

Prof. dr hab. inż. Lech Czarnecki, dr hab. inż. Paweł Łukowski

Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Warszawska

Betony polimerowo-cementowe

Polymer-cement concretes

1. Wprowadzenie

Dodatki polimerowe do betonu cementowego zdobyły trwałą i ugruntowaną pozycję (1) wśród nowoczesnych materiałów budowlanych. Warunkiem osiągnięcia powodzenia jest jednak właściwy dobór jakościowy i ilościowy polimeru.

Betony polimerowo-cementowe (PCC, polymer-cement concretes) otrzymuje się przez dodanie polimeru lub oligomeru, ewentualnie monomeru, do mieszanki betonowej. Ze względu na chemiczną reaktywność modyfikatora wyróżnia się:

- PCC polimeryzujące po zmieszaniu (post-mix), w których do mieszanki betonowej wprowadzono chemicznie aktywne, chemoutwardzalne żywice syntetyczne (np. epoksydowe) lub odpowiednie monomery bądź prepolimery (roztwory polimerów w monomerze lub ciekłe oligomery); ich polimeryzacja (w przypadku żywic i prepolimerów „dalsza polimeryzacja” – sieciowanie) przebiega równocześnie z hydratacją cementu,
- PCC spolimeryzowane przed zmieszaniem (pre-mix), w których do mieszanki betonowej wprowadzono zasadniczo nieaktywne chemicznie polimery (np. lateks butadienowo-styrenowy); ich działanie modyfikujące ma charakter głównie fizyczny (fizykochemiczny).

Polimer może być wprowadzany do mieszanki betonowej pod różnymi postaciami, jako:

- dyspersja – układ dwufazowy, w którym cząstki ciała stałego o dużym stopniu rozdrobnienia (200-1000 nm) są rozproszo-

1. Introduction

Polymer additives to Portland cement concrete have well established position (1) among the modern building materials. The necessary condition of successful using is, however, the proper selection of the type and amount of polymer.

Polymer-cement concretes (PCC) are obtained by adding polymer, oligomer or monomer to the concrete mix. According to the chemical reactivity of the modifier, the PCC can be categorised as follows:

- PCC polymerised after mixing (post-mix), in which the chemically active, chemosetting synthetic resins (e.g. epoxies) or suitable monomers or pre-polymers are introduced into the concrete mix; the polymerisation (in the case of the resins and pre-polymers the “further polymerisation” – crosslinking) runs simultaneously with the hydration of Portland cement,
- PCC polymerised before mixing (pre-mix), in which the chemically inactive polymers (e.g. styrene-butadiene latex) are introduced into the concrete mix; their modifying action has mainly physical (physico-chemical) character.

Polymer can be introduced into the concrete mix in the various forms, as:

- dispersion – two-phase system, in which the solid particles of very small size (200-1000 nm) are dispersed in the liquid phase. The water dispersions of polymers are often called latexes. This is the most often used form of the polymer additive;

ne w fazie ciekłej. Dyspersje wodne polimerów często określa się mianem lateksów. Jest to obecnie najczęstsza postać dodatku polimerowego;

- emulsja - układ złożony z dwóch niemieszających się cieczy, w których fazę rozproszoną stanowią mikrokropelki (1000–5000 nm) ciekłych związków wielkocząsteczkowych (żywic);
- proszek redyspergowalny – proszek uzyskany przez odparowanie wody z dyspersji, który po wymieszaniu z wodą ponownie tworzy dyspersję; wymiar cząstek polimeru jest w tym przypadku nieco większy i wynosi zwykle 1–10 μm;
- wodne roztwory polimerów;
- ciekłe żywice syntetyczne – zazwyczaj układy dwuskładnikowe: jako polimery chemoutwardzalne wymagają do utwardzenia obecności specjalnych utwardzaczy.

2. Dobór i rola polimeru

Podstawowe polimery stosowane do otrzymywania PCC-premix to:

- polimery akrylowe – poliestry akrylowe, PAE (polimetakrylan metylu, poliakrylan etylu, poliakrylan butylu),
- kopolimery styrenowo-akrylowe, SAE,
- kopolimery-styrenowo-butadienowe, SB,
- polioctan winylu, PVA,
- kopolimery octanu winylu: polioctan winylowo-etylenowy, PVAE, oraz polioctan winylu i wersenianu winylowego, VEOVA.

Do wytwarzania PCC-postmix stosuje się głównie żywice epoksydowe.

Na rynku jest dostępnych wiele różnych dyspersji polimerowych i proszków redyspergowalnych, utrzymuje się jednak opinia, że jedynie 5% spośród tych produktów nadaje się do wykorzystania w mieszaninach z cementem (2). Większość tych substancji nie wykazuje dostatecznej stabilności i już podczas mieszania koaguluje, tworząc agregaty polimerowe. Większość wyrobów przeznaczonych do modyfikacji betonu wymaga stabilizacji, z reguły niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Ponadto, wyroby te mogą zawierać domieszki przeciwpianące i środki antybakteryjne. Dyspersje handlowe zawierają od 10% do 50% stałego polimeru.

Wprowadzenie polimeru może powodować odbarwienie betonu, szczególnie ważne w przypadku betonu architektonicznego. Zagrożenie takie występuje zwłaszcza w przypadku kopolimerów styrenowo-butadienowych, SB. Jeśli zachowanie barwy betonu jest ważne, wówczas zaleca się stosowanie kopolimeru styrenowo-akrylowego, SAE, lub kopolimerów poliakrylanowych.

Modyfikatory poliestrowe mogą ulegać w silnie alkalicznym środowisku zaczynu cementowego hydrolizie. Jest to szczególnie niebezpieczne w przypadku polioctanu winylu (rys. 1). Generalnie nie zaleca się stosowania tego modyfikatora, poza przypadkami użytkowania betonu w warunkach suchych; w przeciwnym przypadku zamiast poprawy szczelności może nastąpić znaczne jej pogor-

- emulsion – a system consisting of two non-mixing liquids, in which the dispersed phase is formed by micro-droplets (1000–5000 nm) of the liquid resins;
- re-dispersible powder – a powder obtained by evaporation of the water from the dispersion; after mixing with water, the powder forms the dispersion again; the size of the polymer particles is usually larger and equal to 1–10 μm;
- water solutions of polymers;
- liquid synthetic resins – usually two-component systems: as the chemosetting polymers, they require special hardeners for setting.

2. Selection and role of polymer

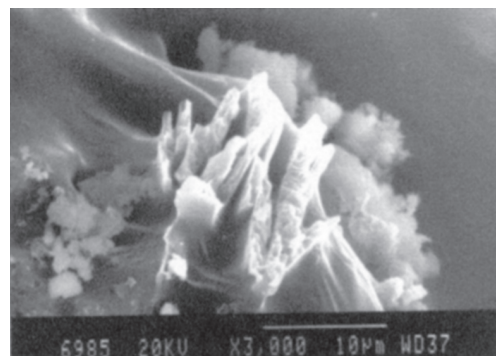
The basic polymers used for production of PCC-premix are as follows:

- acrylic polymers – acrylic polyesters, PAE (polymethyl methacrylate, polyethyl acrylate, polybutyl acrylate),
- styrene-acrylic co-polymers, SAE,
- styrene-butadiene co-polymers, SB,
- polyvinyl acetate, PVA,
- co-polymers of vinyl acetate – ethylene, PVAE, and vinyl acetate – vinyl versenate, VEOVA.

Epoxy resins are mainly used for production of PCC-postmix.

There are many various polymer dispersions and re-dispersible powders available on the market, however, the opinion is often expressed that only 5% of them can be used in the mixes with Portland cement (2). The majority of those substances is not stable enough and they coagulate already during mixing, forming polymer aggregates. The products destined to the modification of concrete need stabilisation, usually by non-ionic surfactants. Moreover, the products can contain anti-foaming admixtures and antiseptic means. The commercial dispersions usually contain from 10% to 50% of the solid polymer.

The introduction of the polymer can cause de-colouring of concrete, particularly in the case of styrene-butadiene co-polymers, SB. If



Rys. 1. Kryształy octanu wapnia – produkt hydrolizy polioctanu winylu w zaczynie cementowym, SEM 3000x, wg (2)

Fig. 1. Crystals of calcium acetate – the product of hydrolysis of polyvinyl acetate in the cement paste, SEM 3000x, acc. to (2)

szczeniu. Znacznie korzystniejsze w wilgotnych warunkach użytkowania jest stosowanie kopolimerów.

Ze względu na możliwość odszczepienia jonów chlorkowych w alkalicznym środowisku zaczynu cementowego, nie dopuszcza się do modyfikacji betonu polimerów zawierających podstawniki chlorowe (np. polichlorek winylidenu). Uwolnione chlorki powodowałyby korozję stali zbrojeniowej.

Dobierając modyfikator polimerowy, zasadniczo rozpatruje się trzy cechy wiodące: szczelność, przyczepność i chemoodporność, a dodatkowo także możliwość przebarwień betonu. Jeżeli celem jest (2):

- poprawa szczelności i zwiększenie przyczepności, a ewentualna zmiana barwy jest nieistotna, to preferowane są dyspersje styrenowo-butadienowe, SB,
- poprawa szczelności i zwiększenie przyczepności przy zachowaniu niezmięnionej barwy betonu, to zaleca się dyspersje styrenowo-akrylowe, SAE, lub poliestry akrylowe, PAE. W niektórych przypadkach można dopuścić kopolimery polioctanu winylu, należy się jednak wówczas liczyć z podwyższonym ryzykiem odbarwienia, a w strefie zawilgocenia także pogorszeniem szczelności,
- poprawa szczelności, zwiększenie przyczepności i wzrost chemoodporności zarówno na środowiska kwaśne, jak i alkaliczne, to stosuje się żywice epoksydowe. Wprowadzenie żywicy epoksydowej do betonu powoduje, ponadto, zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i pewne obniżenie modułu sprężystości,
- wyłącznie poprawa przyczepności w suchych warunkach użytkowania, to może być stosowany polioctan winylu (homopolimer).

W postaci redyspergowalnego proszku dostępne są kopolimery styrenowo-akrylowe (SAE), poliestry akrylowe (PAE), kopolimery etylenu z octanem winylu (EVA), polioctan winylu (PVA) i polioctan winylu i wersenianu winylowego (VEOVA). Zastosowanie modyfikatorów w postaci proszków jest znacznie wygodniejsze – umożliwia uzyskiwanie jednoskładnikowych „suchych mieszanek” polimerowo-cementowych – jednakże jest również znacznie droższe. Uzyskiwane właściwości wyrobu końcowego, przy zachowaniu tego samego w/c i użycia tej samej ilości polimeru w przeliczeniu na suchą masę, nie różnią się wyraźnie od cech wyrobów modyfikowanych dyspersjami.

Wiązanie mieszanek polimerowo-cementowych przebiega w przypadku PCC-premix w wyniku dwóch procesów: hydratacji cemen-



Rys. 2. Powstawanie ciągłej błonki polimeru, wg (3)

Fig. 2. Formation of the continuous polymer film, acc. to (3)

the preserving of the colour of concrete is important, the using of styrene-acrylic co-polymers, SAE, or polyacrylic esters, PAE, is recommended.

The polyester modifiers can undergo the hydrolysis in the alkaline environment of the cement paste. This is particularly dangerous in the case of polyvinyl acetate (Fig. 1). Generally, the use of that modifier is not recommended, except of the dry conditions of concrete using; in the opposite case the worsening of the concrete tightness can take place instead of its improvement. Co-polymers should be used in the wet conditions.

The polymers containing chloride substituents (e.g. polyvinylidene chloride) are not allowed for concrete modification due to the possibility of releasing the chloride ions in the alkaline environment of the cement paste. The released chlorides would cause the corrosion of the reinforcing steel.

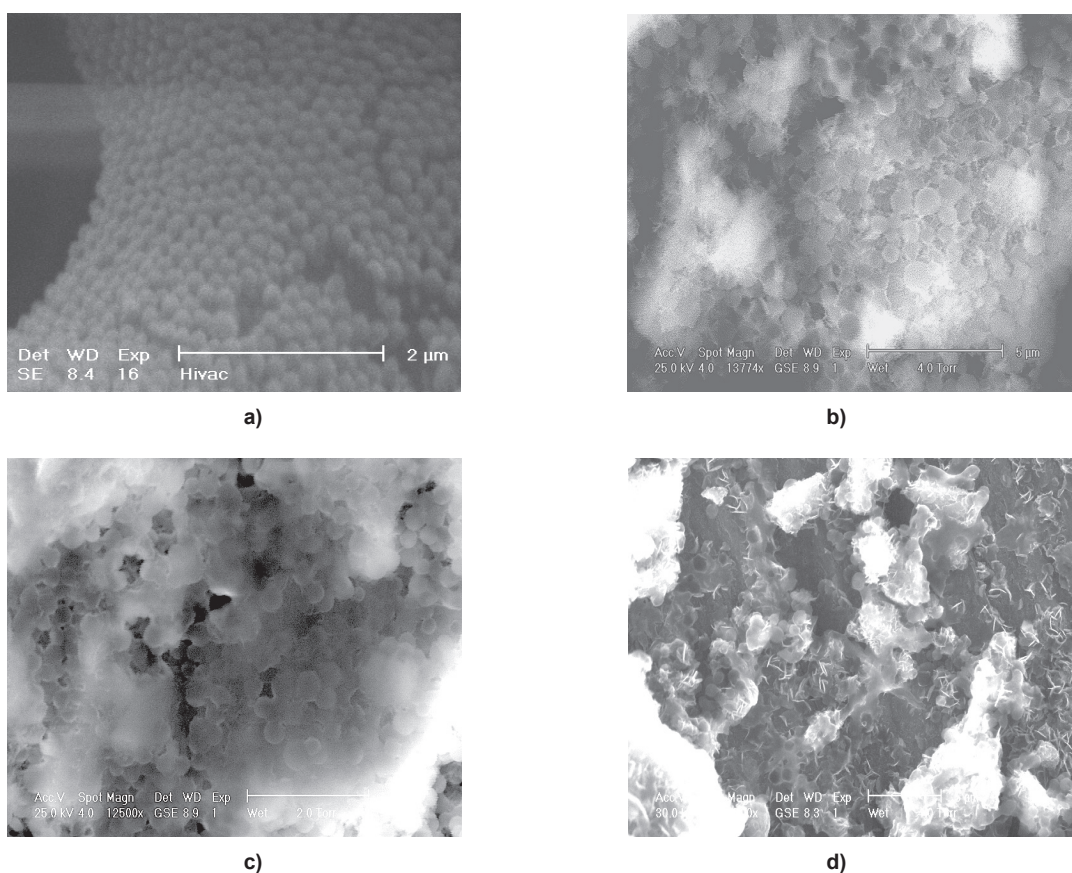
Generally, three main properties are considered when selecting the polymer modifier: tightness, adhesion and chemical resistance. Additionally, the possible de-colouring of the concrete is taken into consideration. If the aim is (2):

- improvement of tightness and adhesion, and the possible de-colouring is not important, the styrene-butadiene dispersions, SB, are preferred,
- improvement of tightness and adhesion with unchanged colour of the concrete, the styrene-acrylic dispersions, SAE, or polyacrylic esters, PAE, are recommended. In some cases the co-polymers of polyvinyl acetate can be accepted, however, the higher risk of de-colouring and – in the wet zone – also the worsening of tightness can occur,
- improvement of tightness and chemical resistance to both acid and alkaline environment, the epoxy resins are used. Introduction of the epoxy resin into the concrete causes, moreover, increase of tensile strength and slight decrease of the modulus of elasticity,
- only improvement of adhesion in the dry conditions of use, polyvinyl acetate (homopolymer) can be used.

Styrene-acrylic co-polymers (SAE), polyacrylic esters (PAE), ethylene-vinyl acetate co-polymers (EVA), polyvinyl acetate (PAE) and co-polymers of vinyl acetate and vinyl versenate (VEOVA) are available in the form of re-dispersible powders. Using of the modifiers in the form of the powders is much more convenient, since it makes possible to obtain the one-component polymer-cement “dry mixes”, however, it is also significantly more expensive. The

properties of the end product modified by re-dispersible powders, with the same value of w/c and the same content of the solid polymer, are very similar to the properties of the products modified by polymer dispersions.

The setting of the polymer-cement mixes in the case of PCC-premix consists in two processes: hydration of



Rys. 3. Kształtowanie się mikrostruktury spoiwa polimerowo-cementowego: a) cząstki polimeru w betonie, nie tworzące ciągłej błony; b) cząstki polimeru na powierzchni ziaren niezhydratowanego cementu; c) polimer w trakcie tworzenia ciągłej błony na powierzchni ziaren niezhydratowanego cementu; d) współdziałanie ciągłej błony polimeru i matrycy cementowej (4)

Fig. 3. Formation of the microstructure of polymer-cement binder: a) polymer particles in concrete, not forming the continuous film; b) polymer particles on the surface of the grains of non-hydrated cement; c) polymer during formation of the continuous film on the surface of the grains of non-hydrated cement; d) co-operation between the continuous polymer film and the hydrated cement paste (4)

tu i tworzenia się ciągłej błonki polimeru (koalescencja) na skutek wiązania wody przez cement i jej częściowego odparowania (rys. 2). W przypadku PCC-postmix, dodatkowo przebiega reakcja między żywicą a utwardzaczem aminowym, powodująca usieciowanie przestrzenne polimeru. Procesy hydratacji i koalescencji są konkurencyjne wobec siebie. Przedwczesne utworzenie błonki polimeru utrudnia bądź uniemożliwia przebieg hydratacji cementu. Ważny jest taki dobór szybkości tych procesów, aby hydratacja cementu wyprzedzała koalescencję (rys. 3). Przy określaniu wskaźnika wodno-cementowego, w/c, mieszanek PCC, wodę zawartą w dyspersji polimerowej zawsze uwzględnia się w wartości w/c.

W wyniku poprawnego przebiegu tych procesów tworzy się mikrostruktura polimerowo-cementowa dwóch wzajemnie się przenikających sieci: polimerowej i cementowej (rys. 4). Skuteczność modyfikacji polimerem termoplastycznym (PCC-premix) zależy w szczególności od dwóch cech polimeru (tablica 1):

- minimalnej temperatury tworzenia błonki, MFT (minimum film-forming temperature; stosuje się również skrót polski MTTP – minimalna temperatura tworzenia powłoki),
- temperatury zeszklenia, T_g , czyli temperatury przejścia polimeru ze stanu wysokoelastycznego w stan szklisty.

cement and formation of continuous polymer film (coalescence) resulting from “consumption” of water by the cement and its partial evaporation (Fig. 2). In the case of PCC-postmix, the additional chemical reaction between the resin and amine hardener takes place, leading to spatial crosslinking of the polymer. The hydration and coalescence are competitive processes. Premature formation of the polymer film hinders or even precludes the cement hydration. The kinetics of those processes should be adjusted in such way that the hydration precedes the coalescence (Fig. 3). The water included in the polymer dispersion is always taken into account while establishing the water-cement ratio, w/c, of the PCC mixes.

As a result of the above described processes, the polymer-cement microstructure is formed with two interpenetrating nets: the polymer and the cement (Fig. 4). The efficiency of modification of the concrete using thermoplastic polymer (PCC-premix) is depending mainly on two polymer properties (Table 1):

- minimum film-forming temperature, MFT,
- glass transition temperature, T_g , i.e. temperature of transition of the polymer from elastic state into the glass state.

MFT is the minimum temperature, above which the dispersed polymer particles can form the continuous film. Therefore, MFT should be lower than use temperature of PCC. However, in some

MTTP to minimalna temperatura, powyżej której zdyspergowane cząstki polimeru mogą utworzyć ciągłą błonę. Z tego względu powinna być niższa od temperatury stosowania PCC. W niektórych przypadkach uzyskuje się również zadowalające wyniki przy względnie wysokiej, np. dla SAE minimalna temperatura tworzenia błony wynosi 20-30°C. Tłumaczy się to możliwym obniżeniem temperatury tworzenia błony w alkalicznym środowisku zaczynu cementowego (7).

Znaczenie temperatury zeszklenia dla skutków modyfikacji polimerem wyjaśnia poglądowo rys. 5. Ponadto, polimery o wyższej T_g są z reguły bardziej wytrzymałe mechanicznie (8).

Tworzenie matrycy polimerowo-cementowej w przypadku PCC-postmix jest bardziej skomplikowane; powstawaniu błonki polimerowej towarzyszy reakcja sieciowania polimeru. W praktyce stosowane są tu wyłącznie żywice epoksydowe. Można wyróżnić dwie sytuacje (rys. 6):

- sytuacja typowa to wprowadzenie do mieszanki betonowej układu dwuskładnikowego: żywica epoksydowa – utwardzacz aminowy, który następnie w wyniku reakcji chemicznej ulega sieciowaniu,
- w szczególnych przypadkach można wykorzystywać katalityczny wpływ wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$, który powstaje w wyniku hydratacji cementu i doprowadza do samoutwardzenia żywicy epoksydowej (9, 10). Żywicę epoksydową wprowadza się do mieszanki betonowej bez utwardzacza; proces utwardzania przebiega wolniej niż w przypadku układu dwuskładnikowego, a właściwości techniczne produktu końcowego przy zawartości żywicy do 20% masy cementu są zbliżone do uzyskiwanych w metodzie tradycyjnej. Przy zawartości żywicy powyżej 20% masy cementu, żywica utwardza się w około 50% i może to być wykorzystane (11-13) do otrzymywania samonaprawialnych betonów epoksydowo-cementowych.

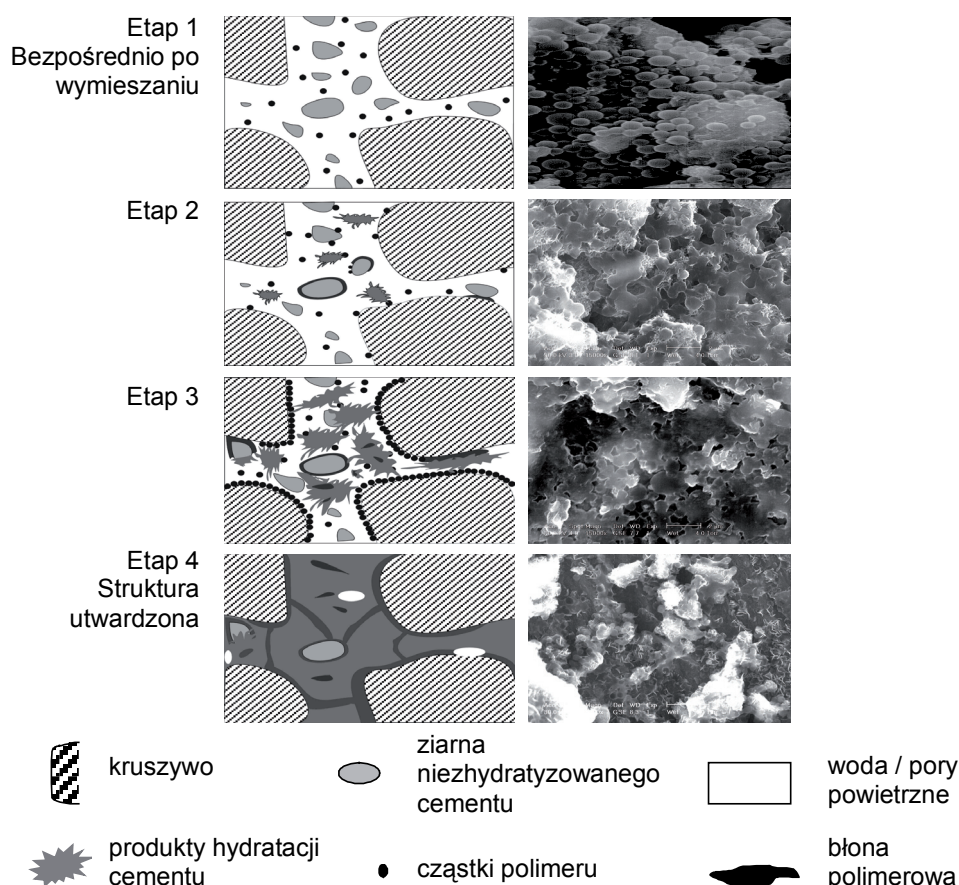
Betony PCC odznaczają się z reguły większą wytrzymałością na rozciąganie, większą adhezją zaczynu polimerowo-cementowego do kruszywa i mniejszą porowatością w warstwie kontaktowej ($< 15 \mu m$) zaczynu – kruszywo. Prowadzi to do odmiennych modeli propagacji rys i mechanizmu zniszczenia betonu (rys. 17).

Tablica 1 / Table 1

PRZYKŁADOWE WARTOŚCI MINIMALNEJ TEMPERATURY TWORZENIA BŁONY (MFT) I TEMPERATURY ZESZKLENIA (T_g) POLIMERÓW

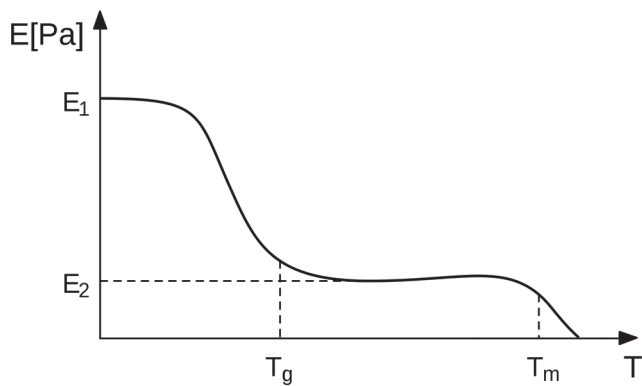
EXAMPLES OF VALUES OF MINIMUM FILM-FORMING TEMPERATURE (MFT) AND GLASS TRANSITION TEMPERATURE (T_g) OF THE POLYMERS

Polimer Polymer	MFT, °C	T_g , °C
SAE	20–30	10–20
SBR	5	10
PVAc	5	30
EVA	0–10	-10–15
PVA	0–20	80–145
PAE	0–20 zależnie od podstawnika, np. polimetakrylan metylu (PMMA): 10 dependently on the substituent, e.g. polymethyl methacrylate (PMMA): 10	-80 do ponad 100 zależnie od podstawnika, np. polimetakrylan metylu (PMMA): 105 dependently on the substituent, e.g. polymethyl methacrylate (PMMA): 105
PVP	15–30	10



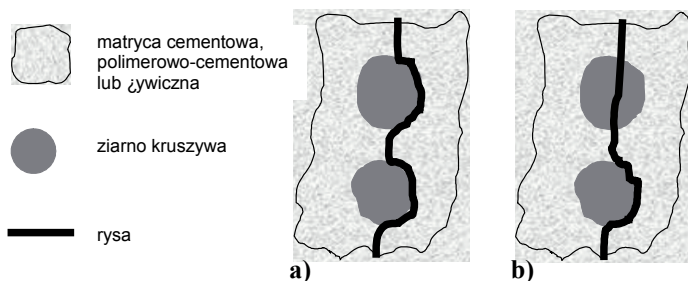
Rys. 4. Model tworzenia się mikrostruktury kompozytu polimerowo-cementowego zawierającego dodatek polimeru typu pre-mix (5)

Fig. 4. The model of creation of the microstructure of the polymer-cement composite with the polymer of pre-mix type (5)



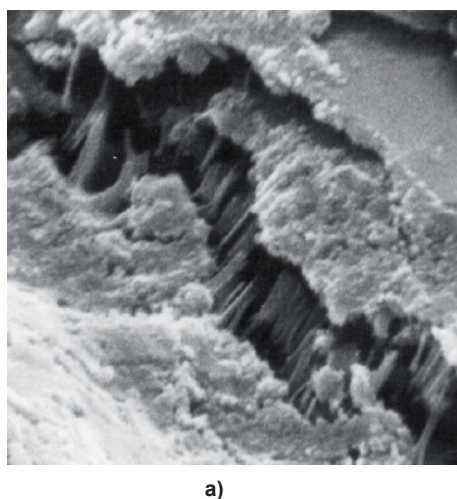
Rys. 5. Moduł sprężystości polimeru termoplastycznego w funkcji temperatury; T_g – temperatura zeszklenia (por. tabl. 1)

Fig. 5. Modulus of elasticity of the thermoplastic polymer as a function of temperature; T_g – glass transition temperature (see Table 1)



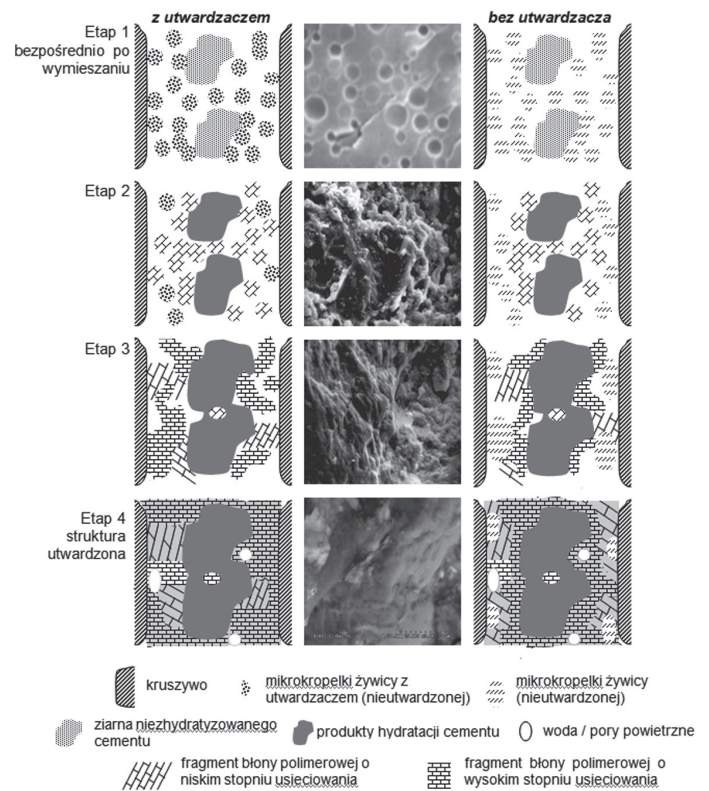
Rys. 7. Propagacja rysy w różnych materiałach: a) beton cementowy i beton polimerowo-cementowy o niskiej zawartości polimeru lub zawierający polimer niewpływający na cechy mechaniczne (np. alkohol poliwinylowy); b) beton żywiczny i beton polimerowo-cementowy o dużej zawartości polimeru poprawiającego wytrzymałość na rozciąganie

Fig. 7. Propagation of crack in various material: a) Portland cement concrete and polymer-cement concrete with low content of polymer or containing the polymer not influenced the mechanical features (e.g. polyvinyl alcohol); b) resin concrete and polymer-cement concrete with high content of polymer improving the tensile strength



Rys. 8. Propagacja rys: a) PCC; b) beton cementowy (17)

Fig. 8. Cracks propagation: a) PCC; b) Portland cement concrete (17)



Rys. 6. Model tworzenia się mikrostruktury kompozytu polimerowo-cementowego zawierającego dodatek polimeru typu post-mix (żywica epoksydowa) (13); objętości żywicy i elementów zaczynu cementowego nie odpowiadają rzeczywistości i są celowo zmienione, aby uwypuklić budowę matrycy mieszanej

Fig. 6. The model of creation of the microstructure of the polymer-cement composite with the polymer of post-mix type (epoxy resin) (13); the volumes of the resin and the elements of the cement paste presented in the figure do not correspond to their real volumes and are purposefully changed for stressing the structure of the mixed matrix

cases the satisfactory results are also obtained with relatively high value of MFT, e.g. for SAE this temperature is 20-30°C. This phenomenon is usually explained by possible lowering of MFT in the alkaline environment of the cement paste (7).

Z tego punktu widzenia rozpatrywane betony można pogrupować w następujący sposób (15, 16):

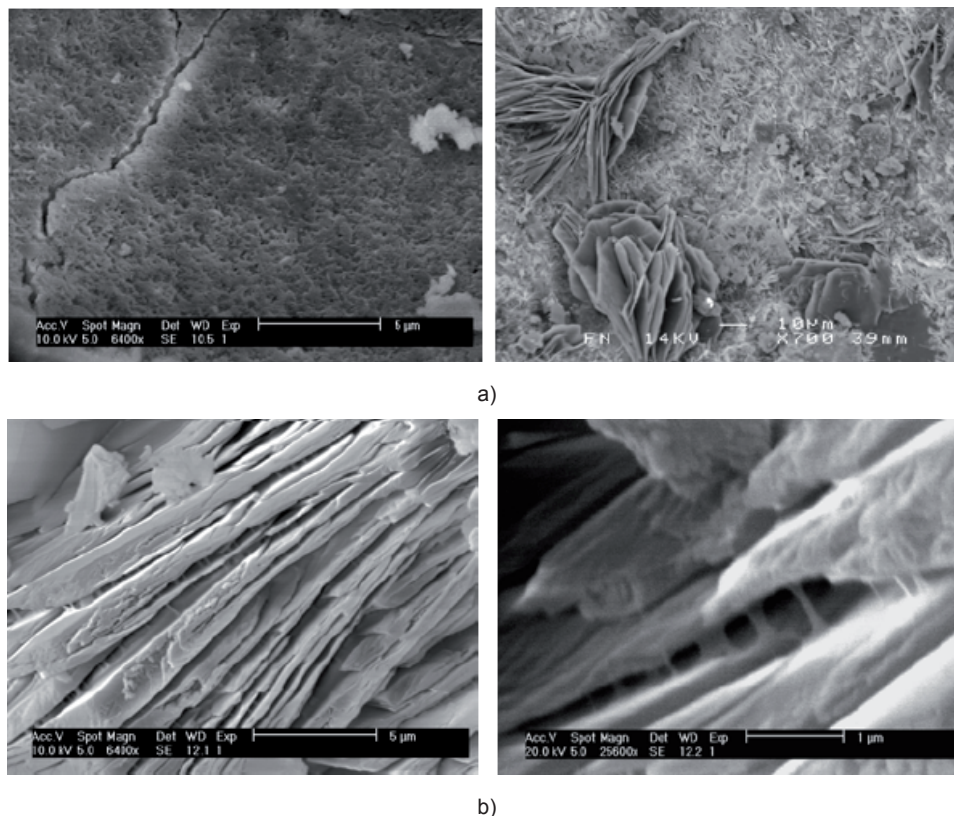
- zwykłe betony cementowe: strefa kontaktowa kruszywo-zaczyn stanowi najłabsze miejsce (inicjacja rys), propagacja rys następuje na granicy faz zaczyn-kruszywo i matrycy cementowej,
- betony żywiczne: strefa kontaktowa jest miejscem najmocniejszym, propagacja rys następuje zarówno przez ziarna kruszywa, jak i w matrycy polimerowej (17), podobnie jak w betonach cementowych o wysokiej wytrzymałości,
- betony polimerowo-cementowe: zależnie od rodzaju polimeru może mieć miejsce sytuacja (rys. 8) analogiczna jak w betonach zwykłych bądź żywicznych (14).

Uważa się, że polimery dodawane jako domieszki, w ilości poniżej 5% masy cementu, nie zmieniają zasadniczo cech betonu stwardniałego, a jedynie wpływają na właściwości reologiczne mieszanki betonowej. E. Knapen (19) dowiodła jednak, że polimery wodorozpuszczalne, np. polialkohol winylowy lub metyloceluloza, nawet w ilości poniżej 1% masy cementu, mogą znacznie zmieniać niektóre cechy, zwłaszcza wytrzymałość, stwardniałego betonu. Autorka przypisuje to interakcji na poziomie nano w mikrostrukturze matrycy cementowej, między innymi mostkowaniu polimerem warstewek portlandytu (rys. 9).

The significance of glass transition temperature for the results of polymer modification is explained on the Figure 5. Moreover, the polymers with higher T_g have usually higher mechanical strength (8).

The formation of the polymer-cement matrix is more complicated in the case of PCC-postmix; the formation of the polymer film is accompanied by the chemical reaction of polymer crosslinking. In practice, only epoxy resins are used here. Two situations can be distinguished (Fig. 6):

- the typical situation is introduction of a two-component system: epoxy resin – amine hardener, into the concrete mix; the polymer is then crosslinked as a result of the chemical reaction,
- in some cases, the catalytic effect of the calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can be employed; calcium hydroxide is a product of cement hydration and can lead to self-hardening of the epoxy resin (9, 10). The epoxy resin is introduced into the concrete mix without the hardener; the setting process is slower than in the case of the hardener presence, and the technical features of the final product, containing up to 20% of the epoxy resin in relation to the cement mass, are similar to those obtained in the traditional method. When the content of the epoxy resin exceeds 20% of the cement mass, the resin is hardened in about 50% and this can be applied (11-13) for producing the self-repairing epoxy-cement concretes.



Rys. 9. Efekt modyfikacji betonu małą ilością polimeru wodorozpuszczalnego: a) mikrostruktura kompozytu, po lewej beton niemodyfikowany, po prawej zawierający 1% polimeru (w stos. do masy cementu); b) mostkowanie warstewek portlandytu w betonie zawierającym 1% polimeru (w stos. do masy cementu) (18)

Fig. 9. Effect of modification of the concrete by small amount of water-soluble polymer: a) microstructure of the composite, on left the unmodified concrete, on right the concrete containing 1% of the polymer in relation to the cement mass; b) bridging of the portlandite layers in the concrete containing 1% of the polymer in relation to the cement mass (18)

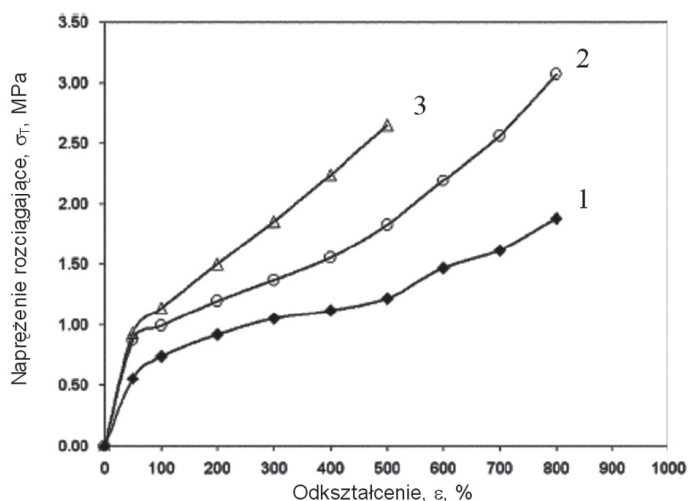
3. Betony modyfikowane kopolimerem styrenowo-butadienowym

Betony modyfikowane kopolimerem styrenowo-butadienowym, SB, to jedna z najstarszych odmian PCC. W ciągu ostatnich 50 lat ułożono nawierzchnie z tego betonu na ponad 10000 mostów; jest on również często wykorzystywany jako nawierzchnia parkingowa i posadzka garażowa (2). Wiodące cechy techniczne, będące przesłankami tej modyfikacji, to: przyczepność do podkładu betonowego, szczelność – mała przepuszczalność i mrozoodporność.

Skuteczne działanie modyfikatora SB zostało potwierdzone w betonach z cementów CEM I, II i III (2). Najczęściej stosowana zawartość polimeru to 0,15 masy cementu, czyli $p/c = 0,15$ (przy ustalaniu receptur betonowych zawartość polimeru, p/c , zawsze podaje się w odniesieniu do suchej masy polimeru, a współczynnik woda/cement, w/c , zawsze z uwzględnieniem wody zawartej w dyspersji polimerowej).

Kopolimer tworzy błonkę trwałą w alkalicznym środowisku stwardniałego betonu. W obecności nasyconego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ błonka SB nie tylko nie ulega degradacji, ale nawet obserwuje się wzmocnienie wytrzymałości na rozciąganie (rys. 10). Wzmocnienie to zapewne można przypisać wiązaniom chelatowym utworzonym z jonami Ca^{2+} .

Dodatek kopolimeru SB do mieszanki betonowej pozwala na obniżenie w/c przy zachowaniu niezmięnionej urabialności (rys. 11). W praktyce najczęściej stosuje się $w/c = 0,40$. Dyspersja SB zawiera środki powierzchniowo czynne, co może prowadzić do nadmiernego napowietżenia betonu. Z tego względu odmiany handlowe dyspersji przewidzianych do modyfikacji betonu z reguły zawierają środek przeciwpieniący (rys. 12). Czas mieszania z kopolimerem nie powinien przekraczać 5 minut. Dodatek SB wydłuża czas wiązania o około 20% przy $p/c = 0,10$; dalsze zwiększa-



Rys. 10. Krzywa rozciągania błonki SB (1): 1 – przed zanurzeniem w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 – po zanurzeniu w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 – po po zanurzeniu w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i wysuszeniu

Fig. 10. Tension curve for SB film (1): 1 – before immersion in the saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 – after immersion in the saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 – after immersion in the saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and drying

The PCC concretes have usually higher tensile strength, better adhesion of the polymer-cement paste to the aggregate and less porosity of the transition zone ($< 15 \mu\text{m}$) cement paste – aggregate. This leads to the different models of the cracks propagation and mechanisms of concrete destruction (Fig. 7).

Taking the above into consideration, the concretes can be categorized as follows (15, 16):

- ordinary cement concretes: the interfacial transition zone aggregate-cement paste is the weakest place (cracks initiation), the cracks propagation takes place in this area,
- resin concretes: the interfacial transition zone aggregate-cement paste is the strongest place, the cracks propagation takes place through both the aggregate grains and the polymer matrix (17), simultaneously as in the high strength cement concretes,
- polymer-cement concretes: dependently on the type of the polymer, they can behave (Fig. 8) similarly to the ordinary concretes or the resin concretes (14).

There is opinion that the polymers added as the admixtures, in the amount less than 5% of the cement mass, do not change the properties of the hardened concrete significantly and affect only the rheological properties of the concrete mix. However, E. Knapen (19) has proven that the water-soluble polymers, like polyvinyl alcohol or methylcellulose, can improve some properties of concrete, particularly the mechanical ones, even if added in the amount less than 1 % of the cement mass. E. Knapen explains this by an interaction on the nano-level with cement matrix microstructure, among others bridging the portlandite layers by the polymer (Fig. 9).

3. Concretes modified using styrene-butadiene co-polymer

The concretes modified using styrene-butadiene co-polymer, SB, are one of the oldest types of PCC. The overlays made from that concrete have been applied on more than 1000 bridges during last 50 years; the material is also used often as the parking lots and garages overlays (2). The key technical features prompting to that modification are: adhesion to the concrete substrate, tightness – low permeability, and frost resistance.

The effective acting of SB modifier has been verified in the concretes with CEM I, II and III cements (2). The most often used content of the polymer is 15 % of the cement mass, i.e. $p/c = 0.15$ (the content of polymer, p/c , is always expressed as the solid polymer content, and water/cement ratio, w/c , always takes into account the water contained in the polymer dispersion).

The co-polymer forms the durable film in the alkaline environment of the hardened concrete. In the presence of the saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ the SB film does not undergo a degradation, and its tensile strength is even improved (Fig. 10). This strengthening can be probably attributed to the chelate bonding created by Ca^{2+} ions.

nie zawartości polimeru ma już niewielki wpływ na czas wiązania.

Skurcz utwardzania betonów modyfikowanych kopolimerem SB jest nie większy niż odpowiednich betonów cementowych. Skurcz ten w znacznie większym stopniu zależy od wartości w/c niż od zawartości kopolimeru (rys. 13).

Wytrzymałość SB-PCC na ściskanie jest niższa niż analogicznego betonu niemodyfikowanego (22). W przypadku zbyt dużej zawartości kopolimeru może to być różnica drastyczna (rys. 14).

Współczynnik pęcznienia SB-PCC jest ok. dwukrotnie mniejszy niż analogicznych betonów niemodyfikowanych (22).

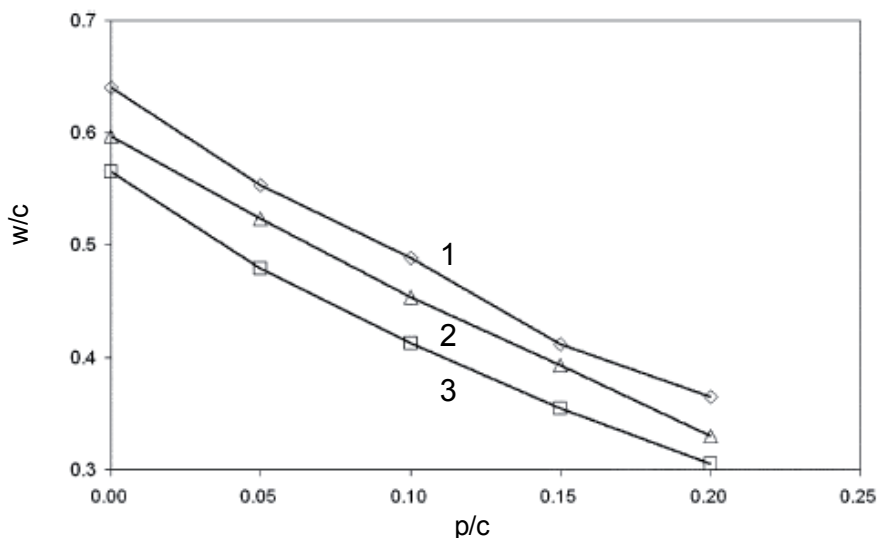
Przyczepność SB-PCC do betonu zwykłego wzrasta ponad dwukrotnie, a nasiąkliwość wodą zmniejsza się również ponad dwukrotnie. Zmniejsza się podatność na karbonatyzację; czas do zainicjowania korozji stali zbrojeniowej w badaniach laboratoryjnych był wydłużony nawet pięciokrotnie (2). Zmniejsza się także podatność na penetrację chlorków w betonie (rys. 15). Ponad 30 nawierzchni mostowych przebadanych w USA wykazało penetrację chlorków od pomijalnej do co najwyżej bardzo małej (2).

4. Betony modyfikowane polimerami akrylowymi

Polimery akrylowe stanowią dobry przykład, jak złożony i zróżnicowany zbiór substancji może się zawierać w jednej nazwie chemicznej. Betony akrylowo-cementowe są znane – pod tą ogólną nazwą – od ponad 35 lat. Intencją poniższego wywodu jest wykazanie, na jak bardzo wysokim stopniu uogólnienia są rozpatrywane praktyczne zagadnienia w obszarze budowlanych kompozytów polimerowych, i na ile ciągle jeszcze dla projektanta i użytkownika betony polimerowe mają cechy „czarnej skrzynki”.

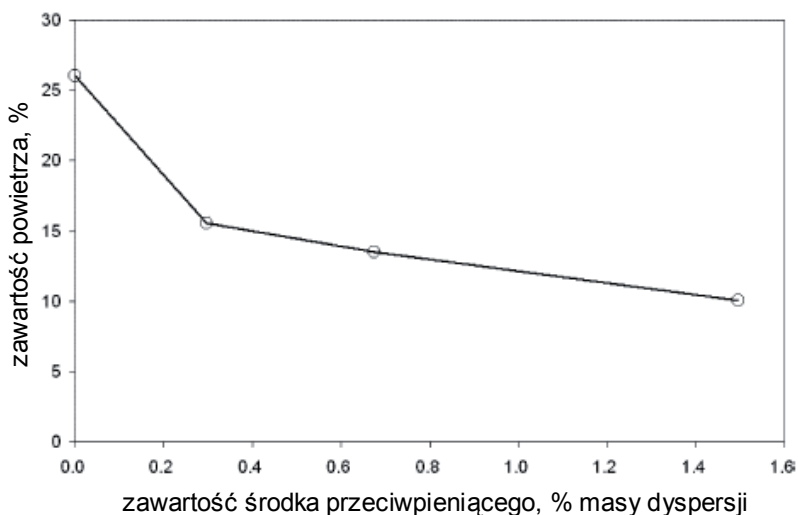
Polimery akrylowe to ogólna nazwa polimerów otrzymywanych w wyniku polireakcji pochodnych monomerów kwasu akrylowego i metakrylowego. W technologii betonów akrylowych praktycznie ważnych jest kilka modyfikatorów polimerowych (rys. 16):

- poliakrylan metylu,
- poliakrylan etylu,
- poliakrylan butylu,
- polimetakrylan metylu,
- polimetakrylan etylu,
- polimetarkrylan butylu.



Rys. 11. Wpływ zawartości SB na wartość w/c niezbędną do zachowania konsystencji (19): 1 – opad stożka 150 mm; 2 – opad stożka 100 mm; 3 – opad stożka 50 mm

Fig. 11. Influence of SB content on w/c ratio necessary for maintaining the consistency (19): 1 – slump 150 mm; 2 – slump 100 mm; 3 – slump 50 mm

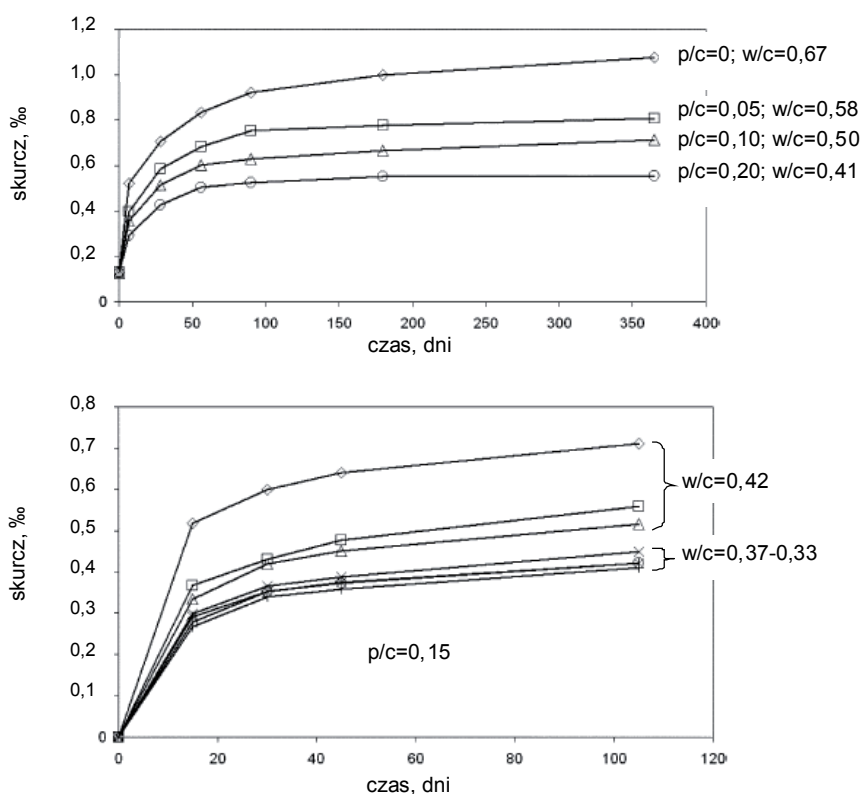


Rys. 12. Wpływ zawartości środka przeciwpieniącego na zawartość powietrza w zaprawie polimerowo-cementowej (20)

Fig. 12. Influence of anti-foaming agent content on the air content in polymer-cement mortar (20)

Addition of SB co-polymer to the concrete mix makes possible to lower w/c ratio with maintaining the unchanged workability (Fig. 11). In practice, $w/c = 0.40$ is used most often. The SB dispersion contains surfactants, what can be the reason for excessive air-entraining of the concrete. Therefore, the commercially available dispersions addressed to concrete modification usually contain also the anti-foaming substance (Fig. 12). Time of mixing with the co-polymer should not exceed 5 minutes. The SB addition extend the setting time by about 20% when $p/c = 0.10$; the further increasing of the polymer content only slightly influence the setting time.

The shrinkage of the concrete modified with SB co-polymer is not higher than that for the corresponding Portland cement concretes. The shrinkage depends on w/c ratio in more significant way than on co-polymer content (Fig. 13).



Rys. 13. Skurcz PCC zawierającego kopolimer SB (1, 21)

Fig. 13. Shrinkage of PCC with SB co-polymer (1, 21)

Właściwości tych polimerów zależą głównie od:

- obecności grupy metylowej CH_3 (metakrylany) lub wodoru H (akrylany) przy węglu alfa,
- długości łańcucha estrowego, która rośnie w szeregu: metyl, CH_3 -; etyl, CH_3 - CH_2 -; butyl, CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -.

Polimery metakrylanu metylu ze względu na przeszkody steryczne (CH_3 -) mają mniejszą możliwość rotacji łańcucha niż poliakrylany. Polimetakrylany są trwalsze, odznaczają się większą wytrzyma-

Tablica 2 / Table 2

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW AKRYLOWYCH (23)

THE BASIC PROPERTIES OF THE ACRYLIC POLYMERS (23)

Polimer Polymer	Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu Elongation at rupture, %	Temperatura zeszklenia Glass transition temperature, °C
Polimetakrylan metylu Polymethyl methacrylate	62	4	105
Polimetakrylan etylu Polyethyl methacrylate	34,5	7	65
Polimetakrylan butylu Polybutyl methacrylate	7	230	20
Poliakrylan metylu Polymethyl acrylate	7	750	6
Poliakrylan etylu Polyethyl acrylate	0,25	1800	-24
Poliakrylan butylu Polybutyl acrylate	0,025	2000	-55

The compressive strength of SB-PCC is lower than the strength of unmodified concrete (22). In the case of very high content of co-polymer the difference can be a drastic one (Fig. 14).

The creep coefficient of SB-PCC is about two times lower than that of the similar but unmodified concretes (22).

The bond strength of SB-PCC to the ordinary concrete increases two times, and water absorbability is two times lower. Also, the susceptibility to carbonisation is lowered; time to initiation of the reinforcing steel corrosion was even five times longer in the laboratory tests (2). The chloride penetration is diminished (Fig. 15). More than 30 bridge overlays tested in the USA have chloride penetration from negligible to very small (2).

4. Concretes modified with acrylic polymers

The acrylic polymers are good example of very complex and diversified group of substances under the same chemical name. The acrylic-cement concretes are known under that general name for more than 35 years. The intention of the following is demonstration the high level of generalisation applied when considering the practical problems involved with building polymer composites; the polymer concretes are still a kind of "black box" for both designer and user.

The acrylic polymers is the general name for the polymers obtained as a result of polyreactions of the derivatives of monomers – acrylic and methacrylic acids. Practically, several polymer modifiers are important in the acrylic concretes technology (Fig. 16):

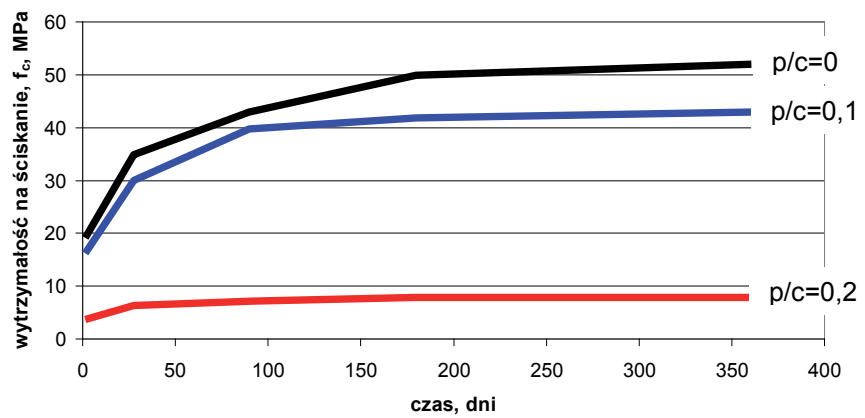
- polymethyl acrylate,

małością na rozciąganie i mniejszym odkształceniem przy zerwaniu. Wydłużanie łańcucha estrowego powoduje – odwrotnie – zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu. Przy tej samej długości łańcucha estrowego polimetakrylany odznaczają się wielokrotnie (nawet ponad stukrotnie) większą wytrzymałością na rozciąganie i mniejszym odkształceniem niż akrylany. Podobnie dramatyczne różnice występują odnośnie do temperatury zeszklenia, T_g (tabl. 2). Polimetakrylany odznaczają się znacznie wyższą temperaturą zeszklenia, która w obu podzbiorach (metakrylany, akrylany) maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha estrowego. Obrazuje to, jak bardzo nieprecyzyjny jest ogólny termin polimery akrylowe. Sytuację dodatkowo komplikuje fakt, że właściwości polimeru zależą także od długości łańcucha głównego – stopnia polimeryzacji (masa cząsteczkowa, M). Odmiany handlowe różnią się nie tylko stopniem polimeryzacji; większość oferowanych na rynku modyfikatorów akrylowych to nie dyskutowane wyżej homopolimery, lecz kopolimery różnych monomerów występujących w różnych proporcjach.

Dyspersje akrylowe zawierają zwykle około 50% stałego polimeru i najczęściej nie mają domieszki przeciwpieniącej. Najczęściej stosuje się modyfikatory polimerowe w ilości 10% masy cementu, $p/c = 0,1$. Do mieszanki betonu polimerowego zwykle wprowadza się od 0,1% do 0,2% domieszki przeciwpieniącej. Warunki pielęgnacji – podobnie jak w przypadku betonów modyfikowanych kopolimerami styrenowo-butadienowymi – mają istotny wpływ na właściwości betonu. Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się w mieszanych warunkach pielęgnacji (rys. 17).

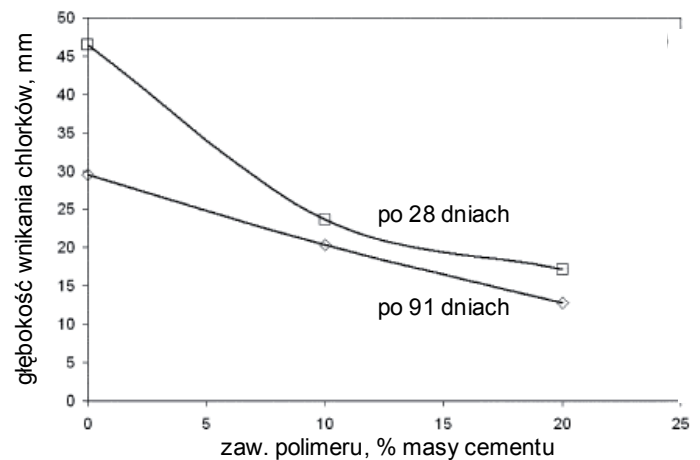
Betony akrylowe odznaczają się poprawą odporności na ścieranie, zwiększoną adhezją, wyższą wytrzymałością na rozciąganie i zginanie oraz polepszoną udarność w porównaniu do analogicznego betonu niemodyfikowanego (tabl. 3). Wprowadzenie dyspersji polimerowej umożliwia zmniejszenie w/c . Poprawa właściwości technicznych jest jednakże wynikiem powstawania ciągłej błony polimerowej (koalescencja polimeru) i hydratacji cementu przy zmniejszonym w/c . Charakterystyczne jest, że warunki pielęgnacji sprzyjające hydratacji cementu pozwalają na otrzymanie betonu o wysokiej wytrzymałości na ściskanie, a warunki preferujące koalescencję polimeru poprawiają „ciągliwość” betonu – wzrasta wytrzymałość na rozciąganie, zginanie i udar (tabl. 3, rys. 18 a).

Główny łańcuch polimerów akrylowych składa się wyłącznie z atomów węgla i w związku z tym nie podlega hydrolizie. Hydrolizie może ulegać tylko boczny łańcuch estrowy; przebiega ona jednakże z niewielką szybkością. Badania laboratoryjne, jak i doświadczenia z praktyki, potwierdzają dużą trwałość PCC; betony nie ulegają przebarwieniu, są trwałe w warunkach dużej wilgotności, odporne na korozję mrozową. Penetracja chlorków zmniejsza się



Rys. 14. Narastanie wytrzymałości na ściskanie betonu o różnych zawartościach kopolimeru SB, na podst. (21)

Fig. 14. Increase of compressive strength of the concretes with various contents of SB co-polymer, based on (21)



Rys. 15. Wpływ zawartości kopolimeru SB w betonie na głębokość wnikania jonów chlorkowych z wody morskiej (21)

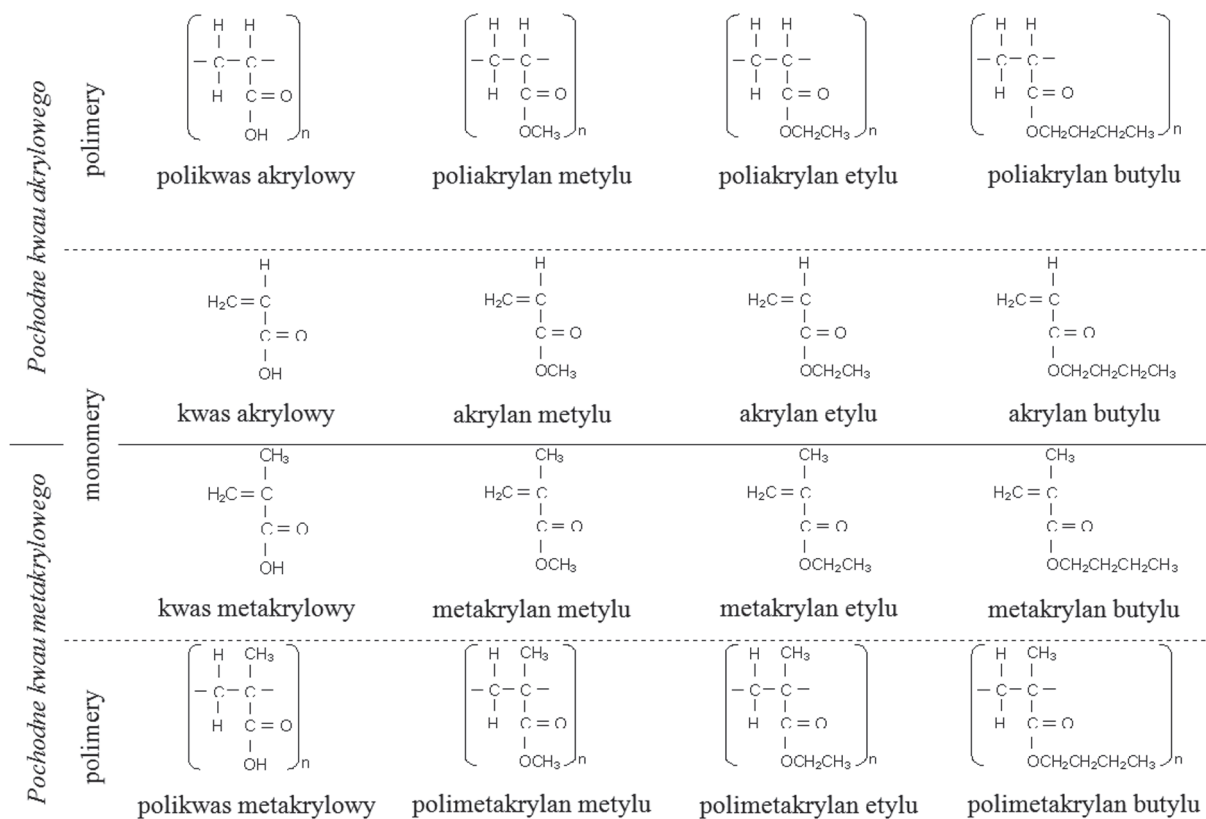
Fig. 15. Influence of SB co-polymer content on the depth of penetration of the chloride ions from sea water (21)

- polyethyl acrylate,
- polybutyl acrylate,
- polymethyl methacrylate,
- polyethyl methacrylate,
- polybutyl methacrylate.

The properties of those polymers are significantly depending on:

- the presence of the methyl group CH_3 (methacrylates) or hydrogen H (acrylates) at the alpha carbon atom,
- the length of the ester chain, which is growing as follows: methyl, CH_3- ; ethyl, CH_3-CH_2- ; butyl, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$.

The polymers of methyl methacrylate, due to the steric barriers (CH_3-), have less possibility of the chain rotation than have polyacrylates. The polymethacrylates are more durable and have higher tensile strength and lower deflection at rupture. The increase of the length of the ester chain causes – reversibly – the lowering of the tensile strength and higher elongation at rupture. At the same



Rys. 16. Pochodne kwasów (monomery) akrylowego i metakrylowego i ich polimery ważne w technologii betonów akrylowych

Fig. 16. Derivatives of the acrylic and methacrylic acids (monomers) and their polymers important in the acrylic concretes technology

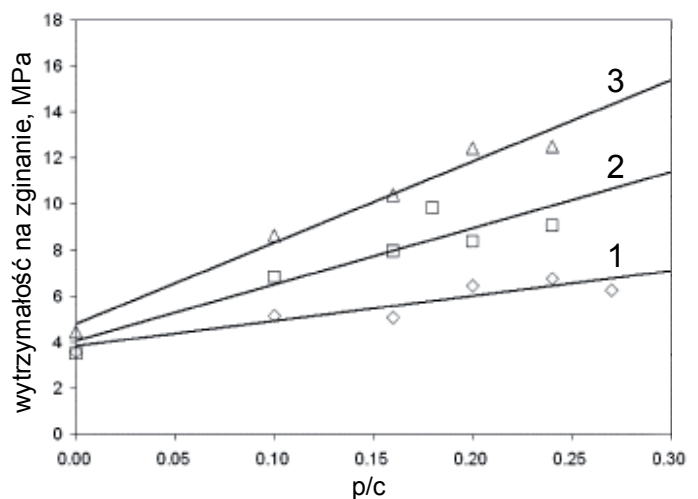
wraz ze wzrostem zawartości polimeru (rys. 18 b).

Betony i zaprawy akrylowo-cementowe są używane jako posadzki przemysłowe, zwłaszcza narażone na ścieranie i wibrację (także powierzchnie przelewowe przegród wodnych). Zaprawy akrylowo-cementowe są stosowane jako tynki zewnętrzne nanoszone technologią betonu natryskowego oraz zewnętrzne warstwy dekoracyjne na ociepleniach styropianowych.

5. Betony epoksydowo-cementowe

Betony epoksydowo-cementowe, znane również jako epoksyce, stanowią jedyny praktycznie wykorzystywany przykład PCC-post-mix. Proces polimeryzacji przebiega po wymieszaniu składników, równocześnie z hydratacją cementu. Celem tej modyfikacji, podobnie jak w przypadku innych rodzajów PCC, jest: wzrost wytrzymałości na rozciąganie, zwiększenie przyczepności, poprawa szczelności, zmniejszenie modułu sprężystości, poprawa mrozoodporności. Polepszenie to następuje z reguły w większym stopniu, niż ma to miejsce w innych odmianach PCC. Poprawa chemoodporności (również odporność na kwasy), jest wyraźniej zaznaczona, a wytrzymałość na ściskanie nie ulega obniżeniu, w przeciwieństwie do innych odmian betonów polimerowo-cementowych. Wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość na zginanie może być dwukrotnie, a odporność na ścieranie nawet trzykrotnie większa niż analogicznego betonu niemodyfikowanego (tablica 4).

Betony epoksydowo-cementowe są znane i stosowane od ponad



Rys. 17. Wpływ warunków dojrzewania na wytrzymałość na zginanie zaprawy akrylowo-cementowej (22): 1 – warunki mokre; 2 – warunki suche; 3 – warunki mieszane

Fig. 17. Influence of the curing conditions on the flexural strength of the acrylic-cement mortar (22): 1 – wet conditions; 2 – dry conditions; 3 – mixed conditions

length of the ester chain, the polymethacrylates have many times (even 100 times) higher tensile strength and lower deflection than polyacrylates. The similarly dramatic differences refer to the glass transition temperature, T_g (Table 2). Polymethacrylates have much higher T_g , which in both sub-groups (methacrylates, acrylates) decreases along with elongation of the ester chain. This gives a picture how unprecise is the general term acrylic polymers. The

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE BETONÓW AKRYLOWO-CEMENTOWYCH (24)

MECHANICAL PROPERTIES OF ACRYLIC-CEMENT CONCRETES (24)

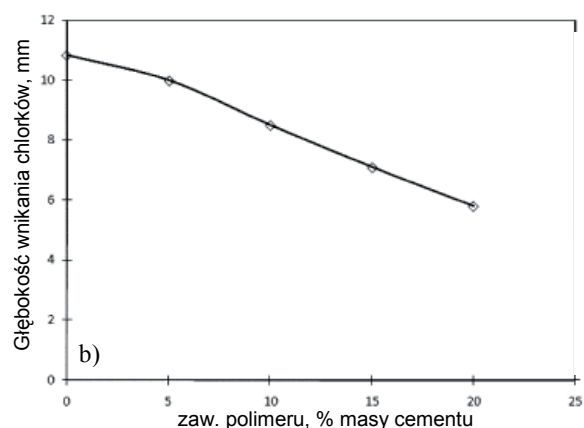
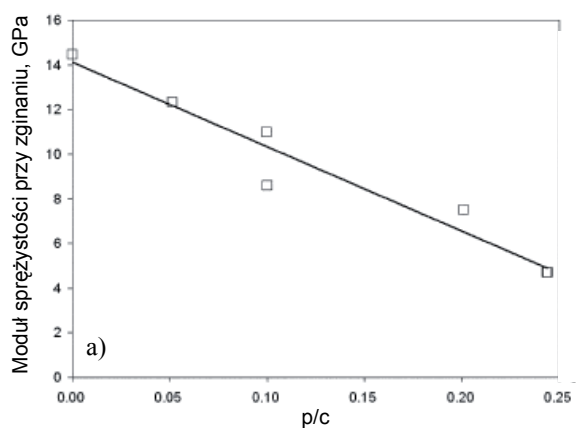
p/c	0,00	0,10	0,15	0,20
w/c	0,48	0,40	0,37	0,35
Gęstość / Density, kg/m ³	1995	1995	1995	1995
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength, MPa				
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych after 28 days in dry conditions	1,6	3,7	4,2	5,9
po 28 dniach w warunkach mokrych after 28 days in wet conditions	3,7	-	-	-
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych + 7 dni w wodzie after 28 days in dry conditions + 7 days in water	2,1	2,3	2,4	3,4
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa				
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych after 28 days in dry conditions	16,5	37,6	39,4	39,3
po 28 dniach w warunkach wilgotnych after 28 days in wet conditions	40,0	-	-	-
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych + 7 dni w wodzie after 28 days in dry conditions + 7 days in water	30,5	32,4	35,4	37,7
Wytrzymałość na zginanie / Flexural strength, MPa				
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych after 28 days in dry conditions	4,2	9,4	10,9	39,3
po 28 dniach w warunkach wilgotnych after 28 days in moist conditions	7,4	-	-	-
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych + 7 dni w wodzie after 28 days in dry conditions + 7 days in water	5,1	6,6	7,0	7,3
Przyczepność w warunkach ścinania / Bond strength at shearing, MPa				
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych after 28 days in dry conditions	0,3(A)	>3,5(C)	>4,5(C)	>3,8(C)
po 28 dniach w warunkach wilgotnych after 28 days in moist conditions	1,3(A)	-	-	-
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych + 7 dni w wodzie after 28 days in dry conditions + 7 days in water	1,0(A)	2,0(C)	2,17(C)	2,3(C)
Odporność na uderzenie / Impact resistance, Nm				
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych after 28 days in dry conditions	0,77	1,4	1,8	2,5
po 28 dniach w warunkach wilgotnych after 28 days in moist conditions	0,8	-	-	-
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych + 7 dni w wodzie after 28 days in dry conditions + 7 days in water	1,0	1,2	1,5	2,0
Ścieralność / Abrasion resistance, % utraty masy				
po 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych after 28 days in dry conditions	23,8	1,7	1,2	1,6
po 28 dniach w warunkach wilgotnych after 28 days in moist conditions	5,1	-	-	-

40 lat. Otrzymywanie tych betonów nie wymaga zasadniczych zmian technologicznych; przestrzega się jednakże, że powinny je wykonywać osoby z odpowiednim doświadczeniem. Dwuskładnikowy system żywica (składnik A) i utwardzacz (składnik B) z reguły zawiera też domieszkę środka powierzchniowo czynnego. Najczęściej przyjmuje się $p(A+B)/c = 0,1-0,2$.

Mieszanki modyfikowane żywicą epoksydową z reguły wymagają mniej wody dla zachowania tej samej urabialności. Dodatkowo napowietrzenie w celu zapewnienia mrozoodporności jest zbęd-

situation is additionally complicated by the fact that the properties of the polymer depend also on the length of the main chain – on the polymerisation degree (molecular mass, M). The commercial variants differ not only by polymerisation degree; the majority of acrylic modifiers offered on the market are not the above described homopolymers, but co-polymers of various monomers used in various proportions.

The acrylic dispersions contain usually about 50 % of the solid polymer and most often do not contain the anti-foaming admixture.



a)

b)

Rys. 18. Ze wzrostem zawartości polimeru zmniejsza się moduł sprężystości (a) (21) i głębokość wnikania chlorków (b) (22)

Fig. 18. Modulus of elasticity (a) and depth of chloride penetration (b) are diminishing along with increase of the polymer content (21, 22)

Tablica 4 / Table 4

CECHY TECHNICZNE BETONU EPOKSYDOWO-CEMENTOWEGO I CEMENTOWEGO (24, 25)

TECHNICAL PROPERTIES OF EPOXY-CEMENT CONCRETE AND PORTLAND CEMENT CONCRETE (24, 25)

Warunki dojrzewania Curing conditions	Beton epoksydowo-cementowy Epoxy-cement concrete	Beton niemodyfikowany Unmodified concrete
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength, MPa		
Suche / Dry	5,7	30,36
+ 28 dni wodzie 25°C + 28 days in water at 25°C	5,0	3,17
Wytrzymałość na zginanie / Flexural strength, MPa		
Suche / Dry	11,4	5,87
+ 28 dni wodzie 25°C + 28 days in water at 25°C	11,2	5,93
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa		
Suche / Dry	51,8	37,95
+ 28 dni wodzie 25°C + 28 days in water at 25°C	48,3	42,09
Moduł sprężystości / Modulus of elasticity, GPa	18,6	21,4
Wsp. rozszerzalności cieplnej Thermal expansion coefficient, mm/mm/C	14,4×10 ⁶	6,0×10 ⁶
Odporność na korozję solną / Resistance to salt corrosion		
20 cykli / 20 cycles	brak uszkodzeń no damages	uszkodzenie damage
50 cykli / 50 cycles	brak uszkodzeń no damages	–
Odporność na korozję kwasową Resistance to acid corrosion (15% HCl)	reakcja powierzchniowa only superficial reaction	całkowita dezintegracja total disintegration
Odporność na starzenie, liczba przejazdów 9,5 mm koła o masie 180 kg Ageing resistance, number of loading by 9.5 mm wheel of the mass 180 kg	7700	2400

ne. Mieszanke cementu, kruszywa i 1/2 objętości wody miesza się w betoniarnie. Odrębnie miesza się składniki żywicy A+B, tak powstałą emulsję dodaje się do betoniarki wraz z pozostałą częścią wody, po czym całość miesza się przez 2 do 5 minut. Zbyt długie mieszanie może powodować nadmierne napowietczenie mieszanki. Pielęgnację prowadzi się tak, jak dla innych rodzajów PCC. Narzędzia i pojemniki należy bezzwłocznie oczyścić przed związaniem żywicy epoksydowej. Niezwiązane spoiwo może być rozpuszczone w eterze glikolowym.

Beton epoksydowo-cementowy jest używany, między innymi, do napraw konstrukcji betonowych i do wykonywania powłok ochronnych.

6. Podsumowanie

Betony polimerowo-cementowe są znane i stosowane od ponad pięćdziesięciu lat, jednak ostatnia dekada przyniosła ich szczególny rozwój. Polimer dodany do cementu w odpowiedniej ilości może współdziałać ze spoiwem cementowym. Powoduje to znaczne zmiany zarówno we właściwościach technologicznych, jak i użytkowych kompozytu. Zdecydowana większość z tych właściwości ulega poprawie, niektóre bardzo znacznie (wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, przyczepność do podłoża, cieczo- i gazoszczelność).

Bardzo dobre właściwości materiałów o spoiwach polimerowo-cementowych powodują, że ich wykorzystanie stale wzrasta. Podstawowym obszarem zastosowań pozostają naprawy i ochrona konstrukcji przed korozją, a także nawierzchnie drogowe i mostowe, posadzki przemysłowe i elementy prefabrykowane.

Kompozyty polimerowo-cementowe pozostają obiektem zainteresowania ze strony badaczy, jako że wiele zagadnień z tej dziedziny nie jest jeszcze w pełni rozstrzygniętych. Dotyczy to zwłaszcza mechanizmów modyfikacji matrycy cementowej przez polimery oraz kierunków zmian właściwości kompozytu, powodowanych przez tę modyfikację. Proponowane są nowe rodzaje kompozytów polimerowo-cementowych, a zakres ich zastosowań jest wciąż poszerzany.

Literatura / References

1. L. Czarniecki, Cement Wapno Beton, 77, 63-85 (2010).
2. Report on polymer-modified concrete, Report of ACI Committee 548, ACI Publication nr 548.3R-09, Farmington Hills, USA, 2009.
3. J. Pera, J. Ambrose, 10th International Congress on Polymers in Concrete, Hawaii, USA, 2001 (na CD).
4. J. A. Larbi, J. M. Bijen, 6th International Congress on Polymers in Concrete, 185-192, Shanghai 1990.
5. L. Czarniecki, H. Schorn, Journal for Restoration of Buildings and Monuments, 3, 141-151 (2007).
6. A. Beeldens, D. Van Gemert, H. Schorn, Y. Ohama, L. Czarniecki, RILEM International Journal Materials and Structures, 280, 601-607 (2005).
7. D. G. Walters, Concrete International, 4, 30-34 (1992).

The typical p/c used is 0.1. The anti-foaming admixture is usually introduced into the polymer-cement concrete mix in the amount of 0.1% to 0.2% of the cement mass. The curing conditions – as in the case of the concretes modified with styrene-butadiene copolymers – are important for the concrete properties. The best results are obtained in the mixed curing conditions (Fig. 17).

The acrylic concretes have improved abrasion resistance, higher adhesion, higher tensile and flexural strength and improved impact resistance, as compared to the unmodified concrete (Table 3). Introduction of the polymer dispersion makes possible to diminish the w/c ratio. Improvement of the technical properties is then a result of formation of the continuous polymer film (coalescence) and hydration of Portland cement at lower w/c. What is characteristic, is that curing conditions preferring the cement hydration allow to obtain the concrete of the higher compressive strength, while the conditions preferring the polymer coalescence improve the "flexibility" of concrete – the tensile strength, flexural strength and impact resistance are increasing (Table 3, Fig. 18 a).

The main chain of the acrylic polymers only consists of the carbon atoms and, therefore, does not undergo a hydrolysis. Only the side ester chain can hydrolyse; the reaction is, however, slow. The laboratory tests and practical experiences confirm the durability of acrylic PCC; the concretes do not de-coloured, are durable in the high humidity conditions and have very good frost resistance. The depth of chloride penetration is diminishing along with increase of the polymer content (Fig. 18 b).

The acrylic-cement concretes and mortars are used as industrial floors, particularly when undergo to abrasion and vibration (also the surfaces of the water dams). The acrylic-cement mortars are used as the external plasters applied by spraying and the external decorative layers on the foamed polystyrene thermal insulations.

5. Epoxy-cement concretes

The epoxy-cement concretes, also known as epoxycem, are the only practical example of using of PCC-postmix. The polymerisation process takes place after mixing of the components, simultaneously with the cement hydration. The aim of modification is, as in the case of other types of PCC: increase of tensile strength and adhesion, improvement of tightness, decrease of modulus of elasticity, improvement of frost resistance. The degree of improvement is usually higher than in the case of other PCC. The chemical resistance is better (also to acids), and the compressive strength – in opposition to the other types of PCC – is not worsened. The tensile strength and flexural strength can be two times higher, and abrasion resistance even three times higher than that of unmodified concrete (Table 4).

The epoxy-cement concretes are known and used for more than 40 years. Production of those concretes requires no substantial changes in technology; however, manufacturing by the suitably skilled persons is recommended. Two-component system resin

8. D. G. Walters, ASTM Special Technical Publication STP 1176: "Polymer-Modified Hydraulic-Cement Mixtures" (eds. Louis A. Kuhlmann and D. Gerry Walters), ASTM, 6-18, Philadelphia-Fredericksburg, 1993.
9. Y. Ohama, K. Demura, 3rd Southern African Conference on Polymers in Concrete, 240-249, Johannesburg 1997.
10. Y. Jo, Y. Ohama, K. Demura, 1st East Asia Symposium on Polymers in Concrete, 231-240, Chuncheon 1994.
11. T. Katsuhata, Y. Ohama, K. Demura, 10th International Congress on Polymers in Concrete, Hawaii, USA, 2001 (na CD).
12. Y. Ohama, K. Demura, H. Uchikawa, JCA Proceedings of Cement & Concrete, 49, 252-257 (1995).
13. L. Czarnecki, P. Łukowski, Materiały Budowlane, 2, 2-4 (2008).
14. P. Łukowski, Rola polimerów w kształtowaniu właściwości spoiw i kompozytów polimerowo-cementowych, Politechnika Warszawska, Prace Naukowe – Budownictwo, z.148, Warszawa 2008.
15. V. C. Li, M. P. Maalej, Cement and Concrete Composites, 4, 223-237 (1996).
16. S. Mindess, The fracture process zone in concrete. W: "Toughening Mechanisms in Quasi-Brittle Materials" (ed. S.P. Shah), Kluwer Academic Publishers, 271-286, Dordrecht 1991.
17. L. Czarnecki, V. Lach, 1st International Symposium on Brittle Matrix Composites, 241-261, Jabłonna, 1985; Elsevier, London, 1986.
18. L. Czarnecki, P. Łukowski, Optimization of polymer-cement concretes. W: "Optimization methods for material design of cement-based composites" (red. A. M. Brandt), Modern Concrete Technology 7, E & FN Spon, 231-250, London and New York 1998.
19. E. Knapen, Microstructure formation in cement mortars modified with water-soluble polymers, Ph.D. thesis, Katholieke Universiteit Leuven, 2007.
20. Y. Ohama, Polymer-Modified Mortars and Concretes. W: Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology (ed. Ramachandran V.S.), Chapter 7, Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, USA, 1995.
21. Y. Ohama, ACI Materials Journal, 6, 511-518 (1987).
22. Y. Ohama, S. Kan, International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 4, 229-233 (1982).
23. J. A. Lavelle, ACI Materials Journal, 1, 41-48 (1988).
24. S. Popovics, ACI Publication SP-89 "Polymer Concrete: Uses, Materials and Properties" (ed. J.T. Dikeou, D.W. Fowler), 207-229, American Concrete Institute, Farmington Hills, USA, 1985.
25. L. K. Aggarwal, P.C. Thapliyal, S.R. Karadea, Construction and Building Materials, 2, 379-383 (2007).

Niniejszy artykuł opracowano w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, grant nr N506 257 637.

Niniejszy artykuł opracowano na podstawie wykładu wygłoszonego na konferencji Ogólnopolskie Warsztaty Projektanta Konstrukcji (WPPK'2010).

(component A) and hardener (component B) usually contains also the admixture of surfactant. Most often used $p(A+B)/c$ is 0.1–0.2.

The mixes modified with epoxy resin usually require less water for maintaining the same workability. Additional air-entraining for improving the frost resistance is not needed. Portland cement, aggregate and $\frac{1}{2}$ of the water volume is mixed in the concrete mixer. The A and B components of the polymer are mixed separately and the obtained emulsion is added to the mixer together with the remained part of water; then, the whole mix is mixed by 2 to 5 minutes. Too long mixing can cause the excessive air-entraining of the epoxy-cement concrete mix. The curing conditions should be similar to those used for other types of PCC. The tools and containers should be cleaned immediately, before the hardening of the resin. The unhardened binder can be dissolved in glycol ether.

The epoxy-cement concrete is used, among others, for repairing of the concrete structures and for making the protective coatings.

6. Summary

Polymer-cement concretes are known and used for more than fifty years, but their particularly intensive development has been observed in the last decade. The polymer added to the Portland cement can co-operate with the cement binder. This causes significant changes in both technological and use properties of the composite. The vast majority of these properties is improved, some very significant (tensile and flexural strength, adhesion to the substrate, tightness).

Very good properties of the materials with polymer-cement binders are the reason for their growing use. The main area of using is repairing and anti-corrosion protection, as well as roads and bridges pavements and overlays, industrial floors and pre-cast elements.

The polymer-cement composites remain the subject of the interest of researchers, as many problems from that range are still not resolved. This refers, particularly, to the mechanisms of cement matrix modification by polymers and directions of changes of the material properties, caused by that modification. Also, new types of polymer-cement composites are proposed, and the range of their use is still enlarged.

The paper has been prepared under the framework of the research project financed by Ministry of Science and Higher Education, grant No. N506 257 637.

The lecture presented on the Workshop for Structure Designers (WPPK'2010) has been used as the background of the paper.