]; m_s – masa spoiwa lub tynku w stanie sypkim [g].

W przeprowadzonych badaniach, w niektórych seriach pomiarowych, dobierano masę wody tak, aby uzyskać konsystencję normową, a w innych seriach badawczych mierzono, jaka jest konsystencja przy określonych masach wody i mieszanki gipsowej w stanie sypkim.

9.3. Oznaczenie czasu wiązania

Czas wiązania otrzymanych zapraw mierzono metodą Vicata, zgodnie z normą PN-EN 13279-2 [A8]. Oznaczenie dotyczyło określenia początku czasu wiązania. Aparat Vicata, wyposażony w stożek zanurzeniowy, kalibrowano przed pomiarami. Mieszkę gipsową zarabiano wodą w sposób, i w ilości, określonych podczas pomiarów konsystencji (rozdział 9.2). Zaprawę wlewano do pierścienia Vicata, umieszczonego na szklanej płytce. Nadmiar materiału usuwano nożem, ruchami przypominającymi piłowanie. Stożek aparatu pomiarowego opuszczano do powierzchni zaprawy. Następnie zwalniano prowadnicę mechanizmu, pozwalając na swobodne zanurzenie stożka w zaprawie. Odczytywano głębokość zanurzenia stożka ponad szklaną płytkę (rysunek 9.2).



Rysunek 9.2. Pomiar czasu wiązania zaprawy gipsowej aparatem Vicata wyposażonym w stożek zanurzeniowy

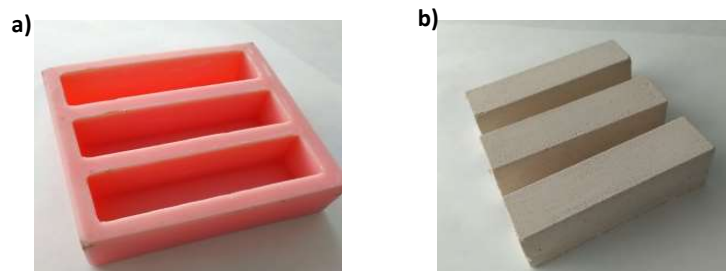
Odstępy czasu pomiędzy kolejnymi zanurzeniami stożka wynosiły około 1/20 spodziewanego czasu wiązania. Zachowano co najmniej 12 mm odległości pomiędzy kolejnymi zagłębieniami stożka oraz 10 mm odległości od krawędzi pierścienia Vicata. Za początek czasu wiązania uznawany jest moment osiągnięcia głębokości zanurzenia stożka 22 ± 2 mm ponad szklaną płytkę. Czas wiązania obliczano według wzoru 9.3:

$$t = t_1 - t_0 \quad (9.3)$$

gdzie: t – początkowy czas wiązania [min]; t_1 – czas, w którym osiągnięto docelową głębokość zanurzenia stożka [min]; t_0 – czas rozpoczęcia zasypywania wody zarobowej mieszanką gipsową [min].

9.4. Oznaczenie wytrzymałości na zginanie

Do badań wytrzymałościowych próbki przygotowano w formie beleczek, o wymiarach normowych wynoszących $40 \times 40 \times 160$ mm. Stosowano specjalnie zaprojektowane formy silikonowe (rysunek 9.3), które przed wylaniem zaprawy pokrywano cienką warstwą oleju silikonowego. Wysoka elastyczność form umożliwiała sprawne rozformowanie próbek po stwardnieniu.



Rysunek 9.3. Formy silikonowe (a) do przygotowania próbek w formie beleczek (b) do pomiarów wytrzymałościowych

Pomiar wytrzymałości na zginanie przeprowadzono zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 13279-2 [A8]. Zaprawę, przygotowaną według procedur i parametrów ustalonych w rozdziale 9.2, przelewano do form bezpośrednio po jej otrzymaniu, zwracając uwagę na usunięcie pęcherzyków powietrza. Nadmiar zaprawy usuwano przy pomocy noża, ruchami przypominającymi piłowanie. Próbkę przykrywano szklaną płytką, na wysokości około 2 cm od ich powierzchni. Miało to na celu zapobiec nadmiernemu odsychnaniu próbek i zapewnieniu odpowiedniej ilości wody do procesu hydratacji. Po 5 dniach próbki odkrywano. Rozformowanie beleczek przeprowadzono po 7 dniach od momentu przygotowania próbek. Taki czas był potrzebny do osiągnięcia odpowiedniej wytrzymałości beleczek, pozwalającej na ich rozformowanie. Po rozformowaniu próbki przechowywano przez 7 dni w warunkach atmosferycznych. Następnie beleczki suszono do stałej masy w temperaturze 40°C (około 2 – 3 dni). Badania wytrzymałości przeprowadzono po schłodzeniu próbek do temperatury pokojowej.

Pomiary wytrzymałości na zginanie wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Walter + Bai, typu OB 3000/200 (rysunek 9.4). Próbkę umieszczano na rolkach podporowych, odległych od siebie o 10 cm. Następnie za pomocą wałka obciążającego, centralnie na beleczkę oddziaływała siła, aż do momentu złamania beleczki. Wartość maksymalnej siły nacisku, powodującej złamanie beleczki, umożliwiła określenie wytrzymałości próbki na zginanie, za pomocą równania (9.4):

$$P_F = 0,00234 \times P_{max} \quad (9.4)$$

gdzie: P_F – wytrzymałość na zginanie [N/mm^2]; P_{max} – maksymalna siła potrzebna do złamania próbki [N].



Rysunek 9.4. Dwumodułowa maszyna wytrzymałościowa do pomiarów wytrzymałości na zginanie i ściskanie (Walter + Bai, typ OB 3000/200)

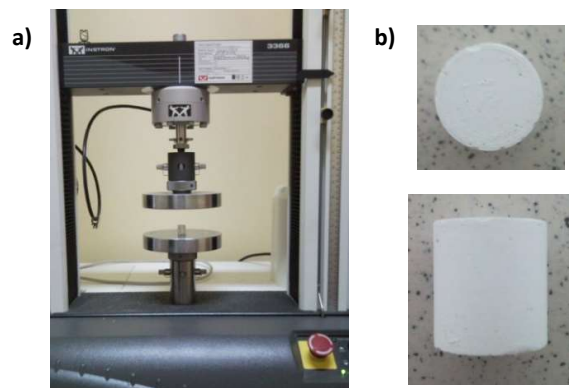
9.5. Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie

Połówki beleczek, które otrzymano po badaniu wytrzymałości na zginanie, wykorzystano do oznaczenia kolejnego parametru mechanicznego – wytrzymałości na ściskanie. Postępowano ściśle według normy PN-EN 13279-2 [A8]. Zastosowano drugi moduł tej samej maszyny wytrzymałościowej (firmy Walter + Bai, typu OB 3000/200). Połówki beleczek umieszczano pomiędzy stalowymi płytami dociskowymi w taki sposób, aby powierzchnia przylegania do płyt obejmowała większe ścianki próbki, zwracając równocześnie uwagę na zapewnienie jak najlepszego przylegania. Ponadto próbki sytuowano w maszynie pomiarowej centralnie, żeby oś górnej płyty dociskowej przechodziła przez środek ściskanej powierzchni. Próbki poddawane były ściskaniu do momentu pojawienia się pierwszych spękań, których powstanie było tożsame ze zniszczeniem próbki. Wytrzymałość na ściskanie obliczano według wzoru (9.5):

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (9.5)$$

gdzie: R_c – wytrzymałość na ściskanie [N/mm^2]; F_c – siła, przy której odnotowano zniszczenie próbki [N]; wartość 1600 związana jest z wielkością powierzchni ściskanej ($40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$).

W ramach badań wstępnych przeprowadzono analizę wytrzymałości na ściskanie próbek gipsowych o pomniejszych wymiarach (kształtki cylindryczne $16 \times \text{Ø}15 \text{ mm}$). Zastosowano maszynę wytrzymałościową Instron 3366 (Instron Corporation, UK), co zobrazowano na rysunku 9.5. Ze względu na nie normowe wymiary próbek, badania miały w większym stopniu charakter porównawczy i rozpoznawczy niż znaczenie określenia bezwzględnej wartości wytrzymałości na ściskanie.

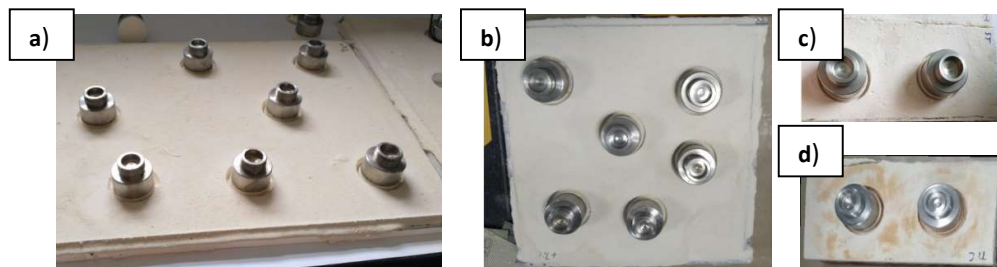


Rysunek 9.5. Maszyna wytrzymałościowa Instron 3366 (a) wykorzystana do badania próbek cylindrycznych (b)

9.6. Oznaczenie przyczepności

Przyczepność zapraw gipsowych do różnych podłoży przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 13279-2 [A8]. Badania realizowano w odniesieniu do następujących podłoży budowlanych: płyta gipsowo-kartonowa, bloczek silikatowy, cegła ceramiczna i podkład betonowy. Zaprawy sporządzano zgodnie z ustaleniami opisanymi w rozdziale 9.2. W celu równomiernego rozprowadzenia zaprawy na powierzchni podłoża, na obrzeżach płyty gipsowo-kartonowej oraz podłoża betonowego naklejono listwy prowadzące. Natomiast naokoło bloczka silikatowego i cegły ceramicznej utworzono ściśle przylegające, skręcone ramki drewniane, aby nie ograniczać dostępności i tak stosunkowo niewielkiej powierzchni tych materiałów. Zaprawę nakładano bezpośrednio na lekko zwilżony materiał podłoża. Nie stosowano środka gruntującego. Nałożony materiał rozprowadzono i wyrównywano za pomocą szerokiej szpachli, ustawionej pod niewielkim kątem, ruchem przypominającym piłowanie. Grubość nałożonej warstwy zaprawy gipsowej wynosiła 1 cm. Przygotowane próbki pozostawiano przykryte szklaną płytką, na wysokości około 2 cm od ich powierzchni, w celu ograniczenia nadmiernego odsychania próbek na etapie ich wiązania. Po związaniu zaprawy na podłożu, próbki pozostawiano na okres 7 dni w warunkach atmosferycznych.

Procedurę pomiarową rozpoczęto od wykonania nacięć w stwardniałej zaprawie, w celu odizolowania badanego obszaru od otaczającej reszty materiału. Nacięcia wykonano wiertarką stołową z frezem o średnicy wewnętrznej wynoszącej 50 mm, sięgające 5 mm w głąb podłoża. Zwracano uwagę, aby kolejne nacięcia znajdowały się w odległości przynajmniej 50 mm od krawędzi nałożonej zaprawy i 50 mm od sąsiadujących nacięć. Do odizolowanych obszarów (przynajmniej sześć na każdym podłożu) przyklejano dwuskładnikowym klejem epoksydowym, centralnie na naciętym obszarze, metalowe krążki odrywające o średnicy 50 mm, zaopatrzone w nagwintowany zaczep (rysunek 9.6).



Rysunek 9.6. Płyta G-K (a), płyta betonowa (b), bloczek silikatowy (c) i cegła ceramiczna (d) z nacięciami w stwardniałej zaprawie i naklejonymi krążkami metalowymi

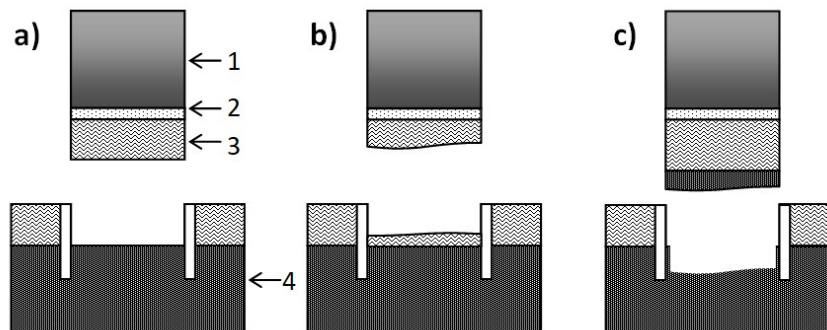
Następnie przykręcano metalowe krążki do urządzenia typu „pull-off” (Baustoff-Prüfsysteme Wennigsen GmbH; model F20D Easy M2000) i przeprowadzano pomiary. Aparat przed każdym pomiarem poziomowano, aby siłę rozciągającą przykładać ściśle prostopadle do

badanego obszaru. W każdej serii pomiarowej odrzucano próby, w których oderwanie nastąpiło w wyniku pęknięcia warstwy kleju pomiędzy metalowym krążkiem, a zaprawą. Po zarejestrowaniu wielkości obciążeń niszczących i znajomości powierzchni poddanej badaniu, wielkość przyczepności była określana na podstawie wzoru 9.6:

$$R_u = \frac{F_u}{A} \quad (9.6)$$

gdzie: R_u – przyczepność [N/mm^2]; F_u – siła odrywająca próbkę [N]; A – powierzchnia odizolowanego badanego obszaru [mm^2].

Podczas wykonywania pomiarów określano także występujący rodzaj rozerwania. Rozerwania klasyfikowano do jednego z następujących modeli, które zobrazowano na rysunku 9.7: a) adhezyjne – występujące na styku pomiędzy zaprawą a podłożem; b) kohezyjne – występujące w obrębie samej zaprawy; c) kohezyjne – występujące w obrębie materiału podłoża. Zwracano także uwagę, czy występują rozerwania obejmujące różne modele w tej samej próbce, w różnym udziale procentowym.



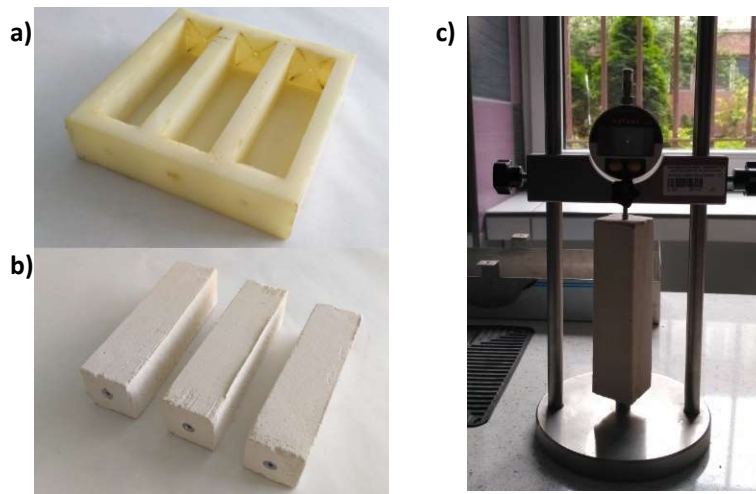
Rysunek 9.7. Modele rozerwania w badaniu przyczepności zaprawy do podłoża budowlanych: a) adhezyjne; b) kohezyjne w zaprawie; c) kohezyjne w podłożu (1 – krążek metalowy; 2 – warstwa kleju; 3 – zaprawa; 4 – podłoże)

9.7. Oznaczenie skurczu przy wysychaniu

Wielkość zmian objętościowych twardniejącej zaprawy gipsowej (skurcz lub pęcznienie) nie stanowi parametru rekomendowanego do określenia w obowiązujących normach europejskich, dotyczących materiałów gipsowych. Badanie skurczu przeprowadzono według wcześniej obowiązujących polskich norm: PN-B-04500: *Zaprawy budowlane – Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych* [A10] oraz PN-B-04360: *Spojwa gipsowe - Metody badań. Oznaczanie cech fizycznych* [A11].

Próbki do badania przygotowano w formie beleczek o wymiarach normowych wynoszących $160 \times 160 \times 40$ mm. Stosowano specjalnie zaprojektowane formy silikonowe, z centralnymi otworami w płaszczyznach czołowych (rysunek 9.8), umożliwiające

zakotwiczenie czopów prostopadle do powierzchni czołowej próbek. Przed wylaniem zaprawy, wewnętrzne ścianki formy pokrywano cienką warstwą oleju silikonowego, omijając czopy. Zaprawę przygotowywano według ustaleń zamieszczonych w rozdziale 9.2. Próbkę przykrywano szklaną płytką, na wysokości około 2 cm od ich powierzchni na czas 5 dni, w celu ograniczenia nadmiernego odsychania próbek na etapie ich wiązania. Gdy próbki osiągnęły stan stwardnienia umożliwiające ich rozformowanie (6 – 7 dni) przeprowadzono pierwszy pomiar przy użyciu aparatu Grauf-Kaufmana (rysunek 9.8).



Rysunek 9.8. Formy silikonowe (a) do przygotowania próbek w formie beleczek z zanurzonymi czopami (b) do pomiarów skurczu aparatem Graf-Kaufmana (c)

Pomiar obejmował długość próbki pomiędzy zewnętrznymi powierzchniami czopów. Wszystkie kolejne pomiary odnosiły się do pierwszego pomiaru, wykonanego bezpośrednio po rozformowaniu próbek. Próbkę sezonowano w różnych warunkach, w zależności od serii pomiarów: a) w warunkach wysokiej wilgotności (95%); b) w warunkach otoczenia; c) w komorze klimatycznej w ustalonych warunkach temperatury (20°C) i wilgotności (55%). Kolejne pomiary wykonywano codziennie, przez okres 10 dni, następnie co tydzień, a ostatni pomiar przeprowadzano 28 dni od czasu rozformowania.

Wielkość jednostkowego skurczu badanej zaprawy określana była za pomocą wzoru (9.7):

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_d}{160} \times 1000 \quad (9.7)$$

gdzie: ε – wielkość skurczu [mm/m]; l_1 – długość próbki bezpośrednio po rozformowaniu [mm]; l_d – długość próbki po okresie d dni twardnienia w określonych warunkach sezonowania [mm].

9.8. Oznaczenie współczynnika rozmiękania

W celu określenia wrażliwości próbek gipsowych na działanie wody, w odniesieniu do parametrów mechanicznych, przeprowadzono dla wybranych próbek badanie współczynnika rozmiękania. Badanie współczynnika rozmiękania materiałów gipsowych nie znajduje się w wytycznych obowiązujących norm europejskich. Sposób badania zaczerpnięto z normy polskiej PN-B-04500 [A10]. Z uwagi na względną wartość mierzonego parametru badania przeprowadzono na pomniejszych próbkach (kształtki cylindryczne $16 \times \text{Ø}15$ mm). Zastosowano maszynę wytrzymałościową Instron 3366 (Instron Corporation, UK).

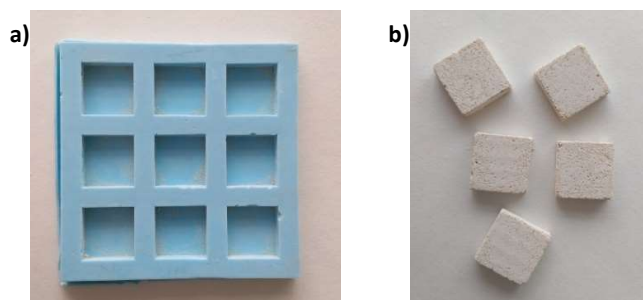
Wykonano przynajmniej sześć próbek badanego materiału. Po stwardnieniu i rozformowaniu próbki suszono do stałej masy w temperaturze 40°C . Trzy próbki poddawano badaniu wytrzymałości na ściskanie. Pozostałe próbki umieszczano w naczyniu, na ruszcie drewnianym, i zalano wodą do $\frac{1}{4}$ wysokości próbki. Po upływie 1 godziny uzupełniano wodę do $\frac{1}{2}$ wysokości próbki. Po upływie kolejnej godziny poziom zalania próbki zwiększano do $\frac{3}{4}$ wysokości. Po upływie sumarycznie 3 godzin próbki całkowicie zalano wodą tak, aby powierzchnia próbek znajdowała się 2 cm pod zwierciadłem wody. Następnie próbki pozostawiano w wodzie na okres 24 godzin. Po zakończeniu moczenia, próbki poddawano badaniu wytrzymałości na ściskanie. Współczynnik rozmiękania obliczano według równania (9.8):

$$K_C = \frac{R_{C,m}}{R_{C,s}} \quad (9.8)$$

gdzie: K_C – współczynnik rozmiękania; $R_{C,m}$ – wytrzymałość na ściskanie próbek w stanie pełnego nawilgocenia [N/mm^2]; $R_{C,s}$ – wytrzymałość na ściskanie próbek w stanie suchym [N/mm^2].

10. Metody badań właściwości samooczyszczających i oczyszczających powietrze modyfikowanych gipsów

Próbki gipsowe do badań fotokatalitycznych przygotowywano, w specjalnie zaprojektowanych formach silikonowych, w formie płytek o wymiarach $20 \times 20 \times 6$ mm (rysunek 10.1). Form nie pokrywano żadną substancją smarną, aby uniknąć zakłóceń podczas pomiarów aktywności. Dzięki małym rozmiarom płytek i elastyczności form rozformowanie przebiegało sprawnie.



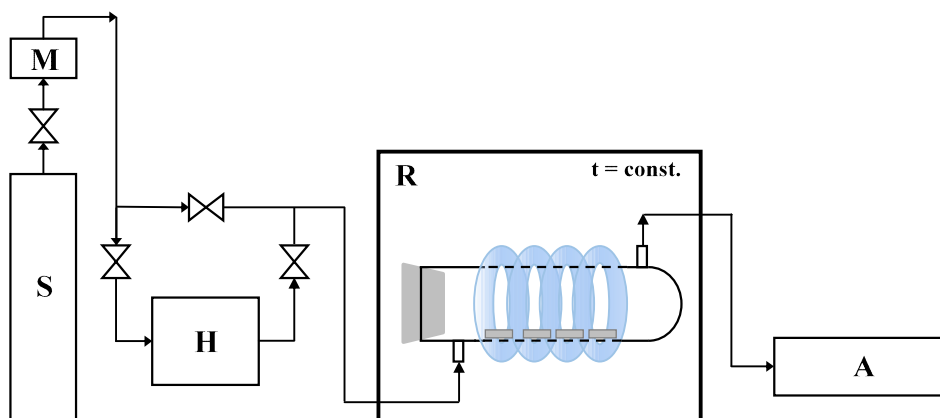
Rysunek 10.1. Formy silikonowe (a) do przygotowania próbek w formie płytek (b) do pomiarów fotokatalitycznych

10.1. Oznaczenie stopnia usunięcia tlenków azotu

Właściwości sporządzanych materiałów gipsowych, w kierunku oczyszczania powietrza, analizowano na podstawie stopni usunięcia tlenków azotu (NO_x), stanowiących sumaryczną wartość stężeń tlenku azotu (NO) i ditlenku azotu (NO_2). Badania przeprowadzono przy użyciu specjalnie zaprojektowanej instalacji, której schemat zobrazowano na rysunku 10.2.

Centralną częścią instalacji był reaktor kwarcowy otoczony 4 świetlówkami UV o łącznej mocy 88 W (łączna intensywność promieniowania wynosiła $100,0 \text{ W/m}^2 \text{ UV}$ oraz $4,0 \text{ W/m}^2 \text{ vis}$). W reaktorze, w pojedynczym badaniu, umieszczano cztery próbki gipsowe, w postaci płytek. Jako modelowe zanieczyszczenie stosowano tlenek azotu (NO) o stężeniu 2 ppm (Air Liquid, $1,989 \pm 0,04$ ppm). Zanieczyszczenie doprowadzano do reaktora, z butli gazowej, mieszając go uprzednio z powietrzem syntetycznym (w stosunku 1:1) i przepuszczając przez płuczkę z wodą. Zapewnienie obecności cząsteczek tlenu i wody w przepływającej fazie gazowej miało na celu stworzenie warunków niezbędnych w procesach fotokatalitycznych. Mieszanina gazowa, o wypadkowym stężeniu około 1 ppm, przepływała przez reaktor w sposób

ciągły z prędkością przepływu 500 cm³/min. Utrzymywano stałą temperaturę procesów, na poziomie 22°C, poprzez umieszczenie instalacji pomiarowej w komorze termostatycznej.



Rysunek 10.2. Schemat instalacji fotokatalitycznej do badania właściwości oczyszczających powietrze (S – źródło zanieczyszczenia; M – przepływomierz masowy; H – płuczka z wodą; R – reaktor; A – analizator stężeń NO_x)

Właściwy pomiar fotokatalitycznego działania materiałów gipsowych, w kierunku usuwania NO_x, rozpoczynano po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej w układzie. Dopiero w tym momencie włączano źródło promieniowania okalające reaktor. Poziom stężenia NO_x monitorowano na wylocie z reaktora przy użyciu analizatora NO_x (Model T200, Teledyne Advanced Pollution Instrumentation, USA). Po każdym procesie układ przepłukiwano powietrzem syntetycznym.

Poziom usunięcia tlenków azotu obliczano na podstawie wzoru 10.1:

$$R_{E,NO_x} = \frac{NO_{x_0} - NO_{x_t}}{NO_{x_0}} \times 100\% \quad (10.1)$$

gdzie: R_{E,NO_x} – stopień usunięcia NO_x [%]; NO_{x_0} – początkowe stężenie tlenków azotu określone na wejściu do reaktora [ppm]; NO_{x_t} – średnie stężenie NO_x w trakcie procesu fotokatalitycznego określone na wyjściu z reaktora [ppm] (określone z pominięciem pierwszych 5 minut naświetlania).

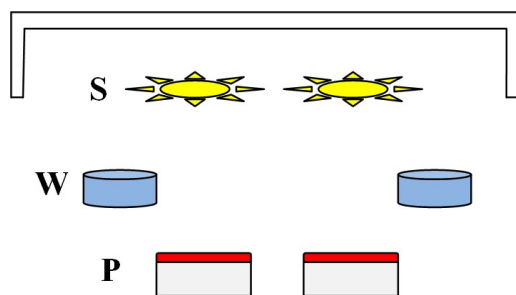
Równocześnie określano ilość usuniętego NO_x w przeliczeniu na jednostkę powierzchni materiału fotokatalitycznego (cm²) i jednostkę czasu procesu (h). W obliczeniach uwzględniano pojemność reaktora (30 dm³), sumaryczną powierzchnię testowanego materiału oraz masę molową NO i NO₂.

10.2. Oznaczenie stopnia usunięcia barwników

Samooczyszczające działanie otrzymanych wyrobów gipsowych analizowano na podstawie stopni usunięcia barwników z powierzchni stwardniałych zaczynów/zapraw

gipsowych. Jako modelowe zanieczyszczenia stosowano wodne roztwory następujących barwników organicznych (produkcji Boruta – Kolor Sp. z o. o.): czerwieni reaktywnej (*Reactive Red 198*; RR198; 500 mg/dm³), oranżu reaktywnego (*Reactive Orange 20*; RO20; 100 mg/dm³); błękitu metylenowego (*Methylene Blue*; MB; 100 mg/dm³) i zieleni malachitowej (*Malachite Green*; MG; 100 mg/dm³).

Próbki gipsowe, w postaci płytek, zanurzano w roztworze barwnika na czas 30 lub 60 min. Pojedyncza próbka gipsowa wchłaniała średnio 1 ml wodnego roztworu barwnika. Następnie zabarwione płytki suszono przez 24 godziny w temperaturze 40°C. Zanieczyszczone próbki poddawano naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym (oznaczane jako UV) lub widzialnym (oznaczane jako vis), co zobrazowano na rysunku 10.3. W badaniach zaczynów gipsowych, gdzie funkcję matrycy pełnił gips budowlany, stosowano jako źródło promieniowania UV sześć świetlówek o mocy 20 W każda (Philips, Cleo), charakteryzujących się łączną intensywnością promieniowania wynoszącą 109,7 W/m² UV oraz 115,2 W/m² vis. Źródłem promieniowania widzialnego było sześć świetlówek o mocy 18 W każda (Osram), charakteryzujących się łączną intensywnością promieniowania 26,0 W/m² vis oraz 0,4 W/m² UV. Podczas badań zapraw gipsowych, gdzie funkcję matrycy gipsowej pełnił tynk gipsowy, stosowano następujące źródła promieniowania: UV (6 x 15 W Philips Cleo; 83,4 W/m² UV i 100,0 W/m² vis) oraz vis (2 x 70 W INQ; 176,4 W/m² vis i 0,1 W/m² UV). W ustalonych odstępach czasu monitorowano stopień usunięcia barwnego zanieczyszczenia z powierzchni próbek.



Rysunek 10.3. Schemat stanowiska pomiarowego do badania właściwości samooczyszczających (S – źródło promieniowania; W – naczynie z wodą; P – płytki gipsowe z nałożoną warstwą barwnego zanieczyszczenia)

Poziom usunięcia barwników z powierzchni próbek określano metodą spektrofotometryczną lub kolorymetryczną. Obie metody są szeroko stosowane na świecie w celu oceny efektywności działania fotokatalitycznego nowych materiałów [177].

W metodzie spektrofotometrycznej używano spektrofotometru V-650 (Jasco, Japonia), wykorzystującego technikę UV-vis/DR, wyposażonego w przystawkę z kulą fotometryczną. Mierzono widma absorpcyjne próbek wykonywane w świetle odbitym. Rolę materiału

referencyjnego, o wzorcowej białej barwie, pełnił siarczan baru. Pomiaru przeprowadzano przy długościach fal odpowiadających maksymalnej absorpcji dla danego barwnika (λ_{max}). Poziom usunięcia barwnika, według tej metodyki pomiaru, określano według następującego wzoru (równanie 10.2):

$$R_{E,S} = \frac{Abs_0 - Abs_t}{Abs_0} \times 100\% \quad (10.2)$$

gdzie: $R_{E,S}$ – stopień rozkładu barwnika [%]; Abs_0 – początkowa absorpcja zabarwionej próbki; Abs_t – absorpcja zabarwionej próbki po określonym czasie naświetlania.

W metodzie kolorymetrycznej używano kolorymetru CP-21 (tri-color). Zmiany kolorów wyrażone były w systemie barw CIELAB (*Comission Internationale de l'Eclairage*). Przestrzeń barw CIELAB jest zdefiniowana przez trzy różne składowe: L^* , a^* i b^* , gdzie L^* wskazuje poziom jasności w zakresie 0 – 100, od czarnego do białego; zakres składowej a^* od wartości ujemnych do dodatnich wskazuje zmiany od zieleni do czerwieni; zakres składowej b^* od wartości ujemnych do dodatnich wskazuje zmiany od niebieskiego do żółtego [178]. Obliczenia kolorymetryczne zostały przeprowadzone zgodnie z procedurą przedstawioną w literaturze [90]. Na początku określano różnicę kolorów pomiędzy wyjściową próbką gipsową, a próbką zanieczyszczoną barwnikiem, zgodnie z równaniem 10.3:

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (10.3)$$

gdzie: L_0^* , a_0^* i b_0^* oraz L^* , a^* i b^* są odpowiednio składowymi wyjściowej próbki oraz próbki zabarwionej.

Po naświetlaniu zastosowano to samo równanie, tylko L^* , a^* i b^* zostały zastąpione składowymi L_t^* , a_t^* , i b_t^* , definiującymi próbkę zabarwioną i poddane naświetlaniu przez określony czas t . Efektywność fotokatalityczną, po określonym czasie naświetlania, obliczano na podstawie następującego równania (10.4):

$$R_{E,K} = \frac{|\Delta E_t^* - \Delta E_0^*|}{\Delta E_0^*} \times 100\% \quad (10.4)$$

gdzie: $R_{E,K}$ jest efektywnością fotokatalityczną wyrażoną w procentach; ΔE_t^* jest średnią różnicą pomiędzy kolorem zabarwionej próbki po określonym czasie naświetlania a wyjściowym, oryginalnym kolorem próbki gipsowej; ΔE_0^* jest średnią różnicą pomiędzy kolorem próbki bezpośrednio po zabarwieniu a wyjściowym kolorem gipsowej próbki.

WYNIKI I ANALIZA BADAŃ LABORATORYJNYCH

11. Modyfikowane spoiwa gipsowe – badania na próbkach w małej skali

Badania rozpoczęto od wstępnego rozpoznania zasadności prowadzenia badań w kierunku modyfikacji materiałów gipsowych poprzez dodatek lub domieszkę fotokatalizatora. Z uwagi na rozpoznawczy charakter przedstawionych w tym rozdziale badań i laboratoryjną skalę preparatyki modyfikowanych fotokatalizatorów wstępne badania parametrów technicznych przeprowadzono na próbkach o wymiarach 16 × Ø15 mm. W rozdziale stosowano, jako matrycę, gips budowlany (oznaczany jako GB) lub gips odpadowy (oznaczany jako GO).

11.1. Wyniki badań modyfikowanych spoiw gipsowych

Wyniki badań zestawiono w postaci tabelarycznej oraz w postaci wykresów i zdjęć.

11.1.1. Aktywność fotokatalityczna

W pierwszej kolejności należało ocenić, czy materiały budowlane o spoiwie gipsowym wzbogacone w dodatek lub domieszkę fotokatalizatora będą wykazywały właściwości oczyszczające powietrze i samooczyszczające. Dopiero potwierdzenie takich potencjalnych właściwości uczyni zasadnym przeprowadzenie szeregu dalszych badań.

W tabelach 11.1 – 11.2 zestawiono poziom usunięcia toksycznych tlenków azotu z powietrza z zastosowaniem modyfikowanych gipsów. W tabeli 11.1 przedstawiono aktywność modyfikowanych zaczynów gipsowych z różną procentową zawartością fotokatalizatora modyfikowanego azotem. W tabeli 11.2 zaprezentowano fotokatalityczną aktywność zaczynu gipsowego modyfikowanego 3% wag. TiO_2/N w badaniach cyklu życia.

Natomiast na rysunku 11.1 i w tabelach 11.3 – 11.6 przedstawiono stopnie usunięcia modelowego zanieczyszczenia organicznego – monoazowego barwnika (czerwieni reaktywnej - RR198) z powierzchni modyfikowanych gipsów. Na rysunku 11.1 zaprezentowano zdjęcia powierzchni płytek gipsowych pokrytych barwnikiem RR198 poddanych naświetlaniu promieniowaniem UV. W tabeli 11.3 zebrano wartości stopnia usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania UV przy

zastosowaniu fotokatalizatorów modyfikowanych węglem i/lub azotem w 100 °C, zaś w tabeli 11.4 przy zastosowaniu fotokatalizatorów modyfikowanych węglem i azotem w różnych temperaturach. W tabeli 11.5 ukazano wartości stopnia usunięcia barwnika RR198 pod działaniem promieniowania widzialnego. W tabeli 11.6 przedstawiono stopnie usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania UV różnych dawek fotokatalizatora TiO₂/N,C modyfikowanego w 100 °C.

Tabela 11.1. Aktywność modyfikowanych zaczynów gipsowych w kierunku usuwania NO_x przy zastosowaniu różnych spoiw gipsowych i z różnym udziałem fotokatalizatora TiO₂/N

Zaczyn	Udział fotokatalizatora [% wag.]	Usunięty NO [μg/cm ² /h]	Utworzony NO ₂ [μg/cm ² /h]	Całkowity ubytek NO _x [μg/cm ² /h]	Stopień usunięcia NO _x , R _{E,NO_x} [%]
Brak zaczynu	-	0,75	0,00	0,75	1,2
GB	0	2,49	0,00	2,49	4,5
GB-TiO ₂ /N	1	15,16	0,25	14,91	30,9
	2	24,06	0,79	23,27	48,2
	3	25,71	0,25	25,46	53,0
	5	27,64	0,50	27,14	56,9
	10	27,78	0,65	27,13	57,8
GO	0	2,31	0,00	2,31	4,4
GO-TiO ₂ /N	1	17,37	0,25	17,12	35,5
	2	25,99	0,83	25,16	52,5
	3	26,13	0,32	25,81	54,2
	5	28,20	0,40	27,80	58,1
	10	31,31	0,83	30,48	63,8

Tabela 11.2. Aktywność modyfikowanego zaczynu gipsowego w kierunku usuwania NO_x w kolejnych cyklach naświetlań (udział fotokatalizatora TiO₂/N- 3% wag.)

Zaczyn	Cykl fotokatalityczny	Usunięty NO [μg/cm ² /h]	Utworzony NO ₂ [μg/cm ² /h]	Całkowity ubytek NO _x [μg/cm ² /h]	Stopień usunięcia NO _x , R _{E,NO_x} [%]
GB-TiO ₂ /N	I	26,15	0,66	25,49	54,2
	II	24,80	0,62	24,18	51,3
	III	23,40	0,64	22,76	48,6
	IV	23,16	0,72	22,44	47,8
	V	22,80	0,64	22,16	47,1



Rysunek 11.1. Zdjęcia stwardniałych zaczynów gipsowych zanieczyszczonych barwnikiem RR198 podczas naświetlania promieniowaniem UV (udział fotokatalizatora: 10% wag.)

Tabela 11.3. Stopnie usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania UV przy zastosowaniu fotokatalizatorów modyfikowanych węglem i/lub azotem (udział fotokatalizatora: 10% wag.)

Zaczyn	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,S}$ [%]			
	1h	5h	10h	20h
GB	3,8	7,3	9,5	16,2
GB-P25	31,0	40,5	48,5	55,1
GB-TiO ₂ /N-start	55,4	71,4	77,6	86,0
GB-TiO ₂ /N – 100	62,8	79,1	83,1	89,0
GB-TiO ₂ /C – 100	58,0	76,3	80,4	88,5
GB-TiO ₂ /N,C – 100	75,7	88,2	92,0	95,1

Tabela 11.4. Stopnie usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania UV przy zastosowaniu fotokatalizatorów TiO₂/N,C modyfikowanych w różnych temperaturach (udział fotokatalizatora: 10% wag.)

Zaczyn	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,S}$ [%]								
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	10h	15h	20h
GB	3,8	4,0	3,0	5,0	7,3	7,0	9,5	11,0	16,2
GB-TiO ₂ /N,C – 100	75,7	79,4	84,5	86,0	88,2	90,1	92,0	95,7	95,1
GB-TiO ₂ /N,C – 300	78,9	86,2	92,7	92,7	94,1	93,7	95,7	96,2	97,0
GB-TiO ₂ /N,C – 500	39,9	52,1	60,8	69,6	74,6	77,4	82,3	87,6	89,2
GB-TiO ₂ /N,C – 600	35,1	38,6	43,0	44,5	48,8	51,5	60,4	65,2	65,4
GB-TiO ₂ /N,C – 800	4,8	6,0	4,0	6,0	6,8	9,5	10,5	12,0	16,5

Tabela 11.5. Stopnie usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania widzialnego przy zastosowaniu fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ modyfikowanych w różnych temperaturach (udział fotokatalizatora: 10% wag.)

Zaczyn	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,S}$ [%]								
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	10h	15h	20h
GB	0,0	0,2	0,6	1,0	1,0	2,0	4,0	3,0	3,5
GB- $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ – 100	13,8	24,1	34,4	29,4	33,9	37,0	50,0	54,5	58,2
GB- $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ – 300	20,8	31,7	37,9	40,3	49,8	53,8	73,9	82,2	84,5
GB- $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ – 500	11,8	15,3	18,4	24,6	31,4	35,7	35,7	46,7	51,7
GB- $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ – 600	10,3	15,3	19,5	26,6	26,6	28,8	38,1	50,9	44,6
GB- $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ – 800	0,0	0,5	0,9	3,0	4,0	2,3	3,0	5,0	4,0

Tabela 11.6. Stopnie usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania UV przy zastosowaniu różnych dawek fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ – 100

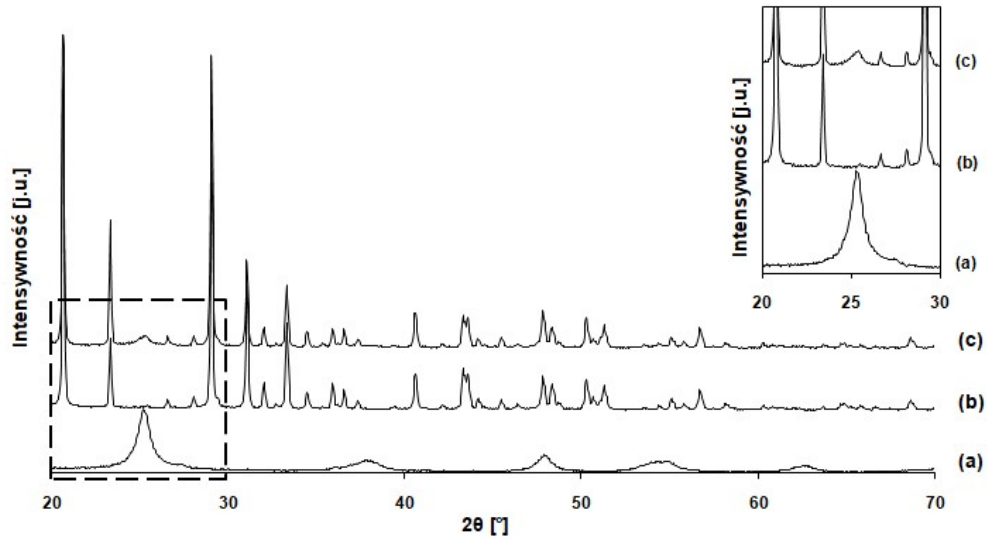
Zaczyn	Udział fotokatalizatora [% wag.]	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,S}$ [%]			
		1h	5h	10h	20h
GB- $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ – 100	1	12,5	26,4	35,8	47,6
	5	42,8	58,3	66,0	71,9
	10	75,7	86,2	91,0	95,1
	20	78,8	90,5	93,4	96,9

11.1.2. Parametry fizykochemiczne

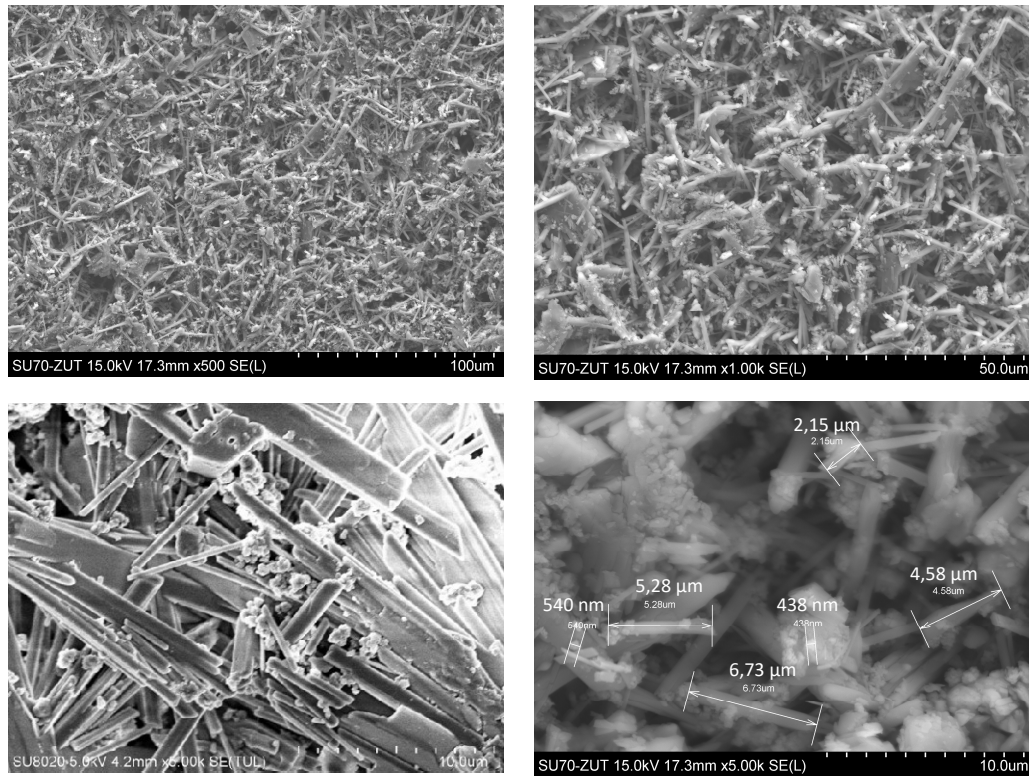
Przeprowadzono badania pokazujące, jak dodatek/domieszka fotokatalizatora do gipsowych materiałów budowlanych może wpływać na parametry fizykochemiczne powstających zaczynów. Stosowano dodatek różnych fotokatalizatorów i różne ich udziały w masie materiału budowlanego. Skoncentrowano się na badaniach stwardniałych zaczynów w kierunku oznaczenia wielkości powierzchni właściwej, szacowanej po ich rozdrobnieniu (tabela 11.7), określenia faz krystalicznych metodą XRD (rysunek 11.2) oraz struktury i składu chemicznego metodą SEM-EDX (rysunki 11.3 i 11.4). Równocześnie przeprowadzono analizy pokazujące, jak zastosowanie operacji ucierania samej matrycy gipsowej może wpłynąć na jej strukturę (rysunek 11.5) i rozkład wielkości cząstek (rysunek 11.6).

Tabela 11.7. Powierzchnia właściwa modyfikowanych zaczynów gipsowych

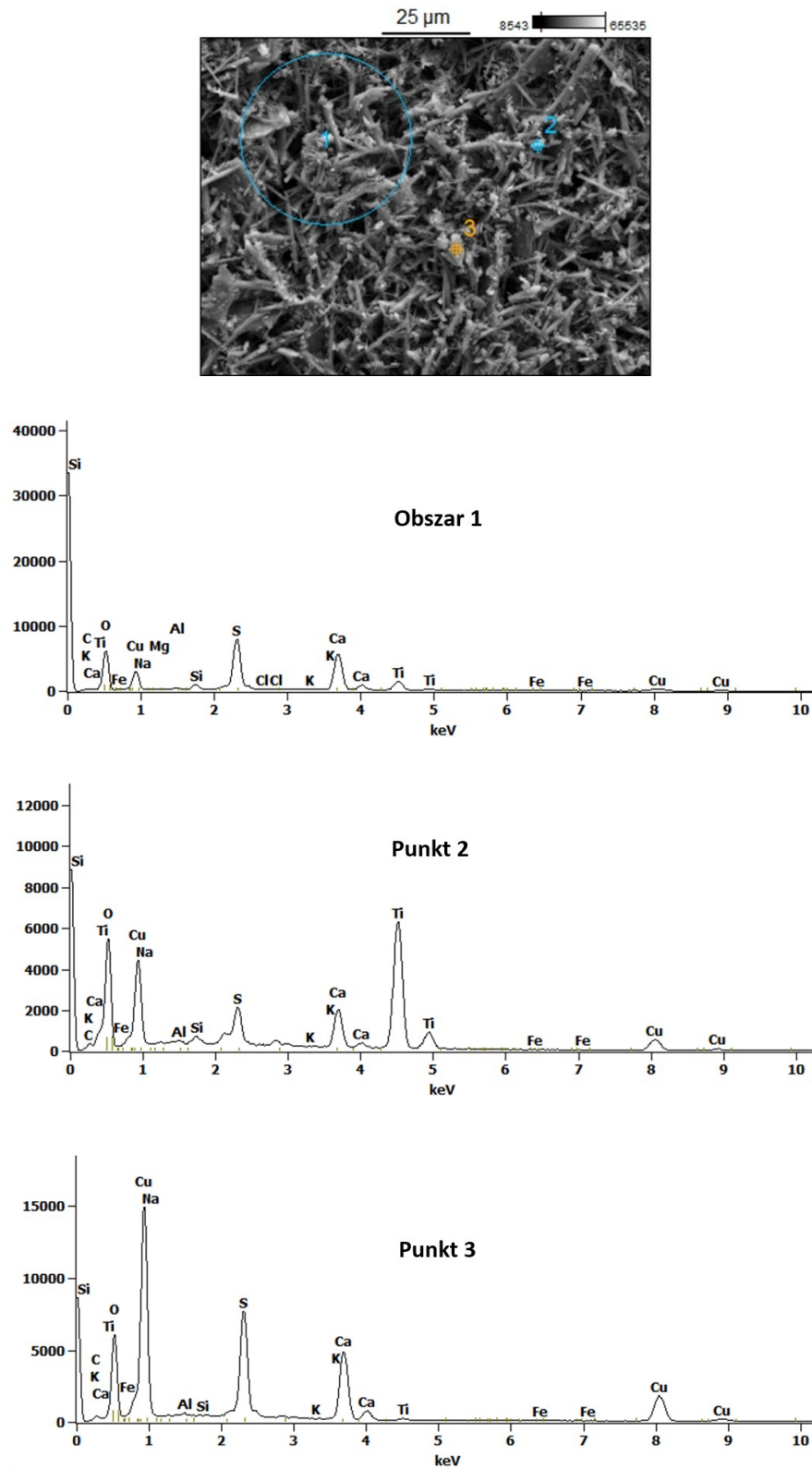
Zaczyn	Fotokatalizator	Udział fotokatalizatora [% wag.]	Powierzchnia właściwa, S_{BET} [m^2/g]
GB	-	-	23
GB-P25	komercyjny P25	5	21
		10	28
		20	24
GB-TiO ₂ /N	TiO ₂ /N modyfikowany ciekłym amoniakiem, otrzymany w warunkach zwiększonej temperatury i ciśnienia	10	41
GB-TiO ₂ /N-start	TiO ₂ /N modyfikowany ciekłym amoniakiem, otrzymany w stanie standardowym	10	40
GB-TiO ₂ /N – 100	TiO ₂ /N modyfikowany gazowym amoniakiem w temp. 100°C	10	41
GB-TiO ₂ /C – 100	TiO ₂ /C modyfikowany etanolem w temp. 100°C	10	41
GB-TiO ₂ /N,C – 100	TiO ₂ /N,C modyfikowany gazowym amoniakiem i ciekłym etanolem w temp. 100°C	5	20
		10	40
		20	78
GB-TiO ₂ /N,C – 300	TiO ₂ /N,C modyfikowany gazowym amoniakiem i ciekłym etanolem w temp. 300°C	5	18
		10	36
		20	54



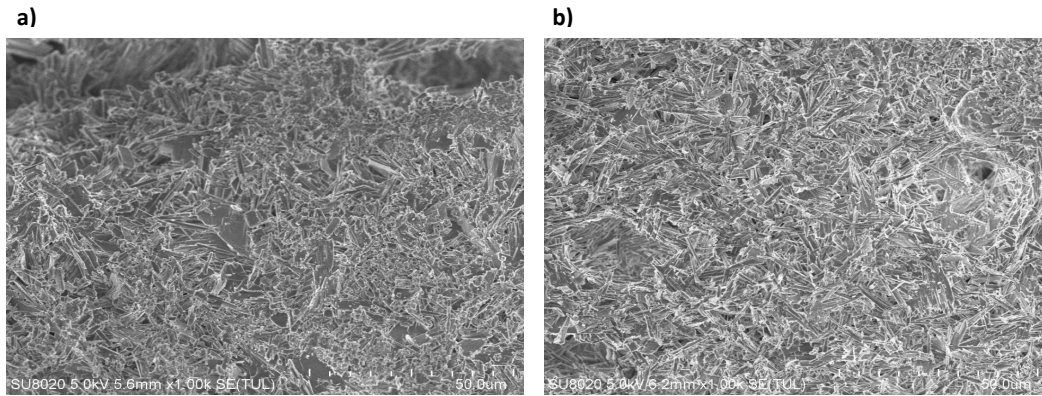
Rysunek 11.2. Dyfraktogramy polikrystaliczne XRD fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{N,C} - 100$ (a), matrycy gipsowej – GB (b) i sproszkowanego stwardniałego zaczynu gipsu z dodatkiem fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{N,C} - 100$ w udziale 10% wag. (c)



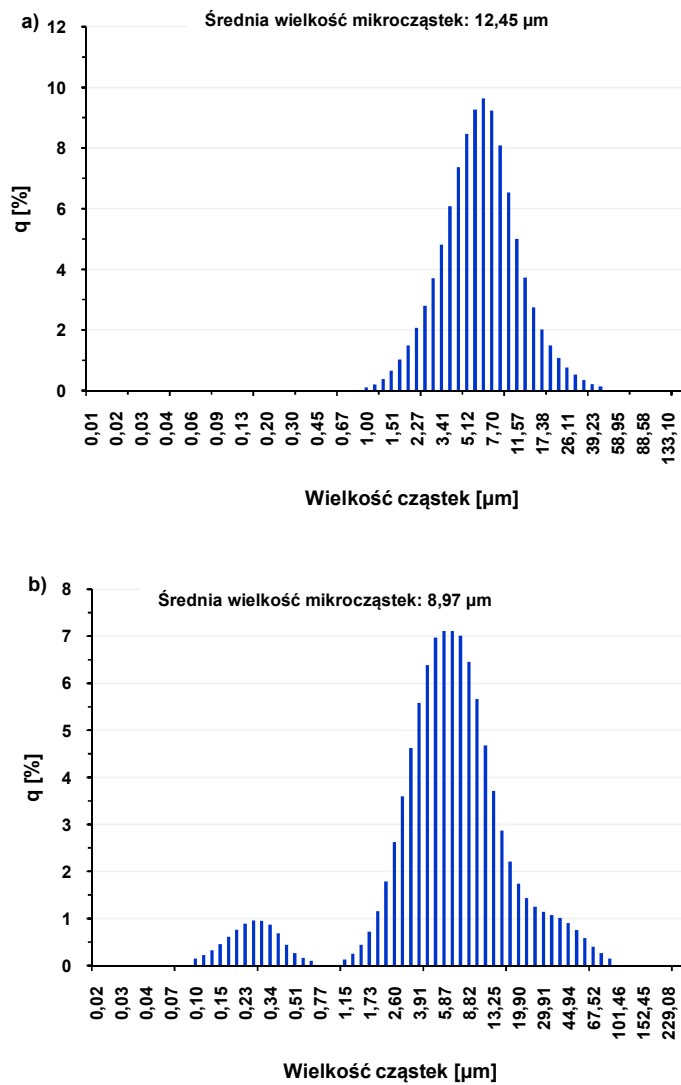
Rysunek 11.3. Zdjęcia SEM rozkroju stwardniałego zaczynu gipsowego (GB) z dodatkiem fotokatalizatora TiO_2/N w udziale 10% wag. przy różnych powiększeniach



Rysunek 11.4. Analiza chemiczna rozkroju stwardniałego zaczynu gipsowego z dodatkiem fotokatalizatora TiO_2/N w udziale 10% wag., na podstawie analizy SEM-EDX w zaznaczonych obszarach i punktach



Rysunek 11.5. Zdjęcia SEM matrycy gipsowej – GB (a), matrycy gipsowej GB po operacji ucierania (b)



Rysunek 11.6. Rozkład wielkości cząstek matrycy gipsowej - GB (a) oraz matrycy gipsowej GB po operacji ucierania (b)

11.1.3. Parametry techniczne

Wstępne badania parametrów technicznych obejmowały określenie zmian wytrzymałości na ściskanie gipsu wzbogaconego w cząstki fotokatalizatora, w porównaniu z wynikami uzyskanymi przed modyfikacją (tabele 11.8, 11.9 i 11.10). Badania nie miały charakteru normowego, tylko charakter porównawczy, i wykonywane były na próbkach w małej skali. Przeprowadzono także badanie wytrzymałości na ściskanie modyfikowanych próbek w stanie pełnego nawilgocenia (tabele 11.11 i 11.12).

Tabela 11.8. Wytrzymałość na ściskanie gipsu budowlanego modyfikowanego różnymi fotokatalizatorami, mierzona na kształtkach w małej skali

Zaczyn	Stosunek w/s	Udział fotokat. [% wag.]	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, R_C [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,śr}$ [MPa]
GB	0,8	0	8,624	5,39	5,84
			9,776	6,11	
			9,632	6,02	
GB - ucierany	0,8	0	12,096	7,56	8,21
			14,160	8,85	
			13,152	8,22	
GB-P25	0,8	10	5,840	3,65	3,90
			6,192	3,87	
			6,688	4,18	
GB-TiO ₂ /N,C-100	0,8	10	9,008	5,63	5,15
			8,032	5,02	
			7,680	4,80	
GB-TiO ₂ /N,C-300	0,8	10	8,832	5,52	5,67
			9,520	5,95	
			8,864	5,54	
GB-TiO ₂ /N,C-500	0,8	10	9,808	6,13	5,72
			8,512	5,32	
			9,136	5,71	
GB-TiO ₂ /N,C-600	0,8	10	10,576	6,61	6,71
			9,840	6,15	
			11,792	7,37	
GB-TiO ₂ /N,C-800	0,8	10	10,624	6,64	6,37
			9,712	6,07	
			10,240	6,40	

Tabela 11.9. Wytrzymałość na ściskanie gipsu budowlanego modyfikowanego różnymi dawkami fotokatalizatora TiO₂/N, mierzona na kształtkach w małej skali, w stanie suchym

Zaczyn	Stosunek w/s	Udział fotokat. [% wag.]	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,s}$ [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,s,śr}$ [MPa]
GB	0,7	0	13,472	8,42	8,83
			14,256	8,91	
			14,656	9,16	
GB-TiO ₂ /N	0,72	1	13,184	8,24	8,75
			14,464	9,04	
			14,352	8,97	
GB-TiO ₂ /N	0,74	2	14,496	9,06	8,56
			12,912	8,07	
			13,680	8,55	
GB-TiO ₂ /N	0,76	3	13,088	8,18	8,50
			14,896	9,31	
			12,816	8,01	
GB-TiO ₂ /N	0,8	5	10,880	6,80	7,46
			12,592	7,87	
			12,336	7,71	
GB-TiO ₂ /N	0,9	10	10,528	6,58	6,16
			9,168	5,73	
			9,872	6,17	

Tabela 11.10. Wytrzymałość na ściskanie gipsu odpadowego modyfikowanego różnymi dawkami fotokatalizatora TiO₂/N, mierzona na kształtkach w małej skali, w stanie suchym

Zaczyn	Stosunek w/s	Udział fotokat. [% wag.]	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,s}$ [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,s,śr}$ [MPa]
GO	0,8	0	15,392	9,62	10,62
			18,464	11,54	
			17,122	10,70	
GO-TiO ₂ /N	0,82	1	16,096	10,06	9,67
			14,752	9,22	
			15,568	9,73	
GO-TiO ₂ /N	0,84	2	15,603	9,75	9,56
			15,552	9,72	
			14,736	9,21	
GO-TiO ₂ /N	0,86	3	15,488	9,68	9,44
			16,160	10,10	
			13,664	8,54	
GO-TiO ₂ /N	0,9	5	12,992	8,12	8,16
			12,608	7,88	
			13,568	8,48	
GO-TiO ₂ /N	1,0	10	9,824	6,14	5,73
			8,304	5,19	
			9,376	5,86	

Tabela 11.11. Wytrzymałość na ściskanie gipsu budowlanego modyfikowanego różnymi dawkami fotokatalizatora TiO₂/N, mierzona na kształtkach w małej skali, w stanie pełnego nawilgocenia

Zaczyn	Stosunek w/s	Udział fotokat. [% wag.]	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,m}$ [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,m,śr}$ [MPa]
GB	0,7	0	4,976	3,11	2,92
			4,400	2,75	
			4,640	2,90	
GB-TiO ₂ /N	0,72	1	4,976	3,11	2,99
			4,608	2,88	
			4,768	2,98	
GB-TiO ₂ /N	0,74	2	4,401	2,75	2,77
			4,576	2,86	
			4,320	2,70	
GB-TiO ₂ /N	0,76	3	4,208	2,63	2,75
			4,864	3,04	
			4,128	2,58	
GB-TiO ₂ /N	0,8	5	4,144	2,59	2,49
			4,320	2,70	
			3,472	2,17	
GB-TiO ₂ /N	0,9	10	2,880	1,80	1,92
			3,281	2,05	
			3,056	1,91	

Tabela 11.12. Wytrzymałość na ściskanie gipsu odpadowego modyfikowanego różnymi dawkami fotokatalizatora TiO₂/N, mierzona na kształtkach w małej skali, w stanie pełnego nawilgocenia

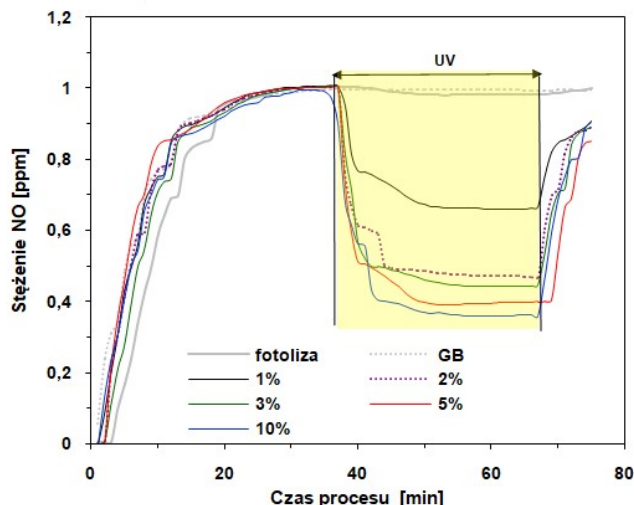
Zaczyn	Stosunek w/s	Udział fotokat. [% wag.]	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,m}$ [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,m,śr}$ [MPa]
GO	0,7	0	5,376	3,36	3,40
			5,206	3,25	
			5,744	3,59	
GO-TiO ₂ /N	0,72	1	5,424	3,39	3,41
			5,344	3,34	
			5,608	3,50	
GO-TiO ₂ /N	0,74	2	5,408	3,38	3,38
			5,456	3,41	
			5,360	3,35	
GO-TiO ₂ /N	0,76	3	4,832	3,02	3,02
			5,024	3,14	
			4,642	2,90	
GO-TiO ₂ /N	0,8	5	3,536	2,21	2,29
			3,541	2,21	
			3,920	2,45	
GO-TiO ₂ /N	0,9	10	2,688	1,68	1,78
			3,056	1,91	
			2,805	1,75	

11.2. Analiza wyników badań modyfikowanych spoiw gipsowych

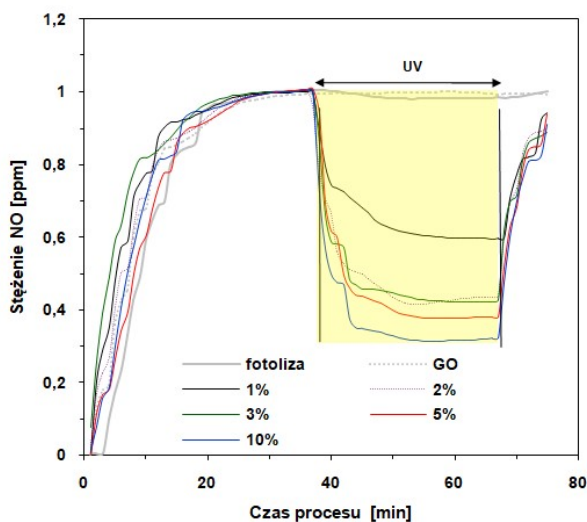
Analizę wyników modyfikowanych gipsów przeprowadzono w ścisłym powiązaniu z właściwościami fizykochemicznymi poszczególnych fotokatalizatorów, przedstawionymi w tabeli 6.3.

11.2.1. Ocena aktywności fotokatalitycznej

Badania, w których stwardniały zaczyn gipsowy, uformowany w kształcie płytek, umieszczano w reaktorze, przez który przepływał gaz NO, miały zobrazować, czy modyfikowane materiały o spoiwie gipsowym będą wykazywały efekt oczyszczania powietrza. Tą serię badań zrealizowano, stosując fotokatalizator TiO_2/N w różnych dawkach oraz dwa rodzaje spoiwa gipsowego. Rysunki 11.7 i 11.8 obrazują, jak zmieniało się stężenie NO w kolejnych etapach procesów. Na początku następował powolny wzrost stężenia NO w reaktorze. W trakcie tego etapu zachodziło z jednej strony wypieranie powietrza z reaktora przez napływający gaz, a z drugiej strony miała miejsce adsorpcja tlenków azotu na powierzchni płytek gipsowych. Dopiero po osiągnięciu równowagi adsorpcyjnej i ustabilizowaniu się stężenia NO na wylocie z reaktora na poziomie 1 ppm, rozpoczynano proces fotokatalityczny. Po włączeniu lamp występowały znaczne różnice w przebiegu stężenia NO w obecności poszczególnych zaczynów gipsowych. Potwierdzono, że przy braku płytek w reaktorze (fotoliza), jak również w obecności płytek niemodyfikowanych, poziom stężenia NO utrzymywał się na tym samym poziomie. Natomiast zastosowanie płytek gipsowych zawierających fotokatalizator spowodowało wyraźny, prawie natychmiastowy spadek stężenia NO, na skutek konwersji NO w wyniku przemian fotokatalitycznych. Wzrost dawki fotokatalizatora w zaczynie gipsowym pozwalał otrzymać coraz wyższe stopnie usunięcia zanieczyszczenia. W tabeli 11.1, oprócz wielkości usunięcia NO, zestawiono także wielkość ubytku NO_x, który obrazuje sumaryczną redukcję NO oraz NO₂. Poziom usunięcia NO_x był we wszystkich przypadkach nieznacznie niższy w porównaniu z usunięciem samego NO. Wynika to z etapów fotokatalitycznych przemian NO na drodze utleniania. Cząsteczki NO najpierw utleniane są do NO₂, który jest tylko produktem przejściowym i w obecności wygenerowanych fotokatalitycznie ugrupowań utleniających, szybko ulega dalszym reakcjom [179, 180]. W omawianych procesach obniżaniu stężenia NO towarzyszył niewielki wzrost stężenia NO₂, dlatego też sumaryczna redukcja NO_x była nieznacznie niższa niż usunięcie samego NO.



Rysunek 11.7. Przebieg zmian stężenia NO podczas procesów fotokatalitycznych w obecności zaczynów gipsowych modyfikowanych różnymi dawkami TiO_2/N , przy zastosowaniu gipsu budowlanego jako matrycy

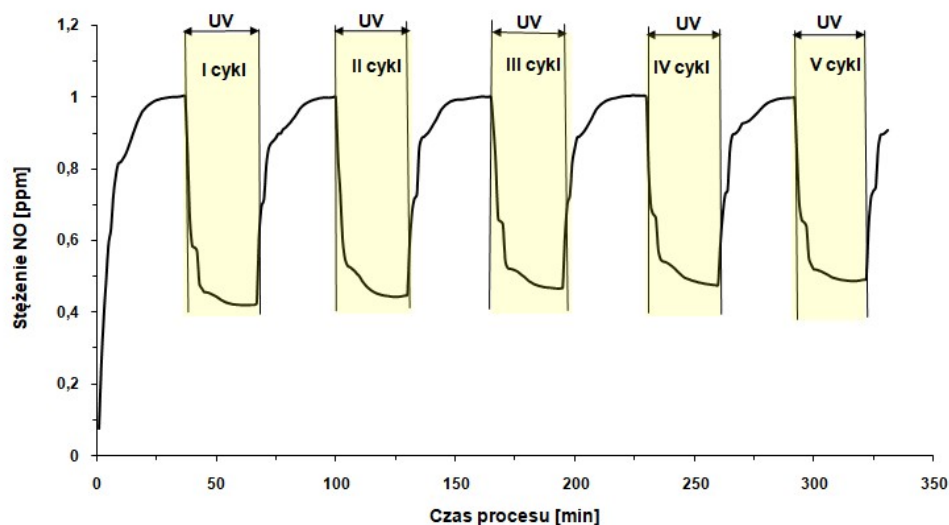


Rysunek 11.8. Przebieg zmian stężenia NO podczas procesów fotokatalitycznych w obecności zaczynów gipsowych modyfikowanych różnymi dawkami TiO_2/N , przy zastosowaniu gipsu odpadowego jako matrycy

Okazało się, że nie tylko fotokatalizator determinował efektywność działania modyfikowanych gipsów w kierunku rozkładu NO_x , ale także rodzaj spoiwa gipsowego w pewnym stopniu wpływał na uzyskiwane wartości (tabela 11.1). Zastosowanie gipsu odpadowego, jako matrycy fotokatalitycznych materiałów, pozwoliło uzyskać wyższe stopnie usunięcia NO (od około 35% do około 64%) w porównaniu z zastosowaniem gipsu z kamienia naturalnego (od około 31% do około 58%). W tym miejscu należy mieć na uwadze, że w kontakt z zanieczyszczeniem wchodził nie tylko fotokatalizator, ale również spoiwo gipsowe. Skład chemiczny oraz struktura tego spoiwa mogły wpływać na efektywność sorpcyjną

w stosunku do NO_x. Wstępna sorpcja zanieczyszczenia jest etapem wstępnym i niezbędnym w procesach fotokatalitycznych. Efektywność sorpcyjna mogła więc dalej przekładać się na mechanizmy zachodzących reakcji. Podobne obserwacje zanotowali Pérez-Nicolás i inni [181] w pracy omawiającej fotokatalityczne cementy. Wykazali oni, że rodzaj matrycy materiału budowlanego zawierającego TiO₂ może wpływać na mechanizm fotokatalitycznej degradacji NO_x. Mianowicie obecność glinianów wapnia w cemencie poprawiała sorpcję w stosunku do NO_x, a w konsekwencji zwiększała całkowity poziom usunięcia NO_x.

Jedną z ważniejszych cech wymaganych w przypadku modyfikowanych materiałów budowlanych jest ich stabilność przy dłuższym czasie stosowania. Na rysunku 11.9 zestawiono przebieg pięciu cykli fotokatalitycznych usuwania NO_x, odnoszące się do przykładowego zestawu modyfikowanych płytek gipsowych (tabela 11.2). Podczas następujących po sobie cykli naświetlania monitorowano, jak zmienia się poziom stężenia NO_x. Po każdym wyłączeniu lamp poziom NO_x wracał do punktu początkowego, ale ponowna obecność promieniowania powodowała wznowione usuwanie zanieczyszczenia. Okazało się, że fotokatalityczna aktywność płytek utrzymywała się na porównywalnym poziomie w kolejnych cyklach. Stanowi to przesłankę do możliwości długotrwałego stosowania takich materiałów pod względem zachowania ich właściwości oczyszczających.



Rysunek 11.9. Stabilność fotokatalityczna modyfikowanego zaczynu gipsowego w kolejnych cyklach naświetlań (udział fotokatalizatora TiO₂/N- 3% wag.)

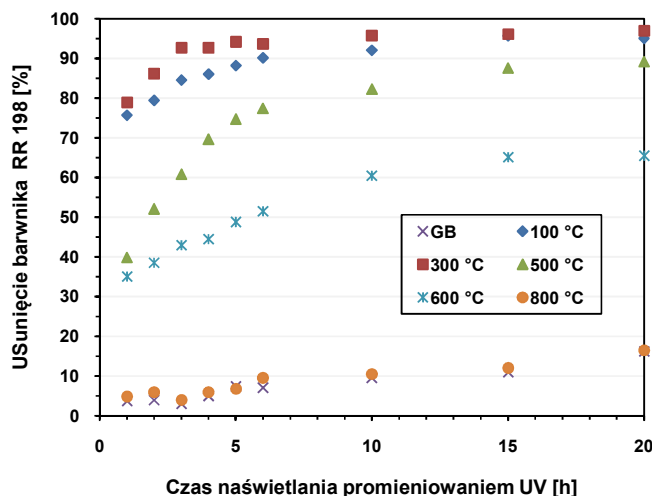
Badania, w których na stwardniały zaczyn gipsowy, uformowany w kształcie płytek, nanoszono barwnik organiczny, miały zobrazować, czy modyfikowane materiały o spoiwie gipsowym będą wykazywały efekt samooczyszczający. Jako domieszki i dodatki zastosowano różne rodzaje fotokatalizatorów. W pierwszej kolejności wykazano znaczącą różnicę, pod wpływem naświetlania, pomiędzy zanieczyszczoną powierzchnią niemodyfikowanej próbki

a analogicznymi próbkami modyfikowanymi fotokatalizatorami, co było dostrzegalne nawet bez użycia aparatów pomiarowych (rysunek 11.1). Obecność fotokatalizatora w materiale gipsowym pozwalała znacznie zredukować barwne zanieczyszczenie z powierzchni materiału budowlanego. Natomiast zanieczyszczenie na próbce niemodyfikowanej utrzymywało się przez cały czas naświetlania. Nieznaczna zmiana koloru próbki niemodyfikowanej wynikała z efektu blaknięcia barwnika występującego w obecności promieniowania, co przytaczane jest często w literaturze przedmiotu [53].

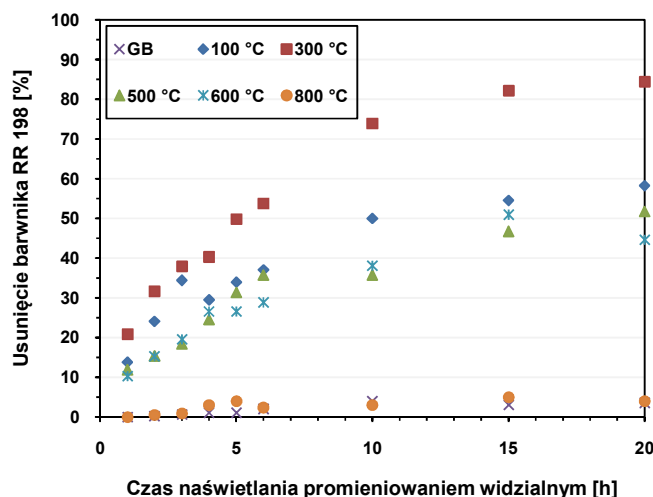
Dokładne dane pomiarowe (tabela 11.3) wykazują, jak duży wpływ ma rodzaj użytego fotokatalizatora. Zastosowanie komercyjnego TiO_2 , w dawce 10% wag., po 20 godzinach naświetlania, pozwoliło na redukcję barwnika z powierzchni płytki gipsowej na poziomie około 55%, podczas gdy analogiczne badanie z użyciem modyfikowanego $\text{TiO}_2/\text{N,C-100}$ zapewniło po tym samym czasie blisko całkowitą redukcję powierzchniowego zanieczyszczenia (95%). Okazało się także, że wprawdzie najlepsze efekty uzyskano w przypadku obecności węgla i azotu w strukturze TiO_2 , jednak zastosowanie fotokatalizatorów modyfikowanych tylko azotem lub tylko węglem dało również zadowalające rezultaty (redukcja zanieczyszczenia z powierzchni płytki gipsowej na poziomie 86 – 89%). Wysoką aktywność fotokatalizatorów modyfikowanych można tłumaczyć formowaniem nowych poziomów energetycznych w strukturze elektronowej cząstek półprzewodnika, jakim jest TiO_2 . Dzięki temu ograniczana jest niepożądana rekombinacja generowanych pod wpływem promieniowania par nośników ładunku, tj. elektron – dziura elektronowa, a tym samym zwiększana efektywność fotokatalitycznego działania [182 – 184].

Kolejne serie pomiarowe, zobrazowane na rysunkach 11.10 i 11.11 (na podstawie tabel 11.4 i 11.5), miały na celu rozpoznanie, jak temperatura modyfikacji fotokatalizatora wpłynie na ich działanie w matrycy gipsowej. Podczas naświetlania promieniowaniem UV (rysunek 11.10) najwyższy stopień degradacji barwnika uzyskano stosując próbki gipsowe zawierające fotokatalizatory modyfikowane w relatywnie niskich temperaturach, 100 i 300°C. W czasie zaledwie kilku godzin naświetlania stosowany barwnik został usunięty w ponad 85% z powierzchni tych materiałów. W przypadku kolejnych dwóch zaczynów gipsowych, zawierających fotokatalizatory modyfikowane w 500 i 600°C, usunięcie barwnika na poziomie 65 – 75% uzyskano po 15 godzinach naświetlania. Natomiast materiał gipsowy wzbogacony w próbkę kalcynowaną w 800°C nie wykazywał właściwości fotokatalitycznych, wyniki były porównywalne do wartości uzyskanych przy zastosowaniu niemodyfikowanego zaczynu gipsowego. Różnice w działaniu fotokatalitycznym można przypisać różnym właściwościom fizykochemicznym fotokatalizatorów kalcynowanych w różnych temperaturach (tabela 6.3). W wyższych temperaturach kalcynacji następowała transformacja aktywnej fazy anatazowej w nieaktywną fotokatalitycznie fazę rutyłową, która w fotokatalizatorze $\text{TiO}_2/\text{N,C-800}$

stanowiła już 100%. Wyższe temperatury kalcynacji pociągały za sobą obniżanie powierzchni właściwej BET, a reakcja fotokatalityczna jest reakcją zachodzącą przede wszystkim na powierzchni fotokatalizatorów. Ponadto przy wysokich temperaturach kalcynacji zaobserwowano niższą zawartość pierwiastków modyfikujących w strukturze fotokatalizatora, takich jak azot i węgiel. Okazało się więc, że pod względem fotokatalitycznym najlepsze rezultaty dawało zastosowanie fotokatalizatora modyfikowanego w niższych temperaturach, jako dodatku / domieszki do materiału gipsowego.



Rysunek 11.10. Przebieg usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania UV, przy zastosowaniu fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ modyfikowanych w różnych temperaturach (udział fotokatalizatora: 10% wag.)

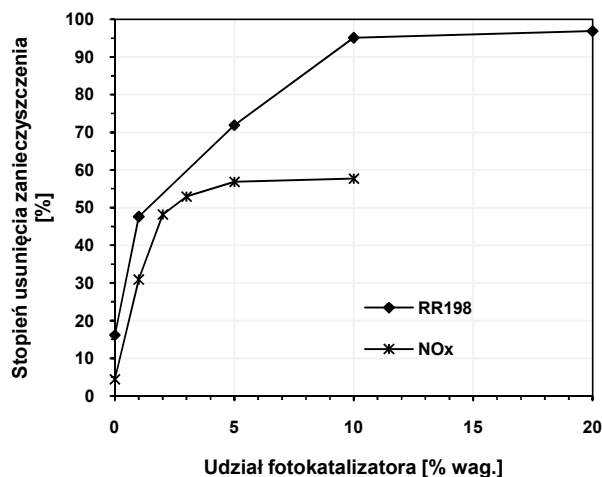


Rysunek 11.11. Przebieg usunięcia barwnika RR198 z powierzchni modyfikowanych zaczynów gipsowych pod działaniem promieniowania widzialnego, przy zastosowaniu fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{N,C}$ modyfikowanych w różnych temperaturach (udział fotokatalizatora: 10% wag.)

Przeprowadzone badania potwierdziły także aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów gipsowych pod działaniem promieniowania widzialnego (rysunek 11.11), co jest

niezwykle istotne pod względem potencjalnej aplikacji takich materiałów we wnętrzach pomieszczeń. Postęp rozkładu barwnika na powierzchni płytek przebiegał w tym wypadku wolniej, jednak bardzo wyraźnie w porównaniu z próbką niemodyfikowaną. W większości prezentowanych prac [185, 186], omawiających fotokatalizatory aktywne w świetle widzialnym, wyższe efektywności również osiągnęte są pod działaniem promieniowania UV. Wynika to z faktu skumulowania się dwóch efektów. Mianowicie w wyniku modyfikacji TiO_2 jonami niemetalu mogą pojawiać się dodatkowe pasma w strukturze elektronowej fotokatalizatora. Wówczas elektrony mogą być wzbudzone światłem widzialnym, właśnie z pasm dodatkowych. Jednak pod działaniem promieniowania UV wybicie elektronów następuje zarówno z pasma podstawowego, jak i z pasm dodatkowych. Należy zauważyć, że kolejność pod względem efektywności fotokatalitycznego działania próbek w świetle widzialnym była analogiczna jak pod działaniem UV, najlepsze rezultaty osiągnięto stosując fotokatalizatory kalcynowane w niższej temperaturze 100 – 300°C.

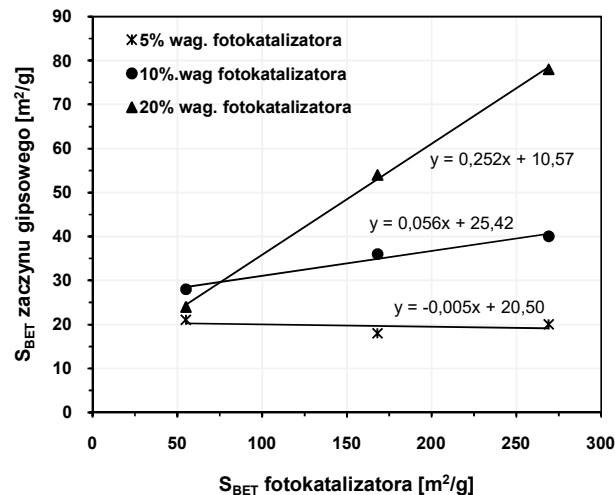
Na rysunku 11.12 przedstawiono zbiorcze zestawienie, obrazujące jak dawka fotokatalizatora w materiale budowlanym o spoiwie gipsowym wpływała na efektywność działania otrzymanego modyfikowanego materiału. Wyraźnie można zaobserwować, że zarówno w przypadku działania samooczyszczającego, jak i działania oczyszczającego powietrze, największy wzrost aktywności następował przy zwiększaniu dawki do około 5% wag. Dalszy wzrost do 10% wag., czy nawet 20% wag., poprawiał te właściwości w dużo mniejszym stopniu. Można to tłumaczyć występowaniem tak zwanego zjawiska ekranowania, polegającym na wzajemnym zakrywaniu cząstek, a tym samym ograniczaniu swobodnego docierania promieniowania do cząstek fotokatalizatora [187]. Wówczas, pomimo dużej kumulacji cząstek fotokatalizatora w materiale budowlanym, zmniejsza się jego powierzchnia ulegająca aktywacji.



Rysunek 11.12. Wpływ dawki fotokatalizatora w zaczynie gipsowym na stopień usunięcia zanieczyszczeń

11.2.2. Wpływ domieszki / dodatku fotokatalizatora na parametry fizykochemiczne

Zestawione wyniki powierzchni właściwej S_{BET} (tabela 11.7) wskazują, że decydujący wpływ na wartość S_{BET} modyfikowanego materiału gipsowego miała ilość dodawanego fotokatalizatora. W porównaniu z S_{BET} czystego gipsu udział fotokatalizatora na poziomie 5% wag. nie powodował istotnych zmian tego parametru w uzyskanym materiale. Przy wyższym udziale fotokatalizatora, na poziomie 10 – 20% wag., kluczowe znaczenie miała wielkość S_{BET} dodawanego fotokatalizatora (tabela 6.3). Wyraźnie można dostrzec, że obecność komercyjnego P25, o jedynie 2-krotnie wyższej S_{BET} w porównaniu z samym gipsem, nie powodowała zmian w S_{BET} uzyskanego zaczynu, nawet przy najwyższym analizowanym udziale wagowym. Natomiast dodanie fotokatalizatora $TiO_2/N,C - 100$, o S_{BET} blisko 12-krotnie wyższej niż matryca gipsowa (269 vs. 23 m^2/g), skutkowało 2-krotnie, a nawet 4-krotnie, wyższą S_{BET} zaczynu gipsowego po modyfikacji, przy udziale fotokatalizatora wynoszącym odpowiednio 10% wag. i 20% wag. Na podstawie uzyskanych wyników (tabela 11.7) opracowano zależności pokazujące wpływ wielkości S_{BET} fotokatalizatora na S_{BET} modyfikowanych materiałów gipsowych, które zobrazowano na rysunku 11.13. Uznano, że zależności te można wystarczająco dokładnie opisać funkcjami liniowymi. Należy jednak podkreślić, że zależności te mają zastosowanie do udziałów fotokatalizatora w masie gipsu powyżej 5% wag.



Rysunek 11.13. Wpływ wielkości powierzchni właściwej fotokatalizatora na wielkość powierzchni właściwej modyfikowanego materiału gipsowego

Analiza XRD (rysunek 11.2) wykazała, że obecność fotokatalizatora w matrycy gipsowej nie przyczyniła się do wytworzenia nowych faz krystalicznych po ukończonej reakcji

hydratacji spoiwa gipsowego. Na dyfraktogramie (rys. 11.2c) występowały refleksy charakterystyczne dla fazy dwuwodnego siarczanu wapnia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz dodatkowy refleks przypisywany fazie anatazowej TiO_2 (przy $2\theta \approx 25,3^\circ$). Stwardniały zaczyn był więc czysto fizyczną mieszaniną stosowanego gipsu oraz fotokatalizatora.

Obserwacje mikroskopowe (rysunek 11.3) wyraźnie wskazują na charakterystyczny igiełkowy pokrój kryształów gipsu użytego jako matrycy w omawianej serii badań (GB). Gips modyfikowany przygotowywano stosując operację ucierania gipsu z fotokatalizatorem, w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. W celach porównawczych należało więc przeanalizować zastosowanie samej operacji ucierania na początkowym niemodyfikowanym gipsie. Na rysunku 11.5 zobrazowano, jak operacja ucierania gipsu wpływa na strukturę matrycy gipsowej. Okazało się, że gips w swojej podstawowej formie, dostarczanej przez producenta, nieucierany, wykazuje mniejszą jednorodność struktury, a także pojawiają się puste przestrzenie oraz bardziej różnorodne kształty cząstek. Po operacji ucierania znacznie poprawiła się homogeniczność struktury i nie obserwowano już pustych przestrzeni w analizowanym materiale. Również wyniki analizy wielkości cząstek, przedstawione na rysunku 11.6, potwierdziły, że operacja ucierania prowadziła do zmian w mikrostrukturze gipsu, co przyczyniło się do przesunięcia rozkładu wielkości cząstek w kierunku niższych wartości (od wartości średniej $12,5 \mu\text{m}$ do $8,9 \mu\text{m}$). Dodatkowo pojawiła się nowa frakcja cząstek o jeszcze mniejszych wymiarach, od około $0,1 \mu\text{m}$ do $0,7 \mu\text{m}$, której nie obserwowano w wyjściowej postaci gipsu nieucieranego. Podobne obserwacje przedstawili Sadique i inni [188], podczas porównania próbek popiołów lotnych w postaci nieucieranej i ucieranej. Potwierdzili oni, że operacja ucierania spowodowała zwiększenie gęstości materiału i redukcję wodożądności. Przypisali to zjawisku upakowania cząstek materiału poprzez występowanie drobniejszej frakcji, która działała jako wypełniacz wolnych przestrzeni oraz zredukowała występowanie frakcji grubszej.

Fotokatalizator dodany do matrycy gipsowej osadzał się na igiełkach gipsu, a także częściowo wypełniał przestrzenie pomiędzy ułożonymi bezładnie agregatami kryształów gipsu. Z rysunku 11.5, przedstawiającego zdjęcia modyfikowanego gipsu przy różnym powiększeniu, można wnioskować, że obecność fotokatalizatora w matrycy gipsowej może oddziaływać na materiał budowlany w dwojaki sposób. Mianowicie fotokatalizator może pełnić rolę wypełniacza wolnych przestrzeni pomiędzy kryształami gipsu i tym samym wzmacniać strukturę materiału budowlanego i jego parametry wytrzymałościowe, co obserwowali Essawy i inni [189] w badaniach dotyczących cementów i betonów z domieszkami fotokatalizatorów. Z drugiej jednak strony cząstki fotokatalizatora oblepiające kryształy gipsu mogą zakłócać proces hydratacji siarczanu wapnia, przyczyniając się do osłabienia struktury materiału gipsowego. Tokarev i inni [137], podczas badania wpływu dodatków mineralnych na strukturę

materiałów gipsowych, wskazali, że obecność mikrokrzemionki lub metakaolinu może prowadzić do tworzenia się ich agregatów w strukturze materiału budowlanego i w konsekwencji powodować zakłócenia w morfologii i zmiany w wymiarach powstających produktów hydratacji. Okazuje się więc, że w zależności od tego, jaki efekt będzie dominujący, będzie można obserwować poprawę lub pogorszenie parametrów mechanicznych na skutek obecności fotokatalizatora w masie gipsowego materiału budowlanego. Zdjęcie, umieszczone na rysunku 11.5, przedstawiające materiał z dużym przybliżeniem, umożliwiło oszacowanie różnicy wielkości głównych składników modyfikowanego materiału w obserwowanym obszarze próbki, które oscylowały odpowiednio wokół wartości 5 μm w przypadku kryształów gipsu oraz 500 nm w odniesieniu do cząstek fotokatalizatora. Analiza SEM-EDX (rysunek 11.4) pozwoliła na określenie składu pierwiastkowego precyzyjnie wybranych obszarów lub punktów obrazowanych na zdjęciach. Badanie to potwierdziło, że cząstki oblepiające kryształy składają się w głównej mierze z tytanu i tlenu (punkt 2), w odróżnieniu od samych kryształów posiadających w swoim składzie znaczny udział wapnia i siarki (punkt 3). Na wyróżnionym na zdjęciu obszarze 1 dominowała obecność wapnia, siarki i tlenu przy jednoczesnym niższym udziale tytanu, co odzwierciedla występujące proporcje pomiędzy siarczanem wapnia a ditlenkiem tytanu w masie materiału.

11.2.3. Wpływ domieszki / dodatku fotokatalizatora na parametry techniczne

W pierwszej kolejności zaobserwowano (tabela 11.8), że zastosowanie operacji ucierania samego spoiwa gipsowego znacznie zwiększyło jego wytrzymałość na ściskanie, o około 40%. Związane jest to z większą homogenicznością struktury materiału, eliminacją pustych przestrzeni i występowaniem drobniejszej frakcji po operacji ucierania, co powyżej wykazano na podstawie analiz SEM (rysunek 11.5) oraz rozkładu wielkości cząstek (rysunek 11.6). Należy podkreślić, że omawiane mieszanki spoiwa gipsowego z fotokatalizatorem uzyskiwano również stosując operację ucierania.

Szczegółowa analiza wyników z tabeli 11.8 pozwala wnioskować, że wyższą wytrzymałość mechaniczną wykazywały materiały gipsowe zawierające fotokatalizatory kalcynowane w wyższych temperaturach. Spośród modyfikowanych zaczynów najwyższą wytrzymałością odznaczały się GB-TiO₂/N,C-600 oraz GB-TiO₂/N,C-800. Przypisać to można znacznemu udziałowi fazy rutylowej w fotokatalizatorach TiO₂/N,C-600 oraz TiO₂/N,C-800 (tabela 6.3). Rutyl w porównaniu z anatazem wykazuje inne wzajemne ułożenie kryształów o pokroju oktaedralnym [190 – 192]. To zróżnicowanie strukturalne skutkuje większą stabilnością i twardością rutylu. Ponadto udowodniono [193], że twardość kryształów TiO₂ jest bezpośrednio powiązana z ich gęstością. Wyższą gęstość wykazują kryształy rutylu (4,2 g/cm³)

niż kryształy anatazu ($3,9 \text{ g/cm}^3$). Oprócz formy krystalicznej dodawanego fotokatalizatora, na wytrzymałość materiałów gipsowych może także wpływać wielkość krystalitów fotokatalizatora. Wzrost wytrzymałości zaczynów następował stopniowo (tabela 11.8), od 5,15 MPa (w przypadku próbki gipsowej GB-TiO₂/N,C-100) do 6,71 MPa (GB-TiO₂/N,C-600), analogicznie jak stopniowo wzrastała wielkość krystalitów dodawanych fotokatalizatorów (tabela 6.3), od 9,6 nm (w przypadku fotokatalizatora TiO₂/N,C-100) do 33,3 nm (TiO₂/N,C-600). Najbardziej drastyczny spadek wytrzymałości na ściskanie obserwowano w materiale gipsowym zawierającym komercyjny fotokatalizator P25, o około 33% w porównaniu z wyjściowym spoiwem gipsowym i nawet o ponad 52% w porównaniu ze spoiwem gipsowym poddanym operacji ucierania. W tym wypadku nie zaobserwowano znaczącego wpływu ani wysokiego udziału fazy rutylu, ani stosunkowo dużej wielkości krystalitów, na uzyskaną wytrzymałość mechaniczną zaczynu. Jednak P25 jest fotokatalizatorem znacznie różniącym się od pozostałych fotokatalizatorów rozważanych w tej pracy i determinujące znaczenie mogą mieć jeszcze inne czynniki związane z charakterystyką fizykochemiczną tego fotokatalizatora (np. fizykochemia powierzchni, gęstość nasypowa). Zagadnienie to zostanie szczegółowo przeanalizowane w dalszej części pracy (rozdział 12). Analiza zaprezentowanych wyników wytrzymałości wykazała, że uporządkowanie modyfikowanych materiałów gipsowych, w zależności od temperatury kalcynacji dodawanego fotokatalizatora, przebiega w odwrotnej kolejności (najwyższa wytrzymałość przy wyższych temperaturach kalcynacji) niż uporządkowanie wynikające z aktywności fotokatalitycznej (najwyższa aktywność przy niższych temperaturach kalcynacji).

Wytrzymałość na ściskanie modyfikowanych zaczynów okazała się być ściśle zależna od dawki dodawanego fotokatalizatora (tabele 11.9 i 11.10). Już przy zawartości 1% wag. fotokatalizatora TiO₂/N wytrzymałość na ściskanie uległa obniżeniu, odpowiednio o około 1% lub 9%, w zależności od rodzaju zastosowanego spoiwa gipsowego, GB lub GO. Dalszy wzrost dawki fotokatalizatora powodował sukcesywne obniżanie wytrzymałości mechanicznej, na początku w sposób nieznaczny (przy 1 – 3% wag.), a następnie bardzo wyraźnie (przy 5 – 10% wag.). Wytrzymałość mechaniczna otrzymanych materiałów badana była po ukończonym procesie hydratacji gipsu. Ditlenek tytanu hydratacji nie ulega, a osadzając się na wzrastających kryształach gipsu (rysunki 11.3 i 11.4) może zakłócać proces jego hydratacji, co może mieć przełożenie na parametry wytrzymałościowe. Ponadto kryształy gipsu wykazują znacznie większe wymiary niż ditlenku tytanu i to one są przede wszystkim odpowiedzialne za przenoszenie obciążeń mechanicznych.

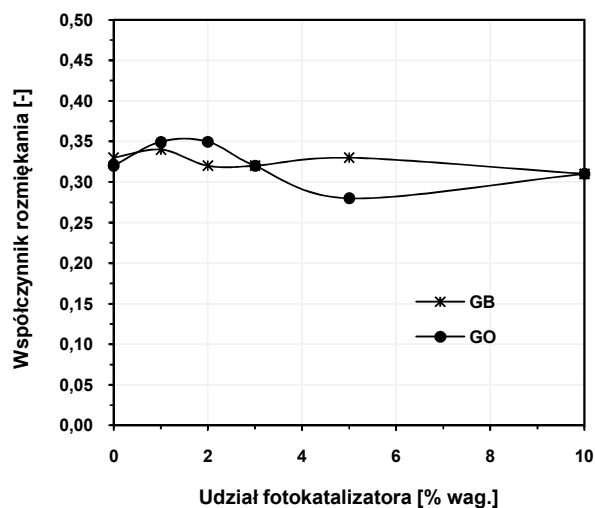
Okazało się, że zastosowanie gipsu odpadowego, jako spoiwa gipsowego, zarówno w postaci początkowej, jak i modyfikowanej na poziomie 1 – 3% wag. TiO₂/N, pozwoliło uzyskać wyższą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu z gipsem otrzymanym z kamienia

naturalnego, nawet w postaci niemodyfikowanej. Związane jest to prawdopodobnie z drobniejszym uziarnieniem gipsu odpadowego, co zaobserwowano porównując go ze stosowanym gipsem budowlanym. I nawet pomimo wyższej wodożądności zaczynów opartych na gipsie odpadowym i wynikających z tego wyższych współczynników w/s, stwardniały zaczyn GO-TiO₂/N zawierający 3% wag. fotokatalizatora charakteryzował się wyższą wytrzymałością na ściskanie niż niemodyfikowany gips budowlany (9,44 MPa vs. 8,83 MPa).

Zaprezentowane wyniki wykazują, że dodatek fotokatalizatora do spoiwa gipsowego obniża wytrzymałość na ściskanie otrzymanych materiałów. Jednak równoczesne zastosowanie procedury ucierania mieszanek lub zastosowanie spoiwa o drobniejszym uziarnieniu, na przykład gipsu odpadowego, sprawiło, że wytrzymałość mechaniczna modyfikowanych próbek była porównywalna do wytrzymałości mechanicznej spoiwa gipsowego dostarczanego komercyjnie, z kamienia naturalnego.

Badania przeprowadzone na próbkach nasyconych wodą wykazały, jak się spodziewano, znacznie niższe wartości wytrzymałości na ściskanie, jednak tendencje zmian, w zależności od dawki fotokatalizatora, okazały się być analogiczne jak w przypadku próbek suchych. Dodatkowo w przypadku próbek gipsowych nasyconych wodą postać zniszczenia przy ścisaniu nie uległa zmianie.

Na rysunku 11.14 przedstawiono współczynniki rozmiękania modyfikowanych zaczynów gipsowych, określone pod obciążeniem ściskającym. Potrzebne do obliczenia tego parametru wyniki wytrzymałości na ściskanie w stanie suchym i w stanie pełnego nawilgocenia zestawione zostały w tabelach 11.9, 11.10 oraz 11.11 i 11.12. Im osiągnięta zostaje wyższa wartość współczynnika rozmiękania, tym materiał jest bardziej odporny na kontakt z wodą, co jest szczególnie istotne w przypadku materiałów gipsowych, które ze swojej natury są kruche, miękkie i wrażliwe na zawilgocenia [107]. Okazało się, że otrzymane wartości współczynników rozmiękania modyfikowanych zaczynów były bardzo zbliżone do wartości, które uzyskano stosując zaczyny niemodyfikowane (GB i GO). Jedynie obecność fotokatalizatora na poziomie 1 – 2% wag. w gipsie odpadowym korzystnie zwiększyła wartość tego parametru, od 0,32 do 0,35. Ogólnie można jednak wnioskować, że obecność fotokatalizatora w matrycy gipsowej nie spowodowała istotnych zmian w parametrze obrazującym wrażliwość na kontakt z wodą. Równocześnie należy podkreślić, że w literaturze przedmiotu pojawiają się badania, w których otrzymywane są materiały z gipsu budowlanego o współczynnikach rozmiękania przekraczających wartość 0,8 [117]. Jednak takie efekty uzyskiwane są dzięki stosowaniu jako dodatków do gipsu domieszek hydrofobizujących i poryzujących [194, 195]. Z uwagi na relatywny charakter określania parametru współczynnika rozmiękania pomniejszona wielkość próbek nie miała wpływu na końcowe wyniki, tym samym można je w przybliżeniu przełożyć na wielkości standardowe.



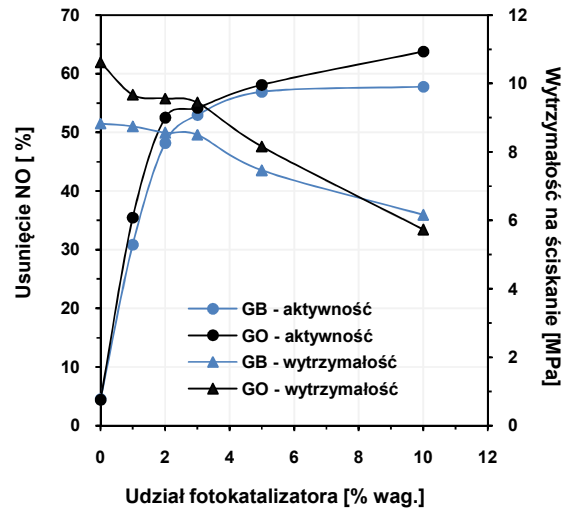
Rysunek 11.14. Wpływ obecności fotokatalizatora w matrycy gipsowej na współczynnik rozmiękania stwardniałych zaczynów gipsowych

11.3. Wnioski z badań na próbkach w małej skali

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych potwierdzono zasadność przeprowadzenia szczegółowych badań w kierunku dodawania fotokatalizatorów do zapraw budowlanych opartych na gipsie. Otrzymane materiały odznaczały się wysoką aktywnością w kierunku zarówno samooczyszczania z modelowego barwnika organicznego, jak i oczyszczania powietrza z modelowych zanieczyszczeń gazowych NOx. Wstępne badania parametrów technicznych, na próbkach w małej skali, wskazały na obniżanie cech wytrzymałościowych wyrobów gipsowych po dodatku fotokatalizatora, jednak było to zależne od rodzaju i dawki fotokatalizatora, a także od rodzaju i stopnia rozdrobnienia matrycy gipsowej.

Na rysunku 11.15 zestawiono zmiany wytrzymałości na ściskanie wraz ze zmianami aktywności fotokatalitycznej, przy różnych dawkach fotokatalizatora w zaczynie gipsowym. Zależności kształtowały się przeciwstawnie, wskazując na konieczność ograniczenia dawki fotokatalizatora, aby nie wpłynąć na znaczne pogorszenie parametrów mechanicznych. Okazało się, że stosowanie dodatku fotokatalizatora powyżej 5% wag. w masie gipsu powodowało znaczne obniżenie parametrów wytrzymałościowych przy jednoczesnym niewielkim podwyższeniu aktywności. Na parametry techniczne otrzymanych produktów gipsowych wpływała przede wszystkim stosowana dawka fotokatalizatora, a w mniejszym stopniu znaczenie miał rodzaj modyfikacji TiO₂. Na podstawie wstępnych wyników do dalszych badań wybrano fotokatalizatory znacznie różniące się parametrami fizykochemicznymi, a zarazem dostępnymi w większym zakresie, tj. komercyjny P25 oraz modyfikowany TiO₂/N (oznaczany

dalej jako F). Ograniczono ich udział wagowy w matrycy gipsowej do 5%. Jako matrycę gipsową wybrano już konkretny funkcjonujący na rynku gipsowy materiał budowlany – tynk gipsowy.



Rysunek 11.15. Zależność pomiędzy aktywnością fotokatalityczną a wytrzymałością na ściskanie modyfikowanych zaczynów gipsowych

12. Modyfikowane tynki gipsowe – badania standardowe

W skład stosowanych w budownictwie materiałów gipsowych, oprócz spoiwa gipsowego, wchodzi też wypełniacze mineralne oraz dodatki polepszające i regulujące określone parametry zapraw. Z tego względu badania na tym etapie przeprowadzono z użyciem wybranego tynku gipsowego (oznaczanego jako T), jako matrycy gipsowej, który w większym stopniu niż samo spoiwo gipsowe pozwalał odzwierciedlić rzeczywisty charakter zależności zachodzących pomiędzy dodawanym fotokatalizatorem a gipsowym materiałem budowlanym. Jako domieszki do tynku gipsowego stosowano reprezentatywne fotokatalizatory, wybrane na podstawie badań wstępnych. Badania w tym rozdziale skoncentrowano na wpływie fotokatalizatorów znacznie różniących się pod względem właściwości fizykochemicznych, czyli komercyjnego P25 oraz modyfikowanego TiO_2/N (oznaczanego w rozdziale jako F). Udział wagowy fotokatalizatora w mieszance wskazano cyfrą w symbolu badanej zaprawy.

12.1. Wyniki badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych

W celu określenia wpływu obecności fotokatalizatora na parametry techniczne otrzymanego wyrobu gipsowego zastosowano normowe metody oznaczeń, omówione w sekcji metodycznej, w rozdziale 9.

12.1.1. Gęstość nasypowa mieszanek

Gęstość nasypową suchych mieszanek oznaczono po dokładnym wymieszaniu tynku z fotokatalizatorem, dodanym w określonym udziale wagowym. Wyniki zestawiono w tabeli 12.1.

Tabela 12.1. Gęstość nasypowa modyfikowanych mieszanek gipsowych

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Gęstość nasypowa, ρ_n [kg/m ³]	Średnia gęstość nasypowa, $\rho_{n,śr}$ [kg/m ³]
T	0	1100	1100
		1100	
TF-1	1	1090	1090
		1090	
TF-2	2	1060	1060
		1060	
TF-3	3	1030	1030
		1030	
TF-4	4	1000	1000
		1000	
TF-5	5	960	960
		960	
TP25-1	1	1000	1000
		1000	
TP25-2	2	880	870
		860	

12.1.2. Konsystencja zapraw

Pomiaru konsystencji, metodą dyspersji, dokonano przyjmując dwa różne założenia początkowe. Pierwsza seria badań zakładała utrzymanie tego samego stosunku wodno-tynkowego (w/t) we wszystkich przygotowywanych zaprawach. Najpierw ustalono, przy jakim stosunku w/t sam tynk uzyska maksymalny dopuszczalny w normie rozplływ, czyli $D_{śr} = 21$ cm (tabela 12.2 – konsystencja ciekła). Następnie badano, jak domieszka fotokatalizatora wpłynie na konsystencję zaprawy (tabela 12.3). W drugiej serii badań utrzymywano tą samą konsystencję we wszystkich przygotowywanych zaprawach. Przyjęto tu zachowanie pośredniej wartości rozplwywu placka ($D_{śr}$ około 16,5 cm). Mierzono, jak zmieni się wymagana ilość wody wynikająca z obecności fotokatalizatora w zaprawie (tabela 12.4 – konsystencja półciekła). Dodatkowo zbadano, w odniesieniu do wybranych układów, jak zmieni się wymagana ilość wody w zaprawach modyfikowanych przy utrzymaniu tej samej konsystencji, ale w dolnych granicach przedziału normowego średnicy rozplwywu placka, czyli przy $D_{śr}$ około 15 cm (tabela 12.5 – konsystencja plastyczna).

Tabela 12.2. Dobór stosunku w/t w tynku gipsowym pozwalający uzyskać normową konsystencję zaprawy (konsystencja ciekła)

Zaprawa	Stosunek w/t	Rozpływ, D [cm]		Średni rozpływ, D_{sr} [cm]
T	1,10	22,0	22,0	22,0
T	1,05	20,5	20,8	21,0
		21,4	21,2	
		21,0	21,1	

Tabela 12.3. Konsystencja tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami przy stałej zawartości wody ustalonej w odniesieniu do samego tynku

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Rozpływ, D [cm]		Średni rozpływ, D_{sr} [cm]
TF-1	1	1,05	20,6	20,4	20,6
			20,6	20,8	
TF-2	2	1,05	19,2	19,3	19,5
			19,8	19,6	
TF-3	3	1,05	18,5	18,3	18,8
			19,2	19,0	
TF-4	4	1,05	17,8	17,9	18,1
			18,2	18,3	
TF-5	5	1,05	17,9	18,0	17,9
			17,8	17,8	
TP25-1	1	1,05	15,4	15,4	15,4
			15,3	15,4	

Tabela 12.4. Dobór stosunku w/t w tynkach gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami pozwalający utrzymać porównywalną normową konsystencję zaprawy (konsystencja półciekła)

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Rozpływ, D [cm]		Średni rozpływ, D_{sr} [cm]
T	0	0,90	16,5	16,5	16,5
			16,5	16,4	
TF-1	1	0,90	16,2	16,4	16,3
TF-1	1	0,91	16,5	16,6	16,5
			16,5	16,4	
TF-2	2	0,93	16,0	16,1	16,4
			16,7	16,7	
TF-3	3	0,95	16,5	16,0	16,4
			16,3	16,6	
TF-4	4	0,96	15,7	15,7	15,7
TF-4	4	0,97	16,2	16,5	16,4
			16,5	16,4	
TF-5	5	0,99	17,3	17,5	17,3
TF-5	5	0,98	16,2	16,2	16,4
			16,5	16,6	
TP25-1	1	1,10	17,5	17,3	17,4
TP25-1	1	1,08	16,4	16,5	16,5
			16,5	16,5	
TP25-2	2	1,25	19,2	19,0	19,1
TP25-2	2	1,20	18,4	18,8	18,6
TP25-2	2	1,16	18,1	17,7	17,9
TP25-2	2	1,14	17,2	17,4	17,3
TP25-2	2	1,12	16,5	16,4	16,5
			16,5	16,5	

Tabela 12.5. Dobór stosunku w/t w tynkach gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami pozwalający utrzymać porównywalną normową konsystencję zaprawy (konsystencja plastyczna)

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Rozpływ, D [cm]		Średni rozpływ, D_{sr} [cm]
T	0	0,80	16,0	16,0	16,0
T	0	0,70	15,5	15,5	15,5
T	0	0,60	11,5	11,4	11,5
T	0	0,65	13,5	13,4	13,5
T	0	0,68	14,5	14,5	14,5
			14,6	14,5	
TF-1	1	0,71	14,5	14,6	14,5
			14,5	14,4	
TP25-1	1	0,90	14,9	14,9	14,9
TP25-1	1	0,89	14,5	14,7	14,5
			14,5	14,5	

12.1.3. Czas wiązania zapraw

Pomiary czasu wiązania wykonano w odniesieniu do zapraw o porównywalnej konsystencji, czyli względem zapraw o pośredniej wartości rozplywu placka, D_{sr} około 16,5 cm (tabela 12.6 – konsystencja półciekła) oraz zapraw o konsystencji odpowiadającej dolnej granicy rozplywu przedziału normowego (tabela 12.7 – konsystencja plastyczna). Seria zapraw o porównywalnej zawartości wody, a rozpoczynająca się od maksymalnej dopuszczalnej średnicy rozplywu placka, odznaczała się bardzo wydłużonymi czasami wiązania, przekraczającymi 400 min. Dokładne pomiary w tym przypadku nie zostały przeprowadzone ze względu na brak jednorodności powstałych zapraw i wydzielanie warstewki wody w górnej warstwie zaprawy, co było wyraźnie widoczne po umieszczeniu zaprawy w pierścieniu Vicata.

Tabela 12.6. Czas wiązania tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami przy utrzymanej półcieklej konsystencji zaprawy

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Czas wiązania, t [min]	Średni czas wiązania, t_{sr} [min]
T	0	0,90	360	360
			360	
			360	
TF-1	1	0,91	330	330
			330	
			325	
TF-2	2	0,93	255	270
			285	
			270	
TF-3	3	0,95	225	225
			225	
			225	
TF-4	4	0,97	180	180
			180	
			190	
TF-5	5	0,98	150	150
			150	
			150	
TP25-1	1	1,08	405	400
			390	
			400	
TP25-2	2	1,12	390	390
			390	
			390	

Tabela 12.7. Czas wiązania tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami przy utrzymanej plastycznej konsystencji zaprawy

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Czas wiązania, t [min]	Średni czas wiązania, $t_{\text{śr}}$ [min]
T	0	0,68	240	240
			240	
			230	
TF-1	1	0,71	220	220
			220	
			220	
TP25-1	1	0,89	270	280
			280	
			280	

12.1.4. Wytrzymałość zapraw na zginanie

Parametry wytrzymałościowe zapraw określano stosując próbki w formie beleczek o wymiarach normowych. Wyniki wytrzymałości na zginanie zestawiono w tabelach 12.8 i 12.9. Badania obejmowały serię próbek o porównywalnej konsystencji.

Tabela 12.8. Wytrzymałość na zginanie tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami przy utrzymanej półciekłej konsystencji zaprawy

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Siła niszcząca, P_{max} [kN]	Wytrzymałość na zginanie, P_F [MPa]	Średnia wytrzymałość na zginanie, $P_{F,\text{śr}}$ [MPa]
T	0	0,90	0,209	0,49	0,47
			0,192	0,45	
			0,201	0,47	
TF-1	1	0,91	0,132	0,31	0,32
			0,137	0,32	
			0,141	0,33	

Tabela 12.9. Wytrzymałość na zginanie tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami przy utrzymanej plastycznej konsystencji zaprawy

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Siła niszcząca, P_{max} [kN]	Wytrzymałość na zginanie, P_F [MPa]	Średnia wytrzymałość na zginanie, $P_{F,\text{śr}}$ [MPa]
T	0	0,68	0,503	1,18	1,19
			0,512	1,20	
			0,508	1,19	
TF-1	1	0,71	0,393	0,92	0,89
			0,380	0,89	
			0,371	0,87	
TP25-1	1	0,89	0,222	0,52	0,52
			0,220	0,52	
			0,223	0,52	

12.1.5. Wytrzymałość zapraw na ściskanie

Wyniki wytrzymałości na ściskanie zestawiono w tabeli 12.10. Pomiary obejmowały wyłącznie zaprawy o utrzymanej konsystencji mieszczącej się w dolnej granicy przedziału normowego rozplywu. Aparat pomiarowy uniemożliwił precyzyjne pomiary próbek zapraw z pozostałych serii pomiarowych ze względu na ich zbyt niską wytrzymałość.

Tabela 12.10. Wytrzymałość na ściskanie tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami przy utrzymanej plastycznej konsystencji zaprawy

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, R_C [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,śr}$ [MPa]
T	0	0,68	5,072	3,17	3,13
			5,008	3,13	
			5,264	3,29	
			5,076	3,17	
			4,976	3,11	
			4,672	2,92	
TF-1	1	0,71	3,072	1,92	1,98
			2,944	1,84	
			3,136	1,96	
			3,152	1,97	
			3,328	2,08	
			3,392	2,12	
TP25-1	1	0,89	1,776	1,11	1,16
			1,856	1,16	
			1,968	1,23	
			1,840	1,15	
			1,808	1,13	
			1,904	1,19	

12.1.6. Przyczepność zapraw do różnych podłoży

Oznaczono przyczepność modyfikowanych tynków do czterech różnych podłoży budowlanych: płyt gipsowo-kartonowych i bloczków silikatowych (tabela 12.11) oraz podłoża betonowego i cegieł ceramicznych (tabela 12.12). W każdym przypadku określono także charakter rozerwania. Jako reprezentatywne tynki modyfikowane wybrano tynk z fotokatalizatorem TiO_2/N w dawce 3% wag. oraz z komercyjnym fotokatalizatorem P25 w dawce 1% wag. W badaniach przyczepności stosowano zaprawy o półciekłej konsystencji ($D_{śr} = 16,5$ cm).

Tabela 12.11. Przyczepność tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami do płyt gipsowo-kartonowych i bloczków silikatowych

Podłoże	Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Przyczepność, R_u [MPa]	Charakter rozerwania	Przyczepność średnia, $R_{u,śr}$ [MPa]
Płyta G-K	T	0	0,9	0,361	kohezyjne - w podłożu	0,361
				0,369	kohezyjne - w podłożu	
				0,357	kohezyjne - w podłożu	
				0,360	kohezyjne - w podłożu	
				0,264*	kohezyjne - w podłożu	
	TF-3	3	0,95	0,324	kohezyjne - w zaprawie	0,309
				0,293	kohezyjne - w zaprawie	
				0,309	kohezyjne - w zaprawie	
				0,307	kohezyjne - w zaprawie	
				0,314	kohezyjne - w zaprawie	
	TP25-1	1	1,08	0,307	kohezyjne - w zaprawie	0,358
				0,332	kohezyjne - w zaprawie	
				0,370	kohezyjne - w zaprawie	
				0,364	kohezyjne - w zaprawie	
				0,353	kohezyjne - w zaprawie	
Bloczek silikatowy (wapienno-piaskowy)	T	0	0,9	0,357	kohezyjne - w zaprawie	0,444
				0,375	kohezyjne - w zaprawie	
				0,477	kohezyjne - w zaprawie	
				0,432	kohezyjne - w zaprawie	
				0,417	kohezyjne - w zaprawie	
	TF-3	3	0,95	0,451	kohezyjne - w zaprawie	0,411
				0,435	kohezyjne - w zaprawie	
				0,452	kohezyjne - w zaprawie	
				0,415	kohezyjne - w zaprawie	
				0,411	kohezyjne - w zaprawie	
	TP25-1	1	1,08	0,406	kohezyjne - w zaprawie	0,401
				0,408	kohezyjne - w zaprawie	
				0,415	kohezyjne - w zaprawie	
				0,505*	kohezyjne - w zaprawie	
				0,419	kohezyjne - w zaprawie	
				0,384	kohezyjne - w zaprawie	0,401
				0,401	kohezyjne - w zaprawie	
				0,400	kohezyjne - w zaprawie	
				0,482*	kohezyjne - w zaprawie	
				0,359*	kohezyjne - w zaprawie	

* wyniki odrzucone ze względu na różnicę wartości o więcej niż 10% od wartości średniej

Tabela 12.12. Przyczepność tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami do podłoża betonowego i cegiel ceramicznych

Podłoże	Zaprawa	Udział F [% wag.]	Stosunek w/t	Przyczepność, R_u [MPa]	Charakter rozerwania	Przyczepność średnia, $R_{u,śr}$ [MPa]
Podłoże betonowe	T	0	0,9	0,537	kohezyjne - w zaprawie	0,488
				0,535	kohezyjne - w zaprawie	
				0,472	kohezyjne - w zaprawie	
				0,463	kohezyjne - w zaprawie	
				0,433	kohezyjne - w zaprawie	
	-	-				
	TF-3	3	0,95	0,343	kohezyjne - w zaprawie	0,353
				0,344	kohezyjne - w zaprawie	
				0,369	kohezyjne - w zaprawie	
				0,357	kohezyjne - w zaprawie	
				0,350	kohezyjne - w zaprawie	
	0,355	kohezyjne - w zaprawie				
	TP25-1	1	1,08	-	odspajanie	odspajanie
				0,294	kohezyjne - w zaprawie	
				-	odspajanie	
-				odspajanie		
-				odspajanie		
-	odspajanie					
Cegła ceramiczna	T	0	0,9	0,443	kohezyjne - w zaprawie	0,430
				0,406	kohezyjne - w zaprawie	
				0,459	kohezyjne - w zaprawie	
				0,401	kohezyjne - w zaprawie	
				0,415	kohezyjne - w zaprawie	
	0,458	kohezyjne - w zaprawie				
	TF-3	3	0,95	0,355	kohezyjne - w zaprawie	0,373
				0,395	kohezyjne - w zaprawie	
				0,382	kohezyjne - w zaprawie	
				0,391	kohezyjne - w zaprawie	
				0,342	kohezyjne - w zaprawie	
	0,317*	kohezyjne - w zaprawie				
	TP25-1	1	1,08	0,403	kohezyjne - w zaprawie	0,386
				0,370	kohezyjne - w zaprawie	
				0,364	kohezyjne - w zaprawie	
0,369				kohezyjne - w zaprawie		
0,396				kohezyjne - w zaprawie		
0,414	kohezyjne - w zaprawie					

* wyniki odrzucone ze względu na różnicę wartości o więcej niż 10% od wartości średniej

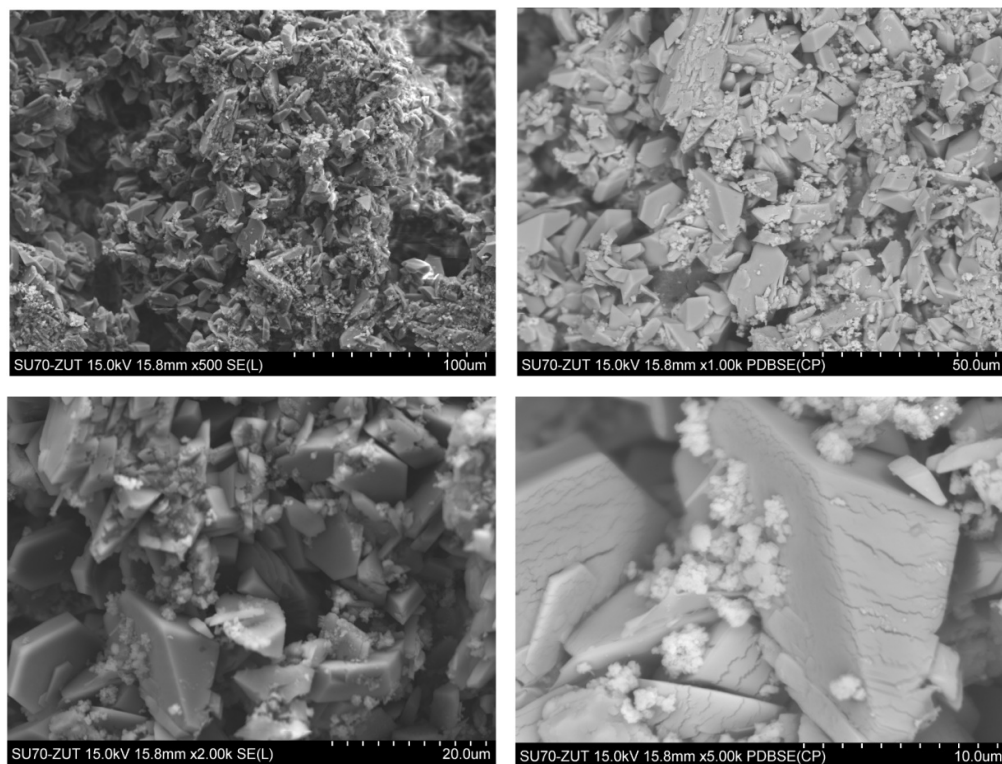
12.1.7. Skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw

Pomiary zmian objętościowych fotokatalitycznego tynku przeprowadzono stosując badania porównawcze pomiędzy samym tynkiem a tynkiem zawierającym 1% wag. fotokatalizatora TiO_2/N . Obie zaprawy miały porównywalną plastyczną konsystencję odpowiadającą dolnej granicy przedziału normowego rozplywu placka ($D_{sr} = 14,5$ cm). Rozformowane beleczi poddawano różnym warunkom sezonowania. W pierwszym etapie beleczi przechowywano w warunkach bardzo wysokiej wilgotności (na poziomie 95%).

W drugim etapie badań belecзки sezonowano w warunkach otoczenia, przy ciągłym monitorowaniu temperatury i wilgotności. Tabele z dokładnym zestawieniem zmian objętościowych w czasie dołączono w załącznikach (Załączniki 1 – 2).

12.2. Wyniki badań cech morfologicznych modyfikowanych tynków gipsowych

Stwardniałe zaprawy gipsowe, w rozkroju, przebadano pod względem struktury morfologicznej. Metodą SEM (rysunek 12.1) zobrazowano wzajemne ułożenie poszczególnych składników zaprawy zawierającej przykładowy fotokatalizator.



Rysunek 12.1. Zdjęcia SEM rozkroju stwardniałej zaprawy gipsowej z dodatkiem fotokatalizatora F w udziale 10% wag., przy różnych powiększeniach

12.3. Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej modyfikowanych tynków gipsowych

Przeprowadzono badania weryfikujące, czy zastosowanie mieszanki tynkarskiej gipsowej, jako matrycy, pozwoli, po dodaniu fotokatalizatora, otrzymać materiał budowlany oczyszczający powietrze i samooczyszczający. Tynk gipsowy, posiadający w swym składzie dodatkowe związki oprócz spoiwa gipsowego, może bowiem wykazywać inne właściwości niż

sam gips. W tabeli 12.13 zestawiono wyniki usunięcia tlenków azotu z powietrza. Natomiast w tabeli 12.14 przedstawiono stopnie usunięcia, z powierzchni stwardniałych zapraw, pod działaniem światła widzialnego, dwóch barwników – oranżu reaktywnego (RO20) oraz zieleni malachitowej (MG). Badania rozkładu barwnika przeprowadzono metodą spektrofotometryczną.

Tabela 12.13. Aktywność tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami w kierunku usuwania NOx przy zastosowaniu różnych udziałów fotokatalizatora

Zaprawa	Udział fotokatalizatora [% wag.]	Usunięty NO [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$]	Utworzony NO ₂ [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$]	Całkowity ubytek NOx [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$]	Stopień usunięcia NOx, $R_{E,NOx}$ [%]
T	0	1,18	0,00	1,18	2,4
TF-1	1	11,67	1,47	10,20	31,0
TF-2	2	15,59	1,30	14,29	42,9
TF-3	3	16,98	1,03	15,95	47,1
TF-4	4	18,62	1,42	17,20	50,3
TF-5	5	20,76	0,91	19,85	58,2
TP25-1	1	12,23	1,63	10,60	32,2
TP25-2	2	16,00	1,89	14,11	42,5

Tabela 12.14. Stopnie usunięcia barwników RO20 i MG z powierzchni tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami pod działaniem promieniowania widzialnego

Zaprawa	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,S}$ [%]				
	20h	40h	100h	200h	400h
Usunięcie barwnika RO20					
T	1,8	5,5	4,9	5,5	10,9
TF-1	0,0	5,6	7,1	7,5	14,2
TF-3	6,5	13,5	15,1	18,1	27,0
TP25-1	2,1	5,8	6,6	11,7	15,4
Usunięcie barwnika MG					
T	5,4	4,5	10,1	12,1	12,9
TF-1	6,0	8,5	11,7	22,0	34,2
TF-3	9,2	13,6	17,6	29,5	40,3
TP25-1	5,5	7,5	9,1	18,8	32,6

12.4. Analiza wyników badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych w świetle wymagań normowych

Uzyskane wyniki oznaczeń modyfikowanych tynków gipsowych porównywano z wartościami poszczególnych parametrów wymaganych normowo w stosunku do tynków gipsowych. Przeprowadzono także porównanie otrzymanych wyników z wartościami

deklarowanymi przez producenta stosowanego tynku gipsowego. Równocześnie obserwowane zmiany pomiędzy próbkami modyfikowanymi a próbką samego tynku, badanymi w tych samych warunkach, stanowiły informację o wpływie obecności fotokatalizatora na gipsowy materiał budowlany.

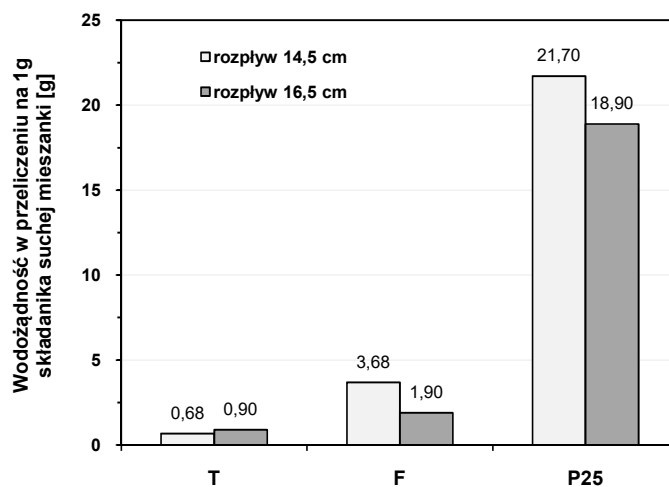
12.4.1. Wpływ domieszki fotokatalizatora na konsystencję i czas wiązania zapraw oraz gęstość nasypową mieszanek

Norma PN-EN 13279-2 [A8] określa, że konsystencja tynków gipsowych, oznaczana metodą dyspersji, powinna być taka, aby rozplływ powstałego placka mieścił się w zakresie 15 – 21 cm. W pierwszej serii pomiarowej ustalono (tabela 12.2), że stosowany tynk gipsowy osiąga maksymalny dopuszczalny w normie rozplływ ($D_{sr} = 21$ cm) przy stosunku w/t równym 1,05. Uznając to za punkt wyjściowy przeanalizowano, jak domieszka/dodatek fotokatalizatora wpłynie na konsystencję powstałych zapraw (tabela 12.3). Okazało się, że obecność fotokatalizatora w tynku powodowała zmniejszanie średnicy rozplwywu placka, czyli zagęszczanie konsystencji zaprawy. W zależności od zastosowanego fotokatalizatora wpływ ten był nieznaczny (obniżenie rozplwywu placka z 21,0 cm do 20,6 cm w obecności 1% wag. TiO_2/N) lub bardzo wyraźny (obniżenie rozplwywu placka z 21,0 cm do 15,4 cm w obecności 1% wag. P25). Domieszka zaledwie 1% wag. komercyjnego fotokatalizatora P25 spowodowała uzyskanie rozplwywu placka oscylującego na dolnej granicy przedziału normowego. Zwiększanie dawki modyfikowanego fotokatalizatora TiO_2/N w tynku do 5% wag. powodowało sukcesywne stopniowe zagęszczanie konsystencji. Jednak obecność nawet 5% wag. TiO_2/N w tynku dawała rezultaty w granicach normy, zakładając maksymalną dopuszczalną ciekłość samego tynku.

W drugiej serii pomiarowej (tabela 12.4) poszukiwano, jaka ilość wody zapewni utrzymanie porównywalnych konsystencji poszczególnych zapraw, czyli określano, jak obecność fotokatalizatora w mieszance wpłynie na jej zapotrzebowanie na wodę. Stosunek w/t w odniesieniu do samego tynku ustalono na poziomie 0,9 przy pośredniej wartości rozplwywu placka ($D_{sr} = 16,5$ cm). Obecność fotokatalizatora w tynku spowodowała zwiększenie zapotrzebowania mieszanki na wodę. Analogicznie jak w poprzedniej serii pomiarowej znacznie wyraźniejszy wpływ wykazywała obecność komercyjnego P25. Dawka zaledwie 1% wag. P25 podwyższyła stosunek w/t do wartości 1,08. Natomiast wzrost dawki fotokatalizatora TiO_2/N od 1% wag. do 5% wag. mieszanki sukcesywnie zwiększał w/t, odpowiednio od 0,91 do 0,98.

Na podstawie uzyskanych rezultatów, dotyczących konsystencji modyfikowanych zapraw, przeanalizowano różnice wodozadności poszczególnych składników sporządzonych mieszanek. Zakładając określoną wodozadność tynku komercyjnego (czyli sumaryczną wodozadność spoiwa gipsowego, wypełniacza mineralnego i innych stosowanych przez

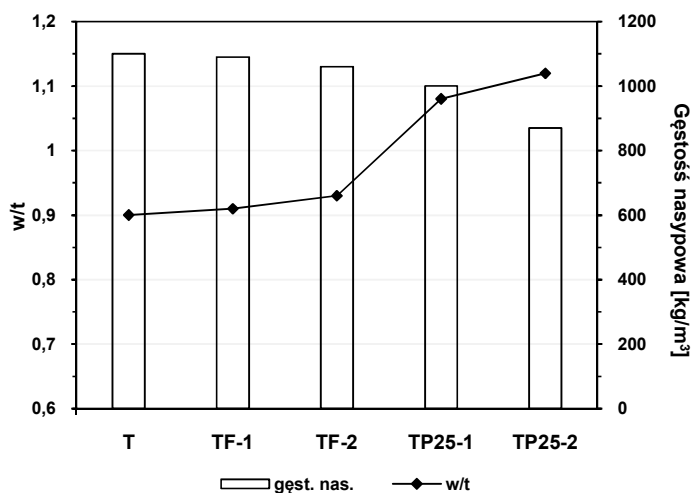
producenta dodatków i domieszek) pozostałe zwiększone zapotrzebowanie na wodę wynikało z obecności fotokatalizatora. Na rysunku 12.2 zestawiono, jak kształtowała się wodożądność fotokatalizatorów w porównaniu z wodożądnością 1g tynku. Fotokatalizatory wymagały większej ilości wody do zwilżenia cząstek w porównaniu z tynkiem, a w szczególności bardzo wysoką wodożądność wykazywał komercyjny P25. Wodożądność składników przeanalizowano względem dwóch odmiennych konsystencji zaprawy: plastycznej ($D_{sr} = 14,5$ cm) oraz półciekłej ($D_{sr} = 16,5$ cm). Analiza wskazała, że przy mniej zagęszczonych konsystencjach zapraw gipsowych fotokatalizatory wymagają mniejszej ilości wody w przeliczeniu na 1 g suchego składnika mieszanki.



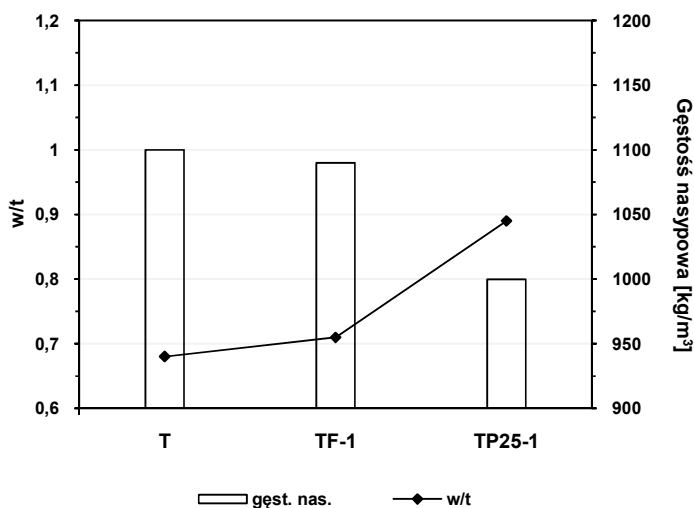
Rysunek 12.2. Różnice wodożądności poszczególnych składników mieszank w przeliczeniu na 1g suchego składnika

W tym miejscu należałoby przyjrzeć się powierzchni właściwej stosowanych fotokatalizatorów. W literaturze wysoką wodożądność dodatków i domieszek do materiałów budowlanych przypisuje się często ich dużej powierzchni właściwej [196, 197]. Jednak w przypadku rozpatrywanych fotokatalizatorów, komercyjny P25, o bardzo wysokiej wodożądności, odznacza się blisko 4 – krotnie niższą powierzchnią właściwą w porównaniu z modyfikowanym TiO_2/N ($55 \text{ m}^2/\text{g}$ vs. $235 \text{ m}^2/\text{g}$ – wg tabeli 6.3). Zależność wydaje się więc być odwrotna. Zagadnienie to poruszają autorzy prac dotyczących materiałów silnie mikroporowatych [198 – 200]. Okazuje się, że w przypadku materiałów mikroporowatych o silnie rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, co odpowiada charakterystyce stosowanych fotokatalizatorów, bezpośrednie przełożenie wielkości powierzchni właściwej na stopień rozdrobnienia i wynikającą z tego wodożądność traci sens fizyczny. W większym stopniu należałoby przyjrzeć się powierzchni zewnętrznej stosowanych fotokatalizatorów, z którą bezpośrednio związana jest wielkość gęstości nasypowej suchych składników. Gęstość

nasypową mieszanek przedstawiono w tabeli 12.1. Na rysunkach 12.3 i 12.4 zestawiono, jak wzajemnie kształtowały się zapotrzebowanie zapraw na wodę, wyrażoną stosunkiem w/t, i odpowiadająca gęstość nasykowa suchych mieszanek. W zestawieniu tych dwóch parametrów zależności były wyraźnie dostrzegalne. Komercyjny P25 znacznie obniżał gęstość nasypową mieszanki w porównaniu z zastosowaniem modyfikowanego TiO_2/N . P25 okazał się być fotokatalizatorem pylistym, lekkim, o dużej powierzchni zewnętrznej, a tym samym zajmującym dużą objętość. Te cechy fotokatalizatora warunkowały wysokie zapotrzebowanie na wodę otrzymanej zaprawy tynkarskiej z komercyjnym P25.

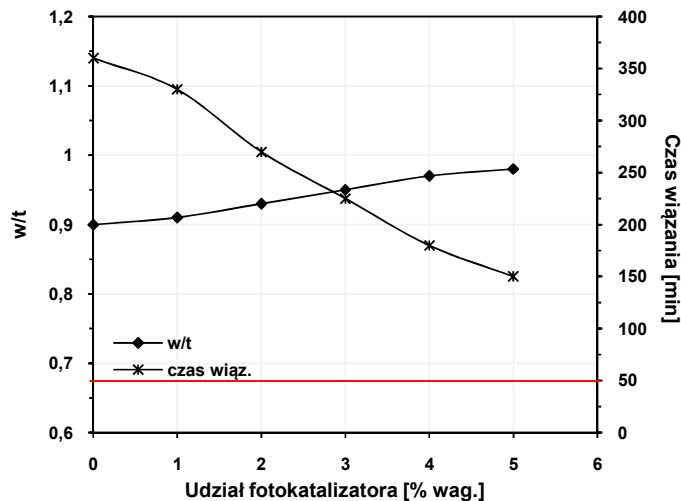


Rysunek 12.3. Zależność stosunku w/t modyfikowanych zapraw o porównywalnej pólciekłej konsystencji ($D_{sr} = 16,5$ cm) od gęstości nasypowej modyfikowanych suchych mieszanek



Rysunek 12.4. Zależność stosunku w/t modyfikowanych zapraw o porównywalnej plastycznej konsystencji ($D_{sr} = 14,5$ cm) od gęstości nasypowej modyfikowanych suchych mieszanek

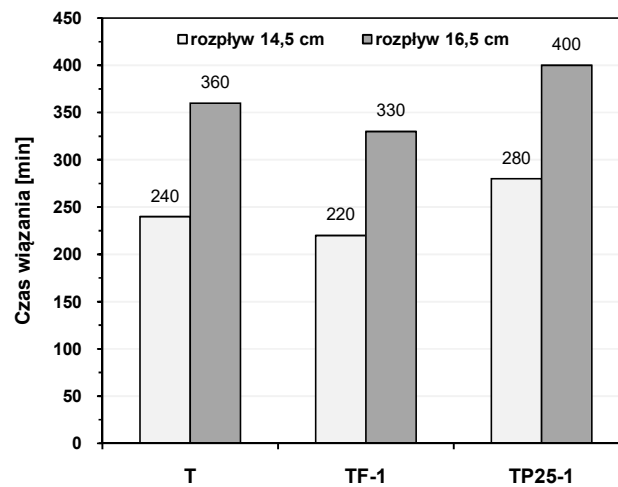
Czas wiązania modyfikowanych zapraw (tabele 12.6 i 12.7) uległ zmianie w porównaniu z czasem wiązania uzyskanym w przypadku zaprawy tynkarskiej niemodyfikowanej, pomimo utrzymania porównywalnej konsystencji rozpatrywanych prób. Znamienne jest, że pomimo rosnącej zawartości wody w zaprawie, związanej z wyższą dawką fotokatalizatora w mieszance, czas wiązania ulegał sukcesywnemu skracaniu, co można zaobserwować na zestawieniu przedstawionym na rysunku 12.5. Czas wiązania mieszanki tynkarskiej z 5% wag. TiO_2/N okazał się być o ponad połowę krótszy w porównaniu z czasem wiązania tynku niemodyfikowanego (skrócenie t_{sr} z 360 min do 150 min). Należy podkreślić, że normowe wytyczne dotyczące tynków gipsowych do nakładania mechanicznego (norma PN-EN 13279-1 [A7]) wskazują, aby czas wiązania nie był krótszy niż 50 min. Wymóg ten został zatem spełniony we wszystkich analizowanych zaprawach. Warto w tym miejscu przytoczyć, że w przypadku tynków gipsowych do nakładania ręcznego wymagania są mniej restrykcyjne i czas wiązania nie powinien być krótszy niż 20 min. Krótszy czas wiązania w obecności cząstek fotokatalizatora TiO_2/N , pomimo wyższej zawartości wody zarobowej, związany jest prawdopodobnie z katalitycznym oddziaływaniem ditlenku tytanu w odniesieniu do reakcji hydratacji gipsu. W badaniach fotoaktywnych cementów udowodniono [201], że fotokatalizatory oparte na TiO_2 pełnią nie tylko funkcje fotokatalityczną, ale także funkcję katalityczną reakcji hydratacji, stanowiąc centrum zarodkowania i akumulacji produktów hydratacji. Przekłada się to na szybkość zachodzących reakcji i czas wiązania.



Rysunek 12.5. Wpływ zawartości fotokatalizatora TiO_2/N w tynku gipsowym na stosunek w/t i czas wiązania, przy utrzymanej półcieklej konsystencji zapraw ($D_{sr} = 16,5$ cm)

Wpływ na zmianę czasu wiązania modyfikowanej zaprawy miał również rodzaj dodawanego fotokatalizatora. Na rysunku 12.6 zobrazowano, że zarówno przy półcieklej, jak

i plastycznej konsystencji zapraw, domieszka 1% wag. modyfikowanego fotokatalizatora skracała czas wiązania o około 20 – 30 min, podczas gdy zastosowanie 1% wag. fotokatalizatora P25 wydłużyła t_{sr} o 40 min. Wydaje się więc, że początkowo wymagana duża ilość wody, w zaprawach zawierających fotokatalizator P25, odznaczający się wysoką wodożądnością, okazała się być znacznie wyższa niż zapotrzebowanie wynikające z reakcji hydratacji gipsu. Nadwyżka wody, która nie brała udziału w reakcji hydratacji, musiała zostać oddana w postaci pary w procesie wysychania, czym można wyjaśnić wydłużony czas wiązania zapraw TP25. Liczne doniesienia literaturowe wskazują jednak, że znaczna nadwyżka wody zarobowej w zaprawie, w odniesieniu do potrzeb hydratacji, może wywoływać negatywny wpływ na właściwości mechaniczne i użytkowe stwardniałych zapraw [202, 203]. W dalszej części pracy szczegółowo analizowano parametry techniczne stwardniałych zapraw, również tych zawierających komercyjny P25 i znacznie zwiększoną zawartość wody.



Rysunek 12.6. Porównanie czasów wiązania modyfikowanych tynków gipsowych o różnych konsystencjach zapraw

12.4.2. Wpływ domieszki fotokatalizatora na parametry wytrzymałościowe i morfologię zapraw

Na podstawie wyników zebranych w tabelach 12.8, 12.9 i 12.10 dokonano porównania parametrów wytrzymałościowych tynków po procesie modyfikacji fotokatalizatorami (tabele 12.15 i 12.16). Porównania przeprowadzono w następujących konfiguracjach: 1) pomiędzy wytrzymałością normową a zbadaną (*norm – bad*); 2) pomiędzy wynikami uzyskanymi w przypadku tynku bazowego i tynku modyfikowanego (*T – T modyf*). Porównania oparto na wymaganiach zawartych w obowiązującej normie PN-EN 13279-1 [A7]. W przypadku tynków gipsowych wytrzymałość na zginanie nie powinna być mniejsza niż 1 MPa, natomiast wytrzymałość na ściskanie nie powinna osiągnąć wartości niższych niż 2 MPa. W pierwszej kolejności należy jednak zauważyć, że obecny na rynku tynk gipsowy, stosowany w badaniach

jako materiał bazowy, mieścił się w wyznaczonych normowo wymaganiach wytrzymałościowych tylko w przypadku plastycznej konsystencji zaprawy, przy średnicy rozplywu placka balansującej na dolnej granicy normy (D_{sr} około 15 cm). Biorąc pod uwagę, że jest to tynk gipsowy maszynowy, czyli do węży natryskowych podawana jest zaprawa o stosunkowo dużej ciekłości, należy przypuszczać, że parametry wytrzymałościowe tego materiału oscylują na dopuszczalnej granicy. Z tego względu, w omawianych badaniach, przede wszystkim omówiono porównanie parametrów wytrzymałościowych modyfikowanych tynków z rezultatami pomiarów uzyskanymi w przypadku tynku niemodyfikowanego, a w mniejszym stopniu odnoszono się do wielkości normowych.

Tabela 12.15. Porównanie wytrzymałości na zginanie tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami z ustaleniami normowymi wg PN-EN 13279-1 [A7] oraz z tynkiem niemodyfikowanym, przy porównywalnej konsystencji zapraw

Wytrzymałość na zginanie [MPa]	T		TF-1		TP25-1	
	D_{sr} 16,5 cm	D_{sr} 14,5 cm	D_{sr} 16,5 cm	D_{sr} 14,5 cm	D_{sr} 16,5 cm	D_{sr} 14,5 cm
$P_{F\ norm}$	> 1 MPa					
$P_{F, sr, bad}$	0,47	1,19	0,32	0,89	-	0,52
$\Delta P_{F\ norm-bad}$	- 53%	+ 19%	- 68%	- 11%	-	- 48%
$\Delta P_{F\ T-T\ modyf.}$	-	-	- 32%	- 25%	-	- 56%

Tabela 12.16. Porównanie wytrzymałości na ściskanie tynków gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami z ustaleniami normowymi wg PN-EN 13279-1 [A7] oraz z tynkiem niemodyfikowanym, przy porównywalnej konsystencji zapraw

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	T	TF-1	TP25-1
	$D_{sr} = 14,5\text{ cm}$		
$R_{C\ norm}$	> 2 MPa		
$R_{C, sr, bad}$	3,13	1,98	1,16
$\Delta R_{C\ norm-bad}$	+ 56%	- 1%	- 42%
$\Delta R_{C\ T-T\ modyf.}$	-	- 37%	- 63%

Odnotowano spadek cech wytrzymałościowych wyrobu gipsowego po dodaniu 1% wag. fotokatalizatora. Wyraźnie można zaobserwować, jak duży wpływ ma rodzaj zastosowanego fotokatalizatora w odniesieniu do cech budowlanych otrzymanego materiału. Domieszka 1% wag. komercyjnego P25 spowodowała znacznie większy spadek wytrzymałości w porównaniu z analogiczną dawką modyfikowanego TiO_2/N (obniżenie wytrzymałości o 56% vs. 25% i 63% vs. 37%, odpowiednio przy zginaniu i ścisaniu). Wpływ był nieznacznie większy w przypadku obciążeń ściskających niż obciążeń zginających. Analogiczną tendencję spadku cech wytrzymałościowych, po dodaniu fotokatalizatora do materiału mineralnego, obserwowali także inni autorzy [47, 204]. Lucas i inni [47] wykazali, że domieszka zaledwie

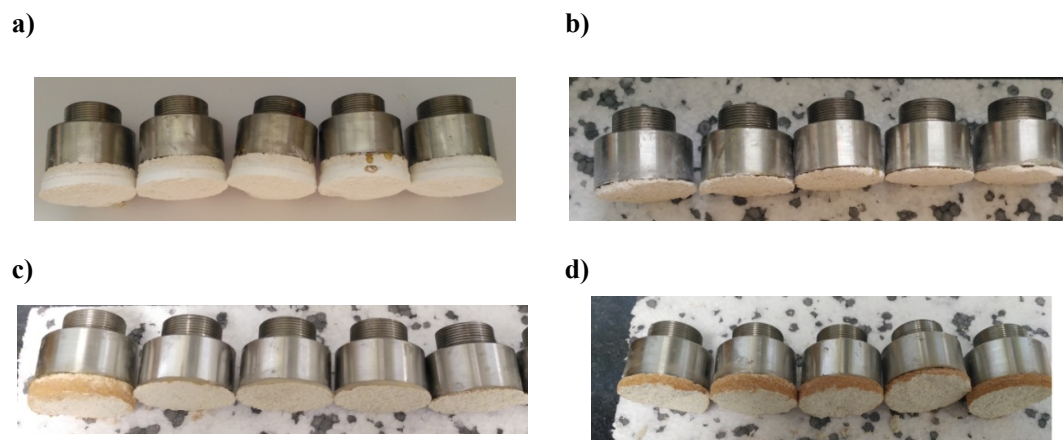
0,5% wag. komercyjnego fotokatalizatora TiO_2 (P25) do matrycy oddziaływała na wytrzymałość stwardniałych zapraw na zginanie i ściskanie, co powiązali ze zmianami w mikrostrukturze i zmianą dystrybucji porów. Porównując różne materiały budowlane odnotowali oni, że największy wpływ obecność fotokatalizatora wywołała w materiałach gipsowych w porównaniu z cementem i materiałami wapiennymi. Po dodaniu 0,5% wag. TiO_2 do gipsu wytrzymałość na zginanie obniżyła się z około 3,6 MPa do około 2,0 MPa, podczas gdy wytrzymałość na ściskanie uległa redukcji z wartości około 7,6 MPa do około 3,1 MPa. Natomiast Ma i inni [205] zauważyli, że wpływ obecności nanocząsteczkowego fotokatalizatora w materiale budowlanym na jego cechy wytrzymałościowe może zależeć od stopnia dojrzałości stwardniałych zapraw. Udowodnili oni, że wytrzymałość na ściskanie materiałów cementowych zawierających komercyjny fotokatalizator TiO_2 w pierwszych dniach twardnienia była wyższa niż materiału przed modyfikacją, podczas gdy po 90 dniach twardnienia uległa obniżeniu. Pogorszenie wytrzymałości po dłuższym czasie przypisali oni między innymi utrudnionej hydratacji produktów w późniejszym okresie dojrzewania cementu.

Nawiązując do wyników z tabel 11.9 i 11.11, gdzie matrycą gipsową było samo spoiwo gipsowe, widać duże różnice we wpływie obecności fotokatalizatora w zależności od rodzaju matrycy gipsowej. W przypadku tynku nastąpiła znacznie większa utrata wytrzymałości na ściskanie po dodaniu 1% wag. fotokatalizatora TiO_2/N (utrata wytrzymałości o 37%) niż w badaniach wstępnych, gdzie użyto samego spoiwa gipsowego (utrata wytrzymałości w zakresie 1% – 9%). Rozbieżności we wpływie obecności fotokatalizatora na wytrzymałość wynikają z różnic strukturalnych i chemicznych odmiennych matryc gipsowych. Ze zdjęć SEM, zamieszczonych na rysunku 12.1, można wnioskować, że fotokatalizator, w postaci nanocząstek, oblepia wszystkie składniki tynku gipsowego. Już sam tynk gipsowy posiada pewien stopień nieuporządkowania, z uwagi na obecność wypełniaczy i dodatków polepszających i regulujących, występujących obok spoiwa gipsowego (w tym wypadku o pokroju tabliczkowym). Obecność jeszcze jednego składnika, wprowadzającego funkcję fotokatalityczną, ale z technicznego punktu widzenia po prostu kolejnego wypełniacza, pogłębia zakłócenia wzrostu kryształów gipsu oraz zakłócenia zwartości stwardniałej zaprawy, co przekłada się na pogarszanie cech wytrzymałościowych. W literaturze pojawiały się liczne badania dotyczące różnic wytrzymałości pomiędzy zaczynem a zaprawą materiałów wiążących, takich jak gips i cement [206 – 208]. Dodatek wypełniacza mineralnego do zapraw gipsowych powodował wyraźny spadek cech wytrzymałościowych, co przypisywano małej przyczepności kryształów gipsu do ziaren wypełniacza. Uwarunkowane było to także kształtami i porowatością stosowanych wypełniaczy. Kruszywa lekkie i porowate zapewniały lepsze połączenia mechaniczne, pozwalając uzyskać wyższe wytrzymałości niż w przypadku wypełniacza o okrągłych ziarnach. Obserwacje obniżania wytrzymałości po dodatku wypełniacza do matrycy gipsowej były odmienne w porównaniu z tym, co odnotowano

w przypadku materiałów cementowych. Dodatek wypełniacza do spoiwa cementowego (materiały betonowe) pozwalał uzyskać wyższe wytrzymałości niż w samym zaczynie cementowym, z uwagi na wyraźną przyczepność, natury fizykochemicznej, spoiwa cementowego do wypełniacza mineralnego.

12.4.3. Wpływ domieszki fotokatalizatora na przyczepność zapraw do różnych podłoży

Zmierzone wartości przyczepności, zebrane w tabelach 12.11 i 12.12, pozwoliły ocenić wpływ obecności fotokatalizatora w tynku gipsowym na parametr użytkowy, tak istotny w przypadku tego typu materiału budowlanego, przeznaczonego do wykonywania wypraw na dużych powierzchniach ścian i sufitów. Przyczepność, zarówno samego tynku, jak i tynków modyfikowanych, okazała się być silnie zależna od rodzaju podłoża, na który wyprawę tynkarską nakładano. W pierwszej kolejności oceniono, jakie modele rozerwania występowały w poszczególnych próbach. Przykładowe zdjęcia obrazujące uzyskane rozerwania przedstawiono na rysunku 12.7. Okazało się, że rozerwanie w materiale podłoża następowało przy użyciu czystej wyprawy tynkarskiej na płycie G-K (tabela 12.11, rysunek 12.7 a). Wszystkie pozostałe rozpatrywane w pracy układy charakteryzowały się również rozerwaniem kohezyjnym, ale następującym w materiale zaprawy (tabela 12.11 i 12.12, rysunek 12.7 b, c, d). Należy podkreślić, że wartość przyczepności można precyzyjnie określić tylko wtedy, gdy rozerwanie ma charakter adhezyjny, czyli następuje na styku między zaprawą i podłożem. W przypadku rozerwań kohezyjnych, według zapisu w normie PN-EN 13279-2 [A8], uzyskane wartości pomiarowe wskazują na fakt, że przyczepność jest równa, ale może być też większa, niż zmierzone wartości.



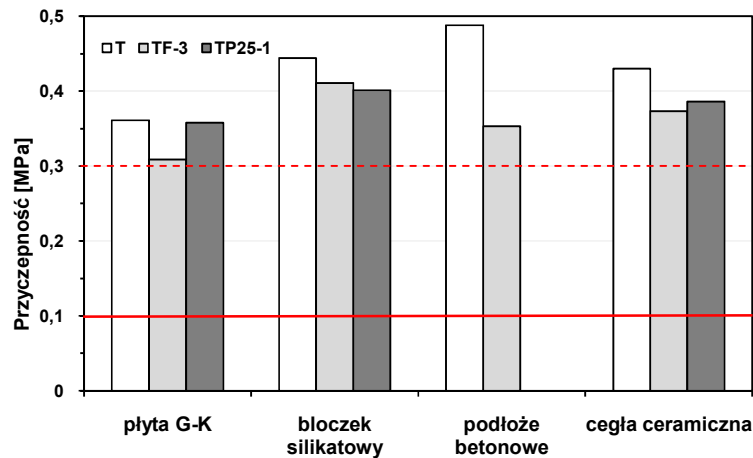
Rysunek 12.7. Zdjęcia obrazujące utratę przyczepności pomiędzy tynkiem gipsowym a przykładowymi podłożami: (a) T na płycie G-K; (b) TF-3 na płycie G-K; (c) T na cegle ceramicznej; (d) TF-3 na cegle ceramicznej

Porównawcze zestawienie średnich wartości przyczepności zapraw do różnych podłoży przedstawiono na rysunku 12.8. Na podstawie uzyskanych wyników można domniemywać, że obecność fotokatalizatora w tynku obniżała przyczepność do badanych podłoży. Jednak z uwagi na kohezyjne modele rozerwania uzyskano jedynie informację, że zastosowanie fotokatalizatora osłabia strukturę samej zaprawy, bez wyraźnego dowodu wpływu na przyczepność. Można natomiast jednoznacznie stwierdzić, że przyczepności w poszczególnych układach są nie mniejsze niż zmierzone wartości. Koncentrując się jednak na uzyskanych wynikach, można zauważyć istotne zależności.

Wyprawa z niemodyfikowanego tynku wykazywała najwyższą przyczepność do podłoża betonowego (0,488 MPa), pośrednie wartości przyczepności odnotowano do bloczka silikatowego i cegły ceramicznej, a najniższą przyczepność uzyskano do płyty G-K (0,361 MPa). W przypadku zastosowania, jako podłoża, bloczka silikatowego i cegły ceramicznej domieszka fotokatalizatora do tynku wydaje się obniżać przyczepność o około 7 – 13 %, co zaobserwowano zarówno przy użyciu 3% wag. TiO_2/N , jak i 1% wag. P25. Rozpatrując jako podłoże płytę G-K, najniższą przyczepność uzyskano po dodaniu 3% wag. TiO_2/N (prawdopodobne obniżenie przyczepności o około 14%).

Jednak najbardziej istotną zmianę zaobserwowano na podłożu betonowym. Obecność 3% wag. fotokatalizatora TiO_2/N w tynku obniżyła uzyskane wartości przyczepności aż o blisko 30%. Natomiast domieszkowanie tynku fotokatalizatorem komercyjnym P25 skutkowało miejscowym odspajaniem wyprawy od podłoża betonowego, obserwowanym podczas wycinania rdzeni wchodzących w głąb podłoża, jeszcze przed przyłożeniem siły odrywającej. Należy przyjrzeć się charakterystyce podłoża betonowego. Z uwagi na względną gładkość, niską porowatość i małą nasiąkliwość, podłoże betonowe zaliczane jest do podłoży niechłonnych [119]. Taka charakterystyka podłoża może być przyczyną obserwowanych „odparzeń” tynku modyfikowanego. Na styku gips - beton zachodzi szereg procesów fizycznych i chemicznych, które mogą powodować miejscową utratę przyczepności. Zgodnie z literaturą [209] do najczęściej występujących procesów zakłócających, obserwowanych w tynkach gipsowych, zalicza się karbonizację, powstawanie faz ekspansywnych, rekrytalizację oraz uwadnianie. Również analiza morfologii i charakterystyki fizykochemicznej stosowanych fotokatalizatorów i uzyskanych tynków może wskazać przyczynę zakłóceń w rozpatrywanych przypadkach. Cząstki fotokatalizatora oblepiając składniki tynku (rysunek 12.1) mogą częściowo zakłócać proces krystalizacji gipsu, ograniczając wzrost dużych kryształów gipsu. A w przypadku fotokatalizatora P25, o większych kryształach niż TiO_2/N (tabela 6.3), efekt ten może być spotęgowany. Tymczasem doniesienia literaturowe wskazują [119], że duże kryształy gipsu narastają przede wszystkim w porach podłoża, tym samym wzmacniając wzajemne zazębenie i zakotwiczenie dwóch ciał stałych. Przytoczyć należy także

możliwość wpływu obecności fotokatalizatora w tynku na przyczepność typu chemicznego, czyli na oddziaływania jonowe i międzycząsteczkowe między atomami podłoża i tynku.

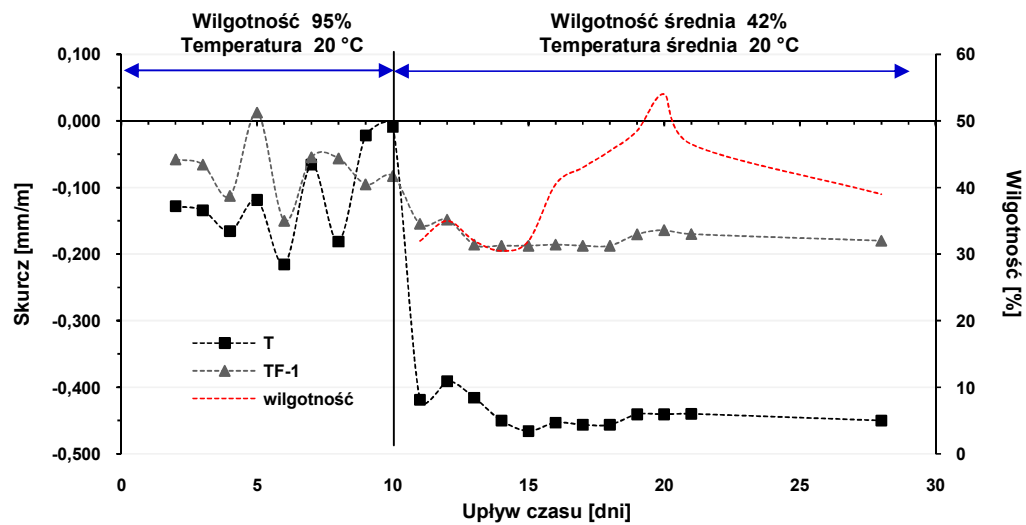


Rysunek 12.8. Porównanie przyczepności modyfikowanych tynków gipsowych do różnych podłoży w świetle wymagań normowych wg PN-EN 13279-1 [A7 —] oraz PN-B-30042 [A12 - - -]

Odniesienie do wartości normowych, co zaznaczono także na rysunku 12.8, wykazuje, że prawie wszystkie badane układy spełniały wymagania obowiązującej normy PN-EN 13279-1 [A7]. Przyczepność wypraw tynkarskich gipsowych nie powinna być mniejsza niż 0,1 MPa. Jedynie tynk gipsowy zawierający komercyjny P25 uległ odspajaniu od podłoża betonowego, nie spełniając tym samym podstawowej funkcji wyprawy tynkarskiej. Warto w tym miejscu także zaznaczyć, że uzyskane modyfikowane tynki spełniały również bardziej restrykcyjne wymagania poprzednio obowiązującej normy polskiej PN-B-30042: *Spojwa gipsowe – Gips szpachlowy, gips tynkarski i klej gipsowy* [A12]. Według tej normy przyczepność tynków gipsowych nie powinna być mniejsza niż 0,3 MPa. Należy podkreślić, że badania przeprowadzono bez użycia środków gruntujących, których odpowiedni dobór mogłoby zwiększyć przyczepność tynków gipsowych do podłoża betonowego.

12.4.4. Wpływ domieszki fotokatalizatora na skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw

Porównanie odkształceń skurczowych pomiędzy tynkiem a tynkiem modyfikowanym 1% wag. TiO_2/N oparto na wynikach zestawionych w Załącznikach 1 – 2 i przedstawiono na rysunku 12.9.



Rysunek 12.9. Porównanie zmian objętościowych zaprawy gipsowej niemodyfikowanej i modyfikowanej 1% wag. TiO_2/N , w dwóch różnych warunkach sezonowania

Bezpośrednio po rozformowaniu stwardniałych zapraw beleczki sezonowano w warunkach wysokiej wilgotności (95%), w temperaturze 20°C. W warunkach pełnej pielęgnacji wilgotnościowej następowały niewielkie zmiany objętościowe, które były porównywalne w obu zaprawach, a wahały się w granicach od (-0,22) do (-0,01) mm/m w przypadku zaprawy T oraz od (-0,15) do (+0,01) mm/m w zaprawie TF-1. Obserwowane zmiany skurczowe potrafiły się w tych warunkach prawie całkowicie odbudować. Przeprowadzone badania zmian objętościowych zapraw gipsowych obejmowały określenie skurczu spowodowanego wysychaniem. Na całkowite odkształcenia skurczowe składają się zarówno odkształcenia od skurczu autogenicznego, jak i od skurczu związanego z wysychaniem [210]. Skurcz autogeniczny występuje jednak, gdy zaprawa jest jeszcze w stanie plastycznym. Po rozformowaniu stwardniałej zaprawy można ocenić skurcz związany z wysychaniem. Doniesienia literaturowe wskazują [210, 211], że w większości przypadków to właśnie skurcz związany z wysychaniem jest najistotniejszy z punktu widzenia użytkowego, gdyż decyduje o wielkości naprężeń skurczowych i ewentualnych konsekwencjach w postaci rys i spękań. Wyniki przedstawione w pracy pokazały, że zapewnienie pielęgnacji wilgotnościowej może znacznie zminimalizować skurcz wypraw gipsowych, również tych poddanych modyfikacji fotokatalizatorem.

W kolejnym etapie badań te same próbki przechowywano w warunkach otoczenia, przy ciągłym sondowaniu wilgotności i temperatury otaczającego środowiska. Zmiana warunków sezonowania na środowisko o znacznie niższej wilgotności (średnia wilgotność 42%) spowodowała wyraźny przyrost skurczu, co na wykresie można zaobserwować jako gwałtowne tąpnięcie nakreślonych krzywych. W pierwszym dniu nowych warunków skurcz przyrósł od

(-0,01) do (-0,42) mm/m w przypadku zaprawy T oraz od (-0,08) do (-0,15) mm/m w zaprawie TF-1. Tym samym odnotowano, że największe zmiany skurczu następowały w pierwszych dniach dojrzewania zapraw, w tym wypadku w nowo ustalonych warunkach otoczenia. W kolejnych kilku dniach skurcz systematycznie postępował. Jednak już po około 4 – 5 dniach ustalenia nowych warunków skurcz się stabilizował, osiągając wartość (-0,45) mm/m w przypadku T oraz (-0,18) mm/m w TF-1.

Na rysunku 12.9 zaznaczono, jak zmieniała się wilgotność otoczenia w kolejnych dniach pomiarów. Wzajemne zestawienie zmian wilgotności i zmian odkształceń skurczowych wskazuje na ścisłą zależność obserwowanego skurczu zapraw od nawet niewielkich wahań parametru wilgotności, w zakresie 30 – 55%, które to wahania często mają miejsce w otaczającym nas środowisku. Wyniki te stanowią ponowne potwierdzenie odwracalnego charakteru zmian skurczowych, związanych z wysychaniem badanych zapraw.

Ważną obserwacją, wynikającą z przeprowadzonej serii badań, jest znaczne ograniczenie skurczu związanego z wysychaniem dzięki obecności fotokatalizatora w masie tynku gipsowego. Okazało się, że zastosowanie nanocząsteczkowego fotokatalizatora w ilości 1% wag. w masie tynku spowodowało redukcję skurczu o 60% względem referencyjnej zaprawy tynku. Parametr zmian objętościowych nie jest obecnie wyszczególniony w normach, których przedmiotem są tynki gipsowe. Do parametru zmian skurczowych, w przypadku materiałów gipsowych, odnosiła się natomiast poprzednio obowiązująca polska norma PN-B-10109: *Tynki i zaprawy budowlane – Suche mieszanki tynkarskie* [A13]. Według wcześniejszych standardów wielkość skurczu nie powinna przekraczać 0,1%. Uwzględniając więc zastosowane w pracy wzory i obliczenia, wielkość skurczu nie powinna przekraczać 1 mm/m. Przedstawione badania wskazują, że badane materiały spełniały nakreślone przez wcześniejszą normę wymagania.

Efekt ograniczenia skurczu przy wysychaniu, dzięki obecności cząstek fotokatalizatora w materiale gipsowym, można wyjaśnić w nawiązaniu do zmian obserwowanych przez innych autorów, modyfikujących zaprawy budowlane cząstkami o rozkładzie wielkości w zakresach nanometrycznych [212] lub po prostu o drobnym uziarnieniu [213]. Udowodniono, że obecność drobnoziarnistych dodatków mineralnych zmienia przede wszystkim mikrostrukturę zapraw, a to wpływa na zmianę przebiegu odkształceń skurczowych. Farzadnia i inni [212] dodawali 1% wag. nanometrycznej krzemionki do zapraw cementowych i obserwowali zmiany objętościowe zachodzące w czasie twardnienia zapraw. Niższy skurcz materiałów zawierających nanokrzemionkę autorzy przypisali efektowi wypełniania porów materiału budowlanego przez nano-SiO₂ oraz przesunięciu rozkładu porów w kierunku niższych wartości. Analogiczne efekty wywoływała obecność nanometrycznego fotokatalizatora w matrycy gipsowej, czym można wyjaśnić obserwowane ograniczenie odkształceń skurczowych materiałów fotokatalitycznych.

12.5. Analiza właściwości oczyszczania powietrza i samooczyszczania modyfikowanych tynków gipsowych

Wyniki badań rozkładu NO_x (tabela 12.13) potwierdziły efekt oczyszczania powietrza przez modyfikowane tynki gipsowe. Zastosowanie domieszki fotokatalizatora na poziomie zaledwie 1% wag. w masie tynku pozwoliło uzyskać znaczną konwersję NO_x na drodze przemian fotokatalitycznych (około 31-32%). Należy podkreślić, że sam tynk nie wykazywał właściwości redukujących poziom NO_x. Stopniowe zwiększanie dawki fotokatalizatora w masie tynku sukcesywnie zwiększało poziom usunięcia NO_x. Jednak wzrost następował logarymicznie i największe wzrosty degradacji NO_x odnotowano przy zawartościach fotokatalizatora w zakresie 1% - 2% wag. Dwukrotnie wyższy stopień usunięcia (około 60%), w porównaniu z próbkami zawierającymi 1% wag. TiO₂/N, otrzymano zwiększając dawkę fotokatalizatora aż do 5% wag. Oprócz zjawiska usunięcia NO_x ważne jest przez jakie produkty pośrednie przebiega ciąg przemian fotokatalitycznych. Dlatego należy przyjrzeć się selektywności fotokatalitycznych przemian dozowanego modelowego NO przy użyciu fotokatalitycznych tynków gipsowych. Z wyników zawartych w tabeli 12.13 wynika, że mniej NO₂ tworzyło się, lub raczej związek ten wykazywał krótszy czas trwania przed kolejnymi przemianami, stosując tynki zawierające modyfikowaną formę TiO₂/N. Dodatkowo przy zastosowaniu komercyjnego P25 wzrost dawki fotokatalizatora w masie tynku potęgował jeszcze zawartość wykrywanego NO₂. Dinitlenek azotu wykazuje silniejszą toksyczność od tlenu azotu, z tego względu pożądana jest niska selektywność przemian w kierunku NO₂. Na tej podstawie można wnioskować, że korzystniejsze pod względem środowiskowym są tynki zawierające fotokatalizatory o typie modyfikowanym.

Podczas rozkładu barwników organicznych (tabela 12.14) potwierdzono występowanie efektu samooczyszczającego w przypadku modyfikowanych tynków gipsowych. Obecność powszechnie dostępnego światła widzialnego pozwoliła na większą redukcję zanieczyszczenia z powierzchni modyfikowanych tynków w porównaniu z efektem blaknięcia obserwowanym na powierzchni samego tynku. Stopień redukcji powierzchniowego zanieczyszczenia okazał się być zależny od dawki fotokatalizatora w masie tynku, ale także od rodzaju zanieczyszczenia. Zawartość 1% wag. TiO₂/N w masie tynku tylko nieznacznie zwiększyła stopień usunięcia barwnika RO₂₀ (z około 11% do 14%), ale w przypadku barwnika MG, o innej strukturze chemicznej, powierzchniowa redukcja tego zanieczyszczenia zwiększyła się ponad 2,5-krotnie w porównaniu z tynkiem niemodyfikowanym. Podwyższenie dawki fotokatalizatora do 3% wag. zwiększyło rozkład zanieczyszczeń, w bardzo wyraźnym stopniu (tym razem w odniesieniu do RO₂₀) lub mniej znacząco (MG). Warto zauważyć, że uzyskane wyniki były

porównywalne w przypadku obu typów fotokatalizatora, komercyjnego P25 oraz modyfikowanego TiO_2/N .

12.6. Wnioski z badań standardowych

Badania przedstawione w tym rozdziale wskazują, że parametry fizykochemiczne fotokatalizatorów dodawanych do tynków w bardzo dużym stopniu wpływają na parametry techniczne powstających mieszanek i zapraw w stanie ciekłym, jak i stwardniałym. Wzrost dawki fotokatalizatora w tynku zmniejszał stopień upłynnienia zaprawy. W dużo większym stopniu wpływ ten wywołała obecność komercyjnego P25 niż modyfikowanego TiO_2/N . Zwiększona wodożądność związana była ze znacznym obniżeniem gęstości nasypowej modyfikowanych mieszanek, szczególnie mieszanek zawierających komercyjny P25. Okazało się, że wodożądność modyfikowanej mieszanki uwarunkowana była w dużym stopniu wodożądnością dodawanego fotokatalizatora, która z kolei zależna była przede wszystkim od powierzchni zewnętrznej fotokatalizatora (wysokiej w przypadku P25), a nie powierzchni właściwej (wysokiej w odniesieniu do TiO_2/N). Z wysoką zawartością wody w zaprawie związany był niepożądany spadek cech wytrzymałościowych, szczególnie duży przy zastosowaniu komercyjnego P25. Na tej podstawie do dalszych badań wybrano tynki gipsowe zawierające tylko fotokatalizator modyfikowany TiO_2/N (F).

Obecność fotokatalizatora w gipsowej mieszance tynkarskiej wpłynęła na znaczne skrócenie czasu wiązania (TF) lub jego wydłużenie (TP25), jednak przy ciągłym spełnieniu wymagań normowych. W tym przypadku również wpływ parametrów fizykochemicznych fotokatalizatorów na wodożądność miał przełożenie na kolejny parametr techniczny – czas wiązania. Przyczepność zapraw fotokatalitycznych do różnych podłoży uległa nieznacznemu obniżeniu, jednak z uwagi na kohezyjny charakter rozerwań odnotowane wyniki mogły być efektem osłabienia struktury samej zaprawy. Uzyskane wyniki przyczepności tynków zawierających modyfikowany TiO_2/N spełniały wymagania normowe w przypadku wszystkich rozpatrywanych podłoży. Tynk zawierający komercyjny fotokatalizator nie spełniał wymagań przyczepności do podłoża betonowego. Różnice pomiędzy zaprawami zawierającymi TiO_2/N oraz P25 mogły wynikać z wielkości kryształitów tych fotokatalizatorów, co miało swoje odzwierciedlenie w zakłóceniu narastania większych produktów hydratacji w porach podłoża, a tym samym ich zakotwiczeniu, szczególnie w podłożu betonowym. Bardzo pozytywnym efektem zastosowania domieszki fotokatalizatora w tynku gipsowym było zauważalne ograniczenie rozwoju odkształceń skurczowych w czasie dojrzewania zaprawy.

Badania fotokatalityczne wskazały, że już niewielka dawka fotokatalizatora w tynku gipsowym inicjuje fotokatalityczne rozkłady zanieczyszczeń ciekłych i gazowych. Do dalszych badań wybrano mieszanki zawierające najniższe rozpatrywane dawki fotokatalizatora, na poziomie 1 – 3% wag. Przy wyższej zawartości fotokatalizatora właściwości oczyszczające

powietrze i samooczyszczające nie ulegały poprawie tak intensywnie, a skutkowało to wyraźnym wpływem na parametry techniczne (tj. skrócony czas wiązania, podwyższona wodożądność mieszanek).

Badania przedstawione w tym rozdziale wskazały na znaczne pogorszenie parametrów wytrzymałościowych, już przy niewielkiej domieszce fotokatalizatora w tynku. Obniżenie wytrzymałości na obciążenia zginające i ściskające okazało się być znacznie wyraźniejsze w próbach zapraw tynkarskich w porównaniu z próbami, w których fotokatalizator był dodawany do samego spoiwa gipsowego. Z tego względu w kolejnym rozdziale rozpatrywano rozwiązania mające na celu poprawę właściwości mechanicznych modyfikowanych fotokatalitycznych tynków poprzez dodatek zbrojenia rozproszonego.

13. Fotokatalityczne tynki gipsowe zbrojone włóknem szklanym

W celu poprawy parametrów technicznych fotokatalitycznych tynków gipsowych, w tym rozdziale przebadano zastosowanie włókna szklanego (W), jako zbrojenia rozproszonego. Stosowano różne zawartości włókna szklanego w mieszance, w zakresie 0,1 – 0,5% wag. Na podstawie analiz przedstawionych w poprzednim rozdziale wybrano modyfikowany TiO_2/N , jako domieszkę fotokatalityczną do tynku. Stosowano stosunkowo niskie udziały wagowe fotokatalizatora w mieszance (1 – 3% wag.). Udział wagowy fotokatalizatora i/lub włókna szklanego w mieszance wskazano liczbą w symbolu badanej zaprawy. Przeprowadzono szczegółowe badania pokazujące wpływ obecności włókna szklanego w tynku fotokatalitycznym na wybrane parametry techniczne i aktywność fotokatalityczną stwardniałych zapraw. W celach referencyjnych przeprowadzono także badania tynków niemodyfikowanych fotokatalitycznie, a zawierających różne dawki włókna szklanego.

13.1. Wyniki badań parametrów technicznych modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych

Badania parametrów technicznych przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normowymi [A7, A8]. Szczegółowy przebieg poszczególnych oznaczeń omówiono w części metodycznej (rozdział 9). Badania dotyczące konsystencji i czasu wiązania fotokatalitycznych tynków zbrojonych włóknem szklanym przeprowadzono w obecności 3% wag. fotokatalizatora. Natomiast w badaniach dotyczących parametrów wytrzymałościowych domieszkę fotokatalizatora ograniczono do 1% wag.

13.1.1. Konsystencja zbrojonych zapraw

W tabeli 13.1 przedstawiono wyniki pomiarów konsystencji zapraw wzbogaconych włóknem szklanym. Jako punkt wyjściowy, jeszcze przed dodaniem włókna, stosowano stosunki w/t odpowiadające półcieklej konsystencji zaprawy ($D_{sr} = 16,5$ cm). W zaprawach z włóknem szklanym utrzymywano stosunek w/t taki sam jak w odpowiedniej zaprawie wyjściowej. Rozpatrzono, jak różne dawki włókna szklanego wpłyną zarówno na konsystencję samego tynku, jak i konsystencję tynku fotokatalitycznego.

Tabela 13.1. Konsystencja fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/t	Rozpływ, D [cm]		Średni rozpływ, D_{sr} [cm]
T	0	0	0,90	16,5	16,5	16,5
TF-3	3	0	0,95	16,5	16,5	16,5
TW-0,1	0	0,1	0,90	17,5	17,5	17,0
				17,1	15,9	
TW-0,3	0	0,3	0,90	14,5	14,5	14,5
				14,4	14,5	
TW-0,5	0	0,5	0,90	14,5	15,5	15,0
				14,6	15,4	
TF3W-0,1	3	0,1	0,95	16,5	16,0	16,4
				16,5	16,7	
TF3W-0,3	3	0,3	0,95	14,0	15,5	14,5
				14,5	14,0	
TF3W-0,5	3	0,5	0,95	14,0	11,5	13,0
				14,3	12,0	

13.1.2. Czas wiązania zbrojonych zapraw

Wyniki pomiarów czasu wiązania zapraw wzbogaconych włóknem szklanym zamieszczono w tabeli 13.2. W zaprawach zawierających włókno szklane utrzymywano stosunki w/t takie same jak w odpowiedniej zaprawie wyjściowej.

13.1.3. Wytrzymałość na zginanie zbrojonych zapraw

Z uwagi na stosunkowo niską wytrzymałość samego tynku komercyjnego, w warunkach przeprowadzanych badań, skoncentrowano się na tynkach fotokatalitycznych zawierających tylko 1% wag. fotokatalizatora. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie zapraw wzbogaconych włóknem szklanym zestawiono w tabeli 13.3. W celu możliwości wzajemnego porównania wszystkich badanych w tej serii zapraw, zarówno fotokatalitycznych, jak i bez fotokatalizatora, stosowano we wszystkich przypadkach tą samą zawartość wody (ten sam stosunek w/t), która odpowiadała konsystencji plastycznej samego tynku ($D_{sr} = 15,0$ cm). Było to możliwe dzięki zastosowaniu niskiej zawartości fotokatalizatora w mieszance. Zawartość zaledwie 1% wag. TiO_2/N nie wpłynęła bowiem znacząco na urabialność zapraw.

Tabela 13.2. Czas wiązania fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/s	Czas wiązania, t [min]	Średni czas wiązania, t_{sr} [min]
T	0	0	0,90	360	360
				360	
				360	
TF-3	3	0	0,95	225	225
				225	
				225	
TW-0,1	0	0,1	0,90	360	360
				360	
				350	
TW-0,3	0	0,3	0,90	345	345
				350	
				345	
TW-0,5	0	0,5	0,90	345	340
				340	
				340	
TF3W-0,1	3	0,1	0,95	210	210
				210	
				210	
TF3W-0,3	3	0,3	0,95	210	210
				205	
				210	
TF3W-0,5	3	0,5	0,95	195	195
				195	
				195	

13.1.4. Wytrzymałość na ściskanie zbrojonych zapraw

Pomiary wytrzymałości na ściskanie zapraw wzbogaconych włóknem szklanym przeprowadzono na połówkach beleczek, które uzyskano po wykonaniu badania wytrzymałości na zginanie. Założenia i stosowane konsystencje próbek były więc analogiczne jak w rozdziale 13.1.3. Wyniki zestawiono w tabeli 13.4.

Tabela 13.3. Wytrzymałość na zginanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym

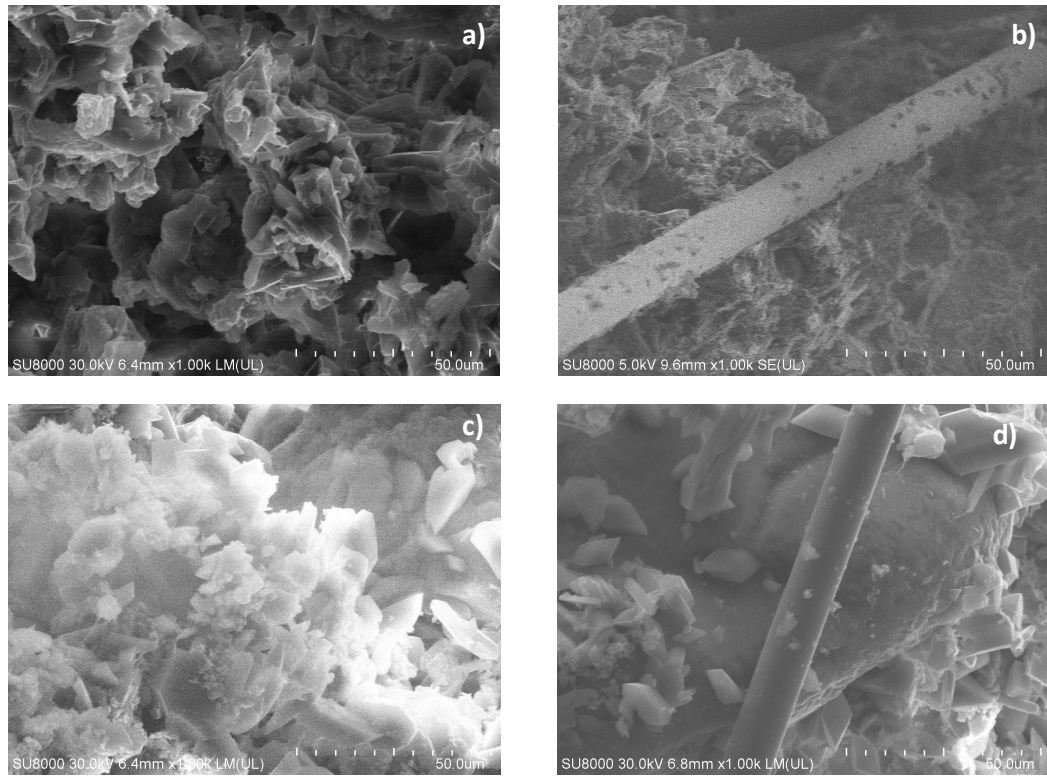
Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/s	Siła niszcząca, P_{max} [kN]	Wytrzymałość na zginanie, P_F [MPa]	Średnia wytrzymałość na zginanie, $P_{F,śr}$ [MPa]
T	0	0	0,75	0,260	0,61	0,62
				0,269	0,63	
				0,265	0,62	
TF-1	1	0	0,75	0,222	0,52	0,50
				0,218	0,51	
				0,201	0,47	
TW-0,1	0	0,1	0,75	0,239	0,56	0,59
				0,265	0,62	
				0,252	0,59	
TW-0,3	0	0,3	0,75	0,303	0,71	0,65
				0,260	0,61	
				0,265	0,62	
TW-0,5	0	0,5	0,75	0,256	0,60	0,62
				0,290	0,68	
				0,252	0,59	
TF1W-0,1	1	0,1	0,75	0,222	0,52	0,53
				0,235	0,55	
				0,226	0,53	
TF1W-0,3	1	0,3	0,75	0,230	0,54	0,50
				0,209	0,49	
				0,201	0,47	
TF1W-0,5	1	0,5	0,75	0,252	0,59	0,54
				0,226	0,53	
				0,218	0,51	

13.2. Wyniki badań cech morfologicznych modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych

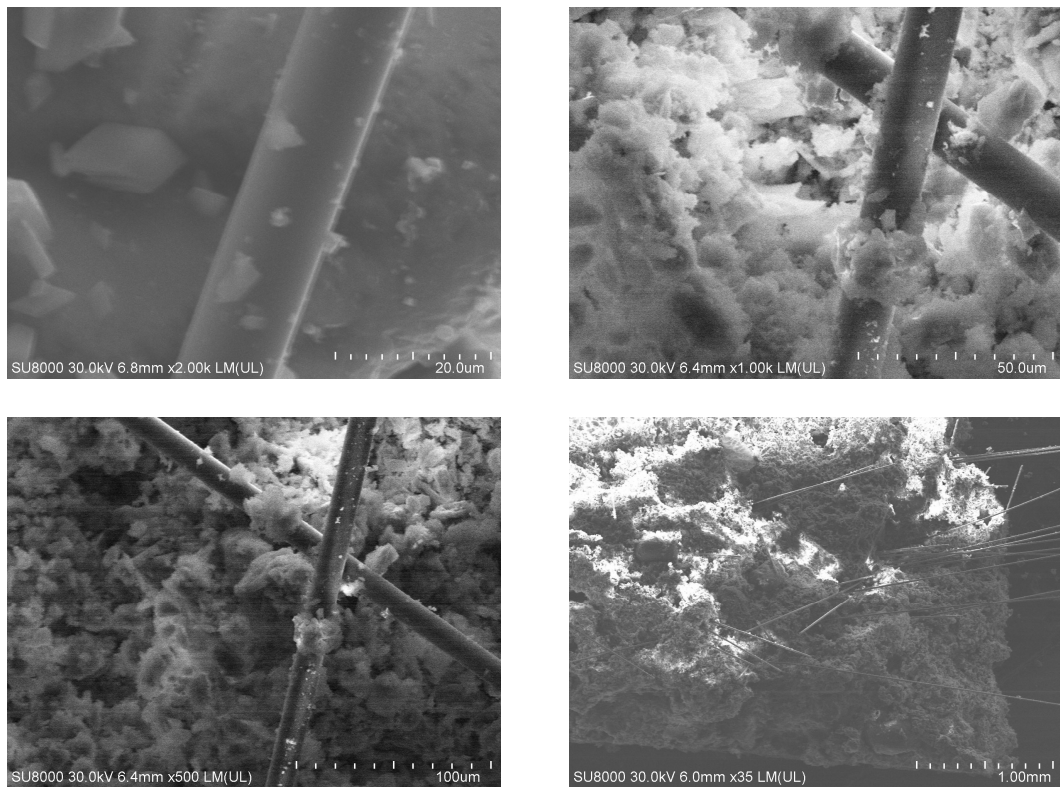
Stwardniałe zaprawy gipsowe zawierające włókno szklane oceniono pod względem morfologicznym metodą SEM. Zdjęcia obrazów mikroskopowych przedstawiono na rysunkach 13.1 i 13.2. Obserwowano wzajemne ułożenie składników modyfikowanej zaprawy oraz sprawdzano ewentualną skłonność do koncentrowania się fotokatalizatora na powierzchni włókna szklanego.

Tabela 13.4. Wytrzymałość na ściskanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/s	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, R_C [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,śr}$ [MPa]
T	0	0	0,75	2,016	1,26	1,33
				2,144	1,34	
				2,208	1,38	
				2,192	1,37	
				2,096	1,31	
				2,112	1,32	
TF-1	1	0	0,75	1,680	1,05	1,04
				1,696	1,06	
				1,696	1,06	
				1,664	1,04	
				1,616	1,01	
				1,600	1,00	
TW-0,1	0	0,1	0,75	1,952	1,22	1,24
				2,016	1,26	
				2,016	1,26	
				2,016	1,26	
				1,952	1,22	
				1,904	1,19	
TW-0,3	0	0,3	0,75	2,128	1,33	1,28
				2,112	1,32	
				2,080	1,30	
				1,952	1,22	
				2,016	1,26	
				2,032	1,27	
TW-0,5	0	0,5	0,75	1,984	1,24	1,20
				2,064	1,29	
				1,936	1,21	
				1,952	1,22	
				1,808	1,13	
				1,728	1,08	
TF1W-0,1	1	0,1	0,75	1,760	1,10	1,09
				1,760	1,10	
				1,744	1,09	
				1,728	1,08	
				1,712	1,07	
				1,728	1,08	
TF1W-0,3	1	0,3	0,75	1,552	0,97	0,96
				1,536	0,96	
				1,520	0,95	
				1,584	0,99	
				1,520	0,95	
				1,472	0,92	
TF1W-0,5	1	0,5	0,75	1,536	0,96	0,92
				1,456	0,91	
				1,456	0,91	
				1,472	0,92	
				1,424	0,89	
				1,520	0,95	



Rysunek 13.1. Zdjęcia SEM rozkroju stwardniałych zapraw gipsowych: a) T; b) TW-0,5; c) TF-3; d) TF3W-0,5



Rysunek 13.2. Zdjęcia SEM rozkroju stwardniałej fotokatalitycznej zaprawy gipsowej zbrojonej włóknem szklanym TF3W-0,5, przy różnych powiększeniach

13.3. Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych

Zbadano, jak obecność włókna szklanego w fotokatalitycznej matrycy gipsowej wpływa na aktywność fotokatalityczną uzyskanych materiałów. Rozpatrzono zarówno wpływ na oczyszczanie powietrza, na podstawie poziomu usunięcia NO_x (tabela 13.5), jak i wpływ na właściwości samooczyszczające powierzchni, na podstawie stopnia usunięcia barwników modelowych. Badania rozkładu barwników, w serii badań przedstawionych w tym rozdziale, przeprowadzono metodą kolorymetryczną. Dodatkowo metodą tą oceniono poziom zmiany barwy zaprawy w wyniku obecności fotokatalizatora (tabela 13.6) oraz poziom stopnia zabarwienia zapraw modelowymi zanieczyszczeniami (tabela 13.7). Wyniki fotokatalitycznego działania stwardniałych zapraw zobrazowano na rysunku 13.3 i zestawiono w tabeli 13.8, na podstawie stopni usunięcia oranżu reaktywnego (RO20) oraz błękitu metylenowego (MB) z ich powierzchni. Oprócz oceny zdolności fotokatalitycznych pod działaniem promieniowania UV przeprowadzono również badania aktywności pod działaniem promieniowania widzialnego na wybranych stwardniałych zaprawach (tabela 13.9).

Tabela 13.5. Aktywność fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym w kierunku usuwania NO_x

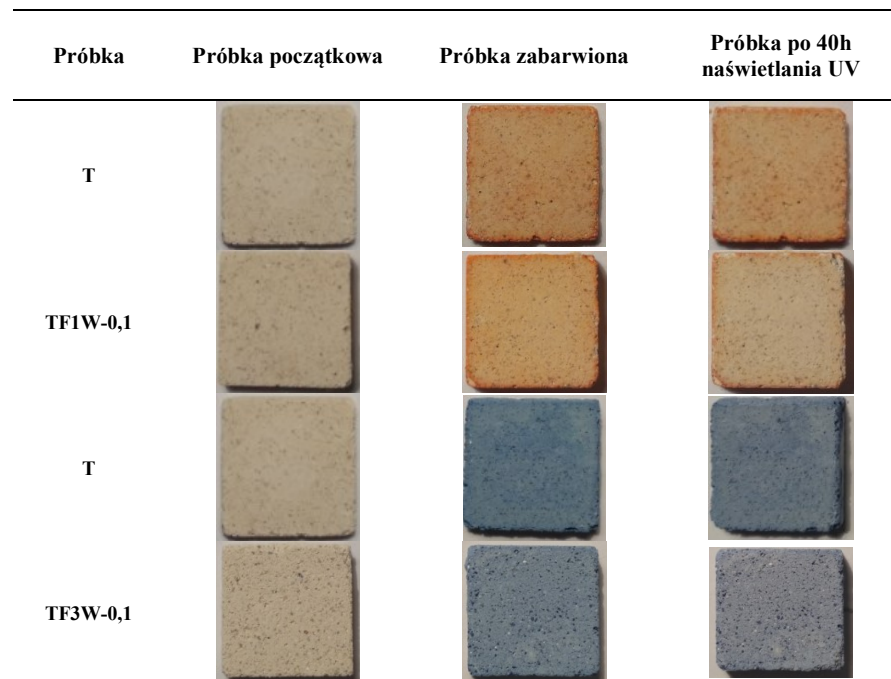
Zaprawa	Udział fotokatalizatora [wag.]	Usunięty NO [μg/cm ² /h]	Utworzony NO ₂ [μg/cm ² /h]	Całkowity ubytek NO _x [μg/cm ² /h]	Stopień usunięcia NO _x , R_{E,NO_x} [%]
T	0	1,18	0,00	1,18	2,4
TF-3	3	16,98	1,03	15,95	47,1
TF3W-0,1	3	14,93	0,88	14,05	42,4
TF3W-0,3	3	15,18	0,62	14,56	43,1
TF3W-0,5	3	14,48	0,60	13,88	41,5

Tabela 13.6. Zabarwienie tynków zawierających różne dawki fotokatalizatora wyrażone w przestrzeni barw CIELAB oraz zmiany koloru w porównaniu z tynkiem niemodyfikowanym

Koordynaty CIELAB	T	TF-1	TF-3	TF-5	TF-10	TF-20
L^*	81,71	80,97	82,38	82,42	88,24	91,00
a^*	1,96	1,88	1,47	1,14	1,64	2,24
b^*	9,62	9,86	7,67	7,02	3,04	1,48
ΔE	-	0,78	2,12	2,82	9,27	12,36

Tabela 13.7. Zanieczyszczenie barwnikami przykładowych zapraw wyrażone w przestrzeni barw CIELAB

Zaprawa		Początkowa	Po zabarwieniu RO20	Po zabarwieniu MB
T	L^*	81,71	68,05	62,26
	a^*	1,96	8,85	-8,80
	b^*	9,62	30,36	-13,67
	ΔE	-	25,78	32,02
TF-1	L^*	80,97	70,52	67,47
	a^*	1,88	8,47	-7,53
	b^*	9,86	30,20	-10,99
	ΔE	-	23,83	26,53



Rysunek 13.3. Zdjęcia stwardniałych zapraw gipsowych zbrojonych włóknem szklanym zanieczyszczonych barwnikami RO20 oraz MB podczas naświetlania promieniowaniem UV

Tabela 13.8. Stopnie usunięcia barwników RO20 i MB z powierzchni fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym pod działaniem promieniowania UV

Zaprawa	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,K}$ [%]				
	5h	10h	20h	30h	40h
Usunięcie barwnika RO20					
T	3,1	9,0	14,0	18,7	23,7
TF-1	11,0	16,2	20,8	26,0	33,8
TF-3	19,3	25,4	32,4	40,6	47,7
TF1W-0,1	19,2	24,6	32,1	50,3	56,6
TF1W-0,3	21,0	22,2	35,4	44,0	51,8
TF1W-0,5	16,7	23,8	32,1	45,0	49,9
TF3W-0,1	28,7	34,8	42,8	53,3	54,1
TF3W-0,3	27,4	31,3	39,3	49,1	52,3
TF3W-0,5	29,6	33,9	41,6	50,3	53,8
Usunięcie barwnika MB					
T	1,0	2,9	2,2	6,2	8,6
TF-1	1,5	2,4	4,7	6,0	9,4
TF-3	2,7	3,2	5,4	10,0	11,0
TF1W-0,1	4,6	5,7	6,9	9,0	11,9
TF1W-0,3	1,8	5,6	5,5	10,0	14,3
TF1W-0,5	3,1	4,0	6,2	11,6	12,9
TF3W-0,1	4,8	8,7	10,8	16,5	18,6
TF3W-0,3	10,3	13,2	15,0	18,0	17,3
TF3W-0,5	11,3	12,5	16,0	19,4	21,9
TW-0,1	0,0	2,3	4,5	3,7	4,9
TW-0,3	3,7	0,3	3,9	5,0	8,5
TW-0,5	0,0	0,0	0,9	3,5	7,5

Tabela 13.9. Stopnie usunięcia barwników RO20 z powierzchni fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym pod działaniem promieniowania widzialnego

Zaprawa	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,K}$ [%]				
	20h	40h	100h	200h	400h
Usunięcie barwnika RO20					
T	0,0	0,8	4,6	4,9	10,5
TF-1	1,8	5,7	6,9	7,3	14,0
TF1W-0,1	4,4	10,6	14,8	25,9	31,3
TF1W-0,3	6,0	11,7	14,3	21,1	29,7
TF1W-0,5	5,7	9,1	14,2	20,4	29,0
TW-0,1	0,0	0,9	2,3	2,7	6,9
TW-0,3	0,0	1,2	5,0	5,0	7,3
TW-0,5	0,0	0,4	3,7	3,5	4,9

13.4. Analiza wyników badań parametrów technicznych modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych w świetle wymagań normowych

Na podstawie uzyskanych wyników badań przeprowadzono analizę wybranych parametrów technicznych gipsowych zapraw fotokatalitycznych wzbogaconych włóknem szklanym. Określano, czy obecność włókna szklanego wpłynęła na poprawę parametrów technicznych, które uległy pogorszeniu w wyniku obecności domieszki fotokatalitycznej. Rezultaty badań odnoszono do wymagań normowych stawianych zaprawom gipsowym [A7, A8].

13.4.1. Wpływ obecności włókna szklanego na konsystencję i czas wiązania zapraw

Na podstawie wyników badań, zaprezentowanych w tabelach 13.1 i 13.2, określono, jak obecność włókna szklanego w zaprawie gipsowej wpływa na konsystencję i czas wiązania. W tabeli 13.10 porównano zmiany jakie nastąpiły w przypadku samego tynku (T) oraz tynku fotokatalitycznego (TF-3). Stwierdzono, że niska zawartości włókna szklanego (0,1% wag.) nie powodowała istotnych zmian analizowanych parametrów technicznych, zarówno w odniesieniu do zaprawy fotokatalitycznej, jak i zaprawy referencyjnej. Przy wyższej zawartości włókna szklanego (0,3% wag. – 0,5% wag.) odnotowano zagęszczanie konsystencji zapraw oraz nieznaczne skrócenie czasu wiązania. Wydaje się, że większy wpływ obecność włókna wywołała w zaprawie fotokatalitycznej, co można zaobserwować na podstawie wyników odnoszących się do zapraw z zawartością 0,5% wag. włókna szklanego. Rozpływ placka uległ zmniejszeniu aż o 3,5 cm, podczas gdy w przypadku zaprawy nefotokatalitycznej o 1,5 cm. Natomiast czas wiązania uległ skróceniu o 30 min, podczas gdy zaprawa nefotokatalityczna wiązała szybciej o 20 min, porównując z odpowiednimi zaprawami bez obecnego włókna szklanego. Zmiany czasu wiązania były stosunkowo niewielkie biorąc pod uwagę fakt, że sama obecność 3% wag. fotokatalizatora skróciła czas wiązania zaprawy o 135 min.

Tabela 13.10. Wpływ obecności włókna szklanego na konsystencję i czas wiązania modyfikowanych zapraw gipsowych

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/t	Zagęszczenie konsystencji [-] na podstawie rozplywu placka w odniesieniu do zaprawy T [cm]	Przyspieszenie wiązania [+] w odniesieniu do zaprawy T [min]
T	0	0	0,9	-	-
TW-0,1	0	0,1	0,9	[+] 0,5	0
TW-0,3	0	0,3	0,9	[-] 2,0	[+] 15
TW-0,5	0	0,5	0,9	[-] 1,5	[+] 20
TF-3	3	0	0,95	0,0	[+] 135
TF3W-0,1	3	0,1	0,95	0,0	[+] 150
TF3W-0,3	3	0,3	0,95	[-] 2,0	[+] 150
TF3W-0,5	3	0,5	0,95	[-] 3,5	[+] 165

Obecność włókien powodowała wewnętrzne zagęszczenie struktury zapraw oraz wzrost wewnętrznej spójności. Takim efektem można wyjaśnić uzyskane wyniki badań konsystencji, które nie mieszczą się w granicach normowych. Mianowicie zastosowanie równocześnie domieszki fotokatalitycznej oraz stosunkowo wysokiej zawartości włókna szklanego spowodowało, że konsystencja zaprawy znajdowała się poniżej wymaganej wartości normowej ($13,5 < 15 - 21\text{cm}$) [A8]. Natomiast uzyskane skrócone czasy wiązania znajdowały się w dopuszczalnych granicach ($195\text{ min} > 50\text{ min}$) [A7].

Badania prezentowane w literaturze potwierdzają, że obecność włókien, jako zbrojenia rozproszonego, w różnych rodzajach zapraw budowlanych, oddziałuje na ich właściwości reologiczne. Siła oddziaływania jest uzależniona od rodzaju włókien, ich zawartości, a nawet ich długości i sposobu rozproszenia w matrycy [152]. W wyniku oddziaływania na przykład włókien celulozowych badacze [214] zwiększali ilość wody w zaprawie, aby zachować prawidłową konsystencję. Udowodnili oni, że włókna celulozowe mogą wchłaniać pewne ilości wody poprzez rurkowate mikrofibryle. Natomiast inni autorzy [215] wykazali pogorszenie plastyczności zapraw cementowych wraz ze wzrostem udziału włókien polipropylenowych. Analogicznie jak w badaniach prezentowanych w tej pracy, zmiany cech reologicznych zapraw Ponikierski i inni [215] obserwowali powyżej określonego udziału włókna w masie zaprawy, mianowicie powyżej 0,3 % objętościowych.

13.4.2. Wpływ obecności włókna szklanego na parametry wytrzymałościowe i morfologię zapraw

Tynk gipsowy stosowany w tej serii badań, jako materiał bazowy, wykazywał obniżone cechy wytrzymałościowe w porównaniu z mieszanką tynkarską z poprzedniej partii produkcyjnej. Wyjaśnienie tych rozbieżności zawarto w części metodycznej (rozdział 7). Dlatego nie podjęto w tym punkcie rozważań odnoszących się do wymagań normowych, tylko porównywano otrzymane zaprawy z zaprawą bazową tej serii pomiarów.

Wyniki parametrów wytrzymałościowych, zestawione w tabelach 13.3 i 13.4, uzyskano podczas badań stwardniałych beleczek, w przypadku których stosowano we wszystkich przypadkach tą samą zawartość wody zarobowej (ten sam w/t odpowiadający średnicy rozplywu samego tynku równej 14,5 cm). Na podstawie tych wyników, oraz odnosząc się do rezultatów zamieszczonych w rozdziale 12.3.2 (tabele 12.15 i 12.16), można zaobserwować ważną prawidłowość. Przy utrzymanej konsystencji zapraw cechy wytrzymałościowe tynku zawierającego 1% wag. fotokatalizatora uległy obniżeniu, w stosunku do samego tynku, o 25% oraz o 37%, odpowiednio względem wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Jednak stosując ten sam stosunek w/t w obu zaprawach, tynk zawierający 1% wag. fotokatalizatora, odnosząc się do niemodyfikowanego tynku, wykazywał się pogorszeniem wytrzymałości o 19% oraz o 22%,

odpowiednio pod obciążeniami zginającymi i ściskającymi. Można więc wnioskować, że występujące obniżenie cech wytrzymałościowych zapraw zawierających fotokatalizator w dużej mierze wynikało ze zwiększonej ilości wody w zaprawie, wymuszonej wyższą wodożądnością fotokatalizatora. W literaturze wskazywano wysoki stopień skorelowania cech wytrzymałościowych z zawartością wody zarobowej w materiałach budowlanych. W przypadku współczynnika w/c w betonach wyjaśniano to quasiliniowym wpływem zawartości wody zarobowej na porowatość materiałów, która z kolei wpływała już w sposób nieliniowy na wytrzymałość [216]. Udowodniono także [114], że krzywe zmienności wytrzymałości stwardniałych zaczynów gipsowych, w zależności od wskaźnika w/g, kształtują się podobnie jak w przypadku zaczynów cementowych. Z teoretycznego punktu widzenia najwyższa wytrzymałość zaczynów gipsowych powinna odpowiadać wskaźnikowi w/g równemu około 0,19. Tyle bowiem wody potrzeba do zajścia hydratacji spoiwa gipsowego, co wynika ze stechiometrii reakcji. Każdy nadmiar wody jest wodą niezwiązaną i wpływa na objętość porów w stwardniałym zaczynie. Ze wzrostem wskaźnika w/g następuje więc stopniowe obniżanie parametrów wytrzymałościowych dojrzałych zaczynów gipsowych. Stosowanie wody zarobowej w pewnym nadmiarze jest jednak konieczne ze względów technologicznych, które wymuszają uzyskanie dobrej urabialności. Ponadto Yu i Brouwers [217, 218] udowodnili, że proces hydratacji gipsu wymaga niewielkiego nadmiaru wody, aby ułatwić transport jonów do centrów nukleacji i tym samym zapewnić efektywny wzrost kryształów gipsu.

W tabelach 13.11 i 13.12 porównano uzyskane wartości wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw wzbogaconych włóknem szklanym. Porównania przeprowadzono w trzech konfiguracjach: 1) pomiędzy tynkiem a tynkiem z włóknem ($T - TW$); 2) pomiędzy tynkiem fotokatalitycznym a tynkiem fotokatalitycznym z włóknem ($TF - TFW$); 3) pomiędzy tynkiem a tynkiem fotokatalitycznym z włóknem ($T - TFW$). Okazało się, że dodanie włókna do zaprawy zawierającej fotokatalizator może poprawić wytrzymałość na zginanie, w stosunku do tynku fotokatalitycznego, w granicach 6 – 8%, a na ściskanie maksymalnie 5%. Jednak zależności te nie były jednoznaczne. Nie wykazano zauważalnego wpływu ilości dodawanego włókna na uzyskane wartości. Ponadto w niektórych przypadkach nastąpiło wręcz wyraźne pogorszenie badanych cech mechanicznych. Przeanalizowano, jak dodatek rozpatrywanego zbrojenia rozproszonego wpłynie na sam tynk bazowy. Obecność włókna szklanego nie spowodowała w tym przypadku jednoznacznych zmian w odniesieniu do wytrzymałości na zginanie. Wytrzymałość na ściskanie uległa natomiast w tych zaprawach obniżeniu.

Tabela 13.11. Porównanie wytrzymałości na zginanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym z tynkiem niemodyfikowanym przy porównywalnej zawartości wody

Wytrzymałość na zginanie [MPa]	T				TF-1			
Zawartość włókna [% wag.]	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5
$P_{F\ bad}$	0,62	0,59	0,65	0,62	0,50	0,53	0,50	0,54
$\Delta P_{F\ T-TW}$	-	- 5%	+ 5%	0%	-	-	-	-
$\Delta P_{F\ TF-TFW}$	-	-	-	-	-	+ 6%	0%	+ 8%
$\Delta P_{F\ T-TFW}$	-	-	-	-	- 19%	- 14%	- 19%	- 13%

Tabela 13.12. Porównanie wytrzymałości na ściskanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zbrojonych włóknem szklanym z tynkiem niemodyfikowanym przy porównywalnej zawartości wody

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	T				TF-1			
Zawartość włókna [% wag.]	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5
$R_{C\ bad}$	1,33	1,24	1,28	1,20	1,04	1,09	0,96	0,92
$\Delta R_{C\ T-TW}$	-	- 7%	- 4%	- 10%	-	-	-	-
$\Delta R_{C\ TF-TFW}$	-	-	-	-	-	+ 5%	- 8%	- 12%
$\Delta R_{C\ T-TFW}$	-	-	-	-	- 22%	- 18%	- 28%	- 31%

Rozważając obserwowane cechy mechaniczne badanych zapraw, odniesiono się do cech morfologicznych, przedstawionych na rysunkach 13.1 i 13.2. Zdjęcia wykonane przy dużych powiększeniach wskazują na występowanie pustych przestrzeni pomiędzy włóknami a matrycą tynkarską. Brak dobrej adhezji na granicy włókien ze składnikami tynku zaobserwowano zarówno w przypadku tynku wyjściowego, jak i tynku fotokatalitycznego. Jednak to fotokatalizator osadzał się z większym prawdopodobieństwem na włóknach. Można zaobserwować cząstki fotokatalizatora, o kształtach przypominających kłębki, otulające w niewielkim stopniu włókna. Stosowane włókna charakteryzowały się równomiernym, cylindrycznym kształtem, a ich powierzchnia wydaje się być gładka, bez zauważalnych nierówności. Śliski charakter powierzchni włókien i brak tarcia wpływa na niewystarczającą przyczepność matrycy do włókien. Pogorszenie szczepności materiału może być powodem braku poprawy parametrów wytrzymałościowych zbrojonych zapraw. Analizując zdjęcia zapraw, wykonane pod mniejszym powiększeniem, widać, że faza włóknista jest nierównomiernie rozproszona w matrycy. Występują obszary o dużym skupieniu nakładających się wzajemnie włókien, a także przestrzenie, w których włókien nie zaobserwowano. Brak równomiernej dystrybucji włóknistej fazy rozproszonej może być kolejnym czynnikiem przyczyniającym się do nieosiągnięcia zamierzonego efektu poprawy wytrzymałości zapraw pod obciążeniami zginającymi, ale także ściskającymi. Doniesienia literaturowe wskazują, że sposób dystrybucji

i orientacja włókien w przestrzeni matrycy w znaczącym stopniu wpływają na zachodzące zmiany właściwości mechanicznych materiałów budowlanych i efektywność działania takich włókien. Poszukiwane są metody optymalizacji sposobu dystrybucji włókien stanowiących zbrojenie rozproszone [219, 220]. Udowodniono, że stosując metodę natrysku, podczas otrzymywania materiałów gipsowych zbrojonych włóknem szklanym, uzyskano około dwukrotnie lepsze właściwości mechaniczne niż gdy sposób dystrybucji włókna był przypadkowy, na skutek ręcznego wymieszania [221].

13.5. Analiza właściwości oczyszczania powietrza i samooczyszczania modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych

Na podstawie wyników stopni rozkładu tlenków azotu, zestawionych w tabeli 13.5, określono, jak obecność włókna szklanego wpłynęła na efektywność fotokatalityczną modyfikowanych tynków przy oczyszczaniu powietrza. Wysoka redukcja NO_x, osiągnięta po dodaniu 3% wag. fotokatalizatora TiO₂/N, na poziomie około 47%, uległa nieznacznemu obniżeniu w wyniku obecności włókien szklanych w stwardniałych zaprawach, do około 42%. Nie zaobserwowano wyraźnego wpływu dawki włókna na ten efekt w badanym przedziale wagowym, czyli w zakresie zawartości włókna w tynku od 0,1% do 0,5% wag. Rezultaty fotokatalitycznego działania, w kierunku modelowego zanieczyszczenia powietrza, zapraw zawierających oprócz 3% wag. fotokatalizatora także włókno szklane, można przyrównać do efektów działania zaprawy zawierającej 2% wag. tego fotokatalizatora, co prezentowano w rozdziale 12.3 (tabela 12.13). Na etapie produkcji włókno szklane pokrywane jest cienką warstwą polimerową, w celu zapewnienia dobrej dystrybucji włókien w wyrobach budowlanych. Związki polimerowe mogą konkurować z docelowym zanieczyszczeniem, czyli cząsteczkami NO_x, o miejsca aktywne na powierzchni fotokatalizatora, czym można tłumaczyć obserwowane nieznaczne pogorszenie efektywności działania zbrojonych zapraw fotokatalitycznych podczas degradacji zanieczyszczeń powietrza.

Stosowana w tej części badań metoda kolorymetryczna pozwoliła wstępnie ocenić, jak domieszka fotokatalizatora wpłynęła na barwę samej zaprawy (tabela 13.6). Okazało się, że dawka 1% wag. fotokatalizatora TiO₂/N nie wywołała zauważalnych zmian, w zakresie czułości stosowanej metody. Jednak zastosowanie 3% wag. tego fotokatalizatora spowodowało, że zaprawa stała się nieznacznie bielsza (wyższe L*) z towarzyszącym przesunięciem barwy w kierunku odcieni mniej czerwonych i mniej niebieskich (niższe a* oraz niższe b*). Całkowita zmiana barwy, w stosunku do tynku wyjściowego, wyniosła $\Delta E = 2,12$, co było nieznacznie dostrzegalne wzrokowo. W tym miejscu można zaznaczyć, że obecność wyższych dawek fotokatalizatora TiO₂/N w tynku, co poruszano w poprzednich rozdziałach pracy, powodowała

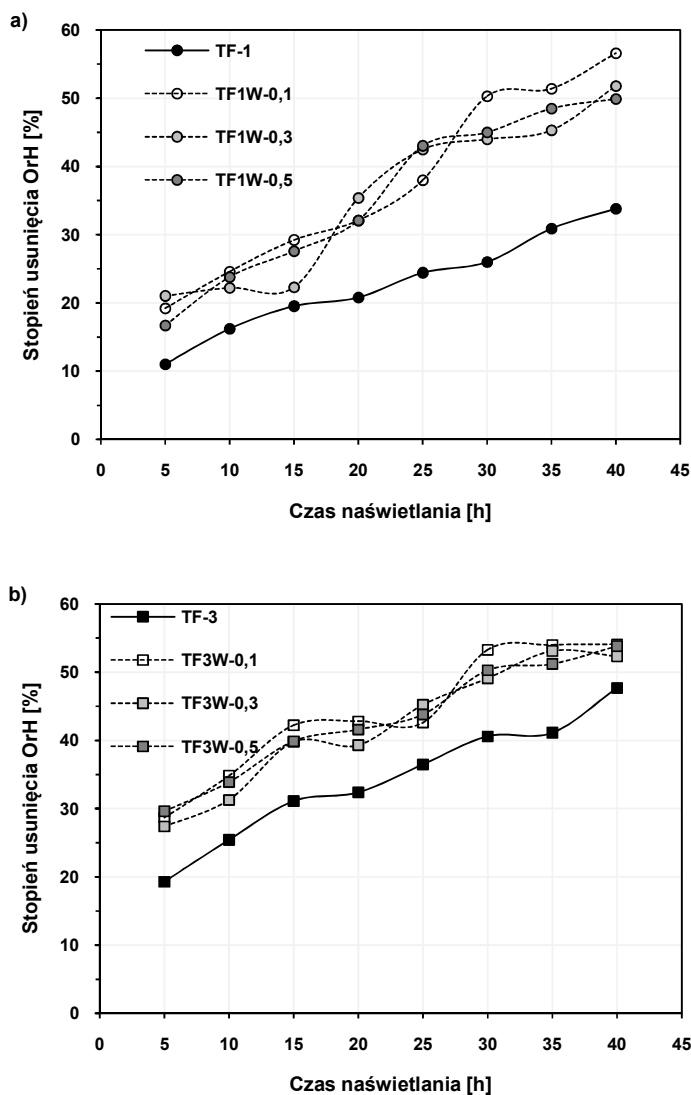
zmiany barwy, w kierunku koloru białego, o $\Delta E = 2,82$; $\Delta E = 9,27$ i $\Delta E = 12,36$, odpowiednio przy dodatkach 5, 10 i 20% wag.

Wyniki zestawione w tabeli 13.7 wskazują, że modyfikacja tynku gipsowego, poprzez domieszkę fotokatalizatora, nieznacznie ograniczyła adsorpcję barwnego zanieczyszczenia na powierzchni materiału budowlanego. Po zanieczyszczeniu powierzchni zapraw barwnikami wyższe zróżnicowanie koloru próbek odnotowano w przypadku zaprawy niemodyfikowanego tynku. Wyjściowa próbka tynku po zaaplikowaniu barwnika MB uległa zmianie koloru aż o $\Delta E = 32,02$. Wydaje się więc, że modyfikacja tynku fotokatalizatorem sprzyja utrzymaniu czystości powierzchni już na początkowym etapie użytkowania materiału. Jednak jest to silnie zależne od rodzaju zanieczyszczenia i zachodzących oddziaływań powierzchniowych.

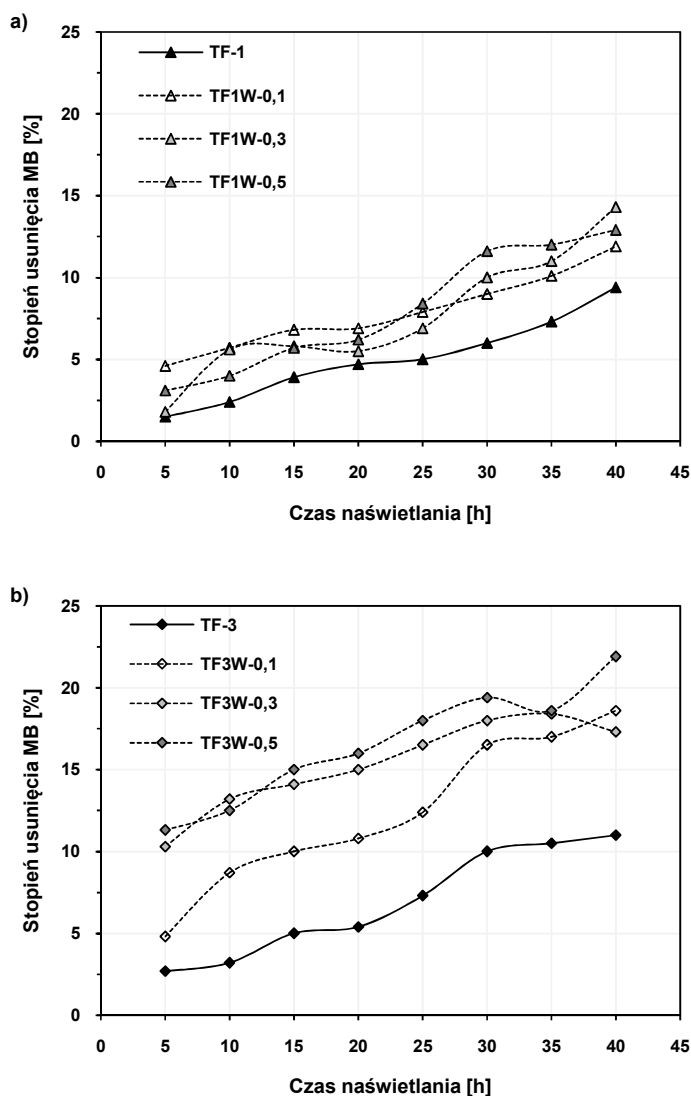
Badania potwierdziły, że obecność fotokatalizatora w tynku powodowała degradację, zatrzymanych na powierzchni zapraw, cząsteczek barwników. Analiza wyników zestawionych w tabeli 13.8 wykazała, że na poziom usunięcia modelowego zanieczyszczenia, z powierzchni zapraw, duży wpływ miała dawka fotokatalizatora w tynku, ale także rodzaj rozkładanego zanieczyszczenia. Zastosowanie 1% wag. TiO_2/N w tynku powodowało usunięcie barwnika RO20, po 40 godzinach naświetlania promieniowaniem UV, na poziomie 34%, a zwiększenie dawki do 3% wag. pociągnęło za sobą dalszy wzrost degradacji zanieczyszczenia, do około 48%. Poprawa usunięcia barwnika MB na drodze fotokatalitycznej, w porównaniu z efektem blaknięcia, była znacznie mniejsza i to przy obu rozważanych dawkach fotokatalizatora. Barwniki RO20 i MB są przedstawicielami odmiennych grup, różniących się zarówno podstawową grupą chromoforową, odpowiedzialną za barwę, jak i ładunkiem elektrycznym w stanie zdysocjowanym. Stosowany fotokatalizator TiO_2/N zachowywał się odmiennie w porównaniu z tym, co przedstawiano w wielu doniesieniach literaturowych. Wskazywano bowiem, że tiazynowy barwnik MB jest przeważnie łatwiej rozkładany fotokatalitycznie niż barwnik azowy, którego przedstawicielem jest RO20 [222]. Raportowano także, że bardzo trudno jest uzyskać porównywalną efektywność jednego fotokatalizatora zarówno do barwników kationowych (w tym przypadku MB) oraz anionowych (w tym przypadku RO20). Wynika to z odmiennych właściwości powierzchniowych tych zanieczyszczeń w tych samych warunkach [223].

Bardzo zaskakujący okazał się wpływ obecności włókna szklanego w zaprawie fotokatalitycznej na poziom usunięcia obu barwników. Wyniki, porównujące efektywność działania tynku fotokatalitycznego i odpowiednio tynków wzbogaconych dodatkowo włóknem szklanym, zaprezentowano na rysunkach 13.4 i 13.5. Zastosowanie włókna w zaprawie fotokatalitycznej wyraźnie zwiększało jej efektywność fotokatalityczną, nawet dwukrotnie. Barwnik RO20 został usunięty, z zaprawy zawierającej 1% wag. fotokatalizatora oraz włókno, w ponad 50%, w przeciągu 30 godzin naświetlania promieniowaniem UV, co znacznie

przewyższało wyniki analogicznych badań bez użycia włókna szklanego (usunięcie RO20 na poziomie 26%). Nie obserwowano wyraźnego wpływu wielkości dawki włókna, w stosowanym zakresie 0,1% - 0,5% wag., na uzyskane rezultaty. Okazało się, że dzięki obecności włókna szklanego w tynku gipsowym dawka fotokatalizatora może ulec ograniczeniu. Zastosowanie 1% wag. TiO_2/N oraz włókna szklanego w tynku gipsowym skutkowało wyższą efektywnością rozkładu RO20 (około 57% po 40 godzinach UV) niż użycie 3% wag. TiO_2/N w próbkach tynkowych bez włókna szklanego (około 48%). Włókno szklane wpłynęło także na poprawę usunięcia barwnika MB, ale z uwagi na, wskazany powyżej, odmienny charakter oddziaływań powierzchniowych pomiędzy cząsteczkami MB a fotokatalizatorem, wzrost efektywności działania był w tych przypadkach bardziej zauważalny przy zastosowaniu wyższej dawki, czyli 3% wag. fotokatalizatora.



Rysunek 13.4. Wpływ obecności włókna szklanego na poziom usunięcia barwnika RO20 z powierzchni zapraw fotokatalitycznych zawierających: a) 1% wag. TiO_2/N ; b) 3% wag. TiO_2/N



Rysunek 13.5. Wpływ obecności włókna szklanego na poziom usunięcia barwnika MB z powierzchni zapraw fotokatalitycznych zawierających: a) 1% wag. TiO₂/N; b) 3% wag. TiO₂/N

Niespodziewane wzrosty efektywności działania zapraw fotokatalitycznych z włóknem szklanym spowodowały, że rozpatrzono, jak będą zachowywały się tynki zawierające włóknem szklane, a nie domieszkowane fotokatalizatorem. Wyniki zawarte w tabeli 13.8 wskazują, że niezależnie od dawki włókna w niemodyfikowanym tynku gipsowym rezultaty były porównywalne z tym, co obserwowano w przypadku komercyjnego tynku bazowego. Tym samym bezpośrednio oczyszczające działanie włókna szklanego zostało wykluczone.

Również pod działaniem promieniowania widzialnego (tabela 13.9) obecność włókna szklanego zwiększyła poziom usunięcia barwnego zanieczyszczenia z powierzchni fotokatalitycznej zaprawy. Analogicznie jak pod działaniem promieniowania UV zastosowanie

włókna szklanego pozwoliło na dwukrotnie wyższy poziom degradacji barwnika w porównaniu z zaprawami z fotokatalizatorem, ale bez włókien.

Poszukując wyjaśnienia obserwowanego fenomenu intensyfikacji efektu samooczyszczania, dzięki obecności włókna szklanego, rozważono kilka zjawisk, które mogły towarzyszyć zachodzącym przemianom. Głównym składnikiem stosowanego włókna szklanego jest SiO₂. Unikalny efekt synergiczny struktur SiO₂-TiO₂ był obserwowany przez wielu autorów [224 – 226]. Zwiększoną fotokatalityczną aktywność TiO₂ w obecności SiO₂ tłumaczono w następujący sposób:

- wzrostem dostępnej powierzchni fotokatalizatora, co pozwalało na zwiększoną adsorpcję cząsteczek zanieczyszczenia [227];
- wzrostem ilości zaadsorbowanej powierzchniowo wody i grup hydroksylowych, które są niezbędne w przemianach fotokatalitycznych [228];
- wzrostem stopnia dyspersji cząstek fotokatalizatora [229].

Jednak w tych pracach SiO₂ stosowany był głównie jako nośnik cząstek TiO₂. Innym możliwym efektem jest zwiększony poziom delokalizacji nośników ładunków fotokatalizatora. Wielu naukowców prezentowało, że połączenie SiO₂ oraz TiO₂ sprzyja zahamowaniu niepożądanego rekombinacji ładunków [230 – 232]. A dobra separacja wytworzonych, z udziałem fotokatalizatora, nośników ładunków jest czynnikiem kluczowym w osiągnięciu wysokiej efektywności fotokatalitycznej [105]. Kolejnym zjawiskiem, które wydaje się prawdopodobne w rozpatrywanych układach jest efekt obserwowany i szczegółowo raportowany przez Grześkowiak i innych [233]. Mianowicie włókna szklane mogą działać jak kanały transportujące fotony światła w głąb materiału budowlanego, do cząstek fotokatalizatora, które ulegając zjawisku ekranowania są zasłaniane i nie mają bezpośredniego kontaktu ze światłem. Przytoczeni autorzy w swojej pracy udowodnili, że kwarc sprzyja dostępności promieniowania w głębszych regionach TiO₂. Badali oni transmisję promieniowania UV-A poprzez trzy ośrodki: wełnę kwarcową, TiO₂ oraz TiO₂ osadzony na wełnie kwarcowej. Okazało się, że transmisja światła przez TiO₂ immobilizowany na wełnie kwarcowej znacznie przewyższała rezultaty uzyskane w przypadku samego TiO₂ w formie proszku. Dodatkowym argumentem wskazującym na wysokie prawdopodobieństwo występowania efektu transmisji światła, w materiałach gipsowych badanych w tej pracy, są zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego (rysunek 13.1 i 13.2). Jak już powyżej analizowano (rozdział 13.4.2) na włóknie szklanym osadzały się cząstki fotokatalizatora, dzięki czemu zapewniony był bezpośredni kontakt tych dwóch czynników modyfikujących tynk gipsowy. Dostępność światła w głębszych obszarach stwardniałej zaprawy mogła umożliwić aktywację większej ilości cząstek fotokatalizatora, co w efekcie znajdowało przełożenia na zwiększenie efektu samooczyszczania.

13.6. Wnioski z badań modyfikowanych zbrojonych tynków gipsowych

Główną intencją zastosowania włókna szklanego, jako zbrojenia rozproszonego, w fotokatalitycznych tynkach gipsowych, była poprawa właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów. Tymczasem zaobserwowano bardzo niewielką poprawę wytrzymałości na zginanie, i to w sposób niejednoznaczny. Wytrzymałość na ściskanie uległa w niektórych przypadkach wręcz obniżeniu. Przypisano to niewystarczającej przyczepności matrycy do włókien oraz nierównomiernej dystrybucji mikrobrojenia. Przy wyższych dawkach włókna w zaprawie urabialność zapraw uległa niewielkiemu pogorszeniu, a czas wiązania nieznacznie skrócił się. W wyniku dodania włókna do fotokatalitycznych tynków nie doszło do wzrostu fotokatalitycznej aktywności podczas oczyszczania powietrza z tlenków azotu, gdyż jest to proces głównie powierzchniowy. Zaskakująco natomiast poprawiły się właściwości samooczyszczające zbrojonych zapraw. Płytki wykonane z modyfikowanych tynków gipsowych były zanurzane w roztworach barwników i barwnik wnikał w materiał. Obecność włókna szklanego w fotokatalitycznych tynkach umożliwiła nawet dwukrotną poprawę ich efektywności działania, podczas degradacji modelowych barwnych zanieczyszczeń, zarówno pod działaniem promieniowania ultrafioletowego, jak i widzialnego. Włókno szklane prawdopodobnie ograniczyło niepożądaną rekombinację nośników ładunków oraz pełniło funkcję kanału transportującego światło w głąb produktu gipsowego, umożliwiając aktywację większej ilości cząstek fotokatalizatora.

W kolejnym rozdziale poszukiwano dalszych rozwiązań, mających na celu poprawę parametrów mechanicznych fotokatalitycznych tynków gipsowych, koncentrując się w większym stopniu na wpływie ilości wody zarobowej w zaprawach. Jako domieszkę fotokatalityczną wybrano modyfikowany TiO_2/N , który stosowano w ilości zaledwie 1% wag., mając na uwadze możliwość równoczesnego dodania włókna szklanego, jako czynnika intensyfikującego efektywność fotokatalityczną.

14. Fotokatalityczne tynki gipsowe z domieszką superplastyfikatora

Poszukując dalszych rozwiązań, które miały na celu poprawę właściwości technicznych fotokatalitycznych tynków gipsowych, w tym rozdziale rozpatrzono zastosowanie domieszki superplastyfikatora (S). Jedną z ważniejszych obserwacji, wynikających z poprzednich rozdziałów, jest zwiększona wodożądność materiałów gipsowych zawierających fotokatalizator, a zwiększona zawartość wody w zaprawach w dużym stopniu wpływa na ich parametry techniczne. Użycie superplastyfikatora może wpłynąć na poprawę upłynnienia zapraw oraz zredukowanie ilości wody zarobowej. W badaniach udział fotokatalizatora TiO_2/N ograniczono do 1% wagowo. W symbolu badanej zaprawy wskazano występujące składniki, a cyframi rozróżniono zaprawy o tym samym składzie jakościowym, ale różniące się zawartością superplastyfikatora, którą to zawartość wyznaczono doświadczalnie. Nowoczesne zalecenia recepturowe wskazują, że domieszka uplastyczniająca lub upłynniająca może także wpływać na efektywne działanie zbrojenia rozproszonego w materiale budowlanym [146]. Może umożliwiać równomierne rozmieszczenie włókien w matrycy, zapobiegać tworzeniu się zbitków włókien oraz niwelować pogorszenie urabialności mieszanki, wynikające z obecności inkluzji włóknistych. Przeprowadzono więc także badanie tynku gipsowego zawierającego równocześnie wszystkie trzy modyfikatory: fotokatalizator, włókno szklane oraz superplastyfikator. Otrzymane materiały mineralne na bazie gipsu analizowano zarówno pod względem cech technicznych, jak i właściwości fotokatalitycznych. W każdej serii badań, w celach porównawczych, analizowano także niemodyfikowaną zaprawę tynkarską oraz zaprawę modyfikowaną tylko fotokatalizatorem.

14.1. Wyniki badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora

Badania parametrów technicznych przeprowadzono stosując metodykę analogiczną jak w poprzednich seriach pomiarowych, opisaną w rozdziale 9. Pod względem konsystencji zapraw za punkt odniesienia wybrano rozplływ placka oscylujący w dolnych dopuszczalnych granicach normy (D_{sr} około 15 cm), czyli konsystencję plastyczną.

14.1.1. Dobór dawki superplastyfikatora

Badania konsystencji, zaprezentowane w tabeli 14.1, podzielono na dwa etapy. W pierwszym etapie wykorzystano funkcję upłynniającą superplastyfikatora. Metodą prób i błędów poszukiwano, jaka dawka superplastyfikatora w tynku fotokatalitycznym zapewni konsystencję

zaprawy analogiczną do tej, która występowała w przypadku tynku niemodyfikowanego. W drugim etapie wykorzystano funkcję redukującą ilość wody zarobowej. Określano, jaka dawka superplastyfikatora w tynku fotokatalitycznym umożliwi uzyskanie konsystencji normowej, plastycznej, przy obniżonej zawartości wody zarobowej.

Tabela 14.1. Dobór dawki superplastyfikatora do fotokatalitycznych tynków gipsowych pozwalający utrzymać konsystencję zaprawy

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział S [% wag.]	Stosunek w/t	Rozpływ, D [cm]		Średni rozpływ, D_{sr} [cm]
T	0	0	0,67	10,0	10,0	10,0
T	0	0	0,80	13,0	13,0	13,0
T	0	0	0,85	14,5	14,5	14,5
				14,5	14,4	
TF	1	0	0,85	13,7	14,0	13,8
TF	1	0	0,88	15,0	15,2	15,1
TF	1	0	0,87	14,5	14,7	14,6
				14,5	14,6	
TFS-1	1	0,5	0,85	16,6	16,7	16,6
TFS-1	1	0,2	0,85	16,0	16,0	16,0
TFS-1	1	0,1	0,85	16,0	16,0	16,0
TFS-1	1	0,05	0,85	16,0	15,8	15,9
TFS-1	1	0,01	0,85	14,7	14,5	14,7
				14,7	14,8	
T	0	0	0,75	12,0	12,0	12,0
TF	1	0	0,75	11,3	11,3	11,3
TFS-2	1	0,1	0,75	14,0	14,2	14,1
TFS-2	1	0,15	0,75	14,2	14,3	14,2
TFS-2	1	0,2	0,75	14,4	14,4	14,4
				14,5	14,4	

14.1.2. Czas wiązania zapraw z superplastyfikatorem

Oznaczono początkowe czasy wiązania zapraw modyfikowanych fotokatalizatorem oraz dodatkowo superplastyfikatorem (tabela 14.2). Rozważano zarówno zaprawy o tym samym współczynniku w/t, co w zaprawie tynkarskiej niemodyfikowanej, jak i zaprawy o pomniejszonej ilości wody zarobowej. Przeprowadzono także badanie zaprawy zawierającej, obok fotokatalizatora i superplastyfikatora, włókno szklane.

Tabela 14.2. Czas wiązania fotokatalitycznych tynków gipsowych zawierających domieszki poprawiające parametry techniczne

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział S [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/t	Czas wiązania, t [min]	Średni czas wiązania, t_{sr} [min]
T	0	0	0	0,85	230	230
					230	
					220	
TF	1	0	0	0,85	200	200
					200	
					200	
TFS-1	1	0,01	0	0,85	200	200
					200	
					210	
TFS-2	1	0,2	0	0,75	160	160
					160	
					160	
TFSW	1	0,2	0,3	0,75	160	160
					170	
					160	

14.1.3. Parametry wytrzymałościowe zapraw z superplastyfikatorem

Badania wytrzymałości na zginanie (tabela 14.3) i ściskanie (tabela 14.4) zapraw fotokatalitycznych z superplastyfikatorem miały na celu wykazanie, czy zastosowanie domieszki superplastyfikatora poprawi parametry mechaniczne uzyskanych zapraw. Badania miały głównie charakter porównawczy, z uwagi na stosunkowo niskie wartości wytrzymałości uzyskane w przypadku tynku niemodyfikowanego.

14.1.4. Skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw z superplastyfikatorem

Przeprowadzono analizę zmian skurczowych przy wysychaniu wszystkich pięciu zapraw rozważanych w tym rozdziale. Beleczki przechowywano w stałych warunkach otoczenia, w komorze klimatycznej, w temperaturze 20°C i wilgotności na poziomie 55%. Tabele z dokładnym zestawieniem zmian objętościowych w czasie dołączono w załącznikach (Załączniki 3 – 7).

Tabela 14.3. Wytrzymałość na zginanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zawierających domieszki poprawiające parametry techniczne

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział S [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/t	Siła niszcząca, P_{max} [kN]	Wytrzymałość na zginanie, P_F [MPa]	Średnia wytrzymałość na zginanie, $P_{F,śr}$ [MPa]
T	0	0	0	0,85	0,202	0,47	0,45
					0,162	0,38	
					0,209	0,49	
TF	1	0	0	0,85	0,149	0,35	0,36
					0,162	0,38	
					0,151	0,35	
TFS-1	1	0,01	0	0,85	0,163	0,38	0,38
					0,166	0,39	
					0,162	0,38	
TFS-2	1	0,2	0	0,75	0,268	0,63	0,64
					0,273	0,64	
					0,282	0,66	
TFSW	1	0,2	0,3	0,75	0,277	0,65	0,67
					0,303	0,71	
					0,282	0,66	

Tabela 14.4. Wytrzymałość na ściskanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zawierających domieszki poprawiające parametry techniczne

Zaprawa	Udział F [% wag.]	Udział S [% wag.]	Udział W [% wag.]	Stosunek w/t	Siła niszcząca, F_C [kN]	Wytrzymałość na ściskanie, R_C [MPa]	Średnia wytrzymałość na ściskanie, $R_{C,śr}$ [MPa]
T	0	0	0	0,85	1,600	1,00	1,01
					1,568	0,98	
					1,664	1,04	
					1,664	1,04	
					1,584	0,99	
					1,616	1,01	
TF	1	0	0	0,85	1,248	0,78	0,79
					1,264	0,79	
					1,232	0,77	
					1,251	0,78	
					1,266	0,79	
					1,296	0,81	
TFS-1	1	0,01	0	0,85	1,249	0,78	0,79
					1,248	0,78	
					1,280	0,80	
					1,264	0,79	
					1,252	0,78	
					1,263	0,79	
TFS-2	1	0,2	0	0,75	2,288	1,43	1,33
					2,224	1,39	
					2,112	1,32	
					2,110	1,32	
					1,920	1,20	
					2,096	1,31	
TFSW	1	0,2	0,3	0,75	2,269	1,42	1,39
					2,272	1,42	
					2,208	1,38	
					2,160	1,35	
					2,203	1,38	
					2,256	1,41	

14.2. Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora

Przeanalizowano, jak obecność superplastyfikatora w fotokatalitycznym tynku gipsowym wpłynie na uzyskiwane efektywności działania w kierunku oczyszczania powietrza i samooczyszczania. Superplastyfikator, jako związek organiczny, może bowiem stanowić związek konkurujący o miejsca aktywne fotokatalizatora z docelowymi zanieczyszczeniami. Badano poziom usunięcia tlenków azotu z powietrza (tabela 14.5) oraz metodą kolorymetryczną przeprowadzono pomiary stopni usunięcia barwników RO20 i MG z powierzchni stwardniałych zapraw, naświetlanych promieniowaniem UV (tabela 14.6).

Tabela 14.5. Aktywność fotokatalitycznych tynków gipsowych zawierających domieszki poprawiające parametry techniczne w kierunku usuwania NO_x

Zaprawa	Udział fotokatalizatora [% wag.]	Usunięty NO [µg/cm ² /h]	Utworzony NO ₂ [µg/cm ² /h]	Całkowity ubytek NO _x [µg/cm ² /h]	Stopień usunięcia NO _x , R_{E,NO_x} [%]
T	0	1,18	0,00	1,18	2,4
TF	1	11,67	1,47	10,20	31,0
TFS-1	1	12,48	1,39	11,09	33,4
TFS-2	1	10,95	1,20	9,75	29,4
TFSW	1	12,31	1,15	11,16	33,3

Tabela 14.6. Stopnie usunięcia barwników RO20 i MG z powierzchni fotokatalitycznych tynków gipsowych zawierających domieszki poprawiające parametry techniczne pod działaniem promieniowania UV

Zaprawa	Stopień usunięcia barwnika po naświetlaniu, $R_{E,K}$ [%]				
	5h	10h	20h	30h	40h
Usunięcie barwnika RO20					
T	3,1	9,0	14,0	18,7	23,7
TF	8,9	11,7	18,7	24,1	34,4
TFS-1	12,6	17,3	27,0	31,2	34,0
TFS-2	6,8	15,5	25,1	33,2	38,7
TFSW	14,8	21,3	36,5	43,9	51,0
Usunięcie barwnika MG					
T	0,7	3,1	7,6	17,0	23,8
TF	9,5	19,6	22,4	25,4	33,1
TFS-1	11,2	18,4	21,5	26,9	35,7
TFS-2	10,7	17,7	23,7	26,5	38,5
TFSW	10,8	17,4	25,5	31,9	40,7

14.3. Analiza wyników badań parametrów technicznych modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora w świetle wymagań normowych

Przeprowadzono analizę uzyskanych wyników badań w kierunku oceny, czy zastosowanie domieszki superplastyfikatora może poprawić parametry techniczne fotokatalitycznych tynków. Rezultaty badań odnoszono do obowiązujących wymagań normowych dotyczących zapraw gipsowych [A7, A8].

14.3.1. Wpływ domieszki superplastyfikatora na konsystencję i czas wiązania zapraw

Wyniki omawiane w poprzednich rozdziałach oraz badania prezentowane w tym rozdziale, w tabeli 14.1, wykazują, że obecność fotokatalizatora w zaprawie tynkarskiej wymaga zwiększenia ilości wody zarobowej, chcąc zachować stałą konsystencję zapraw. W tej serii badań domieszkowanie tynku poprzez 1% wag. TiO_2/N wymagało zwiększenia współczynnika w/t od wartości 0,85 do 0,87, aby rozpliw placka oscylował w dolnych dopuszczalnych granicach normy (D_{sr} w zakresie 14,5 – 15 cm). Przeprowadzono dozowanie różnych ilości superplastyfikatora do zaprawy fotokatalitycznej, do której użyto taką samą ilość wody jak do zaprawy tynkarskiej niemodyfikowanej (czyli przy stosunku w/t = 0,85). Sprawdzano, jaka ilość superplastyfikatora wpłynie na płynność zaprawy fotokatalitycznej w takim stopniu, żeby uzyskać konsystencję analogiczną do zaprawy tynku niemodyfikowanego. Okazało się, że wystarczy zaledwie 0,01% wag. superplastyfikatora w zaprawie fotokatalitycznej (TFS-1), aby utrzymać porównywalną konsystencję zapraw przy tej samej zawartości wody zarobowej.

W kolejnym kroku podjęto próbę dodatkowego obniżenia zawartości wody zarobowej. Współczynnik w/t zmniejszono z wartości 0,85 do 0,75. Taki zabieg wyraźnie wpłynął na zagęszczenie konsystencji zapraw referencyjnych. Zaprawa T wykazywała się rozpliwem znacznie poniżej wartości normowych ($D_{sr} = 12$ cm), a równocześnie, jak można było przypuszczać, zaprawa TF osiągała jeszcze niższe wartości rozpliwu placka ($D_{sr} = 11,3$ cm). Przeprowadzono doświadczalny dobór ilości superplastyfikatora, który, przy tej obniżonej zawartości wody, umożliwiłby uzyskanie konsystencji normowej zaprawy fotokatalitycznej. Zastosowanie superplastyfikatora na poziomie 0,2% wag. pozwoliło osiągnąć zamierzony efekt (TFS-2). Rezultatem przeprowadzonych prób doświadczalnych było uzyskanie porównywalnych konsystencji normowych przy zastosowaniu zaprawy niemodyfikowanej T o współczynniku w/t = 0,85 oraz zaprawy modyfikowanej TFS-2 o współczynniku w/t = 0,75, czyli z obniżoną o około 12% ilością wody zarobowej. Potwierdzenie uzyskanych tendencji zmian, w wyniku obecności superplastyfikatora w materiale budowlanym, można znaleźć

w literaturze. Autorzy projektujący receptury zaczynów cementowych przeprowadzili badania, w których różnicowali wielkość domieszki superplastyfikatora w zakresie 0,25 – 1% wag. [165]. Zaobserwowali oni sukcesywną poprawę parametrów reologicznych wraz ze wzrostem dawki superplastyfikatora. Najwyraźniejsze zmiany spowodował jednak dodatek 0,5% wag. superplastyfikatora, wywołując zdecydowane obniżenie następujących cech: lepkości plastycznej, granicy płynięcia oraz współczynnika konsystencji. Superplastyfikator, jako domieszkę do materiału gipsowego, stosowali Wang i inni [166], dodając ją na poziomie 0,25% w stosunku do masy gipsu. Autorzy stosowali, analogicznie jak w tej pracy, nowej generacji superplastyfikator karboksylanowy. W swoich badaniach udowodnili, że superplastyfikator ulega adsorpcji na powierzchni ziaren gipsu i zmniejsza lepkość plastyczną ciekłego zaczynu poprzez nakładanie dwóch efektów: odpychania elektrostatycznego i efektu sterycznego. Cząsteczki superplastyfikatora, które uległy adsorpcji na ziarnach materiału budowlanego poprawiały konsystencję zaczynu. Efekty zmniejszające tę adsorpcję przyczyniały się do zmniejszenia zdolności superplastyfikatora do dyspersji ziaren gipsu.

Obecność superplastyfikatora w zaprawach tynkarskich wpłynęła na ich czasy wiązania (tabela 14.2). Sama obecność fotokatalizatora w tynku, na poziomie 1% wag., przyspieszyła wiązanie zaprawy gipsowej o około 30 min, co omawiano szczegółowo w powyższych rozdziałach. Można w tym miejscu podkreślić, że bez względu na to, czy zawartość wody w zaprawie była zwiększona, z powodu obecności silnie wodożądnego fotokatalizatora (tabela 12.6), czy też zawartość wody była taka sama jak w zaprawie niemodyfikowanej (omawiana tabela 14.2), to czas wiązania we wszystkich tych przypadkach ulegał skróceniu o pół godziny. Zastosowanie superplastyfikatora w bardzo małej ilości (0,01% wag.) nie wpłynęło na czas wiązania. Natomiast zaprawa TFS-2 wiązała szybciej o kolejne 40 min. Taki efekt można przypisać fizycznej obecności dodatkowego związku chemicznego – superplastyfikatora, ale także zmniejszonej ilości wody zarobowej w tej zaprawie. Doniesienia literaturowe [158, 234] wskazują, że domieszki poprawiające płynność zapraw wpływają raczej na opóźnienie wiązania i twardnienia materiału, co było obserwowane, gdy dozowano je w zbyt dużej ilości. Wskazywano, że domieszki uplastyczniające powinny być dodawane w ilościach nie większych niż 0,2 – 0,5% w stosunku do masy cementu, powodując zmniejszenie ilości wody o około 5 - 12%. Natomiast superplastyfikatory mogą być wprowadzane do zapraw w znacznie większych ilościach, nawet 10 – krotnie większych niż plastyfikatory, umożliwiając ograniczenie zużycia wody o więcej niż 12% [163]. Zastosowany w pracy superplastyfikator jest domieszką nowej generacji, zaprojektowaną w taki sposób, aby umożliwić wysokoefektywną dyspersję bez blokowania procesu hydratacji. Ograniczenie tarcia pomiędzy ziarnami zaprawy oraz ich separacja bocznymi odgałęzieniami łańcucha superplastyfikatora zwiększa powierzchnię dostępu dla wody. Hydratacja siarczanu wapnia jest wówczas ułatwiona, co znalazło swoje odzwierciedlenie w skróceniu czasu wiązania. Jednak częściowo czas wiązania mógł ulec

skróceniu na skutek zmniejszonej ilości wody w zaprawie, czyli mniejszej ilości wody do odsychania. Uzyskane czasy wiązania, pomimo skrócenia, spełniały wymagania normowe ($160 \text{ min} > 50 \text{ min}$) [A7].

Dodatkowe wprowadzenie włókna szklanego, jako zbrojenia rozproszonego, do zaprawy TFS-2 pozwoliło uzyskać zaprawę (TFSW) o utrzymanym czasie wiązania. Włókno wprowadzono w ilości 0,3% wag. Warto zaznaczyć, że taka sama ilość włókna w zaprawach bez superplastyfikatora (tabela 13.2) nieznacznie skracała czas wiązania (o około 15 min). Wydaje się więc, że superplastyfikator niwelował zmiany w procesach wiązania, wynikające z obecności włókna, prawdopodobnie poprzez ujednoczenie jego rozmieszczenia w zaprawie.

14.3.2. Wpływ domieszki superplastyfikatora na parametry wytrzymałościowe zapraw

Na podstawie wyników zaprezentowanych w tabelach 14.3 i 14.4 sporządzono zestawienia porównawcze (tabele 14.7 i 14.8) wskazujące, jakie zmiany wywołała obecność superplastyfikatora w odniesieniu do parametrów wytrzymałościowych zapraw fotokatalitycznych. Warto zaznaczyć, że pomimo stosunkowo niskiej wytrzymałości macierzystej zaprawy tynkarskiej, w warunkach przeprowadzanych badań, zmiany spowodowane przez domieszkę fotokatalizatora były analogiczne jak we wcześniej omawianych seriach pomiarowych (rozdział 13.4.2). Mianowicie, przy takiej samej zawartości wody zarobowej w zaprawach, po domieszkowaniu 1% wag. fotokatalizatora, wytrzymałość na zginanie i ściskanie tynku uległa obniżeniu, odpowiednio o 20% i 22% w porównaniu z tynkiem niemodyfikowanym.

Tabela 14.7. Porównanie wytrzymałości na zginanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zawierających domieszki poprawiające parametry techniczne z tynkiem niemodyfikowanym i tynkiem fotokatalitycznym

Wytrzymałość na zginanie [MPa]	T	TF	TFS-1	TFS-2	TFSW
$P_{F \text{ bad}}$	0,45	0,36	0,38	0,64	0,67
$\Delta P_{F \text{ T-T modyf}}$	-	- 20%	- 16%	+ 42%	+ 49%
$\Delta P_{F \text{ TF-T modyf}}$	-	-	+ 6%	+ 77%	+ 86%

Tabela 14.8. Porównanie wytrzymałości na ściskanie fotokatalitycznych tynków gipsowych zawierających domieszki poprawiające parametry techniczne z tynkiem niemodyfikowanym i tynkiem fotokatalitycznym

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	T	TF	TFS-1	TFS-2	TFSW
$R_{C \text{ bad}}$	1,01	0,79	0,79	1,33	1,39
$\Delta R_{C \text{ T-T modyf}}$	-	- 22%	- 22%	+ 32%	+ 38%
$\Delta R_{C \text{ TF-T modyf}}$	-	-	0%	+ 68%	+ 76%

Porównania przeprowadzono w dwóch konfiguracjach: 1) pomiędzy tynkiem a tynkiem poddanym określonej modyfikacji ($T - T_{modyf}$); 2) pomiędzy tynkiem fotokatalitycznym a tynkiem fotokatalitycznym, który został jeszcze dodatkowo modyfikowany innymi czynnikami ($TF - T_{modyf}$). Sama obecność superplastyfikatora wydaje się sprzyjać poprawie cech mechanicznych stwardniałych zapraw. Zastosowanie zaledwie 0,01% wag. superplastyfikatora nieznacznie poprawiło wytrzymałość na zginanie beleczek wykonanych z tynku fotokatalitycznego (wzrost wytrzymałości o 6%). Można to tłumaczyć efektem sterycznym wywołanym przez superplastyfikator [164]. Łańcuchy boczne cząsteczek superplastyfikatora utrudniają zbliżanie się do siebie cząstek materiału budowlanego. Zapobiega to tworzeniu dużych nieregularnych aglomeratów, które, gdy występują w zaprawach, mogą osłabiać parametry mechaniczne materiałów budowlanych. Ponadto, gdy tworzą się aglomeraty, zostaje w nich zamknięta woda, która nie jest dostępna do hydratacji i nie powoduje zwilżenia ziaren spoiwa. Zastosowanie domieszki superplastyfikatora uwalnia wodę, która mogła być zamknięta w aglomeratach, zapewniając jej lepsze wykorzystanie do zwilżenia ziaren [235].

Użycie superplastyfikatora w dawce jaka często jest wskazywana w badaniach materiałów budowlanych, na poziomie 0,2% wag., z równoczesną redukcją wody o 12% (obniżenie z $w/t = 0,85$ do $0,75$), zdecydowanie poprawiło parametry wytrzymałościowe zapraw fotokatalitycznych. Wzrost wytrzymałości na zginanie osiągnął aż 77%, a wytrzymałości na ściskanie 68%. Ponadto okazało się, że możliwe jest otrzymanie gipsowych tynków fotokatalitycznych o parametrach mechanicznych przewyższających właściwości komercyjnego tynku gipsowego. Równoczesne zastosowanie fotokatalizatora i superplastyfikatora, jako modyfikatorów tynku, połączone z redukcją wody zarobowej, pozwoliło uzyskać zaprawę, która w stwardniałej postaci charakteryzowała się wyraźnie wyższą wytrzymałością od niemodyfikowanej zaprawy tynkarskiej, odpowiednio o 42% na zginanie i 32% na ściskanie.

Zwiększenie wytrzymałości można przypisać efektom, które szczegółowo opisywano w literaturze dotyczącej materiałów budowlanych ze zredukowanym stosunkiem wodno-spoiwowym i zawierających domieszki upłynniające, zapewniające odpowiednią urabialność. Wskazywano na obniżenie porowatości zapraw i uszczelnienie struktury matryc budowlanych [236]. Zhang i inni [237], podczas badań wpływu superplastyfikatorów na zaprawy cementowe, przeprowadzili szczegółową analizę ich wytrzymałości na różnych etapach dojrzewania zapraw. W pierwszym dniu dojrzewania wzrost dawki superplastyfikatora powodował obniżanie wytrzymałości na ściskanie. Dopiero po czasie 28 dni autorzy zaobserwowali sukcesywny wzrost wytrzymałości, z około 65 do 72 MPa, odpowiadający wzrostowi dawki superplastyfikatora z 0,75 do 1,75 %. Osłabienie wytrzymałości w pierwszym etapie dojrzewania zapraw autorzy przypisali działaniu opóźniającemu hydratację w początkowym

etapie dojrzewania poprzez osadzanie molekuł superplastyfikatora na ziarnach cementu i częściowe ograniczenie dostępu wody. Wpływ superplastyfikatorów na wytrzymałość zapraw badano także w odniesieniu do matryc gipsowych [124, 128]. Raportowano [124], że superplastyfikator polikarboksyłowy spowalnia wczesną hydratację półwodnego siarczanu wapnia, jednak badana po związaniu i wysuszeniu do stałej masy wytrzymałość zaczynu na zginanie i ściskanie wzrosła, odpowiednio o 15% i 12%. Natomiast Pundir i inni [128] przedstawili wyniki obrazujące, że dzięki obecności superplastyfikatora wytrzymałość na ściskanie zaprawy gipsowej może ulec poprawie o 69% w porównaniu z próbką bez superplastyfikatora. We wspomnianych badaniach udowodniono, metodami XRD, TGA i SEM, że superplastyfikator naftaleno-melaminowy przyspiesza hydratację i prowadzi do uzyskania homogenicznej struktury dobrze wykształconych kryształów gipsu. Ponadto następowała chemiczna reakcja pomiędzy cząsteczkami superplastyfikatora a jonami wapnia gipsu, prowadząc do wytworzenia galaretowatego związku wypełniającego pory matrycy gipsowej. Superplastyfikator pełnił także rolę czynnika wiążącego wzajemnie kryształy gipsu.

Należałoby także przytoczyć prace wskazujące, że ubocznym efektem zastosowania niektórych superplastyfikatorów może być ich działanie napowietrzające [238 – 240]. Superplastyfikatory mogą zwiększać ilość, a przede wszystkim wielkość porów w materiale budowlanym, co przekłada się na jego wytrzymałość. Łąźniewska-Piekarczyk [238] przedstawiła porównanie wpływu dwóch różnych superplastyfikatorów, opartych na eterze polikarboksyłowym, na charakterystykę porowatości i cechy wytrzymałościowe samozagęszczalnego betonu. Udowodniła, że w zależności od charakteru superplastyfikatora i sposobu jego spolaryzowania, w mieszance betonowej zawartość powietrza może ulec znacznemu zwiększeniu, co bezpośrednio związane było ze zwiększeniem wskaźnika rozstawu porów, a także dwukrotnie większą powierzchnią właściwą porów w materiale budowlanym. W swoich pracach autorka odnotowała ścisłą zależność wytrzymałości na ściskanie od zawartości porów powietrznych. Zwiększenie zawartości powietrza z 1,86% (z jednym rodzajem superplastyfikatora) do 4,47% (z drugim rodzajem superplastyfikatora) spowodowało obniżenie wytrzymałości samozagęszczalnego betonu o 13 MPa. Tym samym podkreślono znaczenie rodzaju superplastyfikatora w aspektach wytrzymałościowych stwardniałych zapraw.

Zauważono jeszcze jedną ważną prawidłowość, która stanowiła w poprzednim rozdziale kwestię dyskusyjną, a dotyczyła wpływu obecności włókna szklanego na wytrzymałość mechaniczną zapraw. W próbach, w których stosowano jednocześnie superplastyfikator i włókno szklane w tynku fotokatalitycznym, poprawa cech wytrzymałościowych, dzięki obecności mikrozbrojenia rozproszonego, była dużo bardziej jednoznaczna. Wzajemne porównanie zapraw TFS-2 i TFSW, które różniły się między sobą wyłącznie tym, że do drugiej

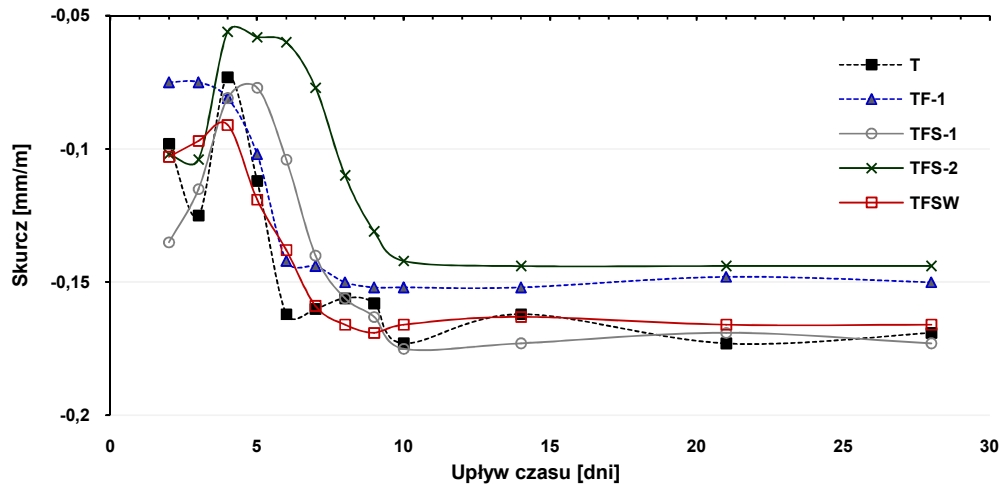
zaprawy dodano 0,3% wag. włókna szklanego, pokazało, iż włókno poprawiło parametry wytrzymałościowe o 9% i 8%, odpowiednio pod obciążeniami zginającymi i ściskającymi.

Równoczesne zastosowanie włókien, jako mikrobrojenia, oraz superplastyfikatora, zapewniającego dobrą urabialność, w hybrydowych kompozytach budowlanych przedstawiali także inni autorzy [241]. Huang [242], badając materiał cementowy z popiołem lotnym, uzyskał podobne zależności do przedstawianych w pracy, odnoszące się do efektów działania włókna i superplastyfikatora na właściwości stwardniałych zapraw. Mianowicie, analizując wytrzymałość na zginanie i ściskanie, uzyskał on nieznaczną redukcję wytrzymałości po zastosowaniu samego zbrojenia rozproszonego. Przypisał to redystrybucji wolnych przestrzeni w materiale w wyniku wprowadzonych inkluzji włóknistych, a także słabym oddziaływaniom międzyfazowym pomiędzy włóknem i ziarnami cementu i popiołu lotnego. Natomiast równoczesne wprowadzenie do matrycy budowlanej włókna i superplastyfikatora spowodowało, że odwrotny efekt działania włókna został skorygowany i autor uzyskał poprawę właściwości mechanicznych. Powiązał to z lepszą homogenicznością struktury materiału o dobrze zdyspergowanych ziarnach.

14.3.3. Wpływ domieszki superplastyfikatora na skurcz przy wysychaniu twardniejących zapraw

Na podstawie wyników zamieszczonych w załącznikach 3 – 7 na rysunku 14.1 zestawiono uśredniony przebieg zmian objętościowych pięciu zapraw, przechowywanych w stabilnych warunkach temperatury i wilgotności. Dynamika skurczu przedstawiała się nieco odmiennie w poszczególnych zaprawach. W pierwszym dniu pomiaru skurczu (dzień po rozformowaniu) najmniejsze zmiany zaszły w zaprawie fotokatalitycznej TF-1 ((-0,07) mm/m). W pierwszej fazie pomiarów, w pozostałych czterech zaprawach, nastąpił skok obrazujący pęcznienie próbek, ale nie przekraczający wartości początkowej, czyli związany z odbudowywaniem się skurczu. Prawdopodobnie taki efekt wynikał ze wzrostu poziomu wilgotności w komorze na skutek odprowadzania wilgoci z próbek. Obecność mokrych próbek w komorze mogła przyczynić się do absorpcji wody przez próbki i zakłócić pomiary pierwszej fazy skurczu, pomimo ustalenia w komorze stabilnych warunków wilgotnościowych, na poziomie 55%. Od piątego do dziesiątego dnia dojrzewania zapraw zaobserwowano sukcesywnie postępujący wzrost skurczu w blisko wszystkich badanych próbach. Przy utrzymywaniu stabilnego poziomu wilgotności następowało więc sukcesywne odsychanie próbek. Po dziesiątym dniu dojrzewania zapraw nastąpiło ustabilizowanie się skurczu. Porównanie wartości skurczu, w 28 dniu pomiarów, pozwala odnotować pozytywny efekt zarówno obecności fotokatalizatora, jak i zastosowania superplastyfikatora i obniżenia zawartości wody zarobowej na ograniczenie zmian objętościowych twardniejących zapraw

gipsowych. Mianowicie występowanie 1% wag. fotokatalizatora TiO_2/N obniżyło skurcz końcowy tynku gipsowego o około 11% ((-0,150) mm/m vs. (-0,169) mm/m). Natomiast szczegółowa obserwacja krzywej zmian skurczowych zaprawy TFS-2 wyraźnie uwidoczniła, że krzywa ta na całej osi czasu przedstawiała znacznie mniejsze odchylenia niż krzywe pozostałych prób. W konsekwencji skurcz końcowy został zredukowany o około 15% względem zaprawy niemodyfikowanej ((-0,144) mm/m vs. (-0,169) mm/m).



Rysunek 14.1. Porównanie zmian objętościowych modyfikowanych zapraw gipsowych w stabilnych warunkach sezonowania

Jak udowodniono już w rozdziale 12.3.4 występowanie nanometrycznego materiału w zaprawie może pozytywnie wpłynąć na ograniczenie zmian skurczowych przy wysychaniu. Ponadto zauważono, zarówno na podstawie wyników uzyskanych w stabilnych warunkach otoczenia (bieżący rozdział), jak i wyników otrzymanych przy zmiennej temperaturze i wilgotności (rozdział 12.3.4), że obecność fotokatalizatora pozytywnie wpłynęła na wysoką powtarzalność zmian skurczowych próbek wykonanych z fotokatalizacyjnego tynku. W przypadku próbek wykonanych z tynku niemodyfikowanego uzyskano znacznie większe rozrzuty wyników. Nanometryczny fotokatalizator wydaje się więc kompensować wrażliwość gipsowego materiału budowlanego na zachodzące zmiany, powiązane ze zmianą zawartości wody w materiale.

Wpływ sprzężonego działania materiału nanometrycznego lub mikrometrycznego i superplastyfikatora na zmiany skurczowe materiałów budowlanych był obserwowany także przez innych autorów [243, 244]. Sonebi i inni [243] udowodnili wyraźnie rosnący stopień redukcji zmian skurczowych materiałów cementowych (obniżenie skurczu z około 2% do 1%) wraz ze wzrostem zawartości nanokrzemionki (od udziału 0,5% do 3,5%). Jednak równoczesna obecność superplastyfikatora nieznacznie skurcz zwiększała, z wartości około 2% do 3%,

odpowiednio przy podwyższeniu dawki superplastyfikatora z 0,3% do 0,9%. Alsayed [244] wykazał, że wprowadzenie pyłu krzemionkowego (zawartość 10% masy cementu) do mieszanki betonowej pozwoliło zredukować skurcz od wysychania o około 25%. Natomiast równoczesne wprowadzenie plastyfikatora lub superplastyfikatora mogło wywoływać niekorzystny wpływ na zmiany skurczowe. Oba modyfikatory wywołały w tym przypadku przeciwstawne działanie, przy czym efekt działania pyłu krzemionkowego był dominujący. Autorzy zwrócili jednak uwagę na fakt, że wzrost zawartości nanokrzemionki lub pyłu krzemionkowego w materiale budowlanym pociąga za sobą wzrost dawki superplastyfikatora w celu utrzymania wymaganej konsystencji zapraw.

Wydaje się, że analogiczne przeciwstawne oddziaływanie obserwowano także w odniesieniu do próbek przedstawianych w tej pracy. Domieszka nanometrycznego fotokatalizatora ograniczyła skurcz (TF), a zastosowanie superplastyfikatora w niewielkiej dawce zniwelowało ten efekt (TFS-1). Dopiero równoczesne zastosowanie fotokatalizatora i zredukowanie zawartości wody zarobowej, w wyniku obecności większej dawki superplastyfikatora (TFS-2), pozwoliło uzyskać najwyższy poziom zminimalizowania zmian skurczowych badanych zapraw. Można więc stwierdzić, że pozytywny efekt w kierunku redukcji zmian objętościowych modyfikowanych zapraw gipsowych powodowała przede wszystkim obecność nanometrycznego materiału oraz obniżenie zawartości wody zarobowej.

W literaturze pojawiają się także doniesienia wskazujące na znaczną redukcję wielkości odkształceń skurczowych poprzez zastosowanie zbrojenia rozproszonego [210, 245, 246]. Raczkiewicz i inni [210] dodając włókna stalowe, jako mikrozbroyenie do próbek betonowych, obniżyli skurcz o 16 – 26% . Mohammed i inni [245] ograniczenie skurczu materiałów cementowych, w wyniku dodania włókien, przypisali wysokiemu modułowi elastyczności takiego mikrozbroyenia. Hwang i inni [246] z obecnością włókna kokosowego w materiale cementowym powiązali ograniczenie powstających rys i spękań. Tymczasem w przypadku analizowanym w pracy nie zaobserwowano pozytywnego wpływu dodania 0,3% wag. włókna szklanego do gipsowego tynku fotokatalitycznego na ograniczenie zmian objętościowych. Wyjaśnić to można charakterem powierzchni stosowanego włókna szklanego, co omawiano w rozdziale 13.4.2 na podstawie mikroskopowych zdjęć SEM. Powierzchnia włókna okazała się być gładka, bez zauważalnych chropowatości, co sprzyja dużemu poślizgowi i ograniczeniu tarcia. Tym samym, podczas zmian zachodzących przy wysychaniu zapraw, włókna nie hamowały w żaden sposób ruchu matrycy. Masa matrycy mogła się swobodnie przesuwać w obrębie powierzchni włókien.

14.4. Analiza właściwości oczyszczania powietrza i samooczyszczania modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora

Poziom usunięcia tlenków azotu z powietrza, co zestawiono w tabeli 14.5, wskazuje na utrzymanie aktywności działania fotokatalitycznego tych zapraw gipsowych, które zawierają oprócz domieszki fotokatalitycznej także domieszkę superplastyfikatora polikarboksyłowego. Zastosowanie superplastyfikatora zarówno w niższej dawce ($S = 0,01\%$ wag.), jak i wyższej ($S = 0,2\%$ wag.), a nawet równoczesne dodanie włókna szklanego, pozwoliło na redukcję NO_x na poziomie około 30%, co okazało się być porównywalne z analogiczną zaprawą fotokatalityczną bez tych domieszek. Rozpatrywane dodatkowe składniki w fotokatalitycznej zaprawie wydają się ponadto sprzyjać selektywności przemian fotokatalitycznych. Mianowicie obecność superplastyfikatora i włókna szklanego w masie fotokatalitycznego tynku gipsowego przyczyniła się do uzyskiwania niższych stężeń toksycznego NO₂, będącego produktem pośrednim fotokatalitycznych przemian NO.

Również w przypadku zjawiska samooczyszczania powierzchni zapraw gipsowych zastosowanie superplastyfikatora nie wpłynęło negatywnie na obserwowane efekty. Potwierdzono utrzymanie aktywności działania zapraw fotokatalitycznych z domieszką superplastyfikatora, w kierunku rozkładu barwnych zanieczyszczeń, na porównywalnym poziomie jak w zaprawie z samym fotokatalizatorem (tabela 14.6). Obecność superplastyfikatora w dawce 0,2% wag. w tynku fotokatalitycznym wydaje się wręcz nieznacznie zwiększać stopnie usunięcia barwników, po 40 godzinach UV z około 34% do 39% względem RO20 i z około 33% do 38% wobec MG. Superplastyfikator poprawiając dyspersję poszczególnych składników mieszanki gipsowej, może wpływać na zapewnienie większego dostępu do aktywnej powierzchni fotokatalizatora poprzez zapobieganie aglomeracji cząstek TiO₂/N.

Okazało się, że w analizowanych w tym rozdziale próbkach gipsowych, analogicznie jak raportowano w rozdziale 13, wykorzystanie włókna szklanego do zaprawy fotokatalitycznej wpłynęło na znaczną poprawę działania samooczyszczającego. Stosując zaprawę TFSW, barwnik RO20 został usunięty z powierzchni w ponad 50% w przeciągu 40 godzin naświetlania promieniowaniem UV. Poprawę odnotowano także w odniesieniu do barwnika MG (ponad 40% rozkładu cząstek MG z powierzchni zaprawy TFSW po 40 godzinach UV). Barwnik MG, podobnie jak rozważany w rozdziale 13 barwnik MB, jest barwnikiem kationowym, stąd różne wyniki aktywności pomiędzy RO20 a MG, będące efektem odmiennego charakteru oddziaływań powierzchniowych.

14.5. Wnioski z badań modyfikowanych tynków gipsowych z domieszką superplastyfikatora

Zastosowanie zaledwie 0,01% wag. superplastyfikatora poprawiło płynność fotokatalitycznych zapraw tynkarskich. Zwiększenie dawki superplastyfikatora do 0,2% wag. umożliwiło redukcję wody zarobowej o 12% przy utrzymaniu konsystencji normowej i dobrej urabialności zapraw. W konsekwencji poprawie uległy parametry wytrzymałościowe stwardniałych zapraw fotokatalitycznych. Wyraźny wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw fotokatalitycznych, po aplikacji superplastyfikatora i redukcji wody, odnotowano nie tylko w porównaniu z tynkiem fotokatalitycznym (odpowiednio o 68% i 77%), ale nawet w odniesieniu do wyjściowej gipsowej zaprawy tynkarskiej (odpowiednio o 32% i 42%). Taki efekt przypisano obniżeniu porowatości zapraw i uszczelnieniu struktury matrycy. Dodatkowo superplastyfikator nie blokował hydratacji gipsu, dzięki separacji ziaren bocznymi odgałęzieniami łańcucha i zwiększeniu powierzchni dostępu do wody, co potwierdza skrócony czas wiązania. Tym samym sprzyjało to uzyskaniu dobrze wykształconych kryształów gipsu.

Równoczesne zastosowanie nanometrycznego fotokatalizatora i redukcja wody, dzięki obecności superplastyfikatora, spowodowały zminimalizowanie zmian skurczowych twardniejących zapraw gipsowych. Efekt ograniczenia skurczu został osiągnięty jednak głównie wskutek obecności fotokatalizatora, pełniącego funkcję efektywnego wypełniacza porów i pustych przestrzeni.

Jednoczesne zastosowanie w tynku gipsowym trzech modyfikatorów: fotokatalizatora, superplastyfikatora i włókna szklanego pozwoliło osiągnąć najlepsze parametry mechaniczne (wytrzymałościowe). Obecność włókna szklanego nie sprzyjała jednak zmniejszaniu odkształceń skurczowych. Gładka powierzchnia włókien nie hamowała ruchu matrycy, która mogła swobodnie przesuwać się w obrębie inkluzji włóknistych.

Potwierdzono także wzajemną kompatybilność, pod względem aktywności fotokatalitycznej, stosowanych dodatkowych składników tynku gipsowego, czyli fotokatalizatora TiO_2/N , superplastyfikatora polikarboksyłowego i włókna szklanego. Stosując tynk gipsowy wzbogacony równocześnie w fotokatalizator i włókno szklane uzyskano najwyższe stopnie redukcji zanieczyszczeń gazowych (NO_x) oraz efekty samooczyszczania (z barwników organicznych). Osiągnięte wysokie rezultaty aktywności fotokatalitycznej utrzymywane były także przy zastosowaniu superplastyfikatora polikarboksyłowego w zbrojonych zaprawach fotokatalitycznych.

WNIOSKI

Szczegółowa analiza literatury przedmiotu w zakresie wielofunkcyjnych i proekologicznych materiałów budowlanych wskazała na nierozwiązane dotychczas zagadnienia badawcze. Mieszanki mineralne o właściwościach fotokatalitycznych, choć stanowią przedmiot zainteresowania badaczy na całym świecie, nie były dotychczas szczegółowo rozpatrywane pod następującymi względami: zastosowania matrycy gipsowej, zastosowania modyfikowanych form fotokatalizatorów TiO_2 opartych na półprodukcie z produkcji bieli tytanowej, wpływu obecności domieszek fotokatalitycznych o różnych właściwościach fizykochemicznych na parametry mechaniczne i użytkowe wyrobów gipsowych.

Przeprowadzone badania i analiza uzyskanych wyników pozwoliły osiągnąć cel pracy i potwierdzić postawioną w rozprawie tezę badawczą. Sformułowano następujące wnioski końcowe dotyczące materiałów gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami:

1. Występuje wyraźny wpływ parametrów fizykochemicznych i dawki fotokatalizatorów dodawanych do matrycy gipsowej na cechy świeżych zaczynów/zapraw oraz parametry mechaniczne i użytkowe stwardniałych wyrobów gipsowych. Uzyskano następujące prawidłowości:
 - na wielkość powierzchni właściwej modyfikowanych materiałów gipsowych wpływa wielkość powierzchni właściwej dodawanego fotokatalizatora modyfikowanego, gdy dawka fotokatalizatora w masie mieszanki przekracza 5% wag.; zależności opisano funkcjami liniowymi;
 - wpływ wielkości powierzchni właściwej fotokatalizatora na wodożądność zaprawy gipsowej nie jest taki sam jak w przypadku większości dodatków i domieszek wprowadzanych do mieszanek mineralnych; wysoka powierzchnia właściwa fotokatalizatora nie jest tożsama z jego wysoką wodożądnością; zasadnicze znaczenie odgrywa powierzchnia zewnętrzna dodawanych fotokatalizatorów, które jako materiały silnie mikroporowate mają rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną, a to nie przekłada się na stopień rozdrobnienia;
 - wyroby gipsowe zawierające fotokatalizatory o wysokim udziale fazy rutylowej i niższym udziale fazy anatazowej odznaczają się wyższą wytrzymałością mechaniczną;
 - zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej wyrobów gipsowych sprzyja wzrost wielkości kryształitów fotokatalizatora;

- nie odnotowano zauważalnego wpływu pierwiastków modyfikujących TiO_2 na parametry wyrobów gipsowych, co jest prawdopodobnie związane z ich śladową zawartością w masie całego materiału budowlanego.
2. Badania morfologiczne wykazały, że w materiale gipsowym fotokatalizator może wypełniać puste przestrzenie i wzmacniać strukturę materiału budowlanego lub nadmiernie osadzać się na kryształach gipsu, zakłócając proces hydratacji. Wpływ fotokatalizatora na parametry mechaniczne modyfikowanych materiałów gipsowych, pod względem morfologicznym, jest zależny od tego, który efekt jest dominujący.
 3. Materiały gipsowe wzbogacone w cząstki fotokatalizatora wykazują aktywność w kierunku oczyszczania powietrza oraz samooczyszczania, co wykazano przy zastosowaniu modelowych zanieczyszczeń, odpowiednio NO_x oraz barwników organicznych. Wprowadzenie modyfikowanych form TiO_2 do matryc gipsowych nadaje tym materiałom właściwości fotokatalityczne nie tylko pod działaniem promieniowania UV, ale także powszechnie występującego promieniowania widzialnego. Utrzymanie cech fotokatalitycznych w czasie zostało potwierdzone w kilku następujących po sobie cyklach. Wzrost dawki fotokatalizatora w matrycy gipsowej powoduje zwiększenie efektywności fotokatalitycznego działania stwardniałego wyrobu. Jednak stosowanie dodatku fotokatalizatora powyżej 5% wag. wpływa na pogorszenie parametrów technicznych przy jednoczesnym niewielkim dalszym wzroście aktywności. Rodzaj modyfikacji fotokatalizatora TiO_2 korzystnie oddziałujący na aktywność fotokatalityczną często nie pokrywa się ze sprzyjającym wpływem na parametry mechaniczne materiału gipsowego. Uporządkowanie cech wytrzymałościowych modyfikowanych materiałów gipsowych, w zależności od temperatury kalcynacji dodawanego fotokatalizatora, w zakresie 100 – 800°C, przebiega w odwrotnej kolejności niż uporządkowanie wynikające z efektywności działania fotokatalitycznego.
 4. Rodzaj matrycy gipsowej determinuje siłę wpływu dodawanego fotokatalizatora na właściwości końcowych wyrobów. Domieszka fotokatalizatora wprowadzona do tynku gipsowego wywołuje większe oddziaływanie na parametry wytrzymałościowe niż ta sama domieszka dodana do spoiwa gipsowego. Wiąże się to z różnicami strukturalnymi i chemicznymi obserwowanymi pomiędzy stwardniałymi zaczynami i zaprawami gipsowymi. Natomiast zastosowanie spoiw gipsowych o mniejszym stopniu rozdrobnienia, na przykład gipsu syntetycznego lub naturalnego po operacji ucierania, może skompensować zmiany właściwości technicznych wywołane przez domieszkę fotokatalityczną. Związane jest to z większą homogenicznością struktury i jednorodnością kształtów cząstek takich materiałów.

5. Konsystencja zapraw gipsowych ulega zagęszczeniu w obecności cząstek fotokatalizatora, co wyraźnie postępuje wraz ze zwiększającą się dawką fotokatalitycznej domieszki. Jednak poziom zmian jest silnie uzależniony od rodzaju TiO_2 . Zastosowanie 1% wag. komercyjnego ditlenku tytanu P25 wywołuje silniejszy wpływ na zmniejszenie stopnia upłynnienia zaprawy niż 5% wag. modyfikowanego TiO_2/N . Związane jest to z wysokim zapotrzebowaniem na wodę do zwilżenia cząstek fotokatalizatorów, w szczególności komercyjnego TiO_2 .
6. Czas wiązania ulega znacznemu skróceniu w obecności cząstek fotokatalizatora w zaprawie gipsowej. Ditlenek tytanu pełni rolę katalityczną w reakcji hydratacji gipsu i stanowi centrum zarodkowania i akumulacji produktów hydratacji. Nawet przy zwiększonej zawartości wody zarobowej w modyfikowanych zaprawach, w celu utrzymania porównywalnej konsystencji, szybkość zachodzących reakcji hydratacji sukcesywnie się zwiększa wraz z rosnącą zawartością fotokatalizatora TiO_2/N w masie tynku. Skrócony czas wiązania modyfikowanych tynków spełnia jednak wymagania normowe, w analizowanym zakresie zawartości TiO_2/N do 5% wag.
7. Przyczepność tynków gipsowych zawierających TiO_2/N do różnych podłoży utrzymana jest na wymaganym poziomie. Rozerwania modyfikowanych wypraw tynkarskich od podłoża betonowego, cegły ceramicznej, bloczków silikatowych i płyty G-K mają charakter kohezyjny, następowały w materiale podłoża lub zaprawy. Tylko w przypadku tynku gipsowego z komercyjnym TiO_2 nastąpiło miejscowe odspajanie od podłoża betonowego. Komercyjny TiO_2 , o większych krystalitach niż TiO_2/N , osadzając się na składnikach tynku, może zakłócać narastanie większych produktów hydratacji w porach podłoża betonowego, co ogranicza wzajemne zazębienie i zakotwiczenie szepiających się materiałów.
8. Skurcz przy wysychaniu w fotokatalitycznym tynku gipsowym jest wyraźnie ograniczony w porównaniu do materiału niemodyfikowanego. Zmiana przebiegu odkształceń skurczowych wynika z wpływu domieszki fotokatalitycznej na mikrostrukturę zapraw poprzez pełnienie funkcji efektywnego wypełniacza porów i pustych przestrzeni. Odwracalny charakter zmian skurczowych został potwierdzony dzięki prowadzeniu analiz w różnych warunkach wilgotnościowych, a zapewnienie pełnej pielęgnacji wilgotnościowej przyczyniło się do całkowitego zminimalizowania postępujących zmian skurczowych.
9. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie materiałów gipsowych ulega obniżeniu po dodaniu fotokatalizatora. W większym stopniu wpływ ten występuje pod obciążeniami ściskającymi niż zginającymi. Jednak znacznie mniejsze spadki cech wytrzymałościowych uzyskano z udziałem fotokatalizatora modyfikowanego TiO_2/N

niż komercyjnego TiO_2 P25. Obniżenie cech wytrzymałościowych związane jest przede wszystkim ze zwiększoną zawartością wody zarobowej w zaprawach, która jest wymuszona wysoką wodożądnością cząstek fotokatalizatora.

10. Obecność fotokatalizatora w materiale gipsowym nie wpływa na zmianę odporności wyrobu na oddziaływanie wody, co potwierdzono porównywalnymi wartościami współczynników rozmiękania.
11. Włókno szklane dodane do fotokatalitycznych tynków gipsowych, w funkcji zbrojenia rozproszonego, potęguje działanie samooczyszczające. Odnotowano synergiczne oddziaływanie włókna szklanego z fotokatalizatorem TiO_2/N w kierunku usuwania barwnych zanieczyszczeń z powierzchni stwardniałych zapraw. Stopień usunięcia modelowego barwnika z powierzchni tynku zawierającego 1% wag. TiO_2/N i włókno szklane był wyższy niż w przypadku tynku zawierającego 3% wag. TiO_2/N bez włókna. Włókno szklane pełni prawdopodobnie rolę kanałów transportujących światło w głąb wyrobu gipsowego, poszerzając ilość aktywowanych cząstek fotokatalizatora.
12. Superplastyfikator polikarboksylowy dodany do fotokatalitycznych tynków gipsowych umożliwia zredukowanie wody zarobowej w zaprawie, co wpływa na poprawę parametrów mechanicznych. Zredukowanie wody zarobowej o 12% spowodowało wzrost wytrzymałości fotokatalitycznych stwardniałych zapraw gipsowych o 77% i 68%, odpowiednio pod obciążeniami zginającymi i ściskającymi, przewyższając równocześnie parametry mechaniczne niemodyfikowanego tynku, odpowiednio o 42% i 32%. Wskutek redukcji wody nastąpiło także zminimalizowanie zmian skurczowych twardniejących modyfikowanych zapraw gipsowych.
13. Potwierdzono możliwość otrzymania wielofunkcyjnych modyfikowanych materiałów gipsowych, które charakteryzują się zarówno aktywnością fotokatalityczną w kierunku oczyszczania powietrza i samooczyszczania, jak i odpowiednimi parametrami mechanicznymi i użytkowymi. Uzyskanie wymaganych normowo parametrów technicznych wyrobów gipsowych osiągnięto poprzez zastosowanie fotokatalizatora modyfikowanego TiO_2/N równocześnie z włóknem szklanym i superplastyfikatorem karboksylowym. Korzystny charakter równoczesnego oddziaływania wskazanych domieszek na cechy budowlane materiałów gipsowych wynika z następujących spostrzeżeń:
 - modyfikowana forma fotokatalizatora na bazie regionalnego TiO_2 w mniejszym stopniu wpływa na zmiany parametrów technicznych materiałów gipsowych niż komercyjna forma TiO_2 ;

- włókno szklane, wykazując funkcję wzmacniającą jako zbrojenie rozproszone, równocześnie umożliwia ograniczenie ilości fotokatalizatora poprzez spotęgowanie działania fotokatalitycznego;
- superplastyfikator umożliwia ograniczenie ilości wody zarobowej, niwelując efekt zwiększonej wodożądności mieszanek wynikający z obecności fotokatalizatora, a także sprzyja równomiernej dystrybucji włókna szklanego w matrycy gipsowej.

PROPONOWANE KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

Zaprezentowane w pracy wyniki badań wskazują na zasadność kontynuowania prac badawczych dotyczących materiałów gipsowych modyfikowanych w kierunku działania fotokatalitycznego. Przedstawione rezultaty obejmowały dość szeroki zakres poruszanych zagadnień w podjętej problematyce badawczej i w istocie mogą stanowić wstęp do dalszych badań i obserwacji w obrębie tej tematyki. W pracy udało się uzasadnić celowość wprowadzania cząstek fotokatalizatora do matrycy gipsowej i przedstawić zachodzące zależności i kierunki wpływu na szereg parametrów zarówno technicznych, jak i w odniesieniu do dodawanej funkcji oczyszczającej. Jednak na pełniejszy obraz tej grupy materiałów budowlanych może wpłynąć bardziej szczegółowa analiza wybranych zagadnień.

W pierwszej kolejności należałoby wskazać na przeprowadzenie badań, w których mieszanka gipsowa byłaby projektowana od podstaw. Część wypełniacza węglanowego mogłaby zostać zastąpiona fotokatalizatorem. Wówczas fotokatalizator pełniłby tak naprawdę rolę wypełniacza, odznaczając się równocześnie dodatkową funkcją użytkową. W takim ujęciu wpływ domieszki fotokatalitycznej na materiał gipsowy mógłby kształtować się odmiennie, prawdopodobnie mniej wyraziście oddziałując na zmianę parametrów technicznych.

Należałoby także rozważyć zastosowanie innego rodzaju zbrojenia rozproszonego. Zapewnienie równomiernej dystrybucji włókna oraz przeanalizowanie włókien o zróżnicowanym charakterze powierzchni mogłoby wskazać bardziej obiecujące rodzaje mikrozbrojenia do fotokatalitycznych materiałów gipsowych.

Mając na uwadze fakt, że każdy układ superplastyfikatora ze spoiwem wymaga odrębnego przebadania należałoby podjąć badania oddziaływania różnych superplastyfikatorów na fotokatalityczne materiały gipsowe. Złożoność zachodzących reakcji z poszczególnymi składnikami mieszanek może bowiem determinować końcowy efekt upłynniający.

W pracy wykorzystano aktywną fotokatalitycznie fazę anatazową ditlenku tytanu. Tymczasem bardziej stabilna faza rutyłowa wydawała się być bardziej obiecująca ze względów wytrzymałościowych. Pojawiają się prace badawcze nad otrzymywaniem modyfikowanego rutyłu aktywnego fotokatalitycznie. Ciekawym kierunkiem badań byłoby więc wykorzystanie modyfikowanego rutyłu do zastosowań w materiałach gipsowych. Podkreślić należy prawidłowość, że rutyłowa faza TiO_2 pełni rolę białego pigmentu, który wykorzystywany jest przy produkcji białych farb.

Odrębnym zagadnieniem, które pojawiło się w trakcie prac badawczych i wymagałoby pogłębionego przebadania jest złożoność dotycząca wody w fotokatalitycznych materiałach gipsowych. W obrębie tych materiałów przeplatają się bowiem trzy główne ścieżki związane z przemianami wody. Z jednej strony cząsteczki wody są wykorzystywane w procesach fotokatalitycznych. Z drugiej strony cząsteczki wody są jednym z produktów tych procesów. Z trzeciej strony dyfuzyjność pary wodnej z otoczenia jest jednym z zasadniczych parametrów definiujących dany materiał gipsowy.

STRESZCZENIE

Fotokatalityczne mieszanki mineralne wpisują się w tendencję zrównoważonego budownictwa. Cząstki fotokatalizatora zawarte w matrycy lub na powierzchni materiału budowlanego mogą nadawać właściwości samooczyszczające i oczyszczające powietrze wyprawom tynkarskim, bloczkom betonowym, kamieniom budowlanym. Dotychczasowe prace badawcze koncentrowały się na wprowadzaniu fotokatalizatora TiO_2 głównie do materiałów cementowych, z uwagi na możliwość aktywacji TiO_2 promieniowaniem ultrafioletowym zawartym w promieniowaniu słonecznym. Jednak syntezowane nowe modyfikowane fotokatalizatory mogą być wzbudzone także promieniowaniem widzialnym, obecnym we wnętrzach pomieszczeń. Zasadnym staje się więc analiza fotokatalitycznych materiałów budowlanych dedykowanych do wnętrz budynków, a temat ten jest w bardzo małym stopniu rozpoznany w literaturze.

Rozprawa doktorska podejmuje problematykę wzbogacania materiałów gipsowych w cząstki fotokatalityczne oparte na ditlenku tytanu. W pracy podjęto się zadania uzyskania modyfikowanych materiałów gipsowych odznaczających się równocześnie właściwościami samooczyszczającymi i oczyszczającymi powietrze oraz dobrymi parametrami technicznymi. Analizowano wpływ fotokatalizatora komercyjnego i szeregu fotokatalizatorów modyfikowanych azotem i węglem, różniących się właściwościami fizykochemicznymi, na właściwości zarówno spoiwa gipsowego, jak i mieszanek gipsowych. Różnicowano dawkę fotokatalizatorów oraz stosowano dodatkowe składniki mieszanki, takie jak superplastyfikator i włókno szklane.

W części badawczej dysertacji scharakteryzowano szczegółowo otrzymane mieszanki pod względem parametrów technicznych, takich jak konsystencja, czas wiązania, parametry wytrzymałościowe, przyczepność, skurcz, oraz parametrów fotokatalitycznych w kierunku usuwania tlenków azotu z powietrza i samooczyszczania z modelowych barwników naniesionych na powierzchnie stwardniałych zapraw. Parametry fizykochemiczne stosowanych fotokatalizatorów determinowały cechy materiałów gipsowych zarówno w stanie zaczynów/zapraw świeżych, w czasie dojrzewania oraz stwardniałych wyrobów gipsowych.

Przeprowadzone badania własne można podzielić na trzy etapy. W pierwszym etapie wykonano szereg analiz rozpoznawczych na próbkach w małej skali, gdzie matrycę budowlaną stanowiło spoiwo gipsowe. Różnicowano rodzaj spoiwa, rodzaj fotokatalizatora, dawkę fotokatalizatora, źródło promieniowania. W drugim etapie przeprowadzono badania standardowe, według wytycznych normowych, tynków gipsowych wzbogaconych w wybrane

fotokatalizatory. Trzeci etap stanowiło poszukiwanie rozwiązań i zastosowanie dodatkowych składników mieszanek, które poprawią parametry techniczne, szczególnie wytrzymałościowe, fotokatalitycznych tynków gipsowych.

Okazało się, że na parametry mechaniczne i użytkowe gipsów wpływa rodzaj fazy krystalicznej i wielkość krystalitów TiO_2 . Wodożądność zapraw gipsowych zależna jest w dużym stopniu od powierzchni zewnętrznej fotokatalizatorów, a nie od ich powierzchni właściwej. Obecność fotokatalizatora w matrycy gipsowej wpływa na zagęszczenie konsystencji, skrócenie czasu wiązania i obniżenie cech wytrzymałościowych materiałów gipsowych. Jednak wpływ ten występuje w znacznie mniejszym stopniu przy zastosowaniu modyfikowanych TiO_2 w porównaniu do fotokatalizatora komercyjnego P25. Ponadto zastosowanie modyfikowanego fotokatalizatora pozwala uzyskać wysoką efektywność oczyszczania zarówno pod działaniem promieniowania UV, jak i światła widzialnego. Odnotowano wyraźny wpływ obecności cząstek fotokatalitycznych na ograniczenie zmian skurczowych twardniejących zapraw. Tynki gipsowe zawierające fotokatalizator odznaczały się wymaganą przyczepnością do podłoża: betonowego, cegły ceramicznej, bloczka silikatowego i płyty gipsowo-kartonowej. Rozerwania od podłoża miały charakter kohezyjny i następowały w materiale podłoża lub zaprawy. Najbardziej obiecujące właściwości końcowego produktu gipsowego uzyskano stosując obok fotokatalizatora modyfikowanego, także superplastyfikator, ograniczający ilość wody zarobowej, oraz włókno szklane, wykazujące zarówno funkcję zbrojeniową, jak i wywołujące efekt synergiczny z cząstkami fotokatalizatora w kierunku intensyfikacji działania fotokatalitycznego.

ABSTRACT

Photocatalytic building mixtures fit perfectly with the concept of sustainable construction. Namely, the photocatalytic building materials show the self-cleaning properties and the ability to de-pollute air. Particles of photocatalysts are incorporated into the building material mass or immobilized onto the building material surface. Up to now, the cement and concrete materials have been intensively studied as a building matrix for the photocatalytic action. The scientific concentration on the cement mortars, concrete blocks or building stones resulted from their outdoor intended use. The base form of TiO_2 can be activated only by ultraviolet irradiation, which is contained in the sunlight. However, the new synthesized modified photocatalysts can be also activated by commonly available visible irradiation, which is present in the interior of the rooms. It seems that the studies of the photocatalytic building materials dedicated to the interior of buildings is highly justified. The research issue is poorly recognized in the scientific literature.

In this PhD thesis, gypsum materials enriched with the photocatalytic particles based on the titanium dioxide were presented. The aim of this work was to obtain the modified gypsum materials with the purifying and self-cleaning properties and the good technical parameters simultaneously. It was applied the commercial photocatalyst and numerous photocatalysts modified with a nitrogen and carbon, differing in the physicochemical properties. The influence of these photocatalysts on the parameters of gypsum binder as well as gypsum mixtures was analyzed in detail. The doses of the photocatalysts were differentiated and the additional components, such as a superplasticizer and a glass fiber, were incorporated into the gypsum matrix.

In this dissertation the obtained mixtures were characterized in detail towards the following technical parameters: consistency, setting time, flexural and compressive strength, adhesion, shrinkage as well as the photocatalytic properties were taken into account: the removal of nitrogen oxides from the air and the self-cleaning abilities during degradation of model dyes from the mortars surfaces. The mechanical and functional features of the modified gypsum materials were determined by the physicochemical parameters of the applied photocatalysts. It refers to the fresh mortars, the mortars during curing and the hardened mortars.

The conducted research can be divided into three stages. The first stage involved many initial analyses using the small scale samples. As a building matrix was applied the gypsum

binder. The type of binder, the type and dose of photocatalyst, and the irradiation source were differentiated. In the second stage the studies were carried out according to the normal standards. In this part of research the gypsum plaster was enriched with the selected photocatalysts. During the third stage the special attention was paid to find the additional components of mixtures in order to improve technical parameters of photocatalytic gypsum plasters, especially the strength characteristic.

It appeared that the type of the TiO_2 crystalline phase and the size of TiO_2 crystallites can influence on the mechanical and functional parameters of gypsum materials. The water demand of gypsum mortars depends a lot on the external surface area of photocatalysts, not on the total surface area of them. The presence of a photocatalyst in gypsum matrix involves the thickening of consistency, the shortening of setting time and the decrease of strength characteristic of the gypsum materials. However, using the modified TiO_2 the influence occurs to a much lesser extent in comparison to the commercial photocatalyst P25. Moreover, the modified photocatalyst allows achieving a high photocatalytic effectiveness under the UV irradiation and visible light. It was found that the presence of photocatalytic particles in gypsum matrix has the positive effect on the limited shrinkage of the hardening mortars. The gypsum mortars containing the photocatalysts show the required adhesion to the different surfaces: the concrete base, the ceramic brick, the sand-lime block and the gypsum plasterboard. The detachments are cohesive and take place in the substrate or in the mortar material. The most promising properties of the final gypsum product was recognized for the gypsum mortar with combined effect of three additives: the modified photocatalyst, the superplasticizer, as a water-reducing agent, and the glass fiber, showing the reinforcement function and having the synergistic effect with photocatalyst particles towards intensification of the photocatalytic action.

DOROBEK NAUKOWY**Artykuły:**

1. M. Janus, J. Zatorska, A. Czyżewski, **K. Bubacz**, E. Kusiak-Nejman, A. W. Morawski, Self-cleaning properties of cement plaster loaded with N,C-modified TiO₂ photocatalysts, *Applied Surface Science* 330 (2015) 200 – 206.
2. M. Janus, **K. Bubacz**, J. Zatorska, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A. W. Morawski, Cementitious plaster containing TiO₂-N,C photocatalysts for NO_x degradation, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 18 (2015) 227 – 232.
3. M. Janus, **K. Bubacz**, J. Zatorska, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A. W. Morawski, Preliminary studies of photocatalytic activity of gypsum plaster containing TiO₂ co-modified with nitrogen and carbon, *Polish Journal of Chemical Technology* 17 (2) (2015) 96 – 102.
4. M. Janus, **K. Bubacz**, J. Zatorska, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A. W. Morawski, NO_x photocatalytic degradation on gypsum plaster modified by TiO₂-N,C photocatalysts, *Polish Journal of Chemical Technology* 17 (3) (2015) 8 – 12.
5. M. Janus, J. Zatorska, **K. Zając**, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A. W. Morawski, Study of nitric oxide degradation properties of photoactive concrete containing nitrogen and/or carbon co-modified titanium dioxide – preliminary findings, *Micro & Nano Letters* 11 (2015) 231 – 235.
6. **K. Zając**, M. Janus, K. Kuźmiński, A. W. Morawski, Nadanie właściwości fotokatalitycznych gipsowym materiałom budowlanym ze szczególnym uwzględnieniem odpadowych gipsów z odsiarczania spalin, *Przemysł Chemiczny* 95/11 (2016) 2222-2226.
7. K. Kuźmiński, J. Grzechulska-Damszel, **K. Zając**, A. W. Morawski, M. Janus, Zastosowanie metod zaawansowanego utleniania jako drugiego etapu oczyszczania ścieków pralniczych, *Przemysł Chemiczny* 95/11 (2016) 2210 – 2215.
8. M. Janus, J. Zatorska, **K. Zając**, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A. W. Morawski, Clay bricks modified by implementing of N- and/or C – TiO₂: insight into self-cleaning properties toward fatty contaminant, *Micro & Nano Letters* 11 (12) (2016) 896 – 899.
9. **K. Zając**, E. Kusiak-Nejman, A. W. Morawski, M. Janus, Influence of irradiation on stability and effectiveness of TiO₂/N,C photocatalysts, *Micro & Nano Letters* Vol.13 Issue 6 (2018) 739 – 742.
10. M. Janus, J. Zatorska, **K. Zając**, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A. W. Morawski, The mechanical and photocatalytic properties of modified gypsum materials, *Materials Science & Engineering B* 236 – 237 (2018) 1 – 9.
11. **K. Zając**, T. Rucińska, A. W. Morawski, M. Janus, Badania oczyszczania powietrza przez fotokatalityczne tynki gipsowe i ich wybranych właściwości technicznych, *Cement Wapno Beton* 1 (2019) 10 – 20.

12. **K. Zając**, M. Janus, A. W. Morawski, Improved self-cleaning properties of photocatalytic gypsum plaster enriched with glass fiber, *Materials* 12 (2019) 357 – 371.
13. M. Janus, **K. Zając**, C. Ehm, D. Stephan, Fast method for testing the photocatalytic performance of modified gypsum, *Catalysts* 9 (2019) 693 – 700.
14. M. Janus, E. Kusiak-Nejman, P. Rokicka-Konieczna, A. Markowska-Szczupak, **K. Zając**, A. W. Morawski, Bacterial inactivation on concrete plates loaded with modified TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation, *Molecules* 24 (2019) 3026 – 3039.
15. M. Janus, Sz. Mądraszewski, **K. Zając**, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, D. Stephan, Photocatalytic activity and mechanical properties of cements modified by TiO₂/N, *Materials* 12 (2019) 3756 – 3767.
16. **K. Zając**, A. Czyżewski, M. Kaszyńska, M. Janus, Combined effect of photocatalyst, superplasticizer and glass fiber on the photocatalytic activity and technical parameters of gypsum, *Catalysts* 10 (2020) 385 – 399.

Rozdziały w monografiach naukowych:

1. M. Janus, **K. Zając**, Concretes with photocatalytic activity. W: S. Yilmaz, H.B. Ozmen (red.) *High Performance Concrete Technology and Applications*, INTECH Open Science 2016.
2. M. Janus, **K. Zając**, Self-cleaning efficiency of nanoparticles applied on facade bricks. W: F. Pacheco – Torgal, M.V. Diamanti, A. Nazari, C.G. Granqvist, A. Pruna, S. Amirkhanian (red.) *Nanotechnology in Eco – efficient Construction*, second edition, Woodhead Publishing 2019.

Udział w konferencjach naukowych:

1. M. Janus, **K. Zając**, J. Zatorska, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A.W. Morawski, Modified gypsum plaster for photocatalytic degradation of acetaldehyde, *4 European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes*, 21 – 24 październik 2015, Ateny, Grecja.
2. M. Janus, **K. Bubacz**, J. Zatorska, A. Czyżewski, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, Lifetime of modified gypsum plasters during acetaldehyde decomposition, *The 20th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion*, 16 – 19 listopad 2015, San Diego, USA.
3. **K. Zając**, M. Janus, K. Kuźmiński, A.W. Morawski, Nadanie właściwości fotokatalitycznych gipsom odpadowym z odsiarczania spalin, *X Konferencja Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie*, 14 – 17 czerwiec 2016, Międzyzdroje.
4. K. Kuźmiński, M. Janus, J. Grzechulska-Damszel, **K. Zając**, A.W. Morawski, Zastosowanie różnych metod zaawansowanego utleniania do usuwania związków powierzchniowo czynnych z wody, *X Konferencja Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie*, 14 – 17 czerwiec 2016, Międzyzdroje.
5. S. Mozia, M. Janus, **K. Zając**, A.W. Morawski, Mechanical properties and photocatalytic activity of modified waste gypsum, *The 21st International Conference on*

Semiconductor & Solar Energy Conversion, 13 – 16 listopad 2016, Atlanta, Georgia, USA.

6. A.W. Morawski, M. Janus, A. Markowska-Szczupak, **K. Bubacz**, A. Wanag, P. Rokicka, E. Kusiak-Nejman, Development of TiO₂ photocatalytic coatings and building materials, *6th International Conference on Semiconductor Photochemistry*, 11 – 14 wrzesień 2017, Oldenburg, Niemcy.

Zgłoszenia patentowe:

1. Sposób usuwania tlenków azotu z powietrza, P.417213, A.W. Morawski, M. Janus, **K. Zając**, data zgłoszenia: 17.05.2016.
2. Sposób wytwarzania tynków gipsowych o powierzchni samooczyszczającej się, P. 426211, **K. Zając**, M. Janus, A.W. Morawski, data zgłoszenia: 5.07.2018.
3. Zastosowanie ditlenku tytanu modyfikowanego azotem do zmniejszania czasu wiązania tynku gipsowego, P. 426476, **K. Zając**, M. Janus, A.W. Morawski, data zgłoszenia: 30.07.2018.
4. Sposób oczyszczania tynku gipsowego, P.426644, **K. Zając**, M. Janus, A.W. Morawski, data zgłoszenia: 14.08.2018.

LITERATURA

- [1] L. Runkiewicz, T. Błaszczyński (red.), *Ekologia w budownictwie*, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2014.
- [2] L. Runkiewicz, Realizacja obiektów budowlanych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, *Przegląd Budowlany* 2 (2010) 17 – 23.
- [3] J. Adamczyk, R. Dylewski, Recykling odpadów budowlanych w kontekście budownictwa zrównoważonego, *Problemy Ekorozwoju*, vol.5, no. 2 (2010) 125 – 131.
- [4] D. Skrzyniowska, Parametry powietrza wewnątrz pomieszczeń do stałego przebywania ludzi (komfort cieplny a komfort środowiskowy), *Czasopismo Techniczne* 4-Ś/2012, z. 28, r. 109 (2012) 15 – 35.
- [5] M. Bieniek, Wpływ tlenków azotu na jakość powietrza w pomieszczeniach, *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko* 2 (2008) 5 – 17.
- [6] M. Golański, Wybór materiałów budowlanych w kontekście efektywności energetycznej i wpływu środowiskowego, *Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 3 (2012) 39 – 53.
- [7] J. Rymśa, Innowacyjne wyroby budowlane w budownictwie mostowym, *Archiwum Instytutu Inżynierii Lądowej* 18 (2014) 155 – 165.
- [8] L. Czarnecki, Założenia systemu rozpoznawania kierunków rozwojowych inżynierii materiałów budowlanych, *Prace Instytutu Techniki Budowlanej* 134, no. 2 (2005) 3 – 21.
- [9] L. Czarnecki, H. Justnes, Zrównoważony, trwały beton, *Cement Wapno Beton* 6 (2012) 341 – 362.
- [10] G. Rutkowska, I. Małuszyńska, M. Rosa, Badania właściwości betonu wyprodukowanego z dodatkiem popiołu lotnego, *Inżynieria Ekologiczna* 36 (2014) 53 – 64.
- [11] N. Saikia, J. de Brito, Use of plastic waste as aggregate in cement mortar and concrete preparation: A review, *Construction and Building Materials* 34 (2012) 385 – 401.
- [12] B. Dębska, Modyfikacja zapraw budowlanych ścinkami otrzymanymi z odpadów tworzyw sztucznych, *Przetwórstwo Tworzyw* 6 (2017) 519 – 526.
- [13] J. Thorneycroft, J. Orr, P. Savoikar, R.J. Ball, Performance of structural concrete with recycled plastic waste as a partial replacement of sand, *Construction and Building Materials* 161 (2018) 63 – 69.
- [14] B. Zegardło, T. Drzymała, W. Andrzejczuk, D. Tokarski, J. Nitychoruk, B. Jaworska, Ceramiczne odpady budowlane powstające w procesie rewitalizacji miasta – badanie możliwości ich wykorzystania jako substytutu do cementów i zapraw, *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 27 (2018) 452 – 462.
- [15] W. de Queiroz Lamas, J. C. F. Palau, J.R. de Camargo, Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19 (2013) 200 – 207.
- [16] V. Vishwakarma, D. Ramachandran, Green concrete mix using solid waste and nanoparticles as alternative – A review, *Construction and Building Materials* 162 (2018) 96 – 103.

- [17] D. Antończak, N. Kozak, K.F. Pater, W. Jackiewicz-Rek, A. Garbacz, Wpływ kruszywa z recyklingu na kształtowanie właściwości betonu. W: L. Runkiewicz, T. Błaszczyński (red.) Ekologia w Budownictwie, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2014.
- [18] G. Rutkowska, P. Wichowski, A. Mroczkowska, Kształtowanie właściwości betonu zwykłego na bazie cementów z dodatkiem włókien stalowych i popiołu lotnego, *Acta Scientiarum Polonorum Architectura* 15 (2016) 71 – 80.
- [19] L. Gu, T. Ozbakkaloglu, Use of recycled plastics in concrete: A critical review, *Waste Management* 51 (2016) 19 – 42.
- [20] T. Meng, Y. Yu, Z. Wang, Effect of nano-CaCO₃ slurry on the mechanical properties and micro-structure of concrete with and without fly ash, *Composites Part B* 117 (2017) 124 – 129.
- [21] R.N.F. Carmo, H. Costa, E. Júlio, Influence of nanoparticles additions on the bond between steel fibres and the binding paste, *Construction and Building Materials* 15 (2017) 312 – 318.
- [22] V. Papadopoulos, M. Impraimakis, Multiscale modeling of carbon nanotube reinforced concrete, *Composite Structures* 182 (2017) 251 – 260.
- [23] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1 – 35.
- [24] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115 – 129.
- [25] O.K. Dalrymple, E. Stefanakos, M.A. Trotz, D.Y. Goswami, A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 27 – 38.
- [26] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1 – 14.
- [27] A.-Ch. Lee, R.-H. Lin, Ch.-Y. Yang, M.-H. Lin, W.-Y. Wang, Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO₂) via a sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 275 – 280.
- [28] B. Xia, H. Huang, Y. Xie, Heat treatment on TiO₂ nanoparticles prepared by vapor-phase hydrolysis, *Materials Science and Engineering B* 57 (1999) 150 – 154.
- [29] P. Pichat, R. Enriquez, E. Mietton, Investigations of photo-excited TiO₂ based on time resolved microwave conductivity and oxygen isotopic exchange, *Solid State Phenomena* 162 (2010) 41 – 48.
- [30] H. Li, G. Wang, J. Niu, E. Wang, G. Niu, Ch. Xie, Preparation of TiO₂ nanotube arrays with efficient photocatalytic performance and super-hydrophilic properties utilizing anodized voltage method, *Results in Physics* 14 (2019) 102499 – 102504.
- [31] T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 247 – 262.
- [32] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Gillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145 – 157.

- [33] S.-y. Lu, D. Wu, Q.-l. Wang, J. Yan, A.G. Buekens, K.-f. Cen, Photocatalytic decomposition on nano-TiO₂: Destruction of chloroaromatic compounds, *Chemosphere* 82 (2011) 1215 – 1224.
- [34] G.W. An, M.A. Mahadik, W.-S. Chae, H.G. Kim, M. Cho, J.S. Jang, Enhanced solar photoelectrochemical conversion efficiency of the hydrothermally-deposited TiO₂ nanorod arrays: Effect of the light trapping and optimum charge transfer, *Applied Surface Science* 440 (2018) 688 – 699.
- [35] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* 13 (2012) 169 – 189.
- [36] H. Agbe, E. Nyankson, N. Raza, D. Dodoo-Arhin, A. Chauhan, G. Osei, V. Kumar, K.-H. Kim, Recent advances in photoinduced catalysis for water splitting and environmental applications 72 (2019) 31 – 49.
- [37] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37 – 38.
- [38] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) 8269 – 8285.
- [39] Y. Paz, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 448 – 460.
- [40] M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (2005) 89 – 96.
- [41] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515 – 582.
- [42] M. Chen, J.W. Chu, NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface—from experiment to real-scale application, *Journal of Cleaner Production* 19 (2011) 1266 – 1272.
- [43] M. Smits, C.K. Chan, T. Tytgat, B. Craeye, N. Costarramone, S. Lacombe, S. Lenaerts, Photocatalytic degradation of soot deposition: self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials, *Chemical Engineering Journal* 222 (2013) 411 – 418.
- [44] A. Fiore, G.C. Marano, P. Monaco, A. Morbi, Preliminary experimental study on the effects of surface-applied photocatalytic products on the durability of reinforced concrete, *Construction and Building Materials* 48 (2013) 137 – 143.
- [45] A. Folli, M. Strøm, T.P. Madsen, T. Henriksen, J. Lang, J. Emenius, T. Klevebrant, Å Nilsson, Field study of air purifying paving elements containing TiO₂, *Atmospheric Environment* 107 (2015) 44 – 51.
- [46] A.H. Aissa, E. Puzenat, A. Plassais, J.M. Herrmann, C. Haehnel, C. Guillard, Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂, Case study of formaldehyde removal, *Applied Catalysis B: Environment* 107 (2011) 1 – 8.
- [47] S.S. Lucas, V.M. Ferreira, J.L. Barroso de Aguiar, Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars—influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity, *Cement Concrete Research* 43 (2013) 112 – 120.

- [48] M.V. Diamanti, F. Lollini, M.P. Pedefferri, L. Bertolini, Mutual interactions between carbonation and titanium dioxide photoactivity in concrete, *Building and Environment* 62 (2013) 174 – 181.
- [49] S. Shen, M. Burton, B. Jobson, L. Haselbach, Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for greener urban road environment, *Construction and Building Materials* 35 (2012) 874 – 883.
- [50] Q. Jin, E.M. Saad, W. Zhang, Y. Tang, K.E. Kurtis, Quantification of NO_x uptake in plain and TiO₂-doped cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 122 (2019) 251 – 256.
- [51] T. Martinez, A. Bertron, G. Escadeillas, E. Ringot, V. Simon, BTES abatement by photocatalytic TiO₂-bearing coatings applied to cement mortars, *Building and Environment* 71 (2014) 186 – 192.
- [52] E. Boonen, A. Beeldens, Photocatalytic road: from lab tests to real scale applications, *European Transport Research Review* 5 (2013) 79 – 89.
- [53] A. Folli, C. Pade, T. Bæk Hansen, T. de Marco, D.E. Macphee, TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insight into self-cleaning and depolluting chemistry, *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 539 – 548.
- [54] J.L. García Calvo, P. Carballosa, A. Castillo, D. Revuelta, J.P. Gutiérrez, M. Castellote, Expansive concretes with photocatalytic activity for pavements: Enhanced performance and modifications of the expansive hydrates composition, *Construction and Building Materials* 218 (2019) 394 – 403.
- [55] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 176 – 177 (2015) 396 – 428.
- [56] A.P. Werle, M.L. de Souza, K. Loh, R. Ando, V.M. John, The performance of a self-cleaning cool cementitious surface, *Energy and Buildings* 114 (2016) 200 – 205.
- [57] A.M. Rashad, A synopsis about the effect of nano—titanium dioxide on some properties of cementitious materials – a short guide for civil engineer, *Reviews on Advanced Materials Science* 40 (2015) 72 – 88.
- [58] A. Nazari, S. Riahi, TiO₂ nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self-compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder, *Energy and Buildings* 43 (2011) 995 – 1002.
- [59] A. Nazari, S. Riahi, The effect of TiO₂ nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete, *Materials Science and Engineering A: Structure* 528 (2010) 756 – 763.
- [60] H. Noorvand, A.A.A. Ali, R. Demiboga, N. Farzadnia, H. Noorvand, Incorporation of nano TiO₂ in black rice husk ash mortars, *Construction and Building Materials* 47 (2013) 1350 – 1361.
- [61] N. Salemi, K. Behfarnia, S.A. Zaree, Effect of nanoparticles on frost durability of concrete, *Asian Journal of Civil Engineering* 15 (2014) 411 – 420.
- [62] H. Li, M.H. Zhang, J.P. Ou, Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement, *Wear* 260 (2006) 1262 – 1266.
- [63] K. Behfarnia, A. Keivan, A. Keivan, The effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete, *Asian Journal Civil Engineering* 14 (2013) 517 – 531.

- [64] A.H. Shekari, M.S. Razzaghi, Influence of nano particles on durability and mechanical properties of high performance concrete, *Procedia Engineering* 14 (2011) 3036 – 3041.
- [65] M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement – influence of semiconductor type and cement ageing, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 205 – 216.
- [66] L. Senff, D.M. Tobaldi, P. Lemes-Rachadel, J.A. Labrincha, D. Hotza, The influence of TiO₂ and ZnO powder mixtures on photocatalytic activity and rheological behavior of cement pastes, *Construction and Building Materials* 64 (2014) 191 – 200.
- [67] R. Sugrañez, J.I. Álvarez, M. Cruz, I. Mármol, J. Morales, J. Vila, L. Sánchez, Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide, *Building and Environment* 69 (2013) 55 – 63.
- [68] T. Meng, Y. Yu, X. Qian, S. Zhan, K. Qian, Effect of nano – TiO₂ on the mechanical properties of cement mortar, *Construction and Building Materials* 29 (2012) 241 – 245.
- [69] S. Rao, P. Silva, J. de Brito, Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂), *Construction and Building Materials* 96 (2015) 508 – 517.
- [70] J. Chen, C.S. Poon, Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications, *Building and Environment* 44 (2009) 1899 – 1906.
- [71] L. Biloxi, G. Di Luzio, J.F. Labuz, Mechanical properties of photocatalytic white concrete subjected to high temperatures, *Cement and Concrete Composites* 39 (2013) 73 – 81.
- [72] M.M. Ballari, H.J.H. Brouwers, Full scale demonstration of air – purifying pavement, *Journal of Hazardous Materials* 254 – 255 (2013) 406 – 414.
- [73] S. Guo, Z.B. Wu, W.R. Zhao, TiO₂ – based building materials: above and beyond traditional applications, *Chinese Science Bulletin* 54 (2009) 1137 – 1142.
- [74] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, I. Di Somma, Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Applied Catalysis B: Environmental* 170 – 171 (2015) 90 – 123.
- [75] Y. Murata, H. Tawara, H. Obata, K. Murata, NO-cleaning paving block. EP – patent 0786283A1, Mitsubishi Materials Corporation, Japan, 1997.
- [76] L. Cassar, C. Pepe, Paving tile comprising an hydraulic binder and photocatalyst particles. EP – patent 1600430A1, Italcementi S.p.A., Italy, 1997.
- [77] L. Cassar, C. Pepe, G. Tognon, G.L. Guerrini, R. Amadelli, White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties. W: Proceeding 11th International Congress on the Chemistry of Cement, The Cement and Concrete Institute of South Africa, Durban, 4 (2003) 2012 – 2021.
- [78] G.L. Guerrini, A. Plassais, C. Pepe, L. Cassar, Use of photocatalytic cementitious materials for self-cleaning applications. W: RILEM International Symposium on Photocatalysis Environment and Construction Materials, Florence, Italy, 55 (2007) 219 – 226.
- [79] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 750 – 760.
- [80] Lea-Catherine Szacka, Panorama Living Italian Style. 2011. <http://www.panoramitalia.com/en/lifestyle/design-architecture/modern-italianarchitecture/561/> [dostęp z dnia: 20.04.2016]

- [81] IDBAT Prefabrication. <http://www.idbat.com/#Realisations/Education-et-Formation> [dostęp z dnia: 25.04.2016]
- [82] S. Madureira, I. Flores-Colen, J. De Brito, C. Pereira, C. Maintenance planning of facades in current buildings, *Construction and Building Materials* 147 (2017) 790 – 802.
- [83] M. Urosevic, A. Yebra-Rodríguez, E. Sebastián-Pardo, C. Cardell, Black soiling on an architectural limestone during two-years term exposure to urban air in the city of Granada (S Spain), *The Science of the Total Environment* 414 (2012) 564 – 575.
- [84] I. Ozga, N. Ghedini, C. Giosué, C. Sabbioni, F. Tittarelli, A. Bonazz, Assessment of air pollutant sources in the deposit on monuments by multivariate analysis, *The Science of the Total Environment* 490 (2014) 776 – 784.
- [85] L. Graziani, E. Quagliarini, F. Bondioli, M. D’Orazio, Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick facades: effect of UV exposure and wet & dry cycles, *Building and Environment* 71 (2014) 193 – 203.
- [86] T. Grøntoft, Conservation - restoration costs form limestone façades due to air pollution in Krakow, Poland, meeting European target values and expected climate change, *Sustainable Cities and Society* 29 (2017) 169 – 177.
- [87] D. Seo, T.S. Yun, NO_x removal rate of photocatalytic cementitious materials with TiO₂ in wet condition, *Building and Environment* 112 (2017) 233 – 240.
- [88] C. Cárdenas, J.I. Tobón, C. García, J. Vila, Functionalized building materials: photocatalytic abatement on NO_x by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles, *Construction and Building Materials* 36 (2012) 820 – 825.
- [89] S.S. Lucas, Influence of operating parameters and ion doping on the photocatalytic activity of mortars containing titanium dioxide nanoparticles, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 11588 – 11593.
- [90] L. Graziani, E. Quagliarini, M. D’Orazio, The role of roughness and porosity on the self-cleaning and anti-biofouling efficiency of TiO₂-Cu and TiO₂-Ag nanocoatings applied on fired bricks, *Construction and Building Materials* 129 (2016) 116 – 124.
- [91] F. Li, J. Zhou, C. Du, W. Li, Y. Wang, G. He, Q. He, Preparation and photocatalytic properties of porous C and N co-doped TiO₂ deposited on brick by a fast, one-step microwave irradiation method, *Journal of Environmental Science* 60 (2017) 24 – 32.
- [92] O. Rudic, J. Ranogajec, T. Vulic, S. Vucetic, D. Cjepa, D. Lazar, Photo-induced properties of TiO₂/ZnAl layered double hydroxide coating onto porous mineral substrates, *Ceramics International* 40 (2014) 9445 – 9455.
- [93] B. Milijević, J.M. Van der Bergh, S. Vučetić, D. Lazar, J. Ranogajec, Molybdenum doped TiO₂ nanocomposite coatings: visible light driven photocatalytic self-cleaning of mineral substrates, *Ceramics International* 43 (2017) 8214 – 8221.
- [94] L. Bergamonti, G. Predieri, Y. Paz, P.P. Lottici, F. Bondioli, Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for cultural heritage, *Microchemical Journal* 133 (2017) 1 – 12.
- [95] L. Bergamonti, I. Alfieri, A. Lorenzi, A. Montenero, G. Predieri, G. Barone, P. Mazzoleni, S. Pasquale, P.P. Lottici, Nanocrystalline TiO₂ by sol-gel: characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso stones, *Applied Surface Science* 282 (2013) 165 – 173.

- [96] A. Calia, M. Lettieri, M. Masieri, S. Pal, A. Licciulli, V. Arima, Limestones coated with photocatalytic TiO₂ to enhance building surface with self-cleaning and depolluting abilities, *Journal of Cleaner Production* 165 (2017) 1036 – 1047.
- [97] L. Graziani, E. Quagliarini, A. Osimani, L. Aquilanti, F. Clementi, C. Yéprémian, V. Lariccia, S. Amoroso, M. D’Orazio, Evaluation of inhibitory effect of TiO₂ nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions, *Building and Environment* 64 (2013) 38 – 45.
- [98] S.K. Roy, L.B. Thye, D.O. Northwood, The evaluation of paint performance for exterior applications in Singapore’s tropical environment, *Building and Environment* 31 (1996) 477 – 486.
- [99] A. Calia, M. Lettieri, M. Masieri, Durability assessment of nanostructured TiO₂ coatings applied on limestones to enhance building surface with self-cleaning ability, *Building and Environment* 110 (2016) 1 – 10.
- [100] G.B. Goffredo, V. Terlizzi, P. Munafó, Multifunctional TiO₂-based hybrid coatings on limestone: initial performances and durability over time. *Journal of Building Engineering* 14 (2017) 134 – 149.
- [101] P.M. Carmona - Quiroga, S. Martínez - Ramírez, H.A. Viles, Efficiency and durability of a self-cleaning coating on concrete and stones under both natural and artificial ageing trials, *Applied Surface Science* 433 (2018) 312 – 320.
- [102] L. Pinho, F. Elhaddad, D.S. Facio, M.J. Mosquera, A novel TiO₂-SiO₂ nanocomposites converts a very friable stone into a self-cleaning building material, *Applied Surface Science* 275 (2013) 389 – 396.
- [103] Y. Zhang, S. Zhang, S. Wu, Room-temperature fabrication of TiO₂-PHEA nanocomposite coating with high transmittance and durability superhydrophilicity, *Chemical Engineering Journal* 371 (2019) 609 – 617.
- [104] R.T. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269 – 271.
- [105] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, H. Zhu, Recent Progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials, *Applied Catalysis A: General* 495 (2015) 131 – 140.
- [106] Y. Zhao, Ch. Li, X. Liu, F. Gu, H.L. Du, L. Shi, Zn-doped TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen-oxygen diffusion flame, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 208 – 215.
- [107] S. Chłędzyński, *Spojwa gipsowe w budownictwie*, Dom Wydawniczy Medium, Warszawa 2008.
- [108] E. Osiecka, *Materiały gipsowe w budownictwie – dawniej i obecnie*, *Cement Wapno Beton* 5 (2002) 201 – 205.
- [109] M. Gawlicki, J. Małolepszy, W. Roszczynialski, Właściwości spoiw gipsowych kształtujące ich cechy użytkowe, *Cement Wapno Beton* 5 (2002) 211 – 214.
- [110] T.W. Liu, Z. Wang, G.Z. Li, G.P. Shi, X. Zhao, Study on mechanical properties of FGD matrix composites, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 474 (2019) 012037.
- [111] D.-Y. Lei, L.-P. Guo, W. Sun, J.-p. Liu, Ch.-w. Miao, Study on properties of untreated FGD gypsum – based high – strength building materials, *Construction and Building Materials* 153 (2017) 765 – 773.

- [112] S. Chłędzyński, P. Pichniarczyk, Gips i wyroby gipsowe w świetle wymagań norm europejskich, *Materiały Budowlane* 10 (2006) 42 – 46.
- [113] J. Nowak, Historia i przyszłość tynków gipsowych z „Doliny Nidy”, *Cement Wapno Beton* 5 (2002) 189 – 192.
- [114] S. Klin, Analiza zmienności wytrzymałości i odkształcalności gipsu w różnych stanach naprężeń i wilgotności, *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu* nr 510, Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 2005.
- [115] M. Singh, M. Garg, Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH, *Cement and Concrete Research* 27 (1997) 947 – 950.
- [116] M. Lanzón, P.A. García – Ruiz, Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters, *Construction and Building Materials* 28 (2012) 506 – 511.
- [117] A. Dudzińska, Zachowanie się stwardniałego zaczynu gipsowego suchego i nasyconego wodą pod obciążeniem ściskającym i zginającym, *Czasopismo Techniczne: Budownictwo* z. 3, r. 108 (2011) 13 – 20.
- [118] L. Czarnecki, B. Chmielewska, Uwarunkowania adhezji w złączach budowlanych, *Cement Wapno Beton* 2 (2005) 74 – 85.
- [119] M. Wieczorek, P. Pichniarczyk, Mechanizmy destrukcji tynków gipsowych, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 8 (2011) 151 – 164.
- [120] S. Chłędzyński, Tynki gipsowe o zwiększonej twardości powierzchni, *Isolacje* r. 12, nr 9 (2007) 50 – 53.
- [121] J. Mizera, Mechanizm oddziaływania cyklicznych nawilgoceń oraz wpływu dodatków polimerowych na właściwości tworzyw gipsowych, *Naczelna Organizacja Techniczna Rada w Opolu*, Opole 2003.
- [122] W. Drozd, Współczesne powłoki tynkarskie, *Przegląd Budowlany* 5 (2013) 25 – 29.
- [123] M. Ahmad, Wpływ domieszek chemicznych żywic poliestrowych i silikonowych na hydrofobowość i wodoodporność tworzyw gipsowych. W: K. Pujer (red.) *Wybrane Aspekty Techniczne, Ekonomiczne i Ekologiczne Współczesnego Budownictwa*, Exante, Wrocław 2016.
- [124] H.-ch. Wu, Y.-m. Xia, X.-y. Hu, X. Liu, Improvement on mechanical strength and water absorption of gypsum modeling material with synthetic polymers, *Ceramics International* 40 (2014) 14899 – 14906.
- [125] A.A. Khalil, A. Tawfik, A.A. Hegazy, M.F. El-Shahat, Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites, *Construction and Building Materials* 68 (2014) 580 – 586.
- [126] A.A. Khalil, A. Tawfik, A.A. Hegazy, Plaster composites modified morphology with enhanced compressive strength and water resistance characteristics, *Construction and Building Materials* 167 (2018) 55 – 64.
- [127] N. Sakthieswaran, M. Sophia, Effect of superplasticizers on properties of latex modified gypsum plaster, *Construction and Building Materials* 179 (2018) 675 – 691.

- [128] A. Pundir, M. Garg, R. Singh, Evaluation of properties of gypsum plaster – superplasticizer blends of improved performance, *Journal of Building Engineering* 4 (2015) 223 – 230.
- [129] F. Iucolano, B. Liguori, P. Aprea, D. Caputo, Thermo – mechanical behaviour of hemp fibers – reinforced gypsum plasters, *Construction and Building Materials* 185 (2018) 256 – 263.
- [130] C. Zhu, J. Zhang, J. Peng, W. Cao, J. Liu, Physical and mechanical properties of gypsum – based composites reinforced with PVA and PP fibers, *Construction and Building Materials* 163 (2018) 695 – 705.
- [131] M. Singh, M. Garg, Glass fibre reinforced water – resistant gypsum – based composites, *Cement and Concrete Composites* 14 (1992) 23 – 32.
- [132] M. del Rio Merino, P. V. Sáez, I. Longobardi, J.S.C. Astorqui, C. Porrás-Amores, Redesigning lightweight gypsum with mixes of polystyrene waste from construction and demolition waste, *Journal of Cleaner Production* 220 (2019) 144 – 151.
- [133] R.X. Magallanes-Rivera, C.A. Juárez-Alvarado, P. Valdez, J.M. Mendoza-Rangel, Modified gypsum compounds: An ecological-economical choice to improve traditional plasters, *Construction and Building Materials* 37 (2012) 591 – 596.
- [134] A.J. Rivero, A. de Guzmán Báez, J. G. Navarro, New composite gypsum plaster – ground waste rubber coming from pipe foam insulation, *Construction and Building Materials* 55 (2014) 146 – 152.
- [135] M. Sophia, N. Sakthieswaran, Waste shell powders as valuable bio – filler in gypsum plaster – Efficient waste management technique by effective utilization, *Journal of Cleaner Production* 220 (2019) 74 – 86.
- [136] M. Sophia, N. Sakthieswaran, Synergistic effect of mineral admixture and bio-carbonate fillers on the physico-mechanical properties of gypsum plaster, *Construction and Building Materials* 204 (2019) 419 – 439.
- [137] Y. Tokarev, E. Ginchitsky, S. Sychugov, V. Krutikov, G. Yakovlev, A. Buryanov, S. Senkov, Modification of gypsum binders by using carbon nanotubes and mineral additives, *Procedia Engineering* 172 (2017) 1161 – 1168.
- [138] G.N. Pervyshin, G.I. Yakovlev, A.F. Gordina, J. Keriene, I.S. Polyanskikh, H.-B. Fischer, N.R. Rachimova, A.F. Buryanov, Water – resistant gypsum composition with man – made modifiers, *Procedia Engineering* 172 (2017) 869 – 874.
- [139] N. Kondratieva, M. Barre, F. Goutenoire, M. Sanytsky, Study of modified gypsum binder, *Construction and Building Materials* 149 (2017) 535 – 542.
- [140] F. Thevenet, O. Debono, M. Rizk, F. Caron, M. Verrielle, N. Locoge, VOC uptakes on gypsum boards: Sorption performances and impact on indoor air quality, *Building and Environment* 137 (2018) 138 – 146.
- [141] Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 454 – 461.
- [142] W. Maier, C.G. Nilsson, M. Holzer, J. Lind, K. Rosenbom, Photocatalytic plaster for indoor air purification. W: *Proceedings of 1st National Congress on Construction Mortars* (2005) Lisbon, Portugal.
- [143] T. Zych, Współczesny fibrobeton – możliwość kształtowania elementów konstrukcyjnych i form architektonicznych, *Czasopismo Techniczne* 8-A/ 2010, z. 18, r. 107 (2010) 371 – 386.

- [144] M. Fejdyś, M. Łandwajt, Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe, *Techniczne Wyroby Włókiennicze*, r. 18, nr 1/2 (2010) 12 – 22.
- [145] M. Major, I. Major, Kompozyty w budownictwie zrównoważonym – przegląd rozwiązań i przykłady zastosowań, *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym* 1 (15) (2015) 126 – 133.
- [146] M.A. Glinicki, Beton ze zbrojeniem strukturalnym, XXV Ogólnopolskie Warsztaty Pracy Projektanta Konstrukcji, Szczyrk 2010, 279 – 308.
- [147] M. Petri, Elementy betonowe cienkościennie z wykorzystaniem włókien szklanych, VIII Sympozjum Naukowo-Techniczne Reologia w Technologii Betonu, Gliwice 2006, 55 – 66.
- [148] P. Westgate, K. Paine, R.J. Ball, Physical and mechanical properties of plasters incorporating aerogel granules and polypropylene monofilament fibres, *Construction and Building Materials* 158 (2018) 472 – 480.
- [149] S. Eve, M. Gomina, A. Gmouh, A. Samdi, R. Moussa, G. Orange, Microstructural and mechanical behaviour of polyamide fibre-reinforced plaster composites, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2269 – 2275.
- [150] W. Braharczek, I. Górecka, E. Gondek, E. Szczęszek, Wpływ domieszek włókien polipropylenowych i poliakrylowych na powstawanie rys skurczowych tynków renowacyjnych, *Materiały Ceramiczne* 66 nr 4 (2014) 451 – 462.
- [151] M.A. Ali, F.J. Grimer, Mechanical properties of glass fiber-reinforced gypsum, *Journal of Materials Science* 4 (1969) 389 – 395.
- [152] M.A. Ali, B. Singh, The effect of porosity on the properties of glass fibre-reinforced gypsum plaster, *Journal of Materials Science* 10 (1975) 1920 – 1928.
- [153] Y.H. Deng, T. Furundo, Study on gypsum-bonded particleboard reinforced with polypropylene fibers, *Journal of the Japan Wood Research Society* 47 (2001) 445 – 450.
- [154] A.W. F. Coelho, R.M. da S.M. Thiré, A.C. Araujo, Manufacturing of gypsum-sisal fibre composites using binder jetting, *Additive Manufacturing* 29 (2019) 100789.
- [155] F. Hernández-Olivares, I. Oteiza, L. de Villanueva, Experimental analysis of toughness and modulus of rupture increase of sisal short fiber reinforced hemihydrated gypsum, *Composite Structures* 22 (1992) 123 – 137.
- [156] O. Gencel, J.J.D.C. Diaz, M. Sutcu, F. Koksall, F.P. Á. Rabanal, G. Martínez- Barrera, A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers, *Construction and Building Materials* 113 (2016) 732 – 740.
- [157] F. Iucolano, B. Liguori, P. Aprea, D. Caputo, Evaluation of bio-degummed hemp fibers as reinforcement in gypsum plaster, *Composites Part B* 138 (2018) 149 – 156.
- [158] L. Kucharska, Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej, *Cement Wapno Beton* 2 (2000) 46 – 61.
- [159] J. Jasiczak, P. Mikołajczak, *Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997.
- [160] M. Szruba, Domieszki i dodatki do betonów, *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne* 2 (2017) 46 – 50.
- [161] J. Gołaszewski, Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych w układzie zmiennych czynników technologicznych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006.

- [162] Z. Giergiczny (red.) *Vademecum Technologia Betonu*, Górażdże Cement S. A., Chorula 2015.
- [163] S. Stryczek, R. Wiśniowski, B. Kumala, Wpływ superplastyfikatora na parametry technologiczne zaczynów uszczelniających sporządzonych na osnowie cementów portlandzko-popiołowych, *Wiertnictwo Nafta Gaz* 25 (2008) 717 – 731.
- [164] S. Stryczek, Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne* 3 (2011) 60 – 62.
- [165] M. Kremieniewski, M. Rzepka, Wpływ superplastyfikatora na hydrofilowość zaczynów cementowych, *Nafta – Gaz* 10 (2018) 745 – 751.
- [166] K. Wang, L. Yang, L. Ren, Wpływ glukonianu i cytrynianu sodu na konsystencję zaczynów z półwodnego gipsu α upłynnianego superplastyfikatorem polikarboksyłanowym, *Cement Wapno Beton* 2 (2018) 144 – 158.
- [167] B. Guan, Q. Ye, J. Zhang, W. Lou, Z. Wu, Interaction between α -calcium sulfate hemihydrates and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process. *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 253 – 259.
- [168] J. Peng, J. Qu, J. Zhang, M. Chen, T. Wan, Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 527 – 531.
- [169] M. Arikian, K. Sobolev, The optimization of a gypsum-based composite materials, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1725 – 1728.
- [170] K. Bubacz, J. Choina, D. Dolat, E. Borowiak – Paleń, D. Moszyński, A.W. Morawski, Studies on nitrogen modified TiO_2 photocatalyst prepared in different conditions, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 1085 – 1091.
- [171] K. Bubacz, B. Tryba, A.W. Morawski, The role of adsorption in decomposition of dyes on TiO_2 and N-modified TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 3697 – 3703.
- [172] M. Janus, K. Bubacz, J. Zatorska, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A.W. Morawski, Preliminary studiem of photocatalytic activity of gypsum plaster containing TiO_2 co-modified nitrogen and carbon, *Polish Journal of Chemical Technology* 17 (2015) 96 – 102.
- [173] M. Janus, J. Zatorska, K. Zając, E. Kusiak – Nejman, A. Czyżewski, A.W. Morawski, The mechanical and photocatalytic properties of modified gypsum materials, *Materials Science & Engineering B* 236 – 237 (2018) 1 – 9.
- [174] K. Zając, T. Rucińska, A.W. Morawski, M. Janus, Badania oczyszczania powietrza przez fotokatalityczne tynki gipsowe i ich wybranych właściwości technicznych, *Cement Wapno Beton* 1 (2019) 10 – 20.
- [175] K. Bubacz, E. Kusiak – Nejman, B. Tryba, A.W. Morawski, Investigation of OH radicals formation on the surface of TiO_2/N photocatalyst at the presence of terephthalic acid solution. Estimation of optimal conditions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 261 (2013) 7 – 11.
- [176] S. Mozia, K. Bubacz, M. Janus, A.W. Morawski, Decomposition of 3-chlorophenol on nitrogen modified TiO_2 photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials* 203 – 204 (2012) 128 – 136.

- [177] E. Jimenez – Relinque, M. Castellote, Quick assessment of the photocatalytic activity of TiO₂ construction materials by nitroblue tetrazolium (NBT) ink, *Construction and Building Materials* 214 (2019) 1 – 8.
- [178] P. Munafò, G.B. Goffredo, E. Quagliarini, TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview, *Construction and Building Materials* 84 (2015) 201 – 218.
- [179] Y.-H. Tseng, Ch.-H. Kuo, Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂, *Catalysis Today* 174 (2011) 114 – 120.
- [180] M.M. Ballari, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Experimental study of the NO and NO₂ degradation by photocatalytically active concrete, *Catalysis Today* 161 (2011) 175 – 180.
- [181] M. Pérez-Nicolás, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernández, J.I. Alvarez, Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: improved NO₂ conversion, *Cement and Concrete Research* 70 (2015) 67 – 76.
- [182] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, Visible-light induced photocatalysis through surface plasma excitation of gold on titania surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 2344 – 2355.
- [183] M.V. Dozzi, B. Ohtani, E. Selli, Absorption and action spectra analysis of ammonium fluoride-doped titania photocatalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 18217 – 18227.
- [184] D. Dolat, S. Mozia, B. Ohtani, A.W. Morawski, Nitrogen, iron-single modified (N-TiO₂, Fe-TiO₂) and co-modified (Fe,N-TiO₂) rutile titanium dioxide as visible-light active photocatalysts, *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 358 – 364.
- [185] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders, *The Journal of Physical Chemistry* 107 (2003) 5483 – 5486.
- [186] V.D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, G. Kiriakidis, Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light, *Applied Catalysis B: Environmental* 113 – 114 (2012) 79 – 86.
- [187] A. Gozdecka, A.E. Wiącek, Effect of UV radiation and chitosan coating on the adsorption-photocatalytic activity of TiO₂ particles, *Materials Science and Engineering C* 93 (2018) 582 – 594.
- [188] M. Sadique, H. Al-Nageim, W. Atherton, L. Seton, N. Dempster, Mechano-chemical activation of high-Ca fly ash by cement free blending and gypsum aided grinding, *Construction and Building Materials* 43 (2013) 480 – 489.
- [189] A.A. Essawy, S.A. El Aleem, Physico-mechanical properties, potent adsorptive and photocatalytic efficacies of sulfate resisting cement blends containing micro silica and nano-TiO₂, *Construction and Building Materials* (2014) 1 – 8.
- [190] M.E. Barbour, D.J. O’Sullivan, D.C. Jagger, Chlorhexidine adsorption to anatase and rutile titanium dioxide, *Colloids and Surfaces A* 307 (2007) 116 – 120.
- [191] P.M. Oliver, G.W. Watson, E.T. Kelsey, S.C. Parker, Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 563 – 568.

- [192] T.R. Esch, I. Gadaczek, T. Bredow, Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase- A comparative DFT study, *Applied Surface Science* 288 (2014) 275 – 287.
- [193] D. Kaczmarek, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, E. Prociow, M. Mazur, F. Placido, S. Lapp, Hardness of nanocrystalline TiO₂ thin films, *Journal of Nano Research* 18 – 19 (2012) 195 – 200.
- [194] P. Pichniarczyk, Hydrofobizacja lekkich, poryzowanych zaczynów z gipsu syntetycznego otrzymywanego w procesie odsiarczania spalin, *Cement Wapno Beton* 4 (2000) 154 - 161
- [195] C. Ostrowski, Metody uodparniania tworzyw gipsowych na działanie wody i ich ocena, *Cement Wapno Beton* 2 (1983) 46 – 48.
- [196] J. Halbiniak, B. Langier, Mrozoodporność betonu popiołowego a charakterystyka porów powietrznych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej, Budownictwo* 20 (2014) 62 – 72.
- [197] M. Dobiszewska, Zastosowanie pyłu bazaltowego, jako substytutu piasku w zaprawie i betonie cementowym, *Budownictwo i Architektura* 15 (2016) 75 – 85.
- [198] M. Szymańska – Czaja, Przegląd metod oceny właściwości geometrycznych odpadowych surowców mineralnych, *Górnictwo i Geoinżynieria* 31 (2007) 523 – 528.
- [199] M. Szymańska – Czaja, Powierzchnia właściwa materiałów drobnouziarnionych funkcją współczynnika kształtu i wielkości ziarna, *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej* 88 (2000) 123 – 133.
- [200] M. Lasoń, Powierzchnia właściwa materiałów porowatych, *Archiwum Górnictwa* 33, Kraków, Warszawa 1988.
- [201] J. Chen, S.C. Kou, C.S. Poon, Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites, *Cement and Concrete Composites* 34 (2012) 642 – 649.
- [202] N. F. Medina, M.M. Barbero-Barrera, R. Bustamante, Improvement of the properties of gypsum-based composites with recycled isostatic graphite powder from the milling production of molds for Electrical Discharge Machining (EDM) used as a new filler, *Construction and Building Materials* 107 (2016) 17 – 27.
- [203] C. Zhu, J. Zhang, W. Yi, W. Cao, J. Peng, J. Liu, Research on degradation mechanisms of recycled building gypsum, *Construction and Building Materials* 173 (2018) 540 – 549.
- [204] M.-Z. Guo, T.-Ch. Ling, Ch. S. Poon, Photocatalytic NO_x degradation of concrete surface layers intermixed and spray – coated with nano – TiO₂: Influence of experimental factors, *Cement and Concrete Composites* 83 (2017) 279 – 289.
- [205] B. Ma, H. Li, X. Li, J. Mei, Y. Lv, Influence of nano-TiO₂ on physical and hydration characteristics of fly ash-cement systems, *Construction and Building Materials* 122 (2016) 242 – 253.
- [206] W. Kuczyński (red.), *Budownictwo betonowe T.I – Technologia betonu, cz.2. Projektowanie betonów*, Arkady, Warszawa 1963.
- [207] J. Dutkowski, *Budownictwo z gipsu. Spoiwa, ściany z bloczków, posadzki*, Arkady, Warszawa 1960.
- [208] W. Meuś, R. Rzepecki, *Elementy i konstrukcje z tworzyw gipsowych i gipsobetonów*, Arkady, Warszawa 1963.

- [209] P. Pichniarczyk, G. Malata, M. Sobala, Trwałość tynków gipsowych na podłożu betonowym, *Cement, Wapno, Beton* 5 (2002) 215 – 219.
- [210] W. Raczkiwicz, Skurcz betonu – cechy istotne ze względu na projektowanie konstrukcji z betonu, *Przegląd Budowlany* 2 (2012) 43 – 46.
- [211] L. Domagała, Skurcz i pęcznienie lekkich betonów kruszywowych modyfikowanych fazą włóknistą, *Czasopismo Techniczne. Budownictwo*, r. 105, z. 1-B, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej (2008) 21 – 40.
- [212] N. Farzadnia, H. Noorvand, A.M. Yasin, F.N.A. Aziz, The effect of nano silica on short term drying shrinkage of POFA cement mortars, *Construction and Building Materials* 95 (2015) 636 – 646.
- [213] M. Kosior – Kazberuk, M. Lelusz, Ograniczenie skurczu zapraw cementowych zawierających popioły lotne, *Materiały Ceramiczne* 64 (2012) 309 – 313.
- [214] M. Wieczorek, M. Niziurska, K. Nosal, Wpływ włókien celulozowych na właściwości zapraw klejowych do płytek ceramicznych, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 22 (2015) 76 – 85.
- [215] T. Ponikiewski, Plastyczność włókno – zaprawy a jej właściwości reologiczne, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Budownictwo*, z. 95 (2002) 465 – 474.
- [216] J. Śliwiński, T. Tracz, Zawartość zaczynu cementowego jako czynnik wpływający na wytrzymałość betonu na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, *Cement Wapno Beton* 6 (2013) 353 – 361.
- [217] Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 3149 – 3157.
- [218] Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Development of a self-compacting gypsum-based lightweight composite, *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 1033 – 1043.
- [219] Q. Song, R. Yu, Z. Shui, X. Wang, S. Rao, Z. Lin, Optimization of fibre orientation and distribution for a sustainable Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPRC): Experiments and mechanism analysis, *Construction and Building Materials* 69 (2018) 8 – 19.
- [220] Q. Song, R. Yu, Z. Shui, X. Wang, S. Rao, Z. Lin, Z. Wang, Key parameters in optimizing fibres orientation and distribution for Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPRC), *Construction and Building Materials* 188 (2018) 17 – 27.
- [221] A.J. Majumdar, Glass fibre reinforced cement and gypsum products, *Proceedings of the Royal Society of London A* 319 (1970) 69 – 78.
- [222] Ö. Kerkez-Kuyumcu; E. Kibar, K. Dayioğlu; F. Gedik, A.N. Akin, Ş. Özkara-Aydinoğlu, A comparative study for removal of different dyes over M/TiO₂ (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 311 (2015) 176 – 185.
- [223] Ch.H. Nguyen, Ch.-Ch. Fu, R.-S. Juang, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, *Journal of Cleaner Production* 202 (2018) 413 – 427.

- [224] A. Pal, T.K. Jana, K. Chatterjee, Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation, *Materials Research Bulletin* 76 (2016) 353 – 357.
- [225] W. Chen, S. Li, M. Feizbakhshan, B.T. Amdebrhan, S. Shi, W. Xin, T. Nguyen, M. Chen, X. Zhou, TiO₂-SiO₂ nanocomposite aerogel loaded in melamine-impregnated paper for multi-functionalization: Formaldehyde degradation and smoke suppression, *Construction and Building Materials* 161 (2018) 381 – 388.
- [226] X. Tang, Q. Feng, K. Liu, Y. Tan, Synthesis and characterization of a novel nanofibrous TiO₂/SiO₂ composite with enhanced photocatalytic activity, *Materials Letters* 183 (2016) 175 – 178.
- [227] K. Cendrowski, X. Chen, B. Zielińska, R.J. Kaleńczuk, M.H. Rummeli, B. Büchner, R. Klingeler, E. Borowiak-Paleń, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting nanocrystalline titania, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 5899 – 5908.
- [228] M. Hirano, K. Ota, Preparation of photoactive anatase-type TiO₂/silica gel by direct loading anatase-type TiO₂ nanoparticles in acidic aqueous solution by thermal hydrolysis, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 1841 – 1844.
- [229] S. Cheng, S.J. Tsai, Y.F. Lee, Photocatalytic decomposition of phenol over titanium dioxide of various structures, *Catalysis Today* 26 (1995) 87 – 96.
- [230] R. Dong, C. Na, H. Zhang, Z. Chen, C. Jin, TiO₂/SiO₂ mesoporous microspheres with intelligently controlled texture, *Materials & Design* 89 (2016) 830 – 838.
- [231] E.M. Jin, J.Y. Park, K.J. Hwang, H.B. Gu, S.M. Jeong, Biotemplated hybrid TiO₂ nanoparticles and TiO₂-SiO₂ composites for dye-sensitized solar cells, *Materials Letters* 131 (2014) 190 – 193.
- [232] H.J. Son, X. Wang, C. Prasittichai, N.C. Jeong, T. Aaltonen, R.G. Gordon, J.T. Hupp, Glass-encapsulated light harvesters: More efficient dye-sensitized solar cells by deposition of self-aligned, conformal, and self-limited silica layers, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 9537 – 9540.
- [233] M. Grześkowiak, R.J. Wróbel, D. Moszyński, S. Mozia, J. Grzechulska – Damszel, A.W. Morawski, J. Przepiórski, TiO₂ supported on quartz wool for photocatalytic oxidation by hydrogen sulphide, *Adsorption Science & Technology* 32 (2014) 765 – 773.
- [234] E. Janowska – Renkas, D. Matyjaszczyk, Wpływ domieszek chemicznych o różnym działaniu na właściwości zaczynów i zapraw cementowych, *Roczniki Inżynierii Budowlanej* 17 (2017) 99 – 112.
- [235] J. Gołaszewski, Kształtowanie urabialności mieszanki betonowej superplastyfikatorami, *Budownictwo z. 99*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
- [236] M. Woleń, Ł. Turostowski, A. Grzybowska, Ł. Mrozik, Wpływ domieszek redukujących ilość wody zarobowej na właściwości betonu wysokowartościowego. W: *Nauka Niejedno Ma imię*, Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno – Przyrodniczego, Bydgoszcz 2016.
- [237] G. Zhang, G. Li, Y. Li, Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulphoaluminate cement, *Construction and Building Materials* 126 (2016) 44 – 54.

- [238] B. Łązniewska – Piekarczyk, Wpływ rodzaju superplastyfikatora i domieszek przeciwiopieniących na napowietrzenie i właściwości samozagęszczalnej mieszanki betonowej, *Cement Wapno Beton* 3 (2009) 133 – 147.
- [239] B. Łązniewska – Piekarczyk, J. Szwabowski, Wpływ domieszek na urabialność, porowatość i wytrzymałość SCC, *Budownictwo Technologie Architektura* 1 (2011) 64 – 67.
- [240] B. Łązniewska – Piekarczyk, Wieloaspektowa metodyka doboru rodzaju superplastyfikatora w przypadku betonu samozagęszczalnego (SCC), *Budownictwo Technologie Architektura* 1 (2012) 68 – 71.
- [241] B.S. Mojammed, V.C. Khed, M.S. Liew, Optimization of hybrid fibres in engineered cementitious composites, *Construction and Building Materials* 190 (2018) 24 – 37.
- [242] W.-H. Huang, Improving the properties of cement-fly ash grout using fiber and superplasticizer, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1033 – 1041.
- [243] M. Sonebi, E. García-Taengua, K.M.A. Hossain, J. Khatib, M. Lachemi, Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer, *Construction and Building Materials* 84 (2015) 269 – 276.
- [244] S.H. Alsayed, Influence of superplasticizer, plasticizer, and silica fume on the drying shrinkage of high-strength concrete subjected to hot-drying field conditions, *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 1405 – 1415.
- [245] B.S. Mohammed, V.C. Khed, M.S. Liew, Optimization of hybrid fibres in engineering cementitious composites, *Construction and Building Materials* 190 (2018) 24 – 37.
- [246] Ch.-L. Hwang, V.-A. Tran, J.-W. Hong, Y.-Ch. Hsien, Effects of short coconut fiber on the mechanical properties, plastic cracking behavior, and impact resistance of cementitious composites, *Construction and Building Materials* 127 (2016) 984 – 992.

AKTY NORMATYWNE

- [A1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy, *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej* L152
- [A2] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 305/2011 z dnia 9 marca 2011r. ustanawiające zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych i uchylające dyrektywę Rady 89/106/EWG, *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej* L88/5
- [A3] PN-EN 206+A1: 2016-12 *Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.*
- [A4] PN-EN 934-2+A1: 2012 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Część 2: Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie.*
- [A5] PN-EN 12620+A1: 2010 *Kruszywa do betonu.*
- [A6] PN-EN 450-1: 2012 *Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicja, specyfikacje i kryteria zgodności.*
- [A7] PN-EN 13279-1: 2009 *Spoiva gipsowe i tynki gipsowe. Część 1: Definicje i wymagania.*

- [A8] PN-EN 13279-2: 2009 *Spoiwa gipsowe i tynki gipsowe. Część 2: Metody badań.*
- [A9] PN-EN 1097-3: 2000 *Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości.*
- [A10] PN-B-04500: 1985 *Zaprawy budowlane – Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych*
- [A11] PN-B-04360: 1986 *Spoiwa gipsowe - Metody badań. Oznaczanie cech fizycznych*
- [A12] PN-B-30042: 1997 *Spoiwa gipsowe – Gips szpachlowy, gips tynkarski i klej gipsowy.*
- [A13] PN-B-10109: 1998 *Tynki i zaprawy budowlane – Suche mieszanki tynkarskie.*

ZAŁĄCZNIKI DO PRACY DOKTORSKIEJ

Spis załączników

Załącznik 1. Pomiary skurczu zaprawy **T** w warunkach otoczenia przy ciągłym monitorowaniu temperatury i wilgotności

Załącznik 2. Pomiary skurczu zaprawy **TF** w warunkach otoczenia przy ciągłym monitorowaniu temperatury i wilgotności

Załącznik 3. Pomiary skurczu zaprawy **T** w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Załącznik 4. Pomiary skurczu zaprawy **TF** w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Załącznik 5. Pomiary skurczu zaprawy **TFS-1** w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Załącznik 6. Pomiary skurczu zaprawy **TFS-2** w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Załącznik 7. Pomiary skurczu zaprawy **TFSW** w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Załącznik 1. Pomiary skurczu zaprawy T w warunkach otoczenia przy ciągłym monitorowaniu temperatury i wilgotności

Zaprawa	Udział F [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
T	0	0,68	6

Upływ czasu [dni]	T (1)				T (2)				T (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]	Temperatura otoczenia [°C]	Wilgotność otoczenia [%]
	Odczyt pręta refer.	Zerowane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zerowane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zerowane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]			
1	-5,803	0,000	-1,643		-5,803	0,000	-1,796		-5,803	0,000	-1,682				
2	5,816	0,000	-1,665	-0,140	5,816	0,000	-1,813	-0,106	5,816	0,000	-1,704	-0,138	-0,128	21,5	95,0
3	5,813	0,000	-1,667	-0,153	5,813	0,000	-1,813	-0,106	5,813	0,000	-1,705	-0,143	-0,134	21,5	95,0
4	5,820	0,000	-1,675	-0,203	5,820	0,000	-1,815	-0,119	5,820	0,000	-1,710	-0,176	-0,166	21	95,0
5	5,821	0,000	-1,663	-0,128	5,821	0,000	-1,812	-0,100	5,821	0,000	-1,703	-0,129	-0,119	21,2	95,0
6	5,826	0,000	-1,681	-0,240	5,826	0,000	-1,825	-0,181	5,826	0,000	-1,718	-0,227	-0,216	21,2	95,0
7	5,809	0,000	-1,655	-0,078	5,809	0,000	-1,803	-0,044	5,809	0,000	-1,694	-0,076	-0,066	21,1	95,0
8	5,810	0,000	-1,695	-0,328	5,810	0,000	-1,800	-0,025	5,810	0,000	-1,712	-0,190	-0,181	21	95,0
9	5,814	0,000	-1,635	0,048	5,814	0,000	-1,809	-0,081	5,814	0,000	-1,687	-0,033	-0,022	19,3	95,0
10	5,810	0,000	-1,631	0,073	5,810	0,000	-1,809	-0,081	5,810	0,000	-1,685	-0,019	-0,009	19,6	95,0
11	5,810	0,000	-1,755	-0,702	5,810	0,000	-1,816	-0,125	5,810	0,000	-1,751	-0,430	-0,419	20,4	32,0
12	5,808	0,000	-1,750	-0,671	5,808	0,000	-1,812	-0,100	5,808	0,000	-1,746	-0,402	-0,391	20,1	35,0
13	5,809	0,000	-1,754	-0,696	5,809	0,000	-1,816	-0,125	5,809	0,000	-1,750	-0,427	-0,416	19,6	32,0
14	5,809	0,000	-1,762	-0,746	5,809	0,000	-1,819	-0,144	5,809	0,000	-1,756	-0,460	-0,450	19,2	30,5
15	5,810	0,000	-1,763	-0,752	5,810	0,000	-1,823	-0,169	5,810	0,000	-1,758	-0,477	-0,466	19,1	32,0

Załącznik 1. Pomiary skurczu zaprawy T w warunkach otoczenia przy ciągłym monitorowaniu temperatury i wilgotności – ciąg dalszy

Zaprawa	Udział F [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
T	0	0,68	6

Upływ czasu [dni]	T (1)				T (2)				T (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]	Temperatura otoczenia [°C]	Wilgotność otoczenia [%]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]			
16	5,812	0,000	-1,760	-0,734	5,812	0,000	-1,822	-0,163	5,812	0,000	-1,756	-0,462	-0,453	19,2	40,5
17	5,811	0,000	-1,761	-0,740	5,811	0,000	-1,822	-0,163	5,811	0,000	-1,756	-0,465	-0,456	19,4	43,0
18	5,809	0,000	-1,761	-0,740	5,809	0,000	-1,822	-0,163	5,809	0,000	-1,756	-0,465	-0,456	19,7	45,5
19	5,810	0,000	-1,760	-0,721	5,810	0,000	-1,820	-0,150	5,810	0,000	-1,754	-0,452	-0,441	20,3	48,5
20	5,810	0,000	-1,758	-0,721	5,810	0,000	-1,820	-0,150	5,810	0,000	-1,754	-0,452	-0,441	20,6	54,0
21	5,809	0,000	-1,758	-0,721	5,809	0,000	-1,820	-0,150	5,809	0,000	-1,754	-0,452	-0,441	20,6	46,5
28	5,812	0,000	-1,759	-0,727	5,812	0,000	-1,822	-0,163	5,812	0,000	-1,756	-0,460	-0,450	21,0	39,0

Załącznik 2. Pomiary skurczu zaprawy TF w warunkach otoczenia przy ciągłym monitorowaniu temperatury i wilgotności

Zaprawa	Udział F [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
TF	1	0,71	6

Upływ czasu [dni]	TF (1)				TF (2)				TF (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]	Temperatura otoczenia [°C]	Wilgotność otoczenia [%]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]			
1	-5,803	0,000	-1,049		-5,803	0,000	-1,143		-5,803	0,000	-1,327				
2	5,816	0,000	-1,060	-0,069	5,816	0,000	-1,154	-0,069	5,816	0,000	-1,342	-0,094	-0,058	21,5	95,0
3	5,813	0,000	-1,063	-0,088	5,813	0,000	-1,154	-0,069	5,813	0,000	-1,344	-0,106	-0,066	21,5	95,0
4	5,820	0,000	-1,072	-0,144	5,820	0,000	-1,160	-0,106	5,820	0,000	-1,359	-0,200	-0,113	21	95,0
5	5,821	0,000	-1,067	-0,113	5,821	0,000	-1,157	-0,088	5,821	0,000	-1,287	0,250	0,013	21,2	95,0
6	5,826	0,000	-1,077	-0,175	5,826	0,000	-1,167	-0,150	5,826	0,000	-1,371	-0,275	-0,150	21,2	95,0
7	5,809	0,000	-1,056	-0,044	5,809	0,000	-1,147	-0,025	5,809	0,000	-1,351	-0,150	-0,055	21,1	95,0
8	5,810	0,000	-1,050	-0,006	5,810	0,000	-1,151	-0,050	5,810	0,000	-1,354	-0,169	-0,056	21	95,0
9	5,814	0,000	-1,060	-0,069	5,814	0,000	-1,159	-0,100	5,814	0,000	-1,361	-0,213	-0,095	19,3	95,0
10	5,810	0,000	-1,059	-0,063	5,810	0,000	-1,156	-0,081	5,810	0,000	-1,357	-0,188	-0,083	19,6	95,0
11	5,810	0,000	-1,066	-0,106	5,810	0,000	-1,158	-0,094	5,810	0,000	-1,394	-0,419	-0,155	20,4	32,0
12	5,808	0,000	-1,066	-0,106	5,808	0,000	-1,158	-0,094	5,808	0,000	-1,390	-0,394	-0,148	20,1	35,0
13	5,809	0,000	-1,075	-0,163	5,809	0,000	-1,165	-0,138	5,809	0,000	-1,398	-0,444	-0,186	19,6	32,0
14	5,809	0,000	-1,074	-0,156	5,809	0,000	-1,167	-0,150	5,809	0,000	-1,398	-0,444	-0,188	19,2	30,5
15	5,810	0,000	-1,075	-0,163	5,810	0,000	-1,167	-0,150	5,810	0,000	-1,397	-0,438	-0,188	19,1	32,0

Załącznik 2. Pomiary skurczu zaprawy **TF** w warunkach otoczenia przy ciągłym monitorowaniu temperatury i wilgotności – ciąg dalszy

Zaprawa	Udział F [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
TF	1	0,71	6

Upływ czasu [dni]	TF (1)				TF (2)				TF (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]	Temperatura otoczenia [°C]	Wilgotność otoczenia [%]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]			
16	5,812	0,000	-1,075	-0,163	5,812	0,000	-1,166	-0,144	5,812	0,000	-1,397	-0,438	-0,186	19,2	40,5
17	5,811	0,000	-1,075	-0,163	5,811	0,000	-1,166	-0,144	5,811	0,000	-1,398	-0,444	-0,188	19,4	43,0
18	5,809	0,000	-1,075	-0,163	5,809	0,000	-1,166	-0,144	5,809	0,000	-1,398	-0,444	-0,188	19,7	45,5
19	5,810	0,000	-1,069	-0,125	5,810	0,000	-1,164	-0,131	5,810	0,000	-1,395	-0,425	-0,170	20,3	48,5
20	5,810	0,000	-1,069	-0,125	5,810	0,000	-1,163	-0,125	5,810	0,000	-1,392	-0,406	-0,164	20,6	54,0
21	5,809	0,000	-1,072	-0,144	5,809	0,000	-1,163	-0,125	5,809	0,000	-1,392	-0,406	-0,169	20,6	46,5
28	5,812	0,000	-1,073	-0,150	5,812	0,000	-1,165	-0,138	5,812	0,000	-1,397	-0,438	-0,181	21,0	39,0

Załącznik 3. Pomiary skurczu zaprawy T w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Zaprawa	Udział F [%]	Udział S [%]	Udział W [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
T	0	0	0	0,85	7

Upływ czasu [dni]	T (1)				T (2)				T (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurecz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurecz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurecz [mm/m]	
1	5,815	0,000	-0,934	0,000	5,815	0,000	-0,917	0,000	5,815	0,000	-1,058	0,000	0,000
2	5,825	0,000	-0,943	-0,056	5,825	0,000	-0,938	-0,131	5,825	0,000	-1,075	-0,106	-0,098
3	5,826	0,000	-0,949	-0,094	5,826	0,000	-0,943	-0,162	5,826	0,000	-1,077	-0,119	-0,125
4	5,821	0,000	-0,945	-0,069	5,821	0,000	-0,929	-0,075	5,821	0,000	-1,070	-0,075	-0,073
5	5,818	0,000	-0,944	-0,062	5,818	0,000	-0,942	-0,156	5,818	0,000	-1,077	-0,119	-0,112
6	5,822	0,000	-0,955	-0,131	5,822	0,000	-0,949	-0,200	5,822	0,000	-1,083	-0,156	-0,162
7	5,818	0,000	-0,956	-0,137	5,818	0,000	-0,949	-0,200	5,816	0,000	-1,081	-0,144	-0,160
8	5,814	0,000	-0,953	-0,119	5,814	0,000	-0,948	-0,194	5,814	0,000	-1,083	-0,156	-0,156
9	5,815	0,000	-0,953	-0,119	5,815	0,000	-0,949	-0,200	5,815	0,000	-1,083	-0,156	-0,158
10	5,813	0,000	-0,956	-0,137	5,813	0,000	-0,952	-0,219	5,811	0,000	-1,084	-0,163	-0,173
14	5,812	0,000	-0,954	-0,125	5,812	0,000	-0,950	-0,206	5,812	0,000	-1,083	-0,156	-0,162
21	5,814	0,000	-0,957	-0,144	5,816	0,000	-0,953	-0,225	5,816	0,000	-1,082	-0,150	-0,173
28	5,815	0,000	-0,955	-0,131	5,814	0,000	-0,953	-0,225	5,815	0,000	-1,082	-0,150	-0,169

Załącznik 4. Pomiary skurczu zaprawy TF w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Zaprawa	Udział F [%]	Udział S [%]	Udział W [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
TF	1	0	0	0,85	7

Upływ czasu [dni]	TF (1)				TF (2)				TF (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	
1	5,817	0,000	-1,240	0,000	5,817	0,000	-1,547	0,000	5,818	0,000	-1,202	0,000	0,000
2	5,815	0,000	-1,250	-0,063	5,816	0,000	-1,560	-0,081	5,817	0,000	-1,215	-0,081	-0,075
3	5,814	0,000	-1,250	-0,063	5,816	0,000	-1,559	-0,075	5,815	0,000	-1,216	-0,088	-0,075
4	5,815	0,000	-1,250	-0,063	5,816	0,000	-1,560	-0,081	5,815	0,000	-1,218	-0,100	-0,081
5	5,815	0,000	-1,254	-0,088	5,814	0,000	-1,563	-0,100	5,814	0,000	-1,221	-0,119	-0,102
6	5,814	0,000	-1,260	-0,125	5,814	0,000	-1,568	-0,131	5,814	0,000	-1,229	-0,169	-0,142
7	5,814	0,000	-1,261	-0,131	5,813	0,000	-1,568	-0,131	5,814	0,000	-1,229	-0,169	-0,144
8	5,815	0,000	-1,262	-0,138	5,815	0,000	-1,568	-0,131	5,817	0,000	-1,231	-0,181	-0,150
9	5,816	0,000	-1,263	-0,144	5,815	0,000	-1,570	-0,144	5,815	0,000	-1,229	-0,169	-0,152
10	5,814	0,000	-1,263	-0,144	5,814	0,000	-1,570	-0,144	5,814	0,000	-1,229	-0,169	-0,152
14	5,814	0,000	-1,262	-0,138	5,815	0,000	-1,570	-0,144	5,815	0,000	-1,230	-0,175	-0,152
21	5,815	0,000	-1,261	-0,131	5,816	0,000	-1,569	-0,138	5,816	0,000	-1,230	-0,175	-0,148
28	5,815	0,000	-1,263	-0,144	5,815	0,000	-1,570	-0,144	5,815	0,000	-1,228	-0,163	-0,150

Załącznik 5. Pomiary skurczu zaprawy TFS-1 w warunkach stałej temperatury (20 °C) i wilgotności (55%)

Zaprawa	Udział F [%]	Udział S [%]	Udział W [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
TFS-1	1	0,01	0	0,85	7

Upływ czasu [dni]	TFS-1 (1)				TFS-1 (2)				TFS-1 (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	
1	5,812	0,000	-1,212	0,000	5,813	0,000	-0,716	0,000	5,815	0,000	-1,443	0,000	0,000
2	5,818	0,000	-1,235	-0,144	5,817	0,000	-0,739	-0,144	5,817	0,000	-1,462	-0,119	-0,135
3	5,814	0,000	-1,232	-0,125	5,813	0,000	-0,734	-0,113	5,813	0,000	-1,460	-0,106	-0,115
4	5,816	0,000	-1,229	-0,106	5,816	0,000	-0,728	-0,075	5,816	0,000	-1,453	-0,063	-0,081
5	5,814	0,000	-1,230	-0,113	5,814	0,000	-0,727	-0,069	5,814	0,000	-1,451	-0,050	-0,077
6	5,815	0,000	-1,235	-0,144	5,814	0,000	-0,731	-0,094	5,814	0,000	-1,455	-0,075	-0,104
7	5,814	0,000	-1,240	-0,175	5,814	0,000	-0,737	-0,131	5,815	0,000	-1,461	-0,113	-0,140
8	5,815	0,000	-1,240	-0,175	5,814	0,000	-0,741	-0,156	5,816	0,000	-1,465	-0,138	-0,156
9	5,815	0,000	-1,242	-0,188	5,815	0,000	-0,742	-0,163	5,815	0,000	-1,465	-0,138	-0,163
10	5,815	0,000	-1,245	-0,206	5,816	0,000	-0,745	-0,181	5,814	0,000	-1,465	-0,138	-0,175
14	5,815	0,000	-1,245	-0,206	5,815	0,000	-0,743	-0,169	5,815	0,000	-1,466	-0,144	-0,173
21	5,815	0,000	-1,245	-0,206	5,814	0,000	-0,742	-0,163	5,815	0,000	-1,465	-0,138	-0,169
28	5,815	0,000	-1,246	-0,213	5,815	0,000	-0,743	-0,169	5,815	0,000	-1,465	-0,138	-0,173

Załącznik 6. Pomiary skurczu zaprawy TFS-2 w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Zaprawa	Udział F [%]	Udział S [%]	Udział W [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
TFS-2	1	0,2	0	0,75	7

Upływ czasu [dni]	TFS-2 (1)				TFS-2 (2)				TFS-2 (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na przecie	Skurcz [mm/m]	
1	5,817	0,000	-1,750	0,000	5,818	0,000	-1,980	0,000	5,821	0,000	-1,460	0,000	0,000
2	5,817	0,000	-1,768	-0,113	5,817	0,000	-1,996	-0,100	5,815	0,000	-1,475	-0,094	-0,102
3	5,815	0,000	-1,767	-0,106	5,817	0,000	-1,997	-0,106	5,815	0,000	-1,476	-0,100	-0,104
4	5,815	0,000	-1,763	-0,081	5,815	0,000	-1,987	-0,044	5,815	0,000	-1,467	-0,044	-0,056
5	5,815	0,000	-1,762	-0,075	5,814	0,000	-1,987	-0,044	5,814	0,000	-1,469	-0,056	-0,058
6	5,815	0,000	-1,763	-0,081	5,814	0,000	-1,987	-0,044	5,815	0,000	-1,469	-0,056	-0,060
7	5,815	0,000	-1,764	-0,088	5,815	0,000	-1,991	-0,069	5,815	0,000	-1,472	-0,075	-0,077
8	5,816	0,000	-1,770	-0,125	5,815	0,000	-1,995	-0,094	5,815	0,000	-1,478	-0,113	-0,110
9	5,816	0,000	-1,774	-0,150	5,816	0,000	-1,997	-0,106	5,816	0,000	-1,482	-0,138	-0,131
10	5,815	0,000	-1,775	-0,156	5,815	0,000	-2,001	-0,131	5,814	0,000	-1,482	-0,138	-0,142
14	5,815	0,000	-1,775	-0,156	5,815	0,000	-2,002	-0,137	5,815	0,000	-1,482	-0,138	-0,144
21	5,815	0,000	-1,775	-0,156	5,816	0,000	-2,001	-0,131	5,816	0,000	-1,483	-0,144	-0,144
28	5,815	0,000	-1,775	-0,156	5,815	0,000	-2,001	-0,131	5,815	0,000	-1,483	-0,144	-0,144

Załącznik 7. Pomiary skurczu zaprawy TFSW w warunkach stałej temperatury (20°C) i wilgotności (55%)

Zaprawa	Udział F [%]	Udział S [%]	Udział W [%]	Stosunek w/t	Czas od wykonania zarobu do rozformowania [dni]
TFSW	1	0,2	0,03	0,75	7

Upływ czasu [dni]	TFSW (1)				TFSW (2)				TFSW (3)				Wartość średnia skurczu [mm/m]
	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na pręcie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na pręcie	Skurcz [mm/m]	Odczyt pręta refer.	Zero-wane	Odczyt próbki w stosunku do zera ustalonego na pręcie	Skurcz [mm/m]	
1	5,816	0,000	-0,838	0,000	5,816	0,000	-0,683	0,000	5,816	0,000	-0,769	0,000	0,000
2	5,817	0,000	-0,854	-0,101	5,815	0,000	-0,703	-0,125	5,817	0,000	-0,782	-0,083	-0,103
3	5,815	0,000	-0,852	-0,089	5,815	0,000	-0,703	-0,125	5,815	0,000	-0,781	-0,077	-0,097
4	5,816	0,000	-0,852	-0,108	5,815	0,000	-0,701	-0,112	5,816	0,000	-0,781	-0,072	-0,091
5	5,814	0,000	-0,855	-0,088	5,814	0,000	-0,707	-0,150	5,814	0,000	-0,785	-0,099	-0,119
6	5,815	0,000	-0,858	-0,126	5,814	0,000	-0,710	-0,169	5,815	0,000	-0,788	-0,119	-0,138
7	5,814	0,000	-0,860	-0,139	5,814	0,000	-0,715	-0,200	5,814	0,000	-0,791	-0,138	-0,159
8	5,814	0,000	-0,862	-0,151	5,815	0,000	-0,715	-0,200	5,814	0,000	-0,793	-0,147	-0,166
9	5,816	0,000	-0,863	-0,158	5,816	0,000	-0,715	-0,200	5,816	0,000	-0,793	-0,149	-0,169
10	5,815	0,000	-0,863	-0,158	5,814	0,000	-0,714	-0,194	5,815	0,000	-0,792	-0,146	-0,166
14	5,814	0,000	-0,853	-0,151	5,814	0,000	-0,714	-0,194	5,814	0,000	-0,792	-0,144	-0,163
21	5,815	0,000	-0,863	-0,158	5,815	0,000	-0,714	-0,194	5,815	0,000	-0,792	-0,146	-0,166
28	5,815	0,000	-0,862	-0,151	5,815	0,000	-0,715	-0,200	5,815	0,000	-0,793	-0,147	-0,166