

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

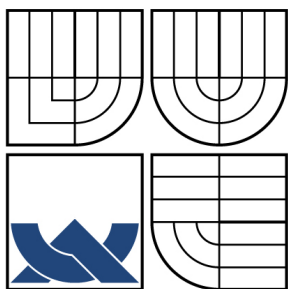
LATEXY MODIFIKOVANÉ CEMENTOVÉ MATERIÁLY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

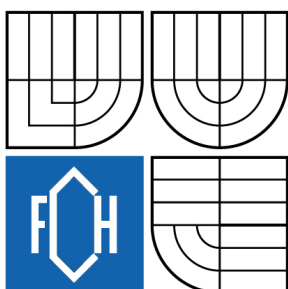
VÁCLAV VINTER

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

LATEXY MODIFIKOVANÉ CEMENTOVÉ MATERIÁLY

LATEXES MODIFIED CEMENTITIOUS MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

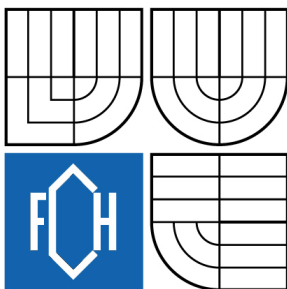
VÁCLAV VINTER

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0207/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie materiálů	
Student(ka)	Vinter Václav	
Studijní program	Chemie a technologie materiálů (M2808)	
Studijní obor	Chemie materiálů (2808T004)	
Vedoucí diplomové práce	Ing. František Šoukal, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce	doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.	

Název diplomové práce:

Latexy modifikované cementové materiály

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerže
2. Příprava cementových materiálů modifikovaných latexy jednotlivých typů - elastomerní, termoplastické, termosetické, bituminózní a směsné latexy
3. Sledování základních charakteristik připravených materiálů (pevnost v tlaku a v tahu za ohybu, nasákavost, vývoj hydratačního tepla, otěruvzdornost ...)
4. Ověření možnosti zhutnění směsí pomocí twin-roll mixeru

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Václav Vinter
student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá sledováním mechanických vlastností a struktury připravených latexy modifikovaných cementových materiálů, což jsou cementové kompozity anorganického pojiva (portlandského cementu) a příslušného organického polymerního latexu.

Příprava, postup a zpracování polymer cementového materiálu na bázi portlandského cementu byla optimalizována s cílem dosažení co nejkompaktnější struktury produktu a s tím spojených co nejlepších mechanických vlastností. Experimentální práce byla zaměřena na sledování vlivu typu a množství polymerního latexu zejména na mechanické vlastnosti a kinetiku hydratace jak s daným plnivem i bez něj. Byla ověřena i možnost zhutnění materiálu vysokosmykovým mícháním na twin-roll mixeru, prototypu k výrobě MDF kompozitu.

Druhá část práce byla zaměřena na analýzu připraveného polymer cementového materiálu. Pro zjištění vlivu přídatku polymerního latexu a jeho dávkování na hydrataci cementové pasty byla provedena termická analýza DTA/TGA a následně analýza kompozitu pomocí infračervené spektroskopie. Na závěr bylo provedeno mikroskopické studium pomocí optického mikroskopu.

ABSTRACT

In this thesis, the development of mechanical properties and structure of latex modified cementitious materials during hydration was studied. Latex modified materials are composites of inorganic cement (portland cement) and organic polymer latex.

Preparation, processing and fabrication of the polymer cement material based on portland cement was optimized with aim to reach the most compact structure of the product with the finest mechanical characters. The experimental part was pointed to observe influence of the type and amount of polymer latex with focus on mechanical characters and hydration kinetics with given filling as well as without it. In presented work, the possibility of compaction of the material by high-shear mixing within twin-roll mixer (the prototype for production of MDF composite) was verified.

The second part of the labor was aimed to analysis of prepared polymer-cementitious material. For determination of influence of batching of added polymer latex on hydration of cement paste the thermal analysis (DTA/TGA) and infrared spectroscopy of composite was done. At last the microscopic observation by optical microscope was carried.

KLÍČOVÁ SLOVA

cement, polymerní latex, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, struktura

KEYWORDS

concrete, polymer latex, flexural strength, compressive strength, structure

VINTER, V. *Latexy modifikované cementové materiály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 70 s. Vedoucí diplomové práce Ing. František Šoukal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis diplomanta

Poděkování:

*Chtěl bych vyjádřit poděkování
vedoucímu diplomové práce
Ing. Františkovi Šoukalovi Ph.D.
a celému kolektivu Ústavu chemie
materiálů FCH VUT v Brně za ochotu,
cenné rady a inspiraci při mé práci*

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. CÍL PRÁCE	8
3. TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1. Polymery modifikované cementové materiály	9
3.1.1. Úvod k problematice	9
3.2. Suroviny pro modifikované cementové materiály	9
3.2.1. Polymerní latexy	9
3.2.2. Cement	11
3.2.3. Kamenivo	11
3.2.4. Jiná aditiva	11
3.3. Portlandský cement	11
3.3.1. Příprava surovinové směsi	11
3.3.2. Výroba slínku	12
3.2.3. Mineralogické složení portlandského slínku	13
3.3.4. Výroba portlandského cementu	14
3.3.5. Hydratace portlandského cementu	15
3.3. Míšení komponent PMC materiálů	17
3.4. Princip modifikace polymerními latexy	18
3.4.1. Tvorba polymer-cementového co-matrixu	18
3.4.2. Proces vytvoření polymerního filmu	19
3.5. Reakce mezi komponentami PMC materiálů	21
3.6. Vlastnosti latexem modifikovaných systémů	21
3.6.1. Mechanické vlastnosti	22
3.6.2. Penetrace chloridových iontů	23
3.6.4. Odolnost proti vodě	23
3.6.5. Propustnost plynů	24
3.6.6. Adheze a pevnost vazby	24
3.6.7. Rázová houževnatost	24
3.6.9. Chemická odolnost	24
3.6.10. Teplotní odolnost	24
3.7. Aplikace PMC materiálů	25
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1. Seznam použitých chemikálií	26
4.2. Komponenty PMC	26
4.2.1. Polymerní latexy	26
4.2.2. Portlandský cement	28
4.3. Příprava PMC materiálu	29
4.3.1. Složení pasty	29
4.3.2. Zpracování a příprava zkušebních trámců	30
4.3.3. Tvrdnutí směsi	30
4.3.4. Použití plastifikátoru	30
4.3.5. Zpracování na twin roll mixeru	31
4.3.6. Měření mechanických vlastností	33
5. VÝSLEDKY A DISKUSE	34
5.1. Mechanické vlastnosti	34
5.1.1. PMC pasta	34
5.1.2. PMC pasta s plnivem	39
5.1.3. PMC pasta s přídavkem plastifikátoru	41

5.1.4. Zhutnění PMC pasty na twin roll mixeru	43
5.2. Roztažnost a nasákavost	45
5.3. Kalorimetrie	48
5.4. Analýza připravených PMC materiálů	52
5.4.1. Infračervená spektroskopie	52
5.4.3. Termická analýza	55
5.4.4. Mikroskopické studium struktury	58
6. ZÁVĚR	65
7. LITERATURA	68
8. SEZNAM SYMBOLŮ	70

1. ÚVOD

Ve stavebnictví se v celosvětovém měřítku vedle dřeva, kovových výrobků, plastů a keramických látek používá materiálů, které v širším pojetí nazýváme maltoviny. Jsou to anorganické látky, které se vyrábějí zpravidla tepelným zpracováním přírodních surovin vhodného složení. Po smíchání s potřebným množstvím vody vzniká dobře zpracovatelná směs, která posléze tuhne a tvrdne. V průběhu tuhnutí a tvrdnutí probíhají často velmi složité chemické reakce, které zahrnujeme do procesu hydratace. Přes stálý význam cementu jako nejdůležitějšího stavebního pojiva se stále více uplatňují další stavební látky, jejichž pojivové schopnosti umožňují přípravu různých druhů malt a betonů. Tyto látky patří svým charakterem do oblasti anorganické, ale zejména organické, čímž rozšiřují původní bázi tradičních pojiv. K odlišení od běžného neboli cementového betonu jsou tyto betony označovány podle použité pojivové složky, např. asfaltobeton, polymer beton, silikátobeton apod. Pokud není možné takto stručně výrobek s jiným pojivem nazvat, používá se širšího označení, např. beton s vodním sklem, struskoalkalický beton apod. Oblast malt se ale rozšířila o používání dalších pojiv, zejména na organické bázi.

Existují tři rozdílné způsoby jak může být organický polymer kombinován s anorganickým cementem. Jedná se o polymery modifikované cementové materiály, polymery impregnované cementové materiály, kde je polymer použitý k vyplňování pórů v prostoru vytvrzené cementové pasty a tzv. MDF cementové materiály, v němž je nový materiál může být vytvořen chemickou interakcí mezi polymerem a složkami anorganického pojiva.

Tato diplomová práce se zabývá polymery modifikovanými cementovými materiály, kde výsledný materiál obsahuje dvě různě chovající se pojiva. Spojením převládajícího pojiva – cementové pasty a doplňujícího pojiva – polymerního latexu dojde ke vzájemnému spolupůsobení mezimolekulárních soudržných sil. Obě pojiva mezi sebou chemicky nereagují, a pokud nějaké chemické vazby vzniknou, nepřevládají a o spolupůsobení obou pojiv nerozhodují. Jednou z hlavních pozitivních vlastností polymer cementových materiálů je zvýšení pevnosti v tahu za ohybu, která je ale spojena se snížením pevnosti v tlaku, protože při namáhání tlakem se velmi pružné filmy z polymeru tak neuplatní a tím o pevnosti v tlaku rozhodují srůsty gelových a krystalických fází hydratovaného cementu, jichž je v jednotce objemu méně. Zato při namáhání tahem pružné filmy vydatně spolupůsobí a pevnosti zvyšují. Polymerní latexy se používají také jako přísady ke zvýšení přilnavosti k podkladu ale z důvodu formování polymerního filmu ve struktuře latexem modifikované cementové pasty poskytuje tento jev také další změny vlastností oproti obyčejnému cementu.

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce je studium vývoje struktury a mechanických vlastností modifikovaných cementových materiálů polymerními latexy v závislosti na množství přidávaného polymerního latexu k cementové pastě.

K přípravě zkušebních trámců bylo použito portlandského cementu CEM I 42,5 R a čtyř rozdílných typů komerčních polymerních latexů ze skupiny elastomerů a plastomerů výrobce Polymer Latex GmbH, Německo a polymerní latex Duvilax BD 20 vyráběný firmou Duslo Šaľa, Slovensko. Experimentální práce byla zaměřena na sledování vlivu typu polymeru v použitém latexu a jeho dávkování na mechanické vlastnosti připravených kompozitů.

Pro stanovení vlivu latexů na hydrataci cementové pasty s přídavkem polymerního latexu a jeho rozdílného dávkování byla provedena termická analýza DTA/TGA a následně analýza cementového kompozitu pomocí infračervené spektroskopie. Na závěr byla provedena mikroskopická studie pomocí optického mikroskopu.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Polymery modifikované cementové materiály

3.1.1. Úvod k problematice

Cementové materiály z portlandského cementu jsou vyráběny jako populární materiál více než 170 let na celém světě. Nicméně, tyto materiály mají svoje nevýhody, například jako zpožděné tvrdnutí, nízkou tahovou sílu, vysoké smrštění, nízký odpor proti chemikáliím a jiné nedostatky.

Pro redukci těchto nevýhod cementových materiálů, bylo vyzkoušeno užití polymerů do cementových past. Jedním z těchto pokusů jsou polymery modifikované materiály, které jsou připravovány míšením buď polymeru nebo monomeru v dispergované, práškové nebo kapalné formě s čerstvou cementovou směsí a následně formovány a je-li to potřeba, monomer obsažený v cementové pastě je polymerizován až v kompozitním materiálu, tedy „in situ“ [1].

Polymery a monomery používané jako modifikační příměsi :

- Polymerní latexy
- Re-dispergovatelné polymerní prášky
- Vodou ředitelné polymery
- Kapalné pryskyřice
- Monomery

3.2. Suroviny pro modifikované cementové materiály

3.2.1. Polymerní latexy

Z mnoha typů polymerů, které lze použít pro výrobu modifikovaných cementových materiálů, jsou latexem modifikované materiály mnohem používanější jako modifikátory než ostatní uvedené příklady příměsí.

Polymery a monomery ať už ve formě latexů, vodou ředitelných polymerů, kapalných pryskyřic nebo monomerů, které se používají v cementových kompozitech jako jsou malty a betony, jsou velmi důležité pro cementovou hydrataci a změnu či formování polymerní fáze, kde směs má monolitickou fázi matrice se síťovanou strukturou, ve které se hydratovaná cementová fáze a polymerní fáze vzájemně prolínají.

Vodné disperze polymerů jsou v podstatě hydrosoly, které obsahují tři základní složky: vodu, polymer a nepolymerní látky (emulgátory, změkčovadla, ochranné koloidy aj.)

Polymery jsou prostřednictvím emulgátorů stejnoměrně rozptýleny ve vodě a stabilizovány, aby nenastala předčasná koagulace polymeru při rozmíšení disperze ve směsi. Polymerní latex obsahuje velmi malé polymerní částice (průměr 0,05-5 μ m) dispergované ve vodě, které jsou připravovány emulsní polymerací a dělí se na tři typy na základě elektrického náboje na polymerní částici, který je stanovován podle použitého činidla při produkci daného polymerního latexu[2].

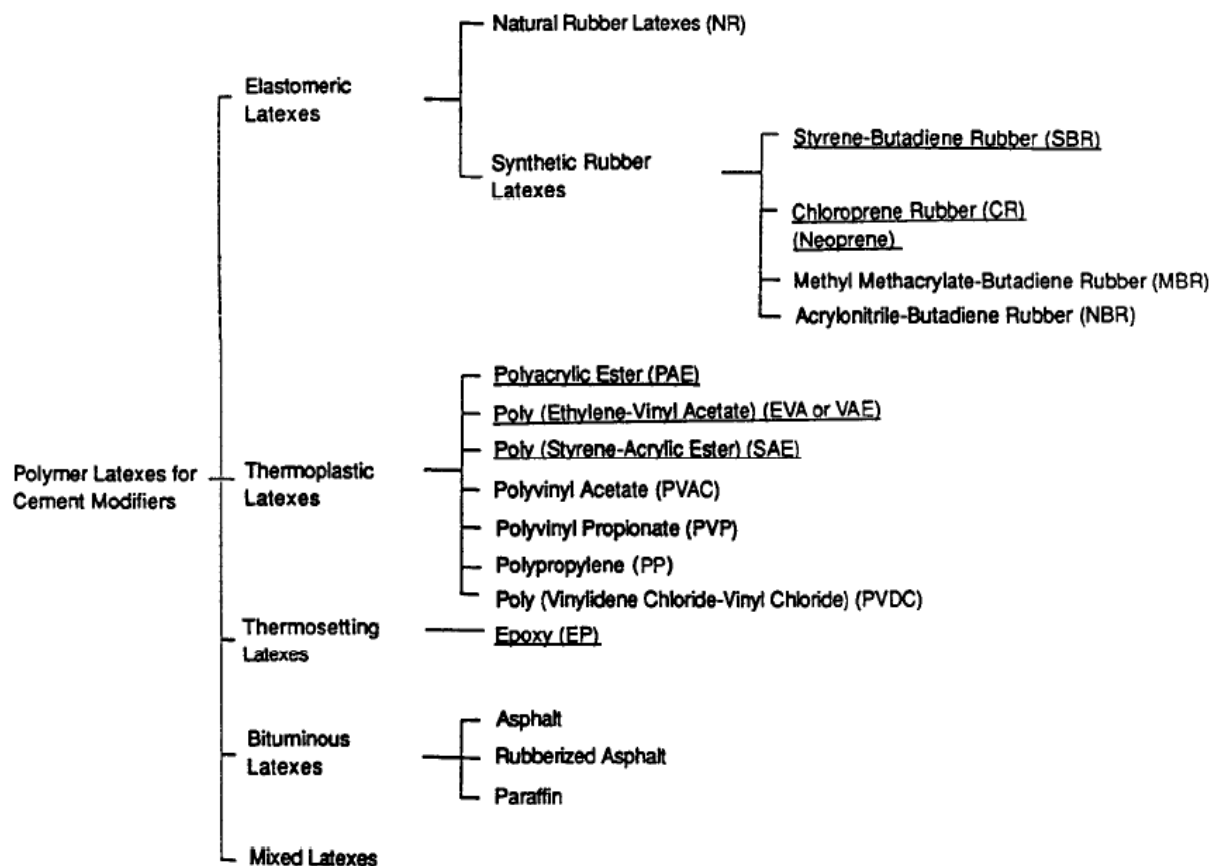
Dělení polymerních latexů:

- kationaktivní (pozitivně nabitě)
- anionaktivní (negativně nabitě)
- neutrální (nenabitě)

Polymerní latexy jsou obecně kopolymerní systémy dvou nebo více rozdílných monomerů a jejich celkový obsah pevných látek včetně polymerů, emulgátorů, stabilizátorů a jiných přísad je 40 až 50% podle váhy[1].

Hlavní požadavky na polymerní latexy jako cementové modifikátory:

- vysoká chemická stabilita vůči velmi aktivním kationtům jako jsou Ca^{2+} a Al^{3+} uvolňujících se během cementové hydratace
- vysoká mechanická stabilita vůči namáhání při smykovém tření při míšení cementové pasty
- nízký provzdušňovací vliv při míšení cementové pasty
- bez zásadního vlivu na cementovou hydrataci
- výborná odolnost proti vodě a alkáliím
- tepelná stálost při transportu a následném uskladnění
- vysoká adheze ke kamenivu



Obrázek č.1: Rozdělení používaných polymerních latexů

3.2.2. Cement

K přípravě polymery modifikovaných cementových materiálů (dále jen PMC materiály) je široce používán obyčejný portlandský cement vyšších tříd, protože pevnost v tlaku bývá zpravidla s polymerními přísadami menší.

Podle typu aplikace jsou ale používány i jiné druhy portlandských cementů jako například směsné portlandské cementy, bílý portlandský cement, ale také sulfátům odolný cement, hlinitanový cement a jiné.

3.2.3. Kamenivo

K přípravě PMC materiálů je používáno jemné a hrubé kamenivo jako jsou říční písky a štěrk, drcený písek a kámen, křemenný písek a uměle lehčené kamenivo stejně jako jsou přísady pro obyčejnou cementovou směs.

Je nutné vyvarovat se použití kameniva s nadbytkem obsahu vody, aby nebyl ovlivněn správný vodní součinitel. Použité kamenivo musí být řádně očištěno a mít předem dané rozměry, které závisí na šířce vytvořeného polymerního filmu a tím i další řadě faktorů.

3.2.4. Jiná aditiva

Pokud je požadováno různého barevného zbarvení výsledného PMC materiálu mohou být použity vodě odolné pigmenty, kde hlavní podmínkou je nenarušení stability polymerního latexu a cementové hydratace.

3.3. Portlandský cement

Cement je hydraulické práškové pojivo, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů.[3] Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě. Účinnými složkami cementu jsou sloučeniny CaO s SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃, popřípadě jiné sloučeniny podobného typu, které jsou vyráběny v souladu s harmonizovanou českou normou ČSN EN 197-1 "Cement – část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití." [4]

Podle složení dělíme cementy na křemičitanové, hlinitanové a jiné cementy, kde nejvýznamnějším zástupcem křemičitanových cementů je cement portlandský, jehož mineralogické složení lze odvodit z fázového diagramu soustavy CaO-Al₂O₃-SiO₂.

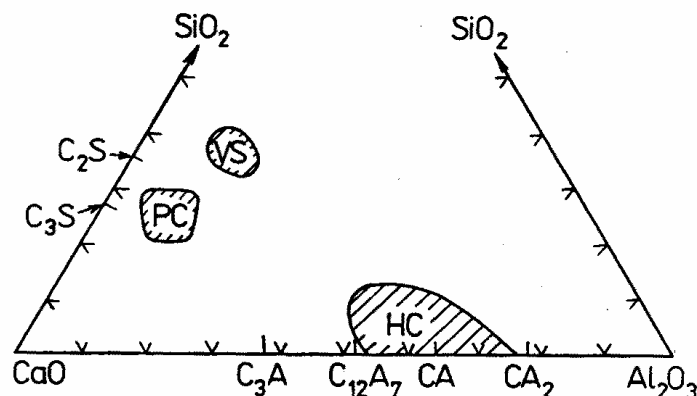
Portlandský cement byl poprvé vyroben ve Velké Británii na počátku 19. století a jeho název je odvozen od podobnosti s portlandským kamenem (stavební kámen), který se těží v Dorsetu na ostrově Isle of Portland, který leží v kanálu La Manche. Patent na tento cement získal britský zedník Joseph Aspdin v roce 1824.

3.3.1. Příprava surovinové směsi

Portlandský slínek, jedna ze dvou hlavních složek portlandského cementu, je produktem výpalu surovinové moučky, obsahující vhodný poměr čtyř hlavních oxidů – CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Druhá složka je síran vápenatý ve formě sádrovce (CaSO₄ · 2H₂O), hemihydrátu (CaSO₄ · ½H₂O), anhydritu nebo jejich směsi.

Surovinová moučka se může skládat z vápence, který do směsi vnáší CaO, z jílu nebo lupku, který vnáší SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ a případných dalších přísad pro dosažení správných poměrů oxidů. Některé přírodní křemičité vápence obsahují SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ v takovém

poměru, že je možné z nich portlandský slínek pálit pouze po drobných korekcích například vápencem (CaO), jemným křemenem (SiO₂), bauxitem (Al₂O₃) nebo surovinami obsahujícími oxidy železa (křyzové výpalky, Fe rudy).



Obrázek č. 2: Oblast složení portlandského cementu (PC) [5]

3.3.2. Výroba slínku

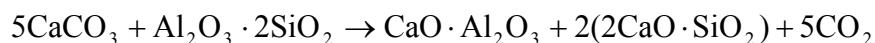
Portlandský slínek je výsledným produktem velmi komplexní technologie, která převádí výpalem směs surovin na kalcium-silikátové a kalcium-aluminátové/ferritové fáze. Připravená surovinová směs se vypaluje v rotační peci při teplotě kolem 1450°C.

Při postupném zvyšování teploty se nejdříve ze směsi odstraňuje voda, přičemž sušení je ukončeno kolem 200°C. Procesy, jež jsou významné pro tvorbu slínku, začínají při teplotách podstatně vyšších. [3]

Jsou to:

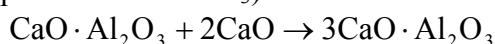
- rozklady pevných látek (dehydratace jílových minerálu, rozklad CaCO₃)
- vzájemné reakce složek v pevném stavu, později za účasti taveniny
- tání eutektik, rozpouštění pevných látek v tavenině

Rozklad pevných látek nastává nejdříve. Ztráta chemicky vázané vody v kaolinitu probíhá od 500 °C; produkt dehydratace je velmi reaktivní, takže vstupuje do reakce s CaO, resp. CaCO₃, např. takto:



C₂S a CA jsou prvními produkty reakcí v pevném stavu; začínají se tvořit již zhruba od 700 °C, je-li směs surovin jemná a dobře promísená. CA vzniká dříve než C₂S. Zároveň se vznikem CA se tvoří C₂F a C₄AF.

Od 900 °C probíhá reakce (po rozkladu CaCO₃):



a od 1250 °C se tvoří C₃S:



Reakce, jimiž vznikají slínkové minerály, nabývají dostatečné rychlosti až v rozmezí teplot 1 350 – 1 450 °C. Tato oblast teplot je pro tvorbu slínku nejdůležitější, zejména proto, že

teprve zde vzniká nejžádanější slínkový minerál C_3S , který je nositelem typických vlastností portlandského cementu. Pod teplotou $1\ 250\ ^\circ C$ je tato sloučenina nestálá, rozkládá se zpět na C_2S a CaO . Tomuto rozkladu se zabráňuje rychlým ochlazením slínku. Vzhledem k tomu, že stupeň sycení vápnem bývá nižší než 100, tvoří se vedle C_3S vždy i C_2S . Souběžně s touto reakcí pokračuje tvorba C_3A , C_4AF , C_2F a dalších sloučenin.

Chlazení slínku musí být rychlé, aby bylo uchováno fázové složení, které se utvořilo za vysoké teploty a bylo blízké rovnováze. Zejména jde o uchování C_3S a omezení, jeho rozkladu na C_2S a CaO . Tavenina se při tom přechladí převážně na sklo a zůstává v ní rozpuštěn MgO , který by jinak z ní vykristaloval. Krystalky MgO již od rozměru 30 až 40 μm se nepříznivě projevují rozpínáním při dodatečné pomalé hydrataci. Konečně má rychlé chlazení slínku zamezit modifikační přeměně $\beta - C_2S$ na $\gamma - C_2S$, který je z hlediska tuhnutí neúčinný; tato přeměna vede vlivem objemové změny až i k samovolnému rozpadu slínku.

3.2.3. Mineralogické složení portlandského slínku

O konečných vlastnostech portlandského slínku a následně cementu nerozhoduje chemické složení, ale mineralogické složení vypáleného slínku, kde se z hlediska fázových rovnováh hovoří o složení fázovém.

V portlandském slínku bylo nalezeno více než 25 minerálů; rozhodující význam pro vlastnosti cementu mají však čtyři základní slínkové minerály, které jsou C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF . Přitom je nutno rozlišovat čisté minerály od technických, jež jsou ve slínku obvykle pozměněny přítomností dalších složek či nečistot v pevném roztoku. Tím se poněkud mění jejich základní vlastnosti jako jsou teploty tání, teploty modifikačních přeměn atd. Tyto technické fáze se označují jako alit, belit a celit.



Obrázek č.3: Struktura portlandského slínku [6]

- Alit

Základní fází je vysokoteplotní C_3S , obsahující v pevném roztoku až 4% C_3A . Kromě toho může obsahovat MgO (až 2,5%) a menší množství oxidů Fe . I když je C_3S pod teplotou $1250\ ^\circ C$ nestálý, lze jej rychlým ochlazením uchovat jako metastabilní fázi, neboť rozkladná reakce nestačí v omezeném čase proběhnout. Přítomnost C_3A v pevném roztoku také stabilizuje vysokoteplotní formu C_3S .

- Belit

Základní substancí je β - C_2S , obsahující ve formě pevného roztoku další složky, hlavně Fe_2O_3 . Protože obsah cizích příměsí může být ještě větší než u alitu, nachází se belit podle podmínek vzniku v rozmanitých formách, označovaných I, II, III. Přeměně β - C_2S na γ - C_2S formu, která je z hlediska tuhnutí neúčinná, se také zabrání rychlým ochlazením; β - forma se stabilizuje přítomností skelné fáze a také účinkem některých oxidů v mřížce pevného roztoku, např. V_2O_5 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 .

- Celit

Spojovací hmota zvaná též celit je dvojího druhu; první z nich je tmavě zbarvená a obsahuje jednak železitou sklovinu, jednak nedokonale vyvinuté krystaly, jež se blíží svým složením minerálu C_4AF . Spojovací hmota světlé barvy obsahuje vedle skla s nízkým obsahem oxidu Fe krystaly C_3A , popřípadě pevné roztoky této sloučeniny.

Fáze	Složení	Průměrný obsah ve slínku [hmot. %]
Alit	C_3S (pevný roztok)	35 - 65
Belit	β - C_2S (pevný roztok)	10 - 45
Světlá spojovací hmota	C_4AF (pevný roztok) + sklo obsahující oxidy Fe	4 - 20
Tmavá spojovací hmota	C_3A (pevný roztok) + bezbarvé sklo	3 - 15
Volný CaO		< 2
Volný MgO (periklas)		< 6

Obrázek č.4: Fázové složení portlandského slínku [3]

3.3.4. Výroba portlandského cementu

Slínek ve formě granulí poměrně dobře odolává vlhkosti. Teprve mletím získá schopnost dostatečně rychlé reakce s vodou a tuhnutí. Před mletím se slínek drtí v kuželových nebo válcových drtičích a pak se rozemílá většinou v oběhových mlýnicích s přídatkem 2 až 6 % síranu vápenatého, dnes převážně ve formě energosádrovce ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Síranové ionty pak ovlivňuje kinetiku reakce s C_3A a $Ca(OH)_2$ (portlanditem) za tvorby ettringitu ($C_6\bar{A}S_3H_{32}$) s následným retardačním efektem. Ettringit tvoří na povrchu hydratujících zrn dočasně relativně stabilní ochrannou vrstvu, zabraňující další rychlé hydrataci.

V průběhu hydratace dojde v případě optimálního obsahu sádrovce k vyčerpání síranových iontů v roztoku, ettringit se pak stane nestabilní složkou a z části rekrystalizuje na monosulfoaluminát. V nepřítomnosti síranu vápenatého, případně jiných regulátorů tuhnutí, by C_3A reagoval velmi rychle za vzniku stabilní C_3AH_6 , což by mělo za následek příliš rychlé tuhnutí betonu.

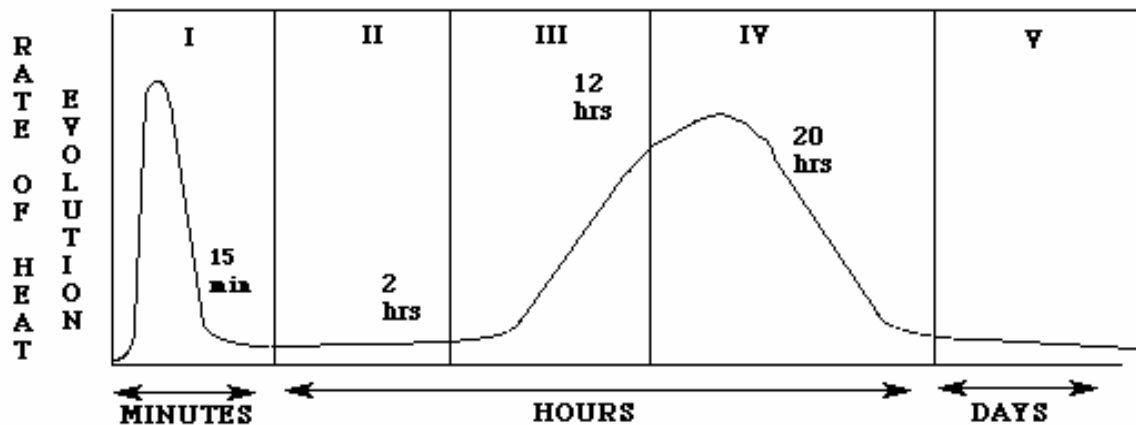
3.3.5. Hydratace portlandského cementu

Po smísení s vodou cement tuhne a postupně nabývá pevnosti. Tuhnutí a tvrdnutí tedy probíhá za aktivní účasti vody a utvořené produkty jsou ve vodě nerozpustné a stálé. To jsou charakteristické znaky tzv. hydraulického tuhnutí a tvrdnutí.

Tento proces má, jako zpevňování všech anorganických pojiv, dvě stránky:

- chemickou - tj. reakci slínekových minerálů s vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých
- fyzikální - tj. změnu struktury, která vede k vytvoření pevných spojů mezi částicemi nově utvořených látek, resp. k vytvoření souvislé tmelové fáze.

Dále se zaměříme na jednotlivá stádia hydratace[7] :



Obrázek č.5: Schematická křivka vývoje tepla při hydrataci portlandského cementu[8]

I. Smíchání s vodou

V průběhu tohoto stádia jsou z různých fází portlandského cementu uvolněny ionty do roztoku. Proces rozpouštění je poměrně rychlý a hydratace je exotermická. Povrch částic cementu se začíná pokrývat hydratovaným kalcium-silikátem (CSH gel) vytvořeným z Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ a OH^- iontů, pocházejících ze silikátových fází slínku, a ettringitem ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) vytvořeným reakcí iontů Ca^{2+} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, SO_4^{2-} a OH^- pocházejících z intersticiální fáze a z různých forem síranu vápenatého, přimíchaného k portlandskému slínku.

II. Indukční perioda

Rychle vzrůstající hodnota pH a koncentrace Ca^{2+} iontů v záměsové vodě snižuje spolu s hydráty vytvořenými na povrchu částic rozpustnost fází portlandského slínku. Vývoj tepla se značně zpomalí. V průběhu tohoto stádia se vytvoří malé množství CSH gelu. Pokud je v portlandském cementu správně vyvážen poměr mezi množstvím aluminátových fází a síranových iontů, vznikne také malé množství ettringitu. V průběhu indukční periody se

záměsová voda stane nasyceným roztokem Ca^{2+} , přesto však nedochází k precipitaci portlanditu pravděpodobně díky malé rychlosti tvorby krystalizačních zárodků v porovnání s konkurenční tvorbou CSH gelu. Do jisté míry také dochází ke flokulaci zrn.

III. Počátek tuhnutí

Hydratace je na konci indukční periody aktivována snížením koncentrace Ca^{2+} iontů v roztoku precipitací portlanditu. Ta nastává v době, kdy v záměsové vodě již prakticky nejsou žádné anionty $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Náhlé snížení koncentrace Ca^{2+} a OH^- iontů opětovně nastartuje rozpouštění všech fází portlandského cementu. Vývoj tepla se zrychlí zpočátku mírně (protože precipitace portlanditu je endotermická reakce a část tepla spotřebuje), později se rychlost vývoje tepla stále zvyšuje. Počátek tuhnutí většinou spadá do této doby zrychlení vývoje tepla, s výjimkou případů tuhnutí z důvodu tvorby jehličkovitých krystalů ettringitu, případně tvorby sádrovce. Hydratace silikátové a aluminátové fáze portlandského slínku začínají mezi částicemi vytvářet vazby, následkem čehož pasta tuhne

IV. Tvrdnutí

Většina portlandských cementů neobsahuje takové množství síranu vápenatého, které by bylo dostačující na reakci s veškerými aluminátovými fázemi portlandského slínku. V průběhu indukční periody dojde tedy tvorbou ettringitu k vyčerpání SO_4^{2-} iontů. To se stane většinou po 9 až 15 hodinách po smíchání cementu s vodou. Poté se ettringit stane nestabilní složkou a dojde k jeho rekrystalizaci za vzniku monosulfátu ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$). Díky reakci se v systému generuje další teplo a dochází k urychlení hydratace silikátové fáze.

Hydratační produkty vznikající v průběhu prvních stádií jsou označovány jako „vnější produkt“, protože rostou ze zrn cementu ven, do mezer mezi nimi. Jedná se o porézní a volnou síť vláknitého CSH gelu, jehliček ettringitu, destiček monosulfátu a hexagonálních krystalů portlanditu.

V. Zpomalování hydratace

V tomto stadiu jsou zrna jednotlivých fází slínku pokryta vrstvou hydrátů, která je stále silnější. Molekuly vody obtížně pronikají touto vrstvou k nezhydratovaným částicím slínku. Hydratace se zpomaluje, protože je z větší části kontrolována difúzí molekul vody vrstvou nově zformovaných hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfní hmoty, která se označuje jako „vnitřní produkt“.

Hydratace portlandského cementu je ukončena buďto ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nezhydratovaná fáze (dobře ošetřený beton o vysokém vodním součiniteli), nebo když voda již nemůže proniknout k nezhydratovaným částicím (velmi kompaktní systém), případně když již není v systému k dispozici volná voda (při velmi nízkém vodním součiniteli).

3.3. Míšení komponent PMC materiálů

Procesy míšení komponent pro výrobu PMC materiálů jsou uskutečněny téměř stejnou výrobní cestou jako je výroba obyčejného portlandského cementu. Nejprve záleží na prvotních podmínkách použití výsledné směsi, kde hlavní otázkou je zpracovatelnost, pevnostní charakteristiky, roztažnost a také požadavky na různé odolnosti proti daným fyzikálním, chemickým i povětrnostním podmínkám.

PMC materiály vykazují mnoho lepších vlastností než materiály z čistého portlandského cementu. Tyto vlastnosti ovlivňuje polymer-cementový poměr P/C a vodní součinitel W/C. Na P/C poměr je kladen vyšší důraz, protože pozitivně řídí požadované vlastnosti PMC materiálů.

Polymer-cementový poměr P/C je definován jako hmotnostní poměr mezi celkovým množstvím pevných látek v polymerním latexu k množství cementu v latexem modifikované cementové pastě.

W/C poměr neboli vodní součinitel je definován jako hmotnostní podíl záměsové vody v PMC materiálu k množství cementu ve směsi, kde záměsová voda je veškerá voda, která je přidávána do betonové směsi (voda v polymerním latexu a volná přidávaná voda, která je dopočítána pro daný poměr)

Běžné hmotnostní poměry při přípravě PMC materiálu jsou:

- poměr cementu a jemného kameniva 1:2 až 1:3,
- poměr P/C v rozmezí 5-30%
- W/C poměr je v rozmezí od 30 do 60%, kdy záleží na potřebách zpracovatelnosti směsi.

Hmotnostní množství komponent na výrobu PMC materiálů nelze jednoduše stanovit pro všechny dostupné polymerní latexy na stejné hodnoty, proto je zapotřebí uvažovat při přípravě směsi nad empirickými výpočty pro získání správných hmotnostních poměrů. [9]

3.4. Princip modifikace polymerními latexy

Modifikace cementové pasty polymerními latexy je řízena jak cementovou hydratací tak i procesem formování polymerního filmu na jejich styčné neboli vazebné fázi nazývané co-matrix fáze.

3.4.1. Tvorba polymer-cementového co-matrixu

Předpokládá se, že tvorba co-matrix fáze, která se sestává z cementového gelu a polymerního filmu je obecně řízena třemi zjednodušenými kroky. Studiemi byla navržena mikrostruktura a kompozitní mechanismus latexem modifikovaných cementových past a objevena mezifázová vrstva hydratovaného cementu s velkým množstvím polymerních částic na kamenivu a cementových částicích. [10]

Bylo zjištěno, že částičky rozptýleného polymeru a formování polymerního filmu jsou nutné pro vysvětlení kompozitního mechanismu tvorby latexově modifikovaných systémů.

(a) Immediately after mixing



nehydratované cementová částice



polymerní částice



kamenivo

(b) First step



(Intersticiální prostor je voda)



směs nehydratovaných cementových částic a cementového gelu na kterých se polymerní částice pomale nanášejí

(c) Second step



směs cementového gelu a nehydratovaných cementových částic obalených s těsně zaplněnou vrstvou polymerních částic

(d) Third step (Hardened structure)



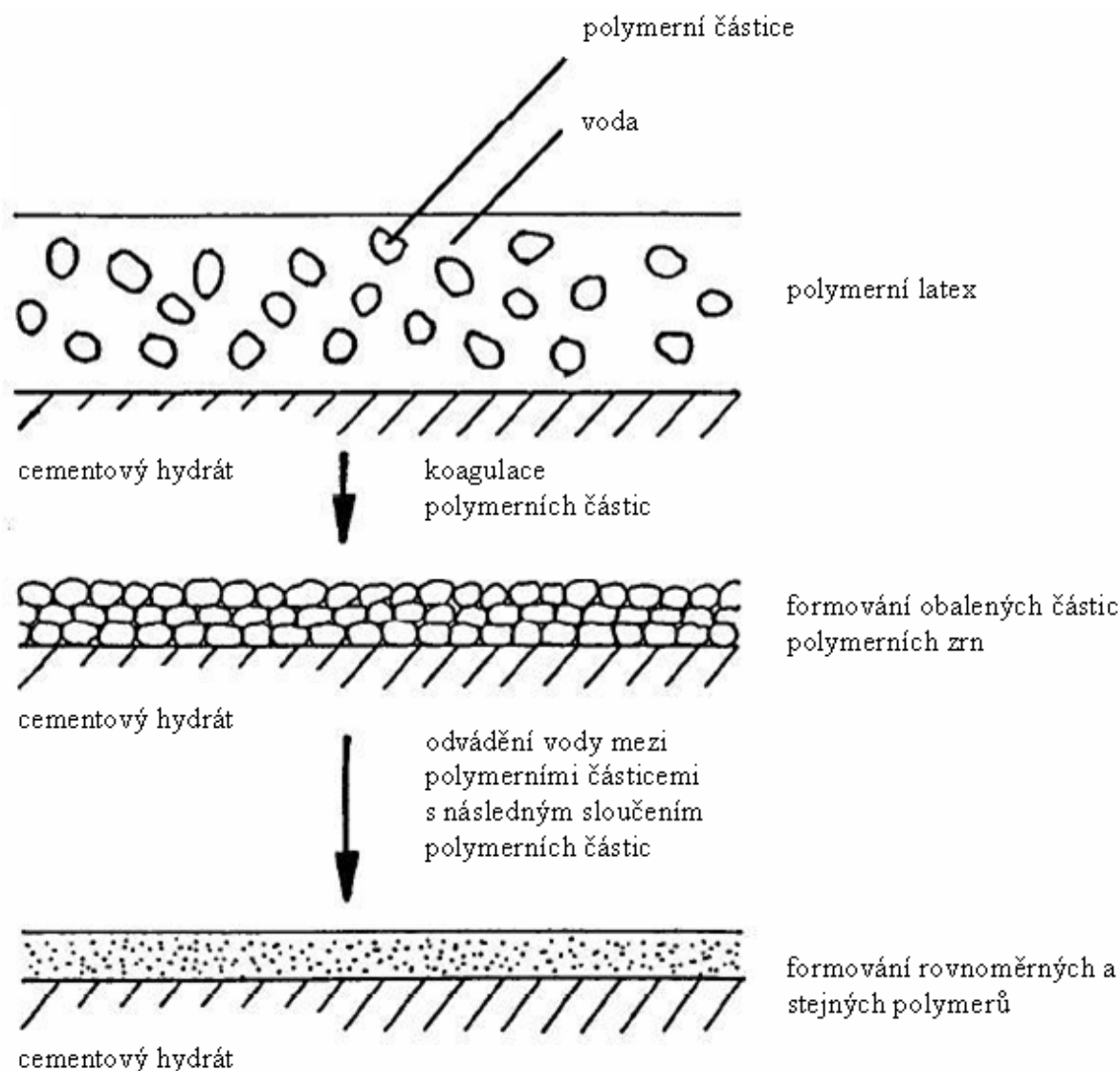
hydratovaný cement obalený polymerním filmem



způsobený vzduch

Obrázek č.6: Grafické znázornění tvorby polymer-cementového co-matrixu

3.4.2. Proces vytvoření polymerního filmu



Obrázek č.7: Zjednodušený model formování polymerního filmu při cementové hydrataci

- První krok

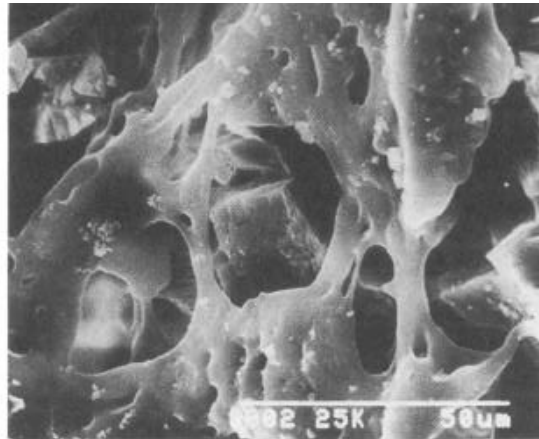
Když je polymerní latex smíchán s čerstvou cementovou pastou, polymerní částičky jsou rovnoměrně rozptýleny ve směsi. V této polymer-cementové pastě se postupně vytváří cementový gel a kapalná fáze se sytí hydroxidem vápenatým vytvořeným během hydratace. Polymerní částice se začínají z latexu částečně vylučovat na povrchu cementového gelu a nehydratovaných částic směsi.

- Druhý krok

Při patřičném spotřebování vody z kapalně fáze dochází k vytvoření gelově-cementové struktury a polymerní částice se postupně shromažďují v kapilárních pórech. Jak je při cementové hydrataci kapilární voda redukována, tak koagulují polymerní částice a následně vytváří obalovou vrstvu z polymerních částic na povrchu nehydratovaných částic směsi.

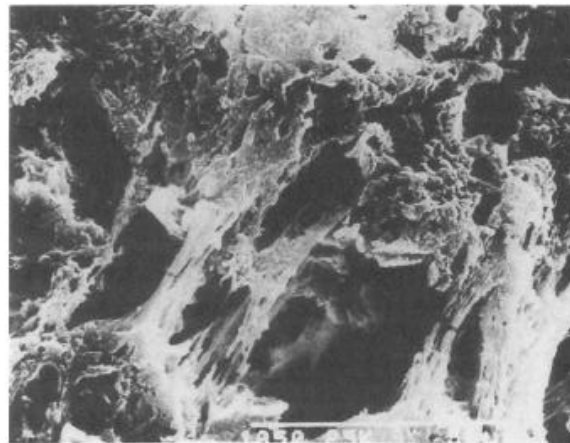
- Třetí krok

V okamžiku, kdy se spotřebuje většina volné vody při cementové hydrataci, polymerní částice na povrchu cementových hydrátů srostou do nepřetržitých filmů nebo membrán. Tyto filmy a membrány obalují cementový hydrát a vážou ho dohromady do formy spojitě sítě. Takto vytvořená pojivová fáze zabezpečuje účinné provázání kameniva s matricí za tvorby pevnější kompozitní struktury.



x1000

Polymer Film in PAE-Modified Mortar



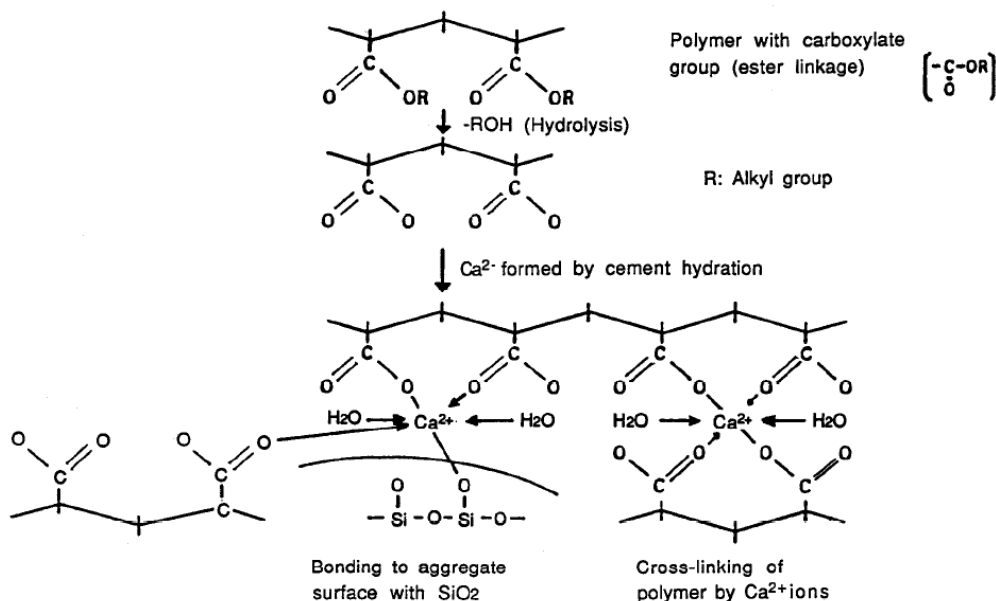
Polymer Film in SBR-Modified Mortar

Obrázek č. 8: Struktura PMC materiálu analyzovaná elektronovým mikroskopem

3.5. Reakce mezi komponentami PMC materiálů

Obrázek č.9 schematicky zobrazuje chemickou reakci mezi polymerním latexem obsahujícím esterovou skupinu – COOR, která podléhá hydrolýze se vstupující vodou do směsi a následně reaguje s vápenatými ionty uvolněnými při hydrataci portlandského cementu. Následně může docházet k interakcím navázaných vápenatých iontů s tetraedry SiO₂ na povrchu kameniva.

Takto vytvořená poměrně pevná vazba mezi polymerním latexem, portlandským cementem a kamenivem vykazuje výborné chemické, fyzikální a zejména mechanické vlastnosti oproti materiálům z obyčejného portlandského cementu[11].



Obrázek č.9: Znázornění chemické reakce mezi latexem, portlandským cementem a kamenivem

3.6. Vlastnosti latexem modifikovaných systémů

Je známo, že vytvrzená cementová pasta má strukturu tvořenou kalcium silikátovými hydráty a hydroxidem vápenatým vázanými společně slabými van der Waalovými silami, a proto se ve vytvrzené pastě snadno šíří mikrotrhlínky již při slabém tahovém namáhání. Tento jev vede k nízké pevnosti v tahu a lomové houževnatosti obyčejné portlandské cementové pasty.

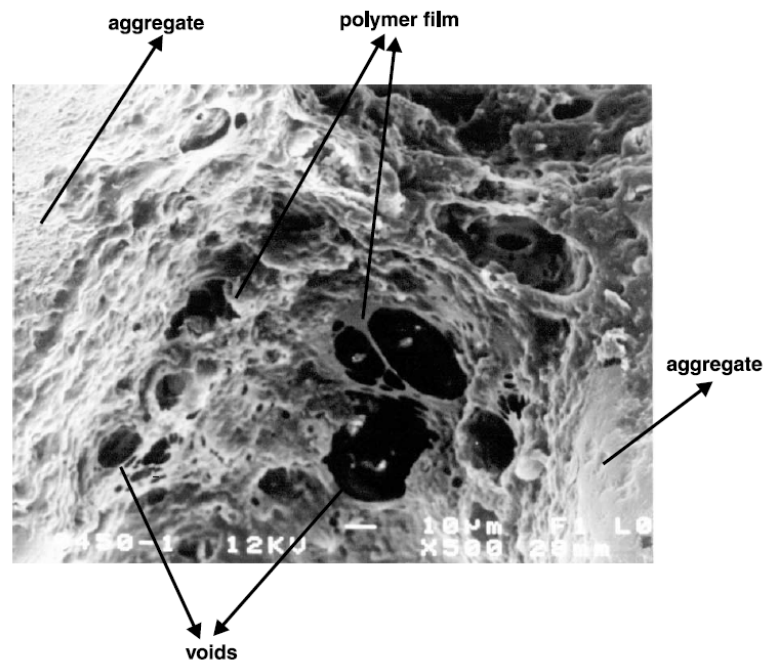
V systému latexem modifikovaných cementových past jsou mikrotrhlínky přemostěny polymerním filmem nebo membránami, které zabraňují dalšímu šíření trhlíny a zároveň je vyvinuta silná vazba mezi cementovým hydrátem a kamenivem.

Tento efekt se zvyšuje s rostoucím poměrem obsahu polymeru a cementu ve směsi a vede ke zvýšení pevnosti v tahu a lomové houževnatosti. Na druhé straně však přídavek latexu nepřispívá k pevnosti v tlaku ve srovnání s obyčejným portlandským cementem.

Jedním z prvků ovlivňující vlastnosti PMC materiálů je důkladné vyztužení tzv. tranzitní zóny mezi kamenivem a cementovou pastou. Tranzitní zóna je charakterizována velikostí pórů ve struktuře a množstvím správně orientovaných krystalů. Z důvodu modifikace polymerními latexy se tranzitní zóna zmenšuje, protože dochází k přemostění kameniva a

cementové pasty polymerním latexem. Každý druh použitého polymerního latexu vede k rozdílné pórovitosti ve struktuře materiálu a k různému vyztužení tranzitní zóny mezi kamenivem a cementovou pastou, z čehož plynou rozdílné vlastnosti připraveného materiálu (například pevnost v tahu za ohybu u PMC materiálu z PAE či SAE).

Strukturou a velikostí tranzitní zóny se zabývali ve své práci A. Beeldens, J. Monteny. Na obrázku č.10 je zobrazena struktura PMC materiálu modifikovaného PAE s názorným zakreslením kameniva, polymerního filmu a volných ploch, tzv. pórů[12].



Obrázek č.10: Struktura cementového materiálu modifikovaného 10% PAE

Z důvodu formování polymerního filmu ve struktuře vykazují latexem modifikované cementové pasty také další změny vlastností oproti obyčejnému cementu[13]:

- nárůst odolnosti vodě a vodotěsnosti
- odpor proti penetraci chloridových iontů
- zvýšení odporu proti přenosu vlhkosti
- odolnost proti nárazu
- odolnost proti otěru
- odpor proti nasycení oxidem uhličitým a difúzi kyslíku
- zvýšená odolnost proti chemikáliím a působení chemického prostředí
- odolnost proti teplotním změnám

3.6.1. Mechanické vlastnosti

PMC obecně vykazují znatelný růst pevnosti v tahu za ohybu. Neposkytují však zvýšení pevnosti v tlaku ve srovnání s běžnými pastami z portlandského cementu. Důvodem zlepšení jsou okolnosti spojené s přispěním vysoké pevnosti v tahu samotných polymerů a souhrnně zlepšení po stránce vyztužení vazby mezi cementovým hydrátem a kamenivem.

Pevnostní vlastnosti latexem modifikovaných materiálů jsou dány řadou faktorů, které na sebe působí a ovlivňují konečné výsledky pevnosti. Mezi hlavní faktory patří použitý typ polymerního latexu, druh cementu a kameniva, ale také správná kontrola některých faktorů (poměr polymer-cement, poměr voda-cement, obsah volných pórů a množství vstupujícího vzduchu do směsi) a správné sušení a formování konečné směsi.

3.6.2. Penetrace chloridových iontů

PMC materiály vykazují také vysokou odolnost proti penetraci chloridových iontů (Cl^-), což je jeden z nejvýznamnějších faktorů ovlivňující korozi různých druhů ocelových výztuží v cementové struktuře. Tento efekt se zvyšuje s rostoucím poměrem polymer-cement, tudíž s větším obsahem polymeru ve směsi.

S.H. Okba, A.S. El-Dieb and M.M. Reda ve své práci[13] použili přírodní křemičitý písek, obyčejný portlandský cement, pitnou vodu a polymerní latex SBR s nízkou viskozitou, kde P/C poměr byl stanoven na 15%hm. pevného latexu ve směsi a W/C 0,09 v porovnání s obyčejným cementovým materiálem s vodním součinitel 0,42. U připravených trámů z PMC materiálu a obyčejného portlandského cementu zkoumali rychlost koroze ocelové tyče v materiálu. Trámy byly ponořeny do poloviny v 15%ním roztoku NaCl za pokojové teploty a připojeny k napětí 12V (anoda), katoda byla ocelová deska, která byla periodicky čištěna od nanesené vrstvy vápníku na jejím povrchu. Trámy byly monitorovány a zapisována doba, která je nutná ke vzniku trhliny z důvodu koroze ocelové tyče a také byl zaznamenáván elektrický proud v rozdílných časových intervalech. Závěrem práce bylo zjištění, že u běžného materiálu z portlandského cementu je potřebný čas ke zkorodování ocelové tyče skoro stejný při vystavení koroznímu prostředí materiálu hydratovaného po dobu 28, 56 a 90 dnů. Opakem jsou výsledky PMC materiálu, kde nárůst potřebného času ke zkorodování je mnohem vyšší a bylo tedy dokázáno, že PMC materiály mají výbornou odolnost proti penetraci neboli vniknutí chloridových iontů do struktury materiálu než materiály z čistého portlandského cementu.

Concrete Type	Test Age (days) / Corrosion Time (hours)		
	28	56	90
Conventional Concrete	48	48	50
Latex Modified Concrete	230	245	285

Obrázek č.11: Porovnání časů potřebných ke korozi ocelové tyče v materiálu z obyčejného portlandského cementu a z latexem modifikovaného cementu

3.6.4. Odolnost proti vodě

PMC mají strukturu, ve které jsou velké póry vyplněné nebo utěsněné spojitým polymerním filmem. Tento efekt se zvyšuje s rostoucím poměrem polymer-cement, tudíž s větším obsahem polymeru ve směsi. To hraje roli při snížení absorpce vody, propustnosti vody a přenosu vodní páry. To vede k větší odolnosti proti vodě ve srovnání s běžným portlandským cementem[14].

3.6.5. Propustnost plynů

Efekt vyplnění a utěsnění velkých pórů ve struktuře PMC materiálů hraje roli při snížení prostupnosti plynů jako jsou oxid uhličitý (CO₂), kyslík (O₂) a vodní pára ale i jiné složky vzduchu. Tento efekt se zvyšuje s rostoucím obsahem polymeru ve směsi, ale závisí také na jeho typu a podmínkách prostředí. Odolnost proti penetraci oxidu uhličitého do struktury PMC materiálu má další důsledek, a to snížení tvorby koroze různých druhů zesilujících tyčí a výztuží v cementové struktuře.

3.6.6. Adheze a pevnost vazby

Velmi užitečná stránka PMC materiálů je jejich výborná adheze a pevnost vazby k různým druhům substrátům ve srovnání s běžnou cementovou maltou. Zvýšení adheze k materiálům je připsáno vysoké schopnosti adheze polymerních látek. Pevnost vazby a následná adheze k substrátu je dána poměrem polymer-cement a také typem substrátu.

Mnoho PMC materiálů má výbornou adhezi ke keramické dlažbě, páleným cihlám, oceli, dřevu a kameni.

3.6.7. Rázová houževnatost

PMC materiály mají zvýšenou rázovou houževnatost ve srovnání s běžnými cementovými materiály, protože samotné polymery mají výbornou houževnatost. Tento efekt se také zvyšuje s rostoucím poměrem polymer-cement, tudíž s větším obsahem polymeru ve směsi, ale také záleží i na typu použitého polymerního latexu, protože například elastomery v PMC materiálech mají vyšší hodnoty rázové houževnatosti než plastomery v PMC materiálech.

3.6.9. Chemická odolnost

Odolnost PMC materiálů je dána vlastnostmi použitého polymerního latexu, hodnotě polymer-cementového poměru a také na chemickém prostředí. Odolnost je omezená vůči organickým rozpouštědlům.

3.6.10. Teplotní odolnost

Pevnostní charakteristiky PMC materiálů jsou závislé na teplotních podmínkách kvůli závislosti polymerů na teplotě (zvláště termoplastické polymery).

PMC materiály vykazují změny v mechanických vlastnostech zejména při přechodu teplotou skleného přechodu použitého polymerního latexu. Mnoho termoplastů používaných jako polymerní latexy mají skelný přechod okolo 80-100°C.

Odolnost PMC materiálů proti teplotním změnám je řízena vlastnostmi použitého polymerního latexu (speciálně jeho hodnotou teploty skleného přechodu), polymer-cementovým poměrem a nakonec tepelnou degradací polymeru.

PMC materiály mají také zlepšenou odolnost proti mrazu a následnému rozmrazování než materiály připravené z obyčejného portlandského cementu z důvodu nižší porosity, což má za následek menší obsah vody ve struktuře směsi. Přítomné velké póry ve struktuře jsou vyplněné nebo utěsněné spojitým polymerním filmem.

3.7. Aplikace PMC materiálů

PMC materiály mají výborné vlastnosti jako jsou vysoká pevnost v tahu a v tahu za ohybu, excelentní adhezi k substrátu, vysokou odolnost proti vodě, odolnost proti otěru a chemickým vlivům. Tyto vlastnosti PMC materiálů mají široké použití ve specializovaných aplikacích, kde by obyčejné cementové materiály vykazovaly horší vlastnosti[15].

V Japonsku jsou PMC materiály používány jako konstrukční materiály pro různé dokončovací práce a také při různých opravách, ale přesto jejich použití je méně časté z důvodu finanční stránky finálního výrobku.

Velkého použití se dostává při úpravách povrchů mostů a různých opravných pracích v USA, kde tyto materiály začínají být velice oblíbené.

Application	Location of Work	Standard Mix Proportions			Thickness of Troweling or Coating (mm)	
		Cement	Sand	Latex		
Paving Materials	Floors for general houses, warehouse, office and shops, toilet floors, etc.	1	3	0.2-0.3	5-10	
Floorings	Passages, stairs, chemical plants, railway platforms, roads, garages, etc.	1	3	0.3-0.5	10-15	
Waterproofing Materials	Concrete roof-decks, mortar and concrete block walls, water tank, swimming pools, septic tanks, silos, etc.	1	2-3	0.3-0.5	5-20	
Adhesives	Adhesives when flooring materials, walling materials, heat insulating materials etc. are bonded to concrete floors and walls.	1	0-3	0.2-0.5	-	
	Jointing new concrete to old concrete and new mortar to old mortar.	1	0-1	over 0.2	-	
	Repair cracks	1	0-3	over 0.2	-	
Anticorrosive Linings	Effluent drains, chemical factory floors, grouting for acid-proof tiles, septic tanks, foundations for machinery plants, floors for chemical laboratories, pharmaceutical warehouses, etc.	1	2-3	0.4-0.6	10-15	
Deck Coverings	Internal and external ship decks, bridge decks,	Undercoat	1	2-3	0.9-1.0	1-2
	train or car floors,	Midcoat	1	3	0.4-0.6	5-6
	foot bridge decks, etc.	Topcoat	1	3	0.5-0.6	3-4

Obrázek č.12: Hlavní aplikace PMC materiálů a jejich přibližné složení

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Seznam použitých chemikálií

Portlandský cement CEM I 42,5 R (Turňa nad Bodvou)
Polymerní latex Plextol D 509 (PolymerLatex GmbH)
Polymerní latex Plextol X 4002 (PolymerLatex GmbH)
Polymerní latex Lipaton SB 5813 (PolymerLatex GmbH)
Polymerní latex Lipaton XA 491 (PolymerLatex GmbH)
Polymerní latex Duvilax BD 20 (Duslo Šala)
Destilovaná voda
Plnivo ČSN jemný písek
Plnivo sklářský universální kmen
Plastifikátor Glenium ACE 40
Plastifikátor Glenium C 151

4.2. Komponenty PMC

4.2.1. Polymerní latexy

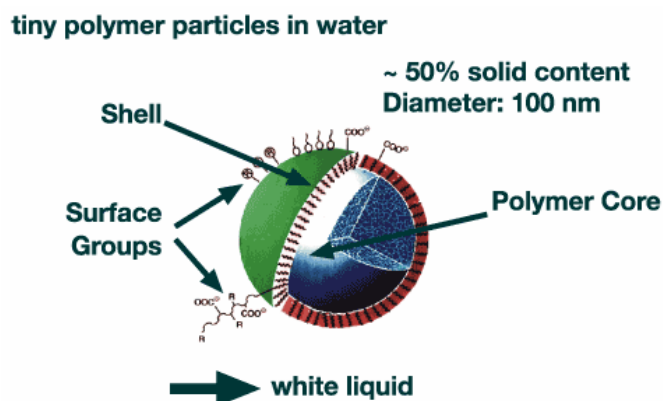
Polymery a monomery v jakékoliv formě latexů, vodou ředitelných polymerů, kapalných pryskyřic a monomerů, které se používají v cementových kompozitech jako jsou malty a betony, jsou velmi důležité pro cementovou hydrataci a změnu či formování polymerní fáze, kde hydratovaná cementová fáze a polymerní fáze do sebe pronikají.

Organické polymery mohou být kombinovány s anorganickými cementy k dosažení materiálu s unikátními vlastnostmi. Předpoklad pro tuto aplikaci je dostatečná stabilita polymeru v prostředí s vysokým pH, typickém pro většinu cementových systémů.

Existují tři podstatně rozdílné způsoby jak může být organický polymer kombinován s anorganickým cementem:

1. Polymerní disperze může být smíchána s čerstvou cementovou pastou za současné tvorby kompozitního cementově-polymerního systému. Tyto kompozity se označují jako „polymery modifikované cementové materiály“.
2. Polymer může být použitý k vyplňování pórů v prostoru vytvrzené cementové pasty – polymery impregnované cementové materiály.
3. Nový materiál může být vytvořen chemickou interakcí mezi polymerem a složkami anorganického pojiva – MDF cementové materiály.

V této práci se bez výjimky zabýváme materiály uvedenými pod bodem číslo 1 a to v kombinaci s polymerními latexy dispergovanými ve vodě, které jsou obecně dány jako kopolymerní systémy dvou nebo více rozdílných monomerů a je jich celkový obsah pevných látek včetně polymerů, emulgátorů, stabilizátorů a jiných přísad je 40 až 50% podle váhy.



Obrázek č.13: Schematické znázornění polymerní částice ve vodě[16]

Pro experimentální část byly vybrány 4 komerční polymerní latexy ze skupiny elastomerů a plastomerů výrobce Polymer Latex GmbH z Německa, které nesou vlastnosti adheziva, spojovací činidla neboli pojiva pro stavební průmysl a také komerční produkt Duvilax BD 20 vyráběný firmou Duslo Šařa používaný jako plastifikační a ztekucující prostředek ve stavebnictví:

Lipaton SB 5813 (SBR)

- vodní disperze kopolymeru na bázi styrenu a 1,3 - butadienu

Lipaton XA 491 (SAE)

- vodní disperze kopolymeru na bázi styrenu a n-butylakrylátu

Plextol X 4002 (PAE)

- vodní disperze zesíťovaná akrylickými polymery na bázi 2-ethylhexyl akrylátu

Plextol D 509 (MBR)

- vodní disperze kopolymerizátorů na bázi methylmethakrylátu a n-butylakrylátu

Duvilax BD 20

- polyvinylacetátová disperze bez plnidel obsahující externí změkčovadlo a neionogenní emulgátor a polyvinylalkohol jako ochranný koloid

Styrene-Butadiene Rubber Latex	SBR	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \right]_n$
Polyacrylic Ester Latex	PAE	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} - \right]_n$ $\text{O} - \text{C} - \text{OR}$ R : Alkyl group
Poly (Styrene -Vinyl Acrylic Ester) Latex	SAE	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \right]_n$ $\text{O} - \text{C} - \text{OR}$ R : Alkyl group
Polyvinyl Acetate Latex	PVAC	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} - \right]_n$ $\text{O} - \text{COCH}_3$

Obrázek č.14: Vzorce použitých polymerních latexů

Tabulka č.1 : Základní vlastnosti použitých polymerních latexů

Vlastnosti	Polymerní latex				
	Lipaton XA 491	Lipaton SB 5813	Plextol X 4002	Plextol D 509	Duvilax BD 20
vzhled	mléčný-bílý	mléčný	mléčný-bílý	mléčný-bílý	bílý
zápach	slabý	slabý	slabý	slabý	slabý
obsah sušiny[%]	57	48,5	60	50	53,5
pH [20°C]	8,0	8,0	2,0-2,5	7,5	3,0-5,0
hustota [g /cm ³]	1,04	1,01	1	1,05	-
dyn. viskozita[mPas]	500-4000	30	100-2000	100-2000	4000-19000

4.2.2. Portlandský cement

Cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí. Po zatvrdnutí zachová svoji pevnost a stálost také ve vodě

Použitý portlandský cement je CEM I 42,5 R, jehož producentem je slovenská cementárna Turňa nad Bodvou. Jeho základní vlastností podle normy ČSN EN 197-1 pevnostní třídy 42,5 R (R = vysoká počáteční pevnost) jsou vysoké normové pevnosti, rychlý nárůst počátečních pevností a rychlý vývin hydratačního tepla.

Hlavní složkou portlandského cementu CEM I 42,5 R je portlandský slínek (95-100%) a energosádrovec. Portlandský slínek se vyrábí pálením nejméně do slinutí přesně připravené surovinové směsi obsahující prvky, obvykle vyjádřené jako oxidy CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ a malá množství jiných látek. Portlandský slínek je hydraulická látka, která musí sestávat nejméně ze dvou třetin hmotnosti z křemičitanů vápenatých. Ve zbytku jsou obsaženy slínkové fáze tvořené sloučeninami zejména hliníku a železa.

Charakteristické vlastnosti CEM I 42,5 R:

- limitovaný obsah C₃A ve slínku
- limitovaný měrný povrch
- snížený vývin hydratačního tepla
- zaručená hodnota pevnosti v tahu za ohybu
- velice malá objemová roztažnost
- za normálních podmínek dlouhá doba zpracovatelnosti betonu
- stálost mechanických, fyzikálních a chemických vlastností

Tabulka č.2: Základní vlastnosti portlandského cementu 42,5 R Turňa nad Bodvou

Vlastnosti portlandského cementu CEM I 42,5 R, Turňa nad Bodvou					
Parametr	Jednotka	Průměr	Max.	Min.	Počet vzorků
CHEMICKÉ VLASTNOSTI					
Obsah SO₃	%	2,4	3,4	3,3	12
Obsah Cl	%	0,027	0,042	0,010	12
Ztráta žiháním	%	1,1	1,2	1,0	7
Kyselinou nerozl. podíl	%	0,31	0,39	0,23	3
Obsah Na₂O	%	0,2	0,2	0,2	12
Obsah Na₂O ekv	%	0,8	0,8	0,8	12
Obsah K₂O	%	0,9	1,0	0,9	12
Obsah C₃A	%	6,9	7,3	6,4	12
Ztráta žiháním	%	1,1	1,2	1,0	7
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI					
Záměsová voda	%	27,9	29,0	27,5	12
Počátek tuhnutí	min	158,0	170,0	150,0	4
Konec tuhnutí	min	236,0	265,0	225,0	9
Objemová stálost	mm	1,1	1,5	1,0	9
Měrný povrch	cm ² /g	3770,0	4034,0	3608,0	12
MECHANICKÉ VLASTNOSTI					
Pevnost v tlaku za 2 dny	MPa	31,1	31,9	30,3	12
Pevnost v tlaku za 28 dnů	MPa	61,1	62,4	52,1	12
Pevnost v tahu za 2 dny	MPa	3,3	6,7	6,0	12
Pevnost v tahu za 28 dnů	MPa	8,9	9,3	8,3	12

4.3. Příprava PMC materiálu

4.3.1. Složení pasty

Prvotní otázkou při přípravě PMC materiálu, neboli cementového kompozitu je vhodný poměr portlandského cementu a polymerního latexu neboli polymer-cement ratio. Vzhledem k dostupným výsledkům různých databází při daných testovacích studiích PMC materiálů bylo zvoleno základní množství polymerního latexu na 5, 10 a 15 %hmotnostních vůči hmotnosti portlandskému cementu.

4.3.2. Zpracování a příprava zkušebních trámců

Portlandský cement, polymerní latex a voda byly smíchány v klasické planetové míchačce za vytvoření šedé, v případě SBR modifikace až fialové tekuté směsi vždy na stejnou konzistenci, která byla určena Vicatovým přístrojem, protože příprava pasty o stejné konzistenci metodou rozlivu nebyla možná z důvodu plastického chování pasty. Vicatův přístroj, kterým se měří počátek a konec tuhnutí cementových past, byl vždy nastaven na počáteční stupnici na 40 dílků a správná konzistence PMC pasty vždy byla při zasunutí hrotu na 20. dílek stupnice, tedy na polovinu stupnice. Tímto způsobem připravená směs byla vpravena do forem na trámce o rozměrech 20 x 20 x 100 milimetrů za pomoci vibračního stolu, aby došlo k minimalizaci obsahu pórů. Trámce byly poté uloženy ve vlhkém prostředí se 100% relativní vlhkostí.

4.3.3. Tvrdnutí směsi

Cementová směs tuhne vylučováním vody z polymerní disperze odpařováním nebo vázáním vody na jinou látku. Tento případ nastává u PMC materiálů v průběhu tvrdnutí, kdy se voda váže chemicky při hydrataci cementu. Spojením obou látek v polymerové maltě dojde ke vzájemnému působení mezimolekulárních soudržných sil. Kulovité útvary makromolekul se přichycují k hydratačním produktům cementu ať již gelovým, nebo jehličkovitým a vlivem velké kohezní energie vytvářejí tenké filmy, které se uplatňují při tahovém namáhání.

Průběh tvrdnutí lze měnit různými poměry složek, způsobem zpracování a podmínkami během tvrdnutí (způsob uložení).

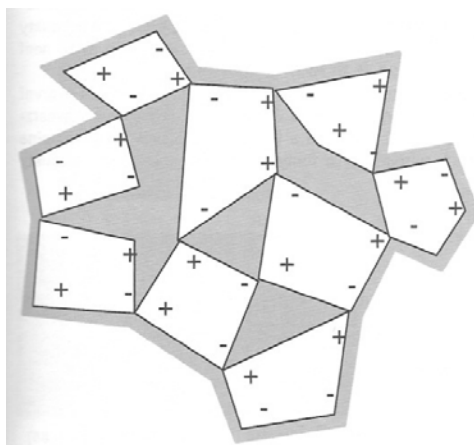
Tvrdnutí PMC materiálu začíná hydratací cementu. Odebíráním vody k hydrataci cementu a vypařování vody ze směsi začíná teprve vysychání a tvrdnutí disperze. Se zvětšujícím se obsahem vody se zvětšuje pórovitost a smrštění, proto je vhodné u každé směsi vyzkoušet nejmenší vodní součinitel zajišťující dobrou zpracovatelnost.

Tvrdnutí a rychlost odpařování závisí na teplotě a relativní vlhkosti vzduchu, na tloušťce vrstvy a na rozměrech tělesa. Optimální vlastnosti mají směsi, tvrdnou-li ve vzdušných a suchých podmínkách. Po ponoření do vody nezřídka ztrácejí pevnost[17].

4.3.4. Použití plastifikátoru

Je známo, že množství záměsové vody přidávané do směsi s polymerním latexem je menší než u samostatné cementové směsi. Z tohoto vyplývá, že již samostatný polymerní latex má plastifikační účinky a snižuje tedy množství záměsové vody.

Použitím plastifikátoru využívaného zejména při přípravě vysokohodnotných betonů byl sledován další možný vliv na snížení přidávané záměsové vody, protože zrna cementu se vyznačují množstvím nenasyčených povrchových nábojů a mají výraznou tendenci k flokuaci, zejména pokud se dostanou do kontaktu s tak polarizovanou kapalinou, jako je voda. V takové flokované struktuře se zachycuje část vody uvnitř flokulí a tato voda pak není k dispozici na ztekucení směsi. Pro dosažení určité zpracovatelnosti betonu je nezbytné použít více vody, než je třeba k úplné hydrataci všech cementových zrn. Tato nadbytečná voda, která nikdy nezareaguje s cementem, generuje poréznost hydratované cementové pasty a způsobuje zhoršení mechanických vlastností betonu a pokles jeho trvanlivosti. Zabránit této nežádoucí flokuaci cementových zrn můžeme použitím chemicky modifikujících organických látek, které se označují jako plastifikátory, kde tyto látky jsou známé svým dispergačním účinkem a tím, že neutralizují povrchové náboje na povrchu cementových zrn[7].



Obrázek č.15 : Částice cementu ve flokulovaném stavu

4.3.5. Zpracování na twin roll mixeru

Zhutnění na twin roll mixeru bylo vyzkoušeno s použitím 10%hm. polymerního latexu SB 5813. Portlandský cement, polymerní latex a voda byly smíchány v klasické planetové míchačce za vytvoření sypké směsi a tato směs je dále zpracovávána na dvouválcovém vysokosmykovém mísiči (viz. obrázky 16 a 17). Pracovní částí tohoto mísiče jsou dva sousední válce odlišného průměru, které jsou připojeny k pohonnému elektromotoru s plynulou regulací otáček přes stejný převod. Otáčky obou válců jsou totožné, ale jejich obvodová rychlost je rozdílná, takže na materiál mezi nimi působí značné smykové napětí. Mezera mezi válci je nastavena na cca 2 mm. Normálové (tlakové) napětí způsobené přebytkem materiálu v pracovním prostoru mezi válci podporuje „high-shear“ efekt[18].



Obrázek č.16: Twin roll mixer

Sypká směs je vsypávána shora do nastavitelné mezery mezi válce, kde je působením vysokého tečného napětí postupně zpracována do formy pasty.

Zkušenosti ukazují, že pokud na materiál působí dostatečná tečná síla, vznikající pasta vždy přilne k povrchu většího válce a zřetelně dochází ke značnému smykovému namáhání materiálu. Pokud je vodní součinitel výchozí směsi příliš vysoký a materiál při zpracování téměř „teče“ nebo pokud je mezera mezi válci příliš široká, materiál se nalepí na povrch menšího válce a k high-shear efektu dochází nanejvýš ve svrchní vrstvě (cca 0,5 mm) materiálu.

Okraje pasty, které jsou vytlačovány směrem od středu pracovního prostoru ke krajům válců, je potřeba pomocí špachtle průběžně vracet zpět. Během „high-shear-mixingu“ se původní sypká směs mění ve stále tmavší pastu. Vzhledem k tomu, že válce nejsou vnitřně chlazeny dochází během míchání k mírnému zahřívání zpracovávaného materiálu. Toto zahřívání je způsobeno uvolňováním tepla, které je výsledkem jednak vnitřního tření materiálu a jednak mechano-chemických reakcí, ke kterým dochází při vysokosmykovém zpracování.



Obrázek č.17: Twin roll mixer – detail pracovního prostoru

4.3.6. Měření mechanických vlastností

Pevnost v tahu za ohybu připravených PMC materiálů se měří na zkušebních trámcích o rozměrech 20x20x100 mm na Michaelisově přístroji s brokovou zátěží pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu. Zkušební trámce jsou pozvolna zatěžovány až do jejich destrukce, kde lámací mechanismus se skládá ze dvou válcových opěr o průměru 10 mm vzdálených od sebe ($100 \pm 0,5$ mm) a třetí válec o průměru také 10 mm je umístěn uprostřed předchozích dvou. Zkušební trámec se umístí bočními plochami na válce a provede se postupné zatěžování. Výpočtu pevnosti tahu za ohybu se získává ze síly vyvinuté v okamžiku lomu nádobou s broky o známé hmotnosti, kde pro zjištění hodnoty v Pascalech pro trámce o rozměrech 20x20x100 mm se používá vynásobení celkové hmotnosti nádoby s broky koeficientem 7,357 a pro velké trámce rozměrů 40x40x160 mm koeficientem 1,15.

Pevnost v tlaku připravených PMC materiálů se měří na zkušebních trámcích o rozměrech 20x20x100 mm na tlakovém lisu, kde trámce jsou rovněž pozvolně zatěžovány až do jejich destrukce. Přístroj se skládá ze dvou ocelových ploch uspořádaných podle osové souměrnosti, kde obě plochy o rozměru ($65 \pm 0,1$ mm) jsou umístěny ve stativu. Spodní plocha je upevněna a vrchní je pohyblivá, kde mezi plochami by měla být v klidové poloze vzdálenost cca 45 mm.

Zkušební trámce zlomené na Michaelisově přístroji se použijí na stanovení pevnosti v tlaku. Trámec se vloží mezi plochy, upevní se a začnou se pozvolna zatěžovat. Na začátku zkoušky je nárůst síly na plochu vzorku rychlejší, ale pak se zpomalí. Pro výpočet hodnoty pevnosti v tlaku v Pascalech se používá pro malý trámec (20x20x100 mm) vynásobení celkové působící síly koeficientem 2,5 a pro velký trámec (40x40x160 mm) koeficientem 0,4.



Obrázek č.18: Schéma mechanismu Michaelisova přístroje a tlakového lisu



Obrázek č.19: Michaelisův přístroj a tlakový lis na měření mechanických vlastností trámců

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1. Mechanické vlastnosti

Prvním krokem přípravy trámečků z PMC materiálů byla správná optimalizace návrhu směsi s cílem dosažení co nejkompaktnější struktury produktu a s tím spojených co nejlepších mechanických vlastností v závislosti na množství a typu polymerního latexu na hodnoty pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu jak s přidaným plnivem tak i bez něj.

5.1.1. PMC pasta

V první fázi bylo nejprve zvoleno přidávané hmotnostní zastoupení polymerního latexu vůči hmotnosti cementu na 5%, 10% a 15% u všech pěti dostupných polymerních latexů s cílem selekce nejlepších pevnostních charakteristik s možností zúžení výběru typu polymerního latexu. Při přípravě směsi bylo k cementu v planetové míchačce přilito předem vypočtené množství polymerního latexu a vždy po stejnou dobu mícháno. Poté po malých dávkách přidávána záměsová voda, tak aby všechny připravované směsi měly stejnou konzistenci a zpracovatelnost. S rostoucím obsahem polymerního latexu v cementové pastě klesá množství přidávané záměsové vody, tudíž klesá vodní součinitel. Výsledky vodních součinitelů jsou znázorněny vždy v příslušné tabulce. Je nutno podotknout, že směsi s obsahem 15%hm. polymerního latexu vykazovaly plastické chování a zhoršenou tekutost a jejich zpracovatelnost byla mnohem horší než u směsi s 5% a 10%hm. polymerního latexu. Všechny připravované trávce byly uloženy ve vlhkém uložení.

Výsledky pevností po 28 dnech prvních zkušebních trámců jsou znázorněny v grafu. Z výsledku je patrné, že polymerní latexy značky Plextol X 4002 (PAE) a Duvilax BD 20 (PVC) výrazně zaostávají v pevnostních charakteristikách v přídatku 10% a 15%hm. za dalšími typy polymerních latexů a proto byly další přípravy směsí zaměřeny již na zbylé 3 typy polymerních latexů.

Pro srovnání s PMC materiály byl připraven zkušební trámec jen z cementové pasty (CEM I 42,5 R) s vodním součinitelem 0,277, kde naměřená pevnost v tlaku byla 64,06MPa a pevnost v tahu za ohybu 9,14MPa.

Jednou z hlavních pozitivních vlastností PMC materiálů je zvýšení pevnosti v tahu za ohybu, která je ale spojena se snížením pevnosti v tlaku, protože při namáhání tlakem se velmi pružné filmy z polymeru tak neuplatní a tím o pevnosti v tlaku rozhodují srůsty gelových a krystalických fází hydratovaného cementu, jichž je v jednotce objemu méně. Zato při namáhání tahem pružné filmy vydatně spolupůsobí a pevnosti zvyšují.

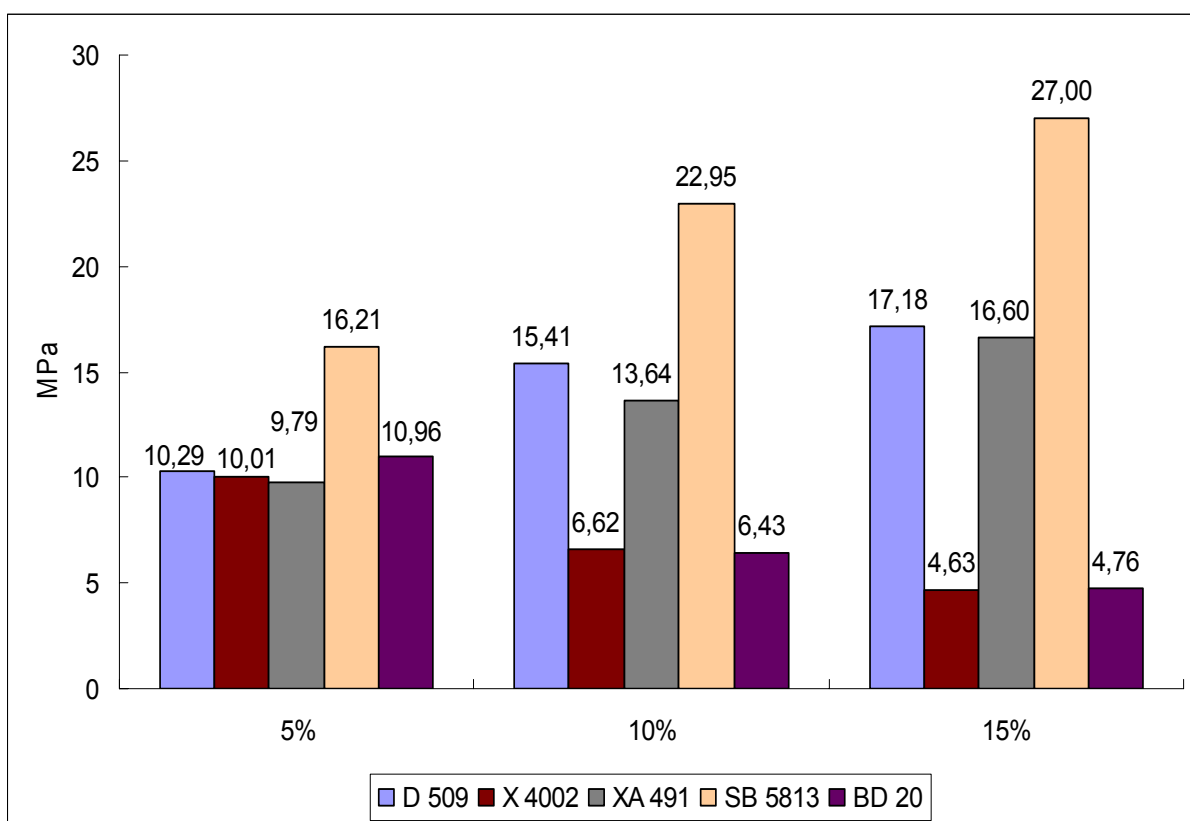
Jak je vidět z příložených grafů číslo 1 a 2, pevnost v tahu za ohybu roste a pevnost v tlaku klesá s množstvím přidaného polymerního latexu. U směsi s 15%hm. polymerního latexu D 509 a XA 491 skoro na dvojnásobnou hodnotu a u SB 5831 dokonce na trojnásobnou hodnotu ve srovnání s pevností v tahu za ohybu obyčejné pasty z portlandského cementu.

Nejlepších hodnot bylo dosaženo s polymerním latexem SB 5831, což je vodní disperze kopolymeru na bázi styrenu a 1,3 – butadienu (styrenbutadienový kaučuk SBR). U toho typu polymerního latexu dokonce nedochází k poklesu pevnosti v tlaku, dokonce u 5%hm.

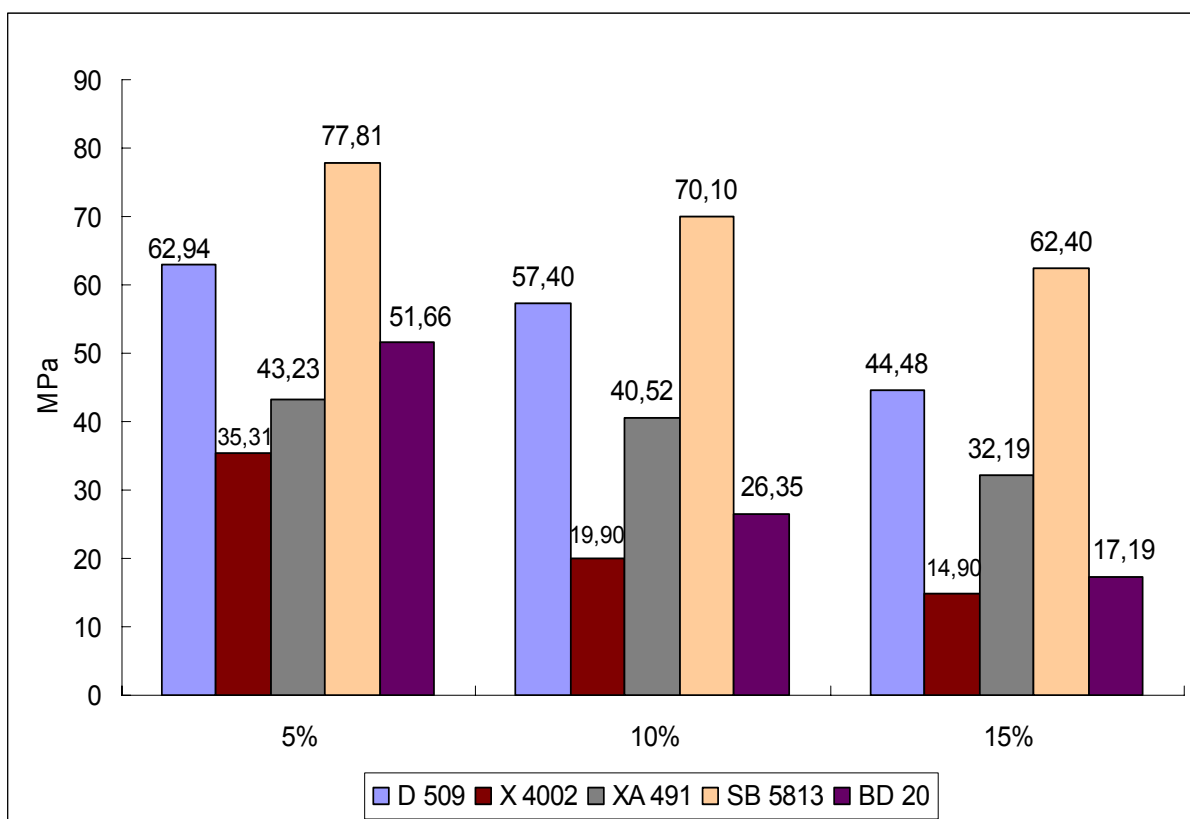
polymerního latexu lze pozorovat nárůst na 77,81 MPa v tlaku a v tahu za ohybu 16,21 MPa, kde je vidět největší nárůst oproti ostatním použitým polymerním latexům.

Tabulka č.3: Hodnoty vodních součinitelů pro připravené směsi PMC past

Hmotnostní zastoupení latexu v PMC materiálu	Vodní součinitel testovaných PMC past				
	Lipaton XA 491	Lipaton SB 5813	Plextol X 4002	Plextol D 509	Duvilax BD 20
5%	0,300	0,216	0,276	0,241	0,272
10%	0,297	0,189	0,288	0,207	0,258
15%	0,231	0,174	0,307	0,219	0,256



Graf č.1: Pevnost v tahu za ohybu připravených zkušebních trámčů po 28 dnech uložení ve vlhkém prostředí

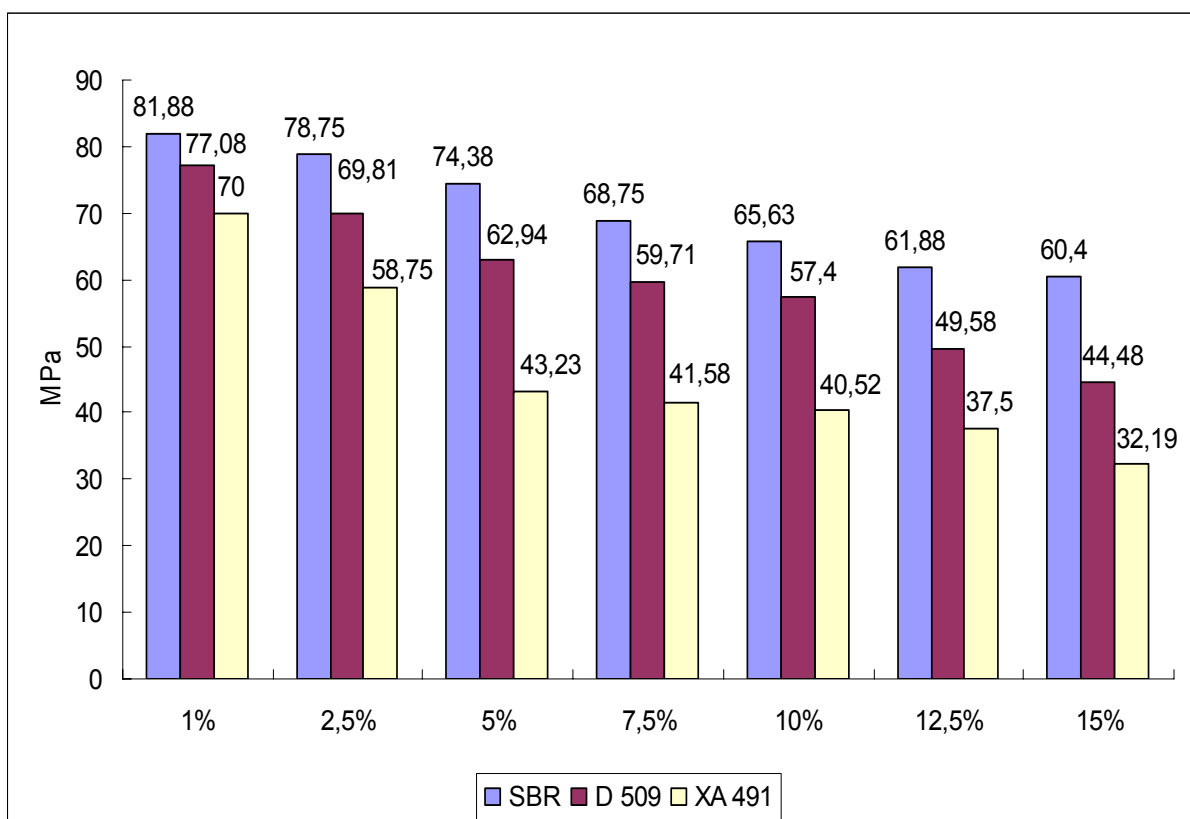


Graf č.2: Pevnost v tlaku připravených zkušebních trámčů po 28 dnech uložení ve vlhkém prostředí

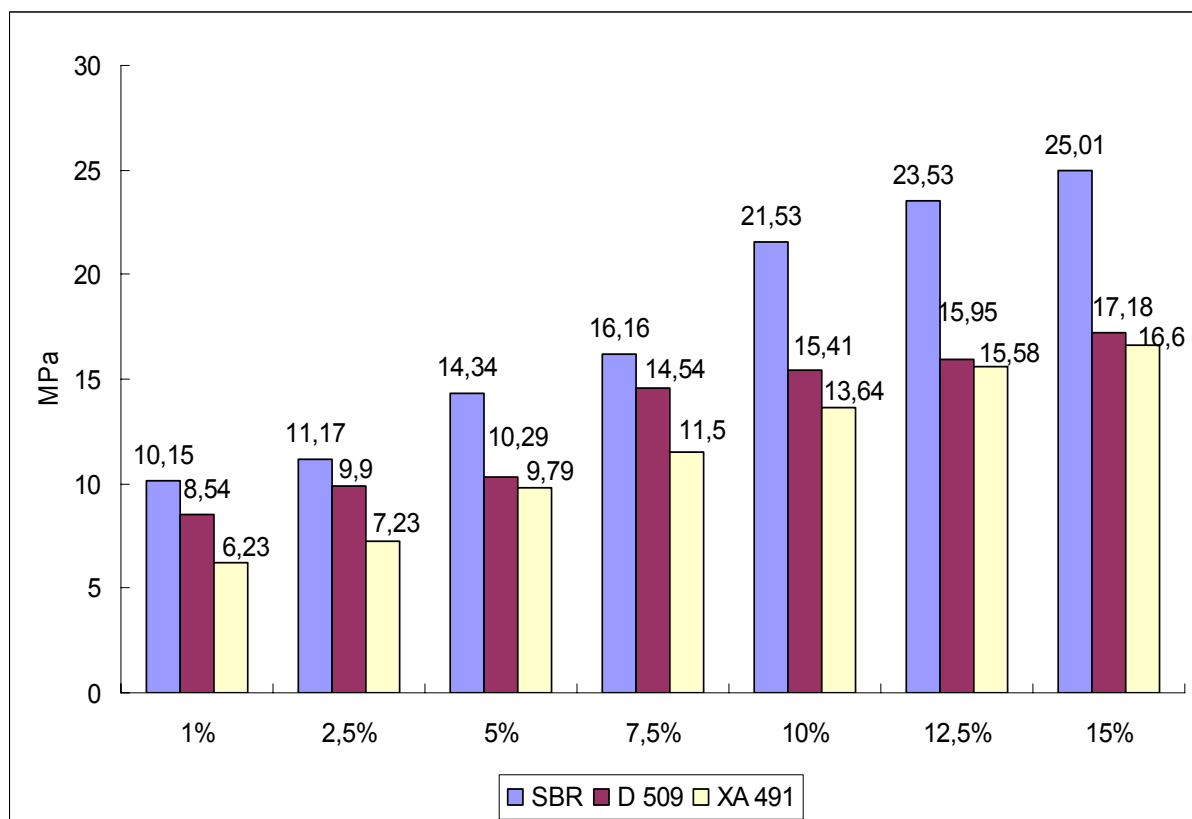
Pro zjištění periodického nárůstu pevnosti v tahu za ohybu respektive poklesu pevnosti v tlaku s množstvím polymerního latexu v připravovaných zkušebních trámčích bylo vyzkoušeno jemnější členění množství polymerního latexu na 1%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% a 15% hmotnostních. Ze získaných pevností v tahu za ohybu a tlaku po 28 dnech uložení byla ověřena podmínka periodických změn těchto hodnot s množstvím použitého polymerního latexu (graf číslo 3 a 4). V dalších výsledcích pevnosti v tlaku a tahu za ohybu jsem se zabývali jen typem polymerního latexu SB 5813 jakožto modifikátoru vykazující nejlepší dosažené výsledky.

Tabulka č.4: Hodnoty vodních součinitelů pro připravené směsi PMC past

Hmotnostní zastoupení latexu v PMC materiálu	Vodní součinitel testovaných PMC past		
	Lipaton XA 491	Lipaton SB 5813	Plextol D 509
1%	0,364	0,277	0,287
2,5%	0,319	0,260	0,242
5%	0,300	0,226	0,241
7,5%	0,307	0,203	0,208
10%	0,297	0,190	0,207
12,5%	0,288	0,153	0,201
15%	0,231	0,166	0,219



Graf č.3: Pevnost v tahu za ohybu připravených zkušebních trámů po 28 dnech uložení ve vlhkém prostředí, jemnější dělení percentuelního zastoupení polymerního latexu



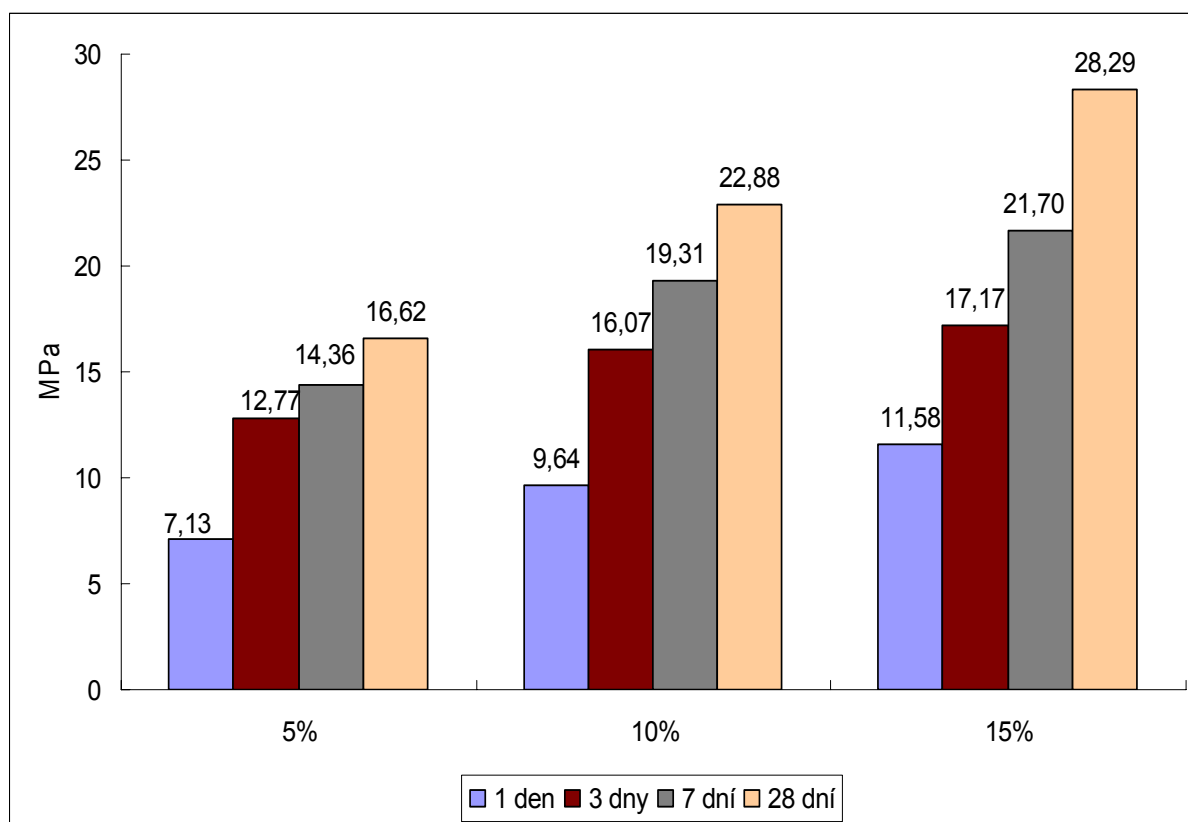
Graf č.4: Pevnost v připravených zkušebních trámů po 28 dnech uložení ve vlhkém prostředí, jemnější dělení percentuelního zastoupení polymerního latexu

U směsi s polymerním latexem SB 5813 byla připravena řada trámců s obsahem 5%, 10% a 15% hmotnostních tohoto polymerního latexu a změřeny krátkodobé 1, 3 a 7denní počáteční pevnosti a ze stejné namíchané směsi opět 28 denní pevnostní charakteristiky pro stanovení reprodukovatelnosti výsledků pevností v tlaku a tahu za ohybu.

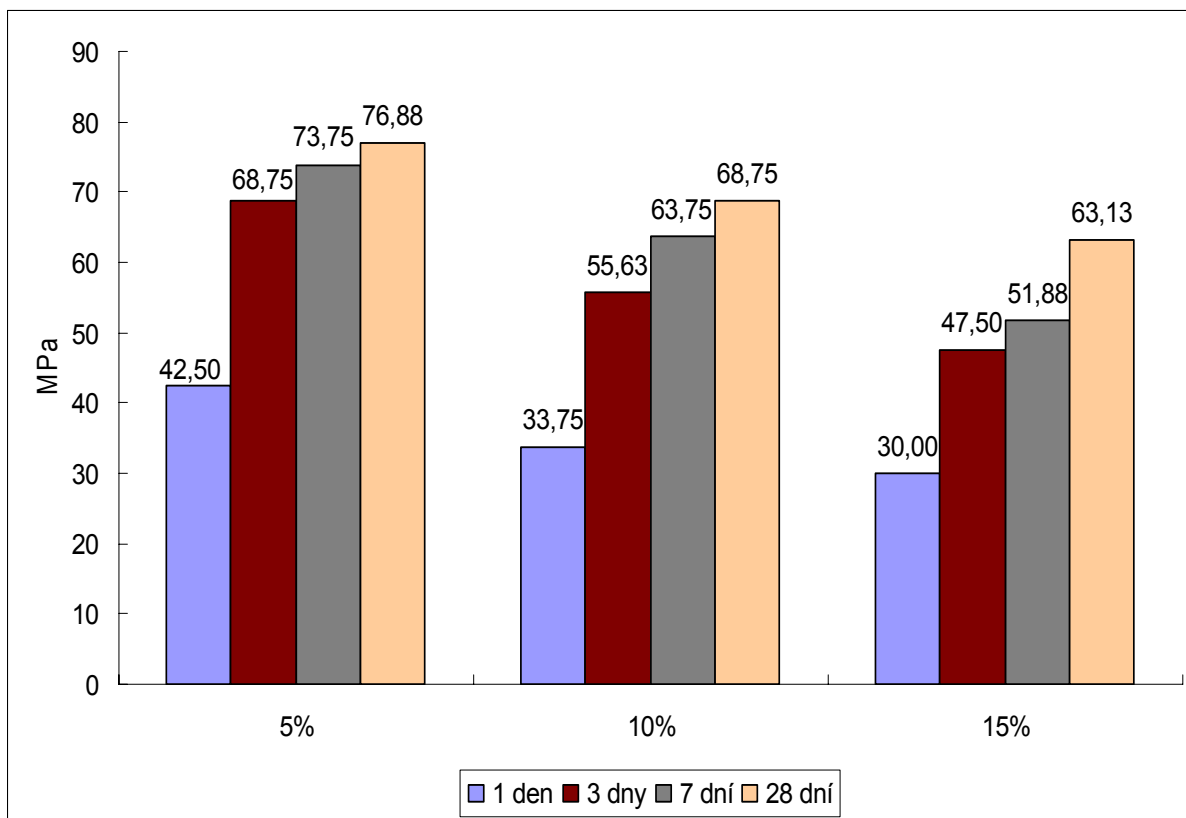
Jak je patrné z grafu číslo 5, již jednodenní pevnost PMC materiálů s obsahem 5%hm. polymerního latexu vykazuje skoro maximálních hodnot pevností v tahu za ohybu obyčejného cementového trámce po 28 dnech. Trámce s obsahem 10%hm. a 15%hm. se již po jednom dni od přípravy materiálu pohybují okolo 10MPa. Zajímavý pevnostní parametr je vysoký nárůst pevnosti v tlaku u 5%hm. polymerního latexu již po 3 dnech od namíchání směsi na hodnotu k 70 MPa, kde k dalším velkým nárůstům až k 28 dnem nedochází.

Tabulka č.5: Hodnoty vodních součinitelů pro připravené směsi PMC materiálů připravené pro krátkodobé zkoušky mechanických pevností

Polymerní Latex	Vodní součinitel testovaných PMC past		
	5%	10%	15%
Lipaton SB 5813	0,222	0,190	0,166



Graf č.5: Krátkodobé pevnosti v tahu za ohybu připravených zkušebních PMC trámců modifikované polymerním latexem **SB 5813**



Graf č.6: Krátkodobé pevnosti v tlaku připravených zkušebních PMC trámčů modifikované polymerním latexem SB 5813

5.1.2. PMC pasta s plnivem

Dalším parametrem pro zkoušení pevnostních charakteristik PMC materiálu s použitím polymerního latexu SB 5813 byl přídavek plniva do této směsi při přípravě PMC materiálu.

Byl použit ČSN jemný písek a sklářský universální kmen (SUK), kde jemný písek má nízké hodnoty měrného povrchu ve srovnání s portlandským cementem a na druhou stranu sklářský kmen má hodnoty měrného povrchu vysoké. Pro zjištění vlivu plniva s rozdílným měrným povrchem byly připraveny pro 5%, 10% a 15% hmotnostních polymerního latexu SB 5813 vždy 3 poměry cement:plnivo, 1:1, 1:2 a 1:3.

Rozdílnost výsledku mechanických vlastností je dána spotřebou polymerního latexu při hydratačních procesech a tvorbě polymerního filmu (graf číslo 7 a 8). Výsledkem hydratačních procesů je vznik monolitické matrice se síťovanou strukturou, ve které hydratovaná cementová fáze a polymerní fáze do sebe pronikají, obalené částice na cementovém hydrátu srostou do nepřetržitých filmů nebo membrán a tyto filmy a membrány spoutají cementový hydrát dohromady do formy monolitické sítě, ve které polymerní fáze prostupuje skrz cementovou fázi a záleží tedy na tom, jaké množství polymerního latexu je v systému dodáno pro obalení hydratované cementové fáze.

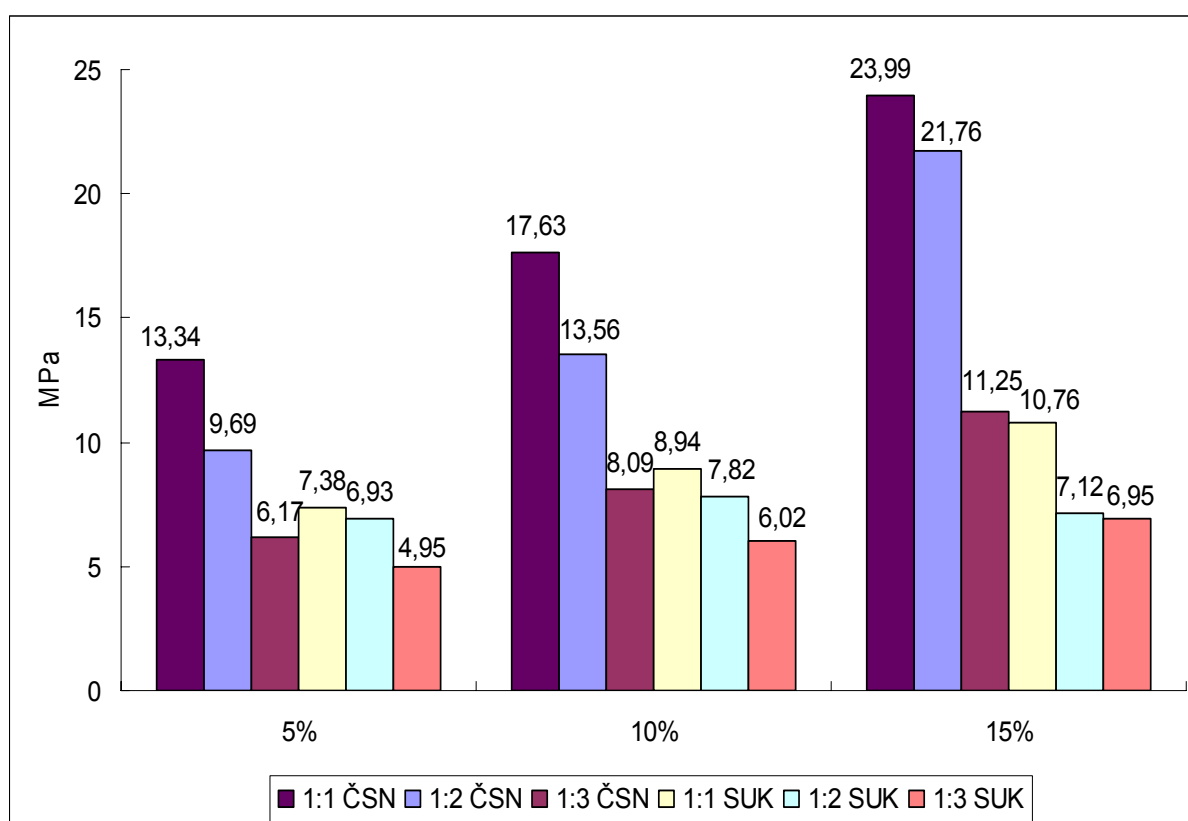
Polymerní latex vytvoří membránový film i na zrnech částic sklářského kmenu z důvodu velkého měrného povrchu a spotřebuje tak velké množství přidaného latexu potřebného k vytvoření polymerního filmu na zrnech cementu a z tohoto důvodu jsou pevnosti řádově nižší jak u pevnosti v tlaku, tak zejména v tahu za ohybu i ve srovnání pevností samostatného cementového materiálu bez přídavku polymerního latexu. Pravým opakem je jemný písek,

který má minimální měrný povrch vůči portlandskému cementu a tudíž neodebírá latex ze systému pro hydrataci a tvoření polymerního filmu.

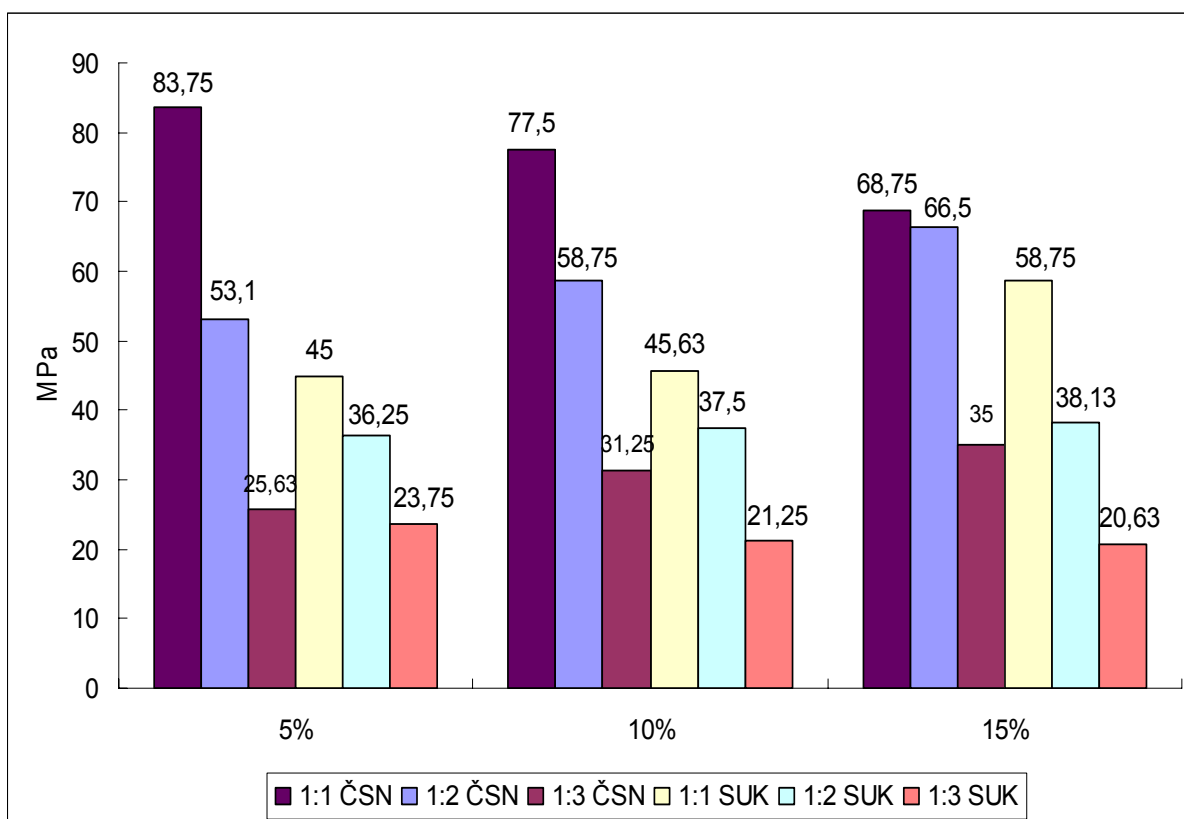
Výsledky pevností v tahu za ohybu pro poměr cement:plnivo 1:1 a zejména 1:2 jsou přibližně stejných hodnot jako u materiálu připraveného bez plniva, ale hodnoty pevností v tlaku v poměru cement:plnivo 1:1 jsou přibližně o 10 MPa větší.

Tabulka č.6: Hodnoty vodních součinitelů pro připravené směsi PMC materiálů s plnivem ČSN jemný písek a sklářský kmen

Hmotnostní zastoupení latexu v PMC materiálu	Vodní součinitel testovaných PMC past					
	ČSN jemný písek			SUK		
5%	0,318	0,433	0,603	0,463	0,766	1,053
10%	0,256	0,406	0,566	0,456	0,686	0,956
15%	0,209	0,226	0,509	0,534	0,773	1,059



Graf č.7: Pevnost v tahu za ohybu připravených zkušebních PMC trámčů modifikované polymerním latexem SB 5813 s použitím plniva jemného písku a sklářského kmene



Graf č.8: Pevnost v tlaku připravených zkušebních PMC trámčů modifikované polymerním latexem **SB 5813** s použitím plniva jemného písku a sklářského kmene

5.1.3. PMC pasta s přidavkem plastifikátoru

Další zkouška s cílem dosažení lepších mechanických pevností PMC materiálu bylo použití přídatku plastifikátoru značky Glenium ACE 40 a Glenium C151 v dávkování od 0,2% do 1% hmotnostních procent vůči cementu s cílem dalšího snížení záměsové vody a zkoušky dosažení lepších mechanických vlastností.

V porovnání s množstvím záměsové vody u samotné cementové směsi bez modifikujících látek a směsi s polymerním latexem je zřejmé, že již samostatný polymerní latex má plastifikační účinky, protože snižuje množství záměsové vody. Použitím plastifikátoru využívaného při přípravě vysokohodnotných betonů byl sledován další možný vliv na snížení přidávané záměsové vody.

Použité plastifikátory Glenium ACE 40 a Glenium C151 jsou plastifikátory druhé generace na bázi polykarboxylátetheru, které obecně zabraňují svou rychlou adsorpcí molekul na cementové částice kombinovanou s účinným disperzním efektem aglomeraci cementových částic a zároveň odkrývají povrch cementových částic pro reakci s vodou.

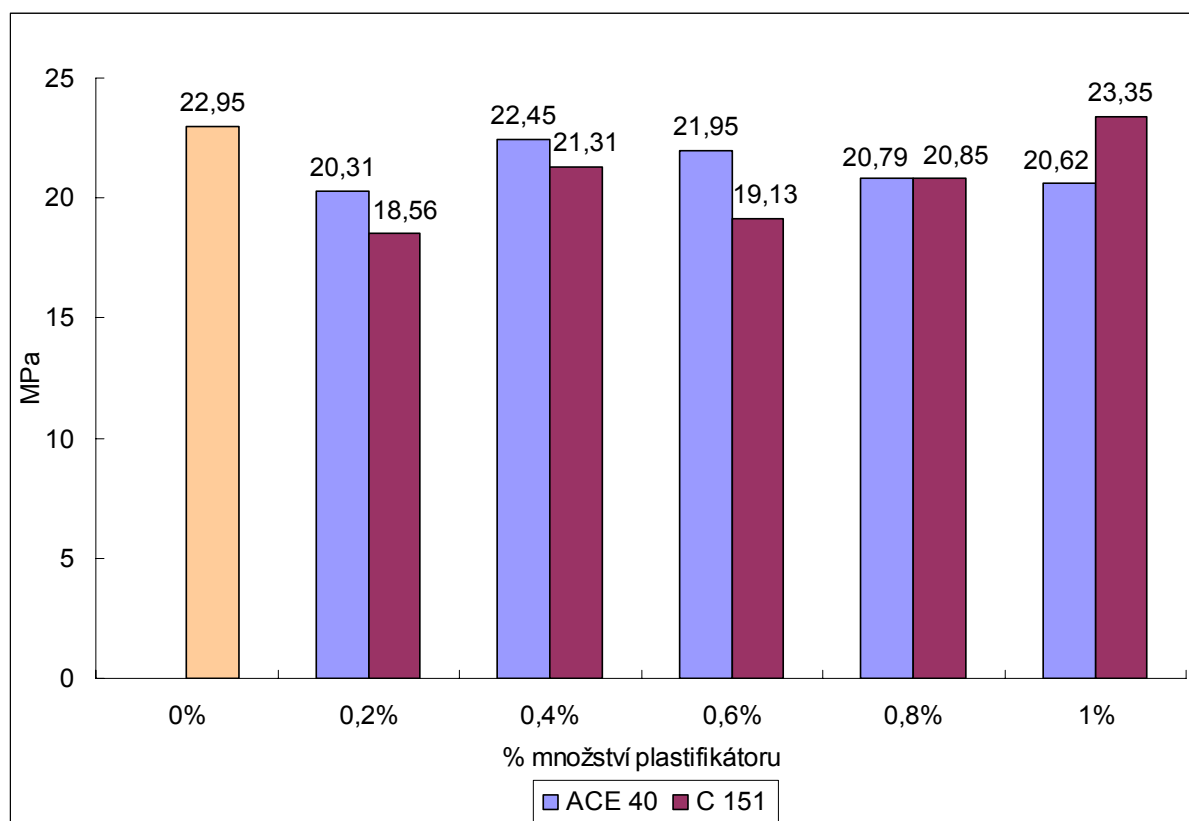
Z naměřených pevností vyplývá (graf číslo 9 a 10), že použití plastifikátoru k přípravě PMC materiálů nemá téměř žádný vliv na výsledné pevnosti v tahu za ohybu po 28 dnech při vlhkém uložení, dokonce je i mírně snižuje.

S použitím plastifikátoru Glenium C 151 pod 0,8% dochází k poklesu pevnosti v tlaku, s obsahem 0,8 až 1,0% jsou pevnosti v tlaku stejných hodnot jako bez použití plastifikátoru. Druhý plastifikátor, Glenium ACE 40 vykazuje pevnosti v tlaku téměř stejných hodnot jako bez použití plastifikátoru, s výjimkou 0,4% a pak až 1,0% přídatku plastifikátoru vůči cementu. Při tomto dávkování jsou výsledky pevností o 10 MPa, respektive 15 MPa vyšší než bez použití plastifikátoru.

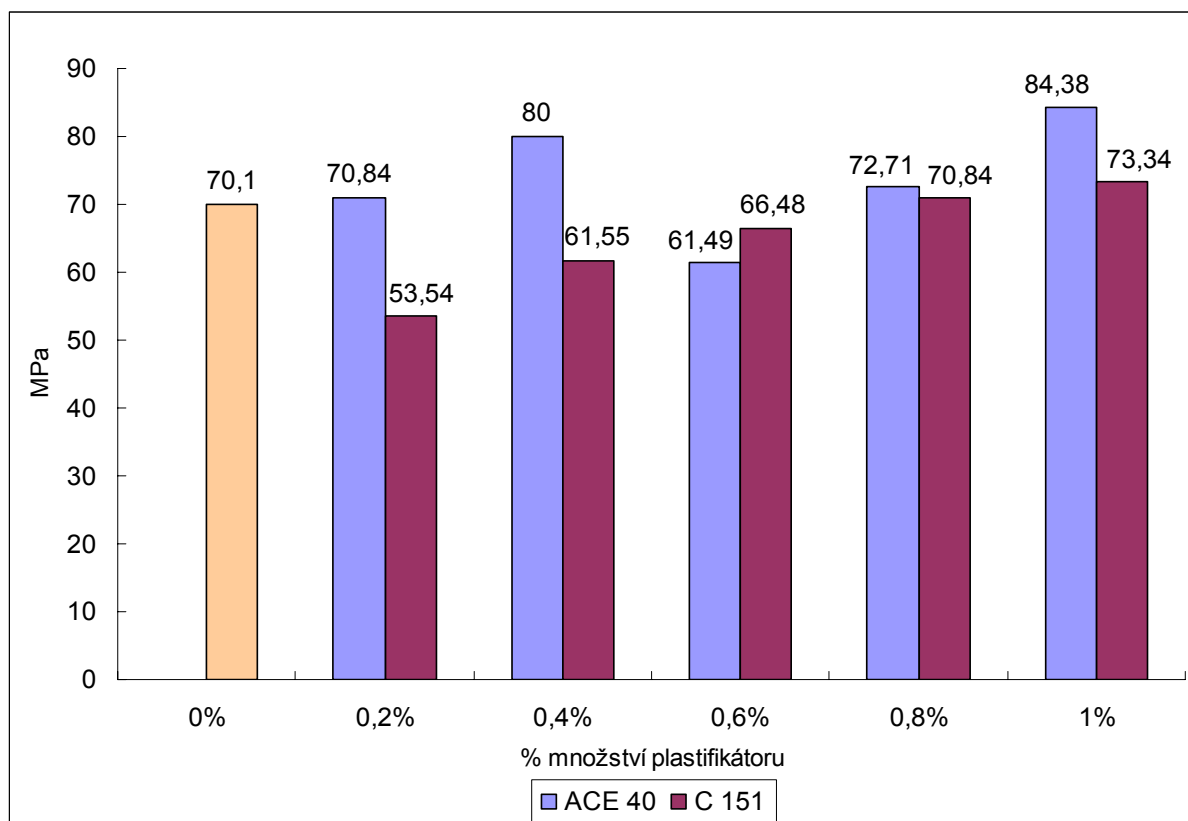
Použití plastifikátoru tedy nemění výrazně mechanické vlastnosti připravených PMC trámců s modifikací 10%hm. SB 5813, ale dle přiložené tabulky je patrné, že výrazně snižuje množství záměsové vody.

Tabulka č.7: Hodnoty vodních součinitelů pro připravené směsi PMC materiálů s přidavkem plastifikátoru Glenium ACE 40 a C 151

Vodní součinitel testovaných PMC past s 10%hm. SB 5831		
množství plastifikátoru	Glenium ACE 40	Glenium C 151
0,0 %	0,190	0,190
0,2 %	0,166	0,160
0,4 %	0,156	0,146
0,6 %	0,149	0,143
0,8 %	0,143	0,139
1,0 %	0,139	0,134



Graf č.9: Pevnost v tahu za ohybu připravených zkušebních PMC trámců modifikované 10%hm. polymerním latexem **SB 5813** s použitím plastifikátoru s různým % dávkováním



Graf č.10: Pevnost v tlaku připravených zkušebních PMC trámčů modifikované 10%hm. polymerním latexem SB 5813 s použitím plastifikátoru s různým % dávkováním

5.1.4. Zhutnění PMC pasty na twin roll mixeru

Posledním krokem při přípravě PMC materiálů byla zkouška zpracovatelnosti tohoto materiálu na tzv. high shear mísiči, který se používá pro přípravu MDF (macro-defect-free) kompozitů. Na tuto zkoušku byla použita pasta s obsahem 10%hm. polymerního latexu SB 5813 a připraveny dvě směsi s přídavkem jen záměsové vody a 1% plastifikátoru Glenium C151. Je nutné brát ohled na to, že 52,5% z přidaného polymerního latexu obsahuje vodu.

Nejprve bylo důležité připravit optimální sypkou směs, tedy zjistit přesné množství přidané záměsové vody. Při přípravě tohoto materiálu bez použití této metody byl vodní součinitel směsi 0,190 a s použitím 1% přídavku plastifikátoru Glenium C151 dosáhl hodnoty 0,134. Na naši laboratorní přípravu s navázkou 200g cementu CEM I 42,5 R byla spotřeba vody 3ml bez plastifikátoru a další směs obsahovala jen 2ml plastifikátoru, protože další přidané množství vody už nebylo možné pro dodržení podmínek sypké směsi. Pokud je vodní součinitel výchozí směsi příliš vysoký a materiál při zpracování téměř „teče“ nebo pokud je mezera mezi válci příliš široká, materiál se nalepí na povrch menšího válce a k high-shear efektu dochází nanejvýš ve svrchní vrstvě (cca 0,5 mm) materiálu.

Po nasypání sypké směsi mezi válce se na válce nejprve nalepila jen malá část směsi, ale po druhém nasypání mezi válce se směs začala nalepovat nejdříve na menší válec a po strhávání nalepené směsi na malém válci se postupně nalepovala na velký válec, kde po krátké době došlo k vytvoření kompaktní pasty, jak je dáno v popisu přípravy. Pasta by se měla mísit 10-15 minut mezi válci, aby došlo k důkladnému zpracování. Jenže po krátké době se pasta začala potrhávat (obrázek číslo 20) až došlo k následnému opadání již velmi suchých úlomků směsi, které se zpět rozdrolili na původní podobu před míšením. I přes tento problém u obou připravovaných směsí byla sypká směs pod tlakem natlačena do formy a uložena na

28 dní ve vlhkém uložení. Další přidané množství vody nebylo možné, směs byla již moc mokrá a nalepovala se na menší válec mísiče.

Pro srovnání mechanických vlastností byly připraveny srovnávací směsi, které byly jen rozmíchány v planetové míchačce a hned natlačeny pod tlakem do formy. U připravených směsí s krátkodobých zpracováním na high shear mísiči s přidavkem vody došlo ke snížení vodního součinitele na hodnotu 0,121 a s přidavkem 1% plastifikátoru dokonce na 0,106.



Obrázek č.20 - detail pracovního prostoru twin-roll mixeur s ukázkou nesoudržnosti pasty na válci a její následné popraskání

Po 28 dnech uložení připravených zkušebních trámčů ve vlhkém prostředí byly změřeny mechanické vlastnosti trámčů – pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Naměřené výsledky mechanických pevností pro zpracovanou směs na high shear mísiči měly dokonce o 5 MPa nižší hodnoty pevnosti v tahu za ohybu a o 20 MPa v pevnosti v tlaku ve srovnání s pevnostmi připravených PMC materiálů bez úpravy na high shear mísiči, které byly 17 MPa a 50 MPa. Výsledky pro přidavek jen vody nebo jen plastifikátoru k sypké směsi PMC materiálu byly stejné pro oba typy připravených PMC materiálů. .

Ve srovnání s PMC materiálem (23MPa pevnost v tahu za ohybu, 70 MPa pevnost v tlaku) připraveným standardním postupem v planetové míchačce s vodním součinitelem 0,190 jsou celkové výsledky mechanických pevností po 28 dnech těchto připravených sypkých směsí pro zpracování na high shear mísiči mnohem nižší a jak ukázalo samostatné zpracování, kdy nedošlo k vytvoření kompaktní cementové pasty na válcích mísiče, je ztuhnutí těchto materiálů nevhodným postupem pro přípravu PMC materiálů.

5.2. Roztažnost a nasákavost

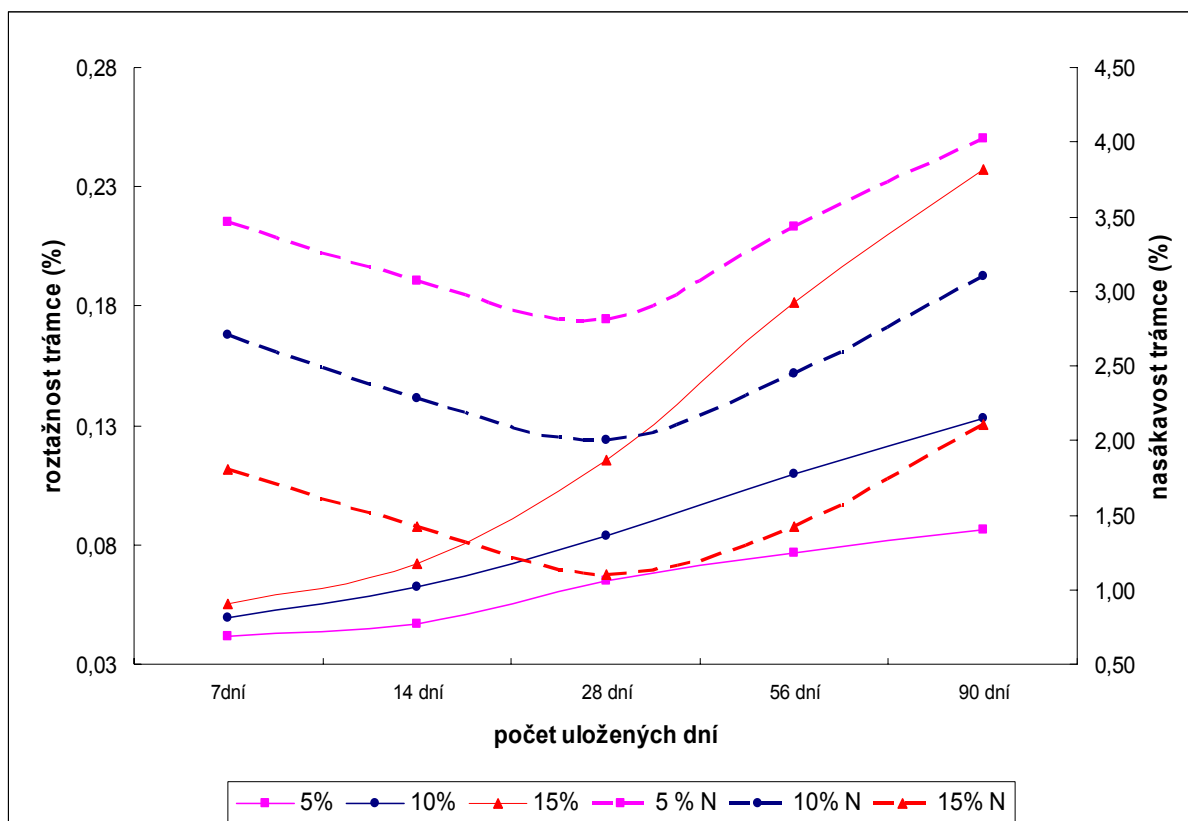
Cementové materiály podstupují několik objemových změn i bez vnějších sil jako jsou objemové změny při uložení pod vodou nebo ve vlhkém prostředí. Tyto změny jsou nazývány smrštění či naopak roztažnost daného materiálu. Smrštění u PMC materiálů může být buď větší nebo menší než u obyčejných cementových materiálů a je závislé na typu polymerního latexu a poměru množství polymeru a cementu ve směsi, neboli na polymer-cement ratio. Důležitou otázkou je chování příslušného polymerního latexu ve styku s vodou, tudíž fyzikální a chemické vlastnosti použitého polymerního latexu a s tím i jeho přísad jako například stabilizátorů emulze a zejména odpeňovací příměsi.

U použitých polymerních latexů bylo zjištěno, že všechny připravené PMC materiály vykazují po 90 dnech uložení pod vodu roztažnost a bez výjimky platí, že čím větší hmotnostní zastoupení polymerního latexu v PMC materiálu tím větší roztažnost oproti původní délce před uložení (graf číslo 11-14). Roztažnost byla měřena na speciálně připravených trámcích o rozměrech (40x40x160mm) a může být způsobena například botnáním polymerního latexu v dané struktuře PMC materiálu uloženého pod vodou.

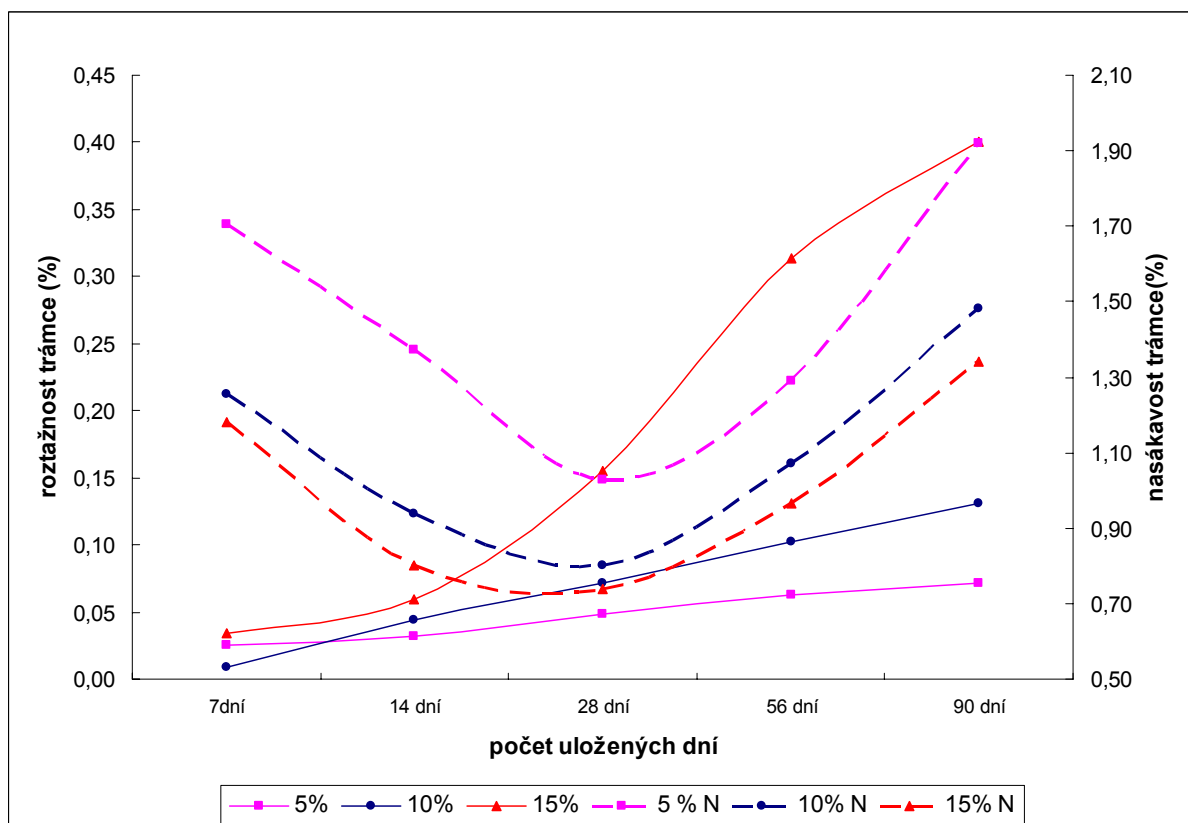
Naopak, čím větší roztažnost (větší množství polymerního latexu v PMC materiálu), tím menší nasákavost materiálu, protože PMC materiály mají strukturu, ve které jsou velké póry vyplněné nebo utěsněné spojitým polymerním filmem, kde tento efekt se zvyšuje s rostoucím poměrem polymer-cement, tudíž s větším obsahem polymeru ve směsi. To hraje roli při snížení absorpce vody, propustnosti vody a přenosu vodní páry. Z tohoto důvodu mají latexem modifikované materiály větší odolnost proti vodě než běžný portlandský cement.

Zvláštní chování vykazují PMC materiály s polymerním latexem XA 491 a SB 5813 narozdíl od použitého latexu D 509, kdy dochází nejprve ke snížení hmotnosti materiálu a po přibližně 28 dnech materiál začne přijímat vodu do své struktury a po 90 dnech se hmotnost vrátí téměř do původní hmotnosti před uložení do vody. Tento jev lze vysvětlit hydratací na některých hydratačních fázích přibližně do 28 dnů od uložení pod vodu a přibližně po této době se uvnitř materiálu přestává spotřebovávat voda a dochází jen k nasákavosti a fyzikálně se voda nespotebovává a hydratace je u konce.

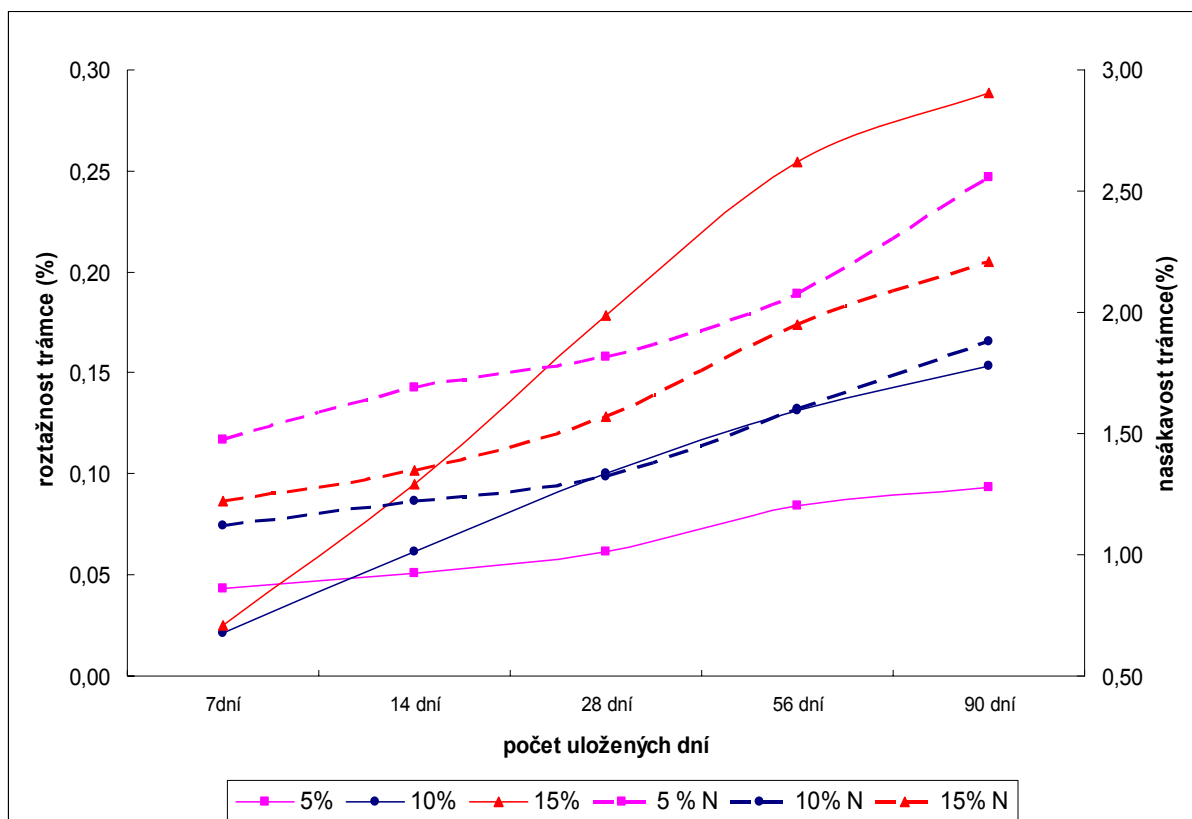
Přiložené výsledky jsou založeny na měření jednoho uloženého trámce pro každý vzorek, kde vše je tedy bráno jen jako orientační měření a v zobrazených grafech je na hlavní ose y znázorněna roztažnost vody v procentech (plnou čarou) a na vedlejší ose y (čárkovanou čarou) nasákavost vody v procentech (značka N v legendě). Pro srovnání byl připraven i trámec bez přídavku polymerního latexu, z obyčejného portlandského cementu. Na přiloženém grafu je patrné, že jak roztažnost či nasákavost je téměř zanedbatelná ve srovnání s modifikovaným PMC materiálem.



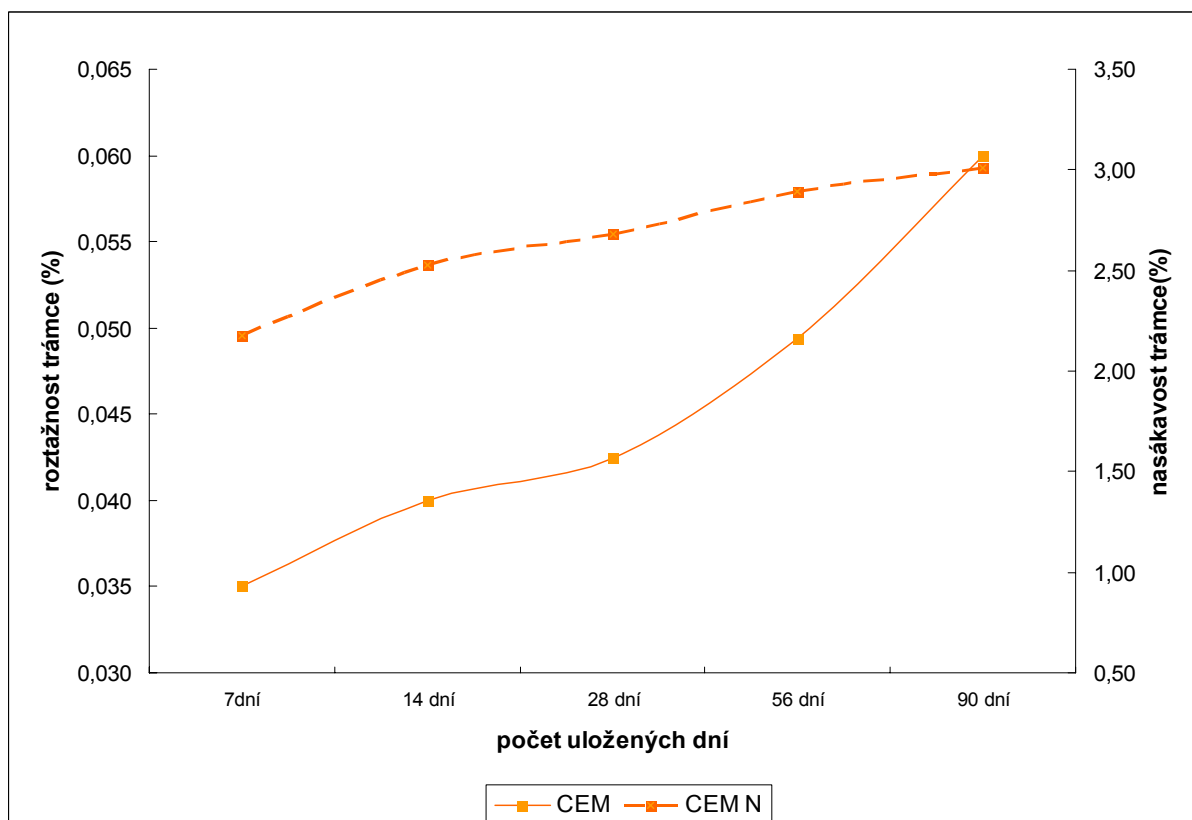
Graf č.11: Roztažnost (hlavní osa y) a nasákavost (vedlejší osa y, čárkovaná čára) v procentech daného PMC materiálu s obsahem latexu **XA 491** při uložení 90 dní pod vodou



Graf č.12: Roztažnost (hlavní osa y) a nasákavost (vedlejší osa y, čárkovaná čára) v procentech daného PMC materiálu s obsahem latexu **SB 5813** při uložení 90 dní pod vodou



Graf č.13: Roztažnost (hlavní osa y) a nasákavost (vedlejší osa y, čárkovaná čára) v procentech daného PMC materiálu s obsahem latexu **D 509** při uložení 90 dní pod vodou



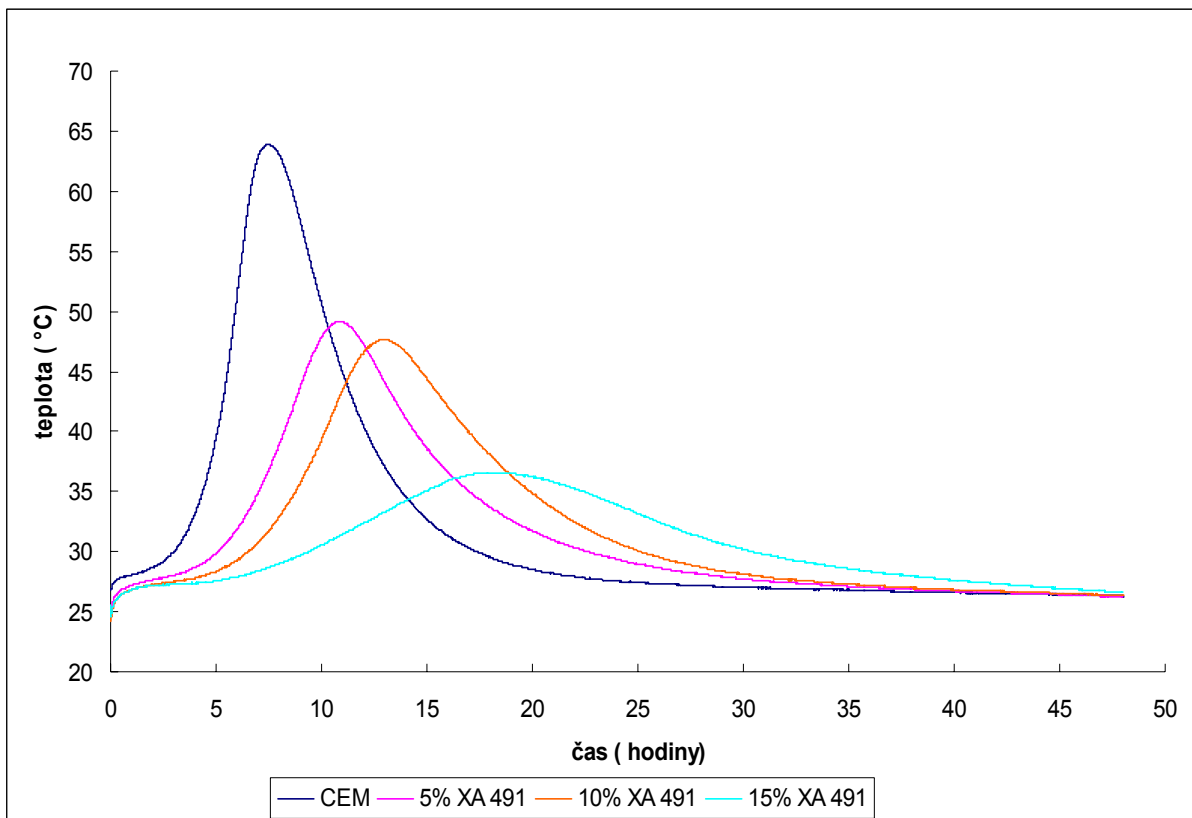
Graf č.14: Roztažnost (hlavní osa y) a nasákavost (vedlejší osa y, čárkovaná čára) v procentech cementového materiálu (**CEM I 42,5 R**) při uložení 90 dní pod vodou

5.3. Kalorimetrie

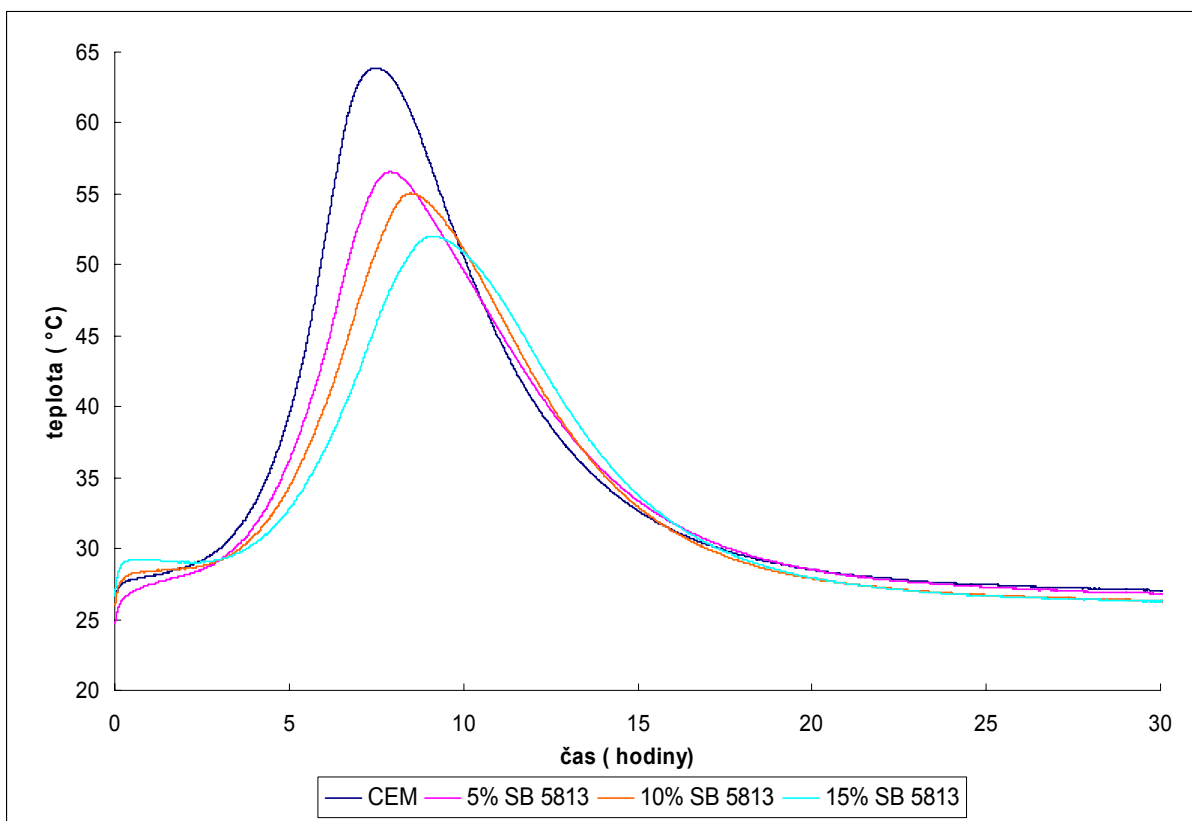
Běžnou vlastností hydraulických pojiv je jejich exotermická reakce s vodou, kde hodnota hydratačního tepla je charakteristickou vlastností každého pojiva. Všechny směsi jsou měřeny v iserbolickém režimu, kdy vícemístný kalorimetr pracuje při konstantní teplotě okolí a měří se teplota uvnitř vzorku v průběhu jeho tuhnutí. Naměřené hodnoty představují celkové teplo zahrnující všechny reakce, které probíhají při tuhnutí a tvrdnutí past směsí – smáčení, hydratace iontů, rozpouštěcí teplo jednotlivých složek, teplo při srážecích reakcích, reakce nových hydratačních produktů, které se tvoří ve směsi[19].

Z naměřených křivek (graf číslo 15-17) pro směsi s polymerním latexem XA 491, SB 5813 a D 509, kde použitý obsah byl 5%,10% a 15%hm. polymerního latexu lze zjistit podmínku pro dobu zpracovatelnosti, vývin hydratačního tepla a maximální hodnotu teploty směsi. Výsledkem měření je podmínka - čím více polymerního latexu v PMC materiálu, tím delší doba zpracovatelnosti směsi a nižší hodnoty vyvinutého hydratačního tepla spojené s nižší maximální teplotou při tuhnutí směsi.

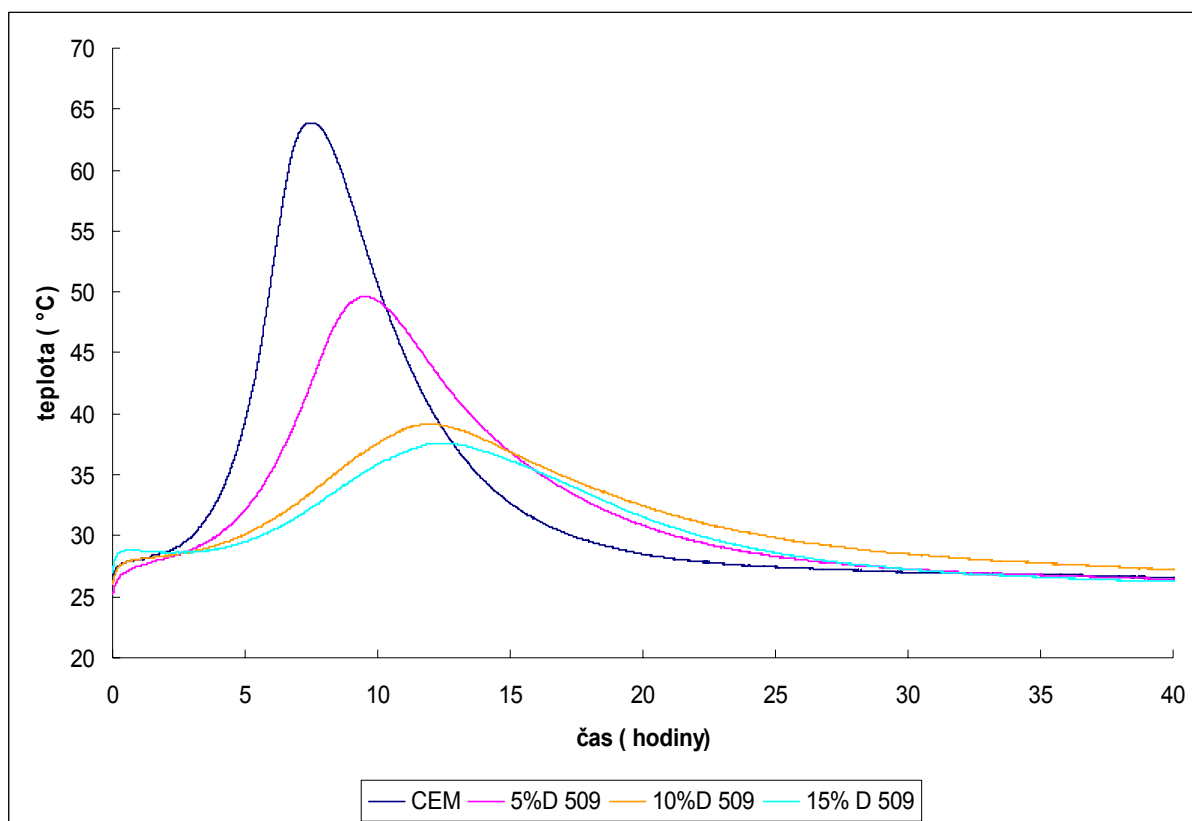
Ze strmostí křivek lze usoudit menší počáteční pevnosti zejména u 15%hm. XA 491 a 10% a 15% D 509, kde i u těchto připravených směsí je patrné, čím více polymerního latexu, tím nižší hodnoty vyvinutého hydratačního tepla (v grafu patrné porovnáním příčných ploch pod křivkou), ale výrazně prodloužené doby zpracovatelnosti směsí a proto není možné případné odformování po 24 hodinách, u 15%hm. XA 491 dokonce ani ne po 48 hodinách z důvodu nedokončení vlastních reakcí komponent směsi. U směsí z přídavkem SB 5813 není pokles doby tuhnutí s větším přídavkem polymerního latexu a hydratačního tepla tak markantní jako u směsí s XA 491 a D 509 a jak bylo také experimentálně změřeno, i počáteční nárůst pevností je vysokých hodnot. U zobrazených grafů je vždy pro srovnání přiložena křivka pro samostatnou cementovou pastu, aby byly zřejmé všechny změny chování systému s přídavkem polymerních latexů.



Graf č.15: Kalorimetrická křivka PMC materiálu s obsahem **XA 491**



Graf č.16: Kalorimetrická křivka PMC materiálu s obsahem **SB 5813**



Graf č.17: Kalorimetrická křivka PMC materiálu s obsahem **D 509**

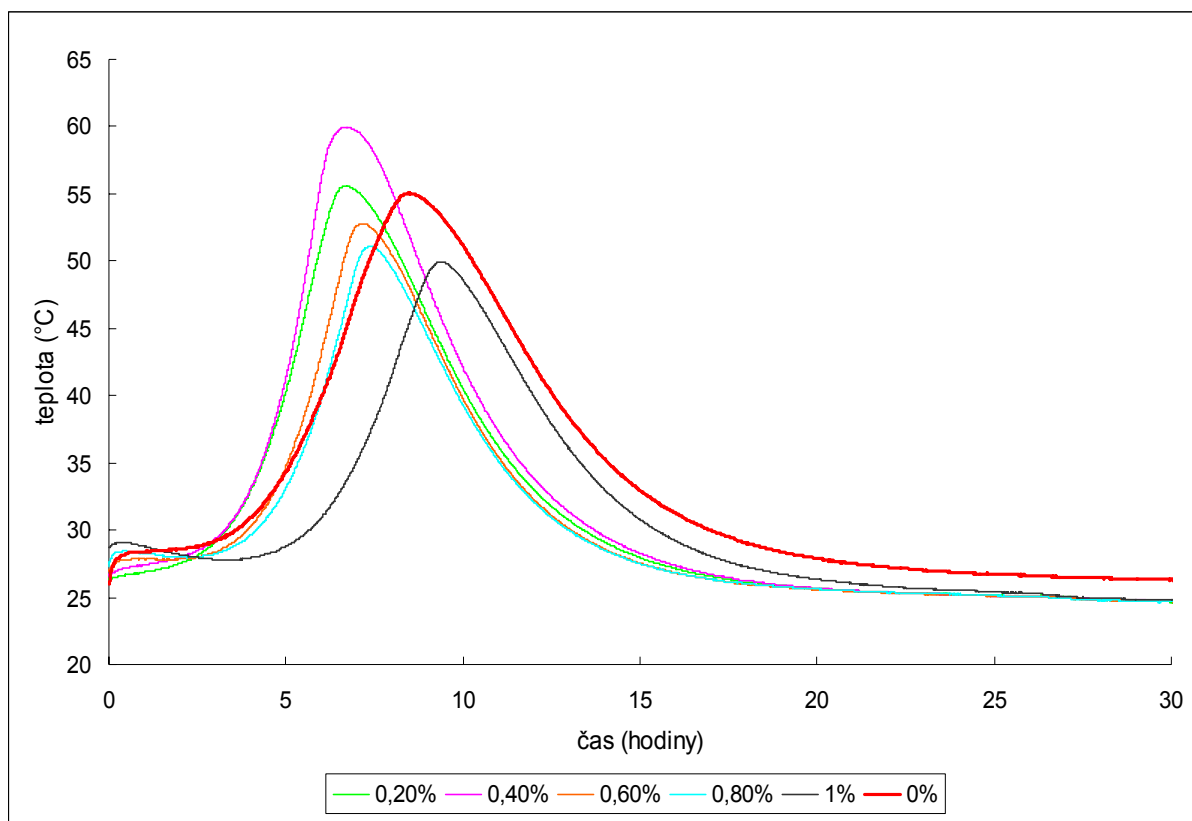
Také při přípravě PMC materiálů s přidavkem plastifikátoru byly proměřeny kalorimetrické křivky pro všechny připravené směsi. Připravený PMC materiál obsahoval 10%hm. polymerního latexu SB 5813 a 0,2% až 1% příslušného plastifikátoru vůči hmotnosti cementu.

Použité plastifikátory Glenium ACE 40 a Glenium C 151 jsou plastifikátory druhé generace na bázi polykarboxylátetheru, které obecně zabraňují svou rychlou adsorpcí molekul na cementové částice kombinované s účinným disperzním efektem a odkrývají zvětšený povrch cementových částic pro reakci s vodou

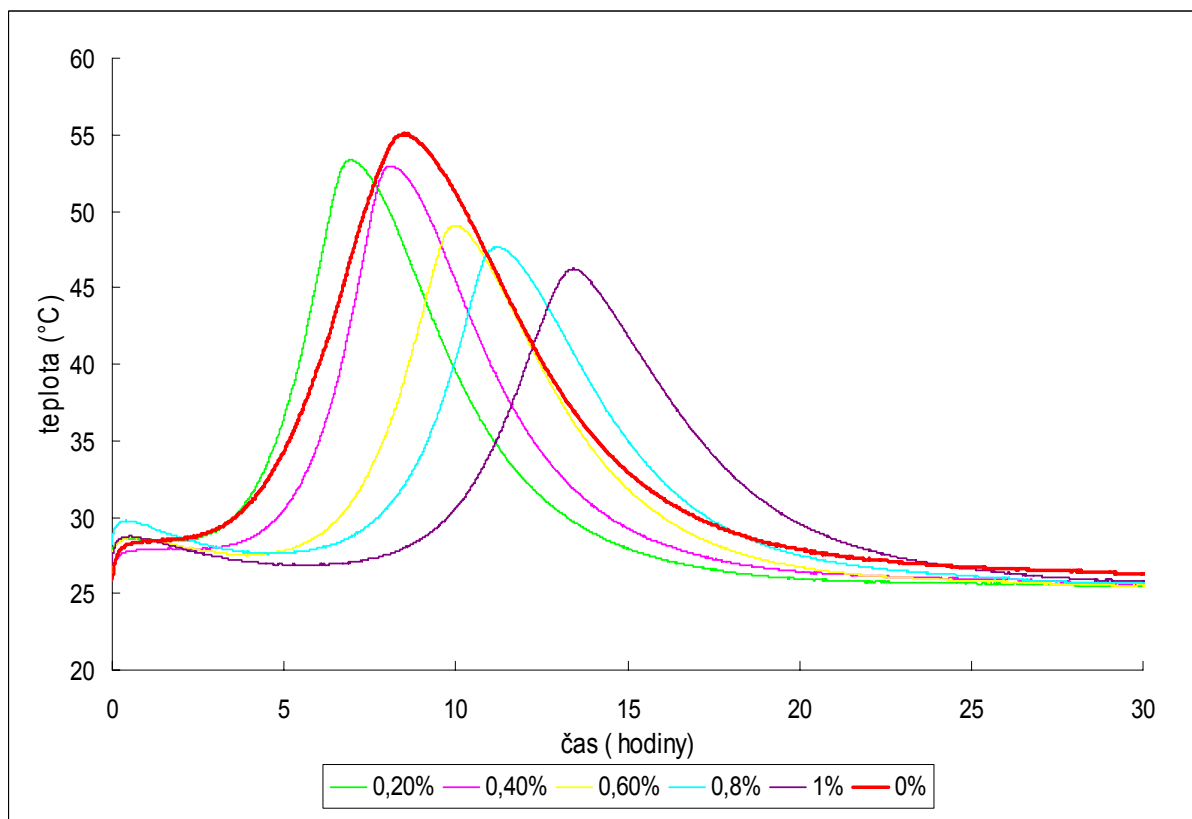
Výsledkem tohoto efektu je rychlý vývoj hydratačního tepla, rychlý vývoj hydratačních produktů a následně vyšší počáteční pevnost a zejména Glenium ACE 40 obsahuje urychlovače tuhnutí, což je rozdíl mezi druhým typem použitého plastifikátoru Glenium C 151, což je i názorně vidět na přiložených kalorimetrických grafech, kdy s použitím plastifikátoru Glenium ACE 40 jsou maxima píků neboli doby tuhnutí směsi v rozmezí 6 – 10 hodin, zatímco směsi s Gleniem C 151 6 – 14 hodin.

U použití plastifikátorů Glenium ACE 40 je patrné ve srovnání s přiloženou kalorimetrickou křivkou bez přidavku plastifikátoru, že dávka plastifikátoru snižuje dobu zpracovatelnosti a čím větší dávka plastifikátoru, tím nižší vývin hydratačního tepla mimo dávku 0,4%, která i zvyšuje maximální teplotu směsi (graf číslo 18).

Naopak při použití plastifikátoru Glenium C 151 (graf číslo 19), které neobsahují urychlovače tuhnutí, je z naměřených křivek patrná linearita daná podmínkou – čím více plastifikátoru, tím delší doba zpracovatelnosti spojená s nižšími hodnotami hydratačního tepla a také nižšími maximálními teplotami směsi. Při použití tohoto typu plastifikátoru se ale s dávkou pod 0,5% snižuje doba zpracovatelnosti ve srovnání s materiálem bez polymerního latexu.



Graf č.18: Kalorimetrická křivka PMC materiálu s obsahem 10%hm. polymerního latexu SB 5813 s přidavky plastifikátoru **Glenium ACE 40**



Graf č.19: Kalorimetrická křivka PMC materiálu s obsahem 10%hm. polymerního latexu SB 5813 s přidavky plastifikátoru **Glenium C 151**

5.4. Analýza připravených PMC materiálů

Po naměření mechanických pevností připravených PMC materiálu byla provedena instrumentální analýza těchto vzorků s cílem zjištění informací o struktuře a složení připravených materiálů v závislosti na množství přidávaného polymerního latexu k cementovému materiálu.

Byla provedena analýza s využitím infračervené spektroskopie (FT-IR), práškové rentgenové difrakční analýzy (RTG), termické analýzy – diferenciální (DTA) a termogravimetrické (TGA) a nakonec mikroskopické analýzy materiálu. Vzorkování materiálů bylo vždy provedeno s 1%, 7,5% a 15%hm. polymerního latexu typů XA 491, SB 5831 a D 509 a také byl proměřen samostatný materiál z portlandského cementu CEM I 42,5 R. V jednotlivých kapitolách budou zobrazeny vždy grafické výsledky měření jen pro polymerní latex SB 5813, jakožto polymerní latex vykazující nejlepší mechanické vlastnosti v PMC materiálu a také proto, že z naměřených výsledků analýz bylo zjištěno, že dané změny a pochody v materiálu jsou závislé na množství polymerního latexu v systému než na typu polymerního latexu.

5.4.1. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je vhodnou metodou pro studium změn ve struktuře PMC materiálu během jeho hydratace, ale také i ke studiu složení systému ovlivněním rostoucím procentuelním množstvím polymerního latexu. Pro měření byla zvolena technika lisování tablet z bromidu draselného s přídavkem analyzovaného materiálu na FT-IR přístroji značky NICOLET IMPACT 400. Pro přípravu jedné tablety bylo vždy použito přibližného poměru 100:1 KBr a analyzovaného vzorku. Bromid i vzorky byly předem rozetřeny v třecí misce a pak ještě jednou po smíchání. Z této směsi se vylišovaly na tabletovacím lisu průsvitné tablety.

Nejdůležitějším faktorem interpretace IČ spekter je zjištění vlivu příměsí polymerních latexů na portlandský cement. Jelikož použité polymerní latexy jsou organické látky na bázi kopolymerů styrenových akrylátů, je tedy zřejmé, že ve struktuře PMC materiálu se budou s rostoucím množstvím latexu ve směsi objevovat organické skupiny C-H, C=C, C=O a COO⁻, ale zřejmě i jiné.

Prvním krokem interpretace spekter, je objasnění absorpčních pásů čistého portlandského cementu. Na vlnočtu v rozsahu 3600 – 3700cm⁻¹ leží úzký absorpční pás stretchingu (valenční vibrace) –OH skupin portlanditu, který sousedí se širokým pásem valenčních vibrací 3100-3600cm⁻¹ s maximem 3400cm⁻¹ představující adsorbovanou vodu vázanou na povrchu, nebo-li vlhkost. Dvojitě minimum na vlnočtu 2360 a 2340cm⁻¹ se vyskytuje v různé intenzitě při měření jakýchkoli vzorků technikou bromidové tablety a je způsobeno absorpcí záření plynným CO₂ uzavřeným v pórech tablety a také nedokonalou kalibrací přístroje. Dále následuje pás s maximem 1685 cm⁻¹ znázorňující hydrátovou vodu, kde na tento pás navazuje široký absorpční pás 1340-1560cm⁻¹, dvakrát degenerované valenční vibrace CO₃²⁻ skupin kalcitu s maximy 1430 a 1495cm⁻¹. Dále se vyskytuje absorpční pás SO₄²⁻ ze sádrovce, který pokračuje ve vysoký absorpční pás 780-1090cm⁻¹ Si-O skupin slínkových minerálů a hydratačních produktů, kde spektrum je zakončeno deformačními pásy Si-O skupin.

Přidáním polymerního latexu do směsi ve spektru dochází ke změnám a vznikům nových absorpčních pásů již zmíněných organických skupin C-H, C=C, C=O a COO⁻, kde hned zkraje u absorpčního pásu 3600-3700 cm⁻¹ portlanditu dochází s rostoucím množstvím latexu ve směsi ke zmenšení intenzity píku tohoto hydratačního produktu, se kterou je spojeno také snižování absorpčního pásu 1340-1560cm⁻¹ uhličitanových iontů kalcitu a také pásu povrchově adsorbované vody 3100-3600cm⁻¹, což dokazuje hydrofobní charakter materiálu a

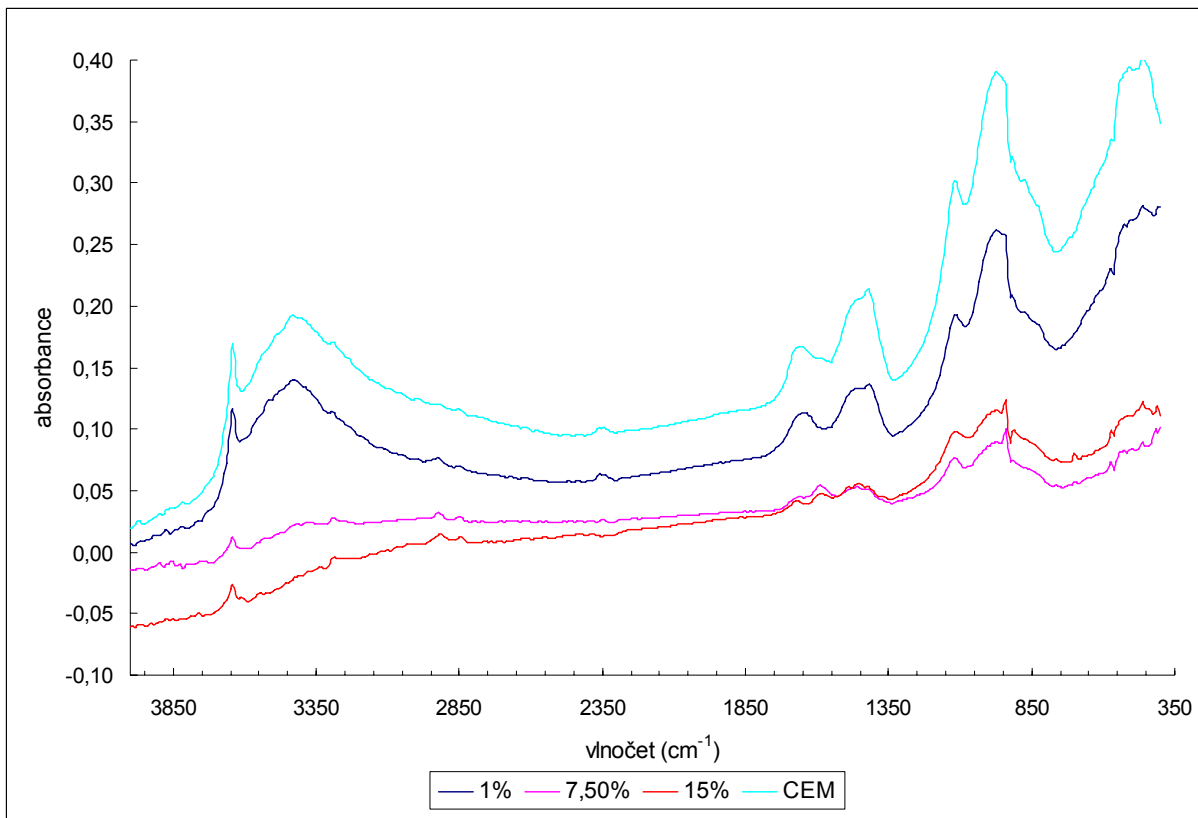
nižší intenzita absorpčního pásu portlanditu svědčí o omezení hydratace portlandského slínku.

V rozsahu 2920-3000 cm^{-1} se objevuje nový absorpční pás valenčních vibrací skupin $-\text{CH}_2$ polymerního řetězce. 1710-1780 cm^{-1} znázorňují valenční vibrace skupin $-\text{C}=\text{O}$ acetátových funkčních skupin a 1620-1680 cm^{-1} valenční vibrace dvojně vazby $\text{C}=\text{C}$ styrenové skupiny s maximem 1670 cm^{-1} . Absorpční maxima acetátových $-\text{COO}^-$ skupin se nachází v rozmezí vlnočtu 1400-1450 cm^{-1} , ale jsou také patrné slabé pásy o vlnočtu 920-1050 cm^{-1} . V oblasti okolo 1600 cm^{-1} či 670-900 cm^{-1} je možné předpokládat interakční pás substituovaného benzenového jádra styrenu.

Všechny 3 typy polymerních latexů obsahují přibližně stejné absorpční pásy daných vlnočtů. Příložené spektrum umožňuje jen kvalitativní interpretaci, neboť pro každé měření nebyla vždy určena přesná navážka analyzované látky a tak je i patrné, že spektra nezačínají za stejných podmínek měření. Ze spekter je patrná podmínka snížení obsahu slínkových minerálů a jejich hydratačních produktů v materiálu s rostoucím množstvím polymerního latexu ve směsi, ale také i snížení množství povrchové vody. Ve spektru je patrná řada dalších absorpčních pásů, které lze velmi těžko interpretovat. V systému dochází například k interakcím Si-O skupin s organickými skupinami atd. Prokazatelné absorpční pásy jsou znázorněny v tabulce

Tabulka č.8: Přiřazení absorpčních pásů ve spektru PMC materiálů

ν [cm^{-1}]	ν_{max} [cm^{-1}]	přiřazení	poznámka
3600-3700	3640	$\nu(\text{O}-\text{H})$	portlandit; valenční vibrace $\text{O}-\text{H}$ vazby v hydroxylové skupině
3100-3600	3400	$\nu(\text{O}-\text{H})$	adsorbovaná voda; valenční vibrace
2920-3000	2970	$\nu(\text{C}-\text{H})$	stretchingové (valenční) vibrace skupin $-\text{CH}_2$ polymerního řetězce
2300-2400	2340	CO_2	absorpce záření plynným CO_2 uzavřeným v pórech tablety
1710-1780	1740	$\nu(\text{C}=\text{O})$	stretchingové (valenční) vibrace skupiny $-\text{C}=\text{O}$ acetátových funkčních skupin
1570-1740	1685	$\nu(\text{O}-\text{H})$	hydrátová voda
1620-1680	1670	$\nu(\text{C}=\text{C})$	stretchingové (valenční) vibrace styrenové skupiny
1570-1630	1620	$\nu(\text{O}-\text{H})$	adsorbovaná voda; nedegenerovaná deformační symetrická vibrace
1340-1560	1430	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$	kalcit; degenerované valenční vibrace
1400-1450	1425	$\nu(\text{COO}^-)$	absorpční maximum acetátových $-\text{COO}^-$ skupin
1100-1200	1115	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$	sádrovec, degenerované fundamentální vibrace
920-1050	1020	$\nu(\text{COO}^-)$	stretching acetátové $-\text{COO}^-$ skupiny, slabé pásy
780-1090	980	$\nu(\text{SiO}_4^{4-})$	Si-O vazba, degenerovaná valenční vibrace dikalciumsilikát, trikalciumsilikát



Graf č.20: FT-IR spektrum PMC materiálu připraveného z 1%,7,5% a 15% polymerního latexu **SB 5813** se srovnáním čistého materiálu z portlandského cementu

5.4.3. Termická analýza

Termické metody slouží k sledování procesů spojených se změnou teploty. Diferenční termická analýza (DTA) studuje tepelné změny vzorku při postupném zvyšování teploty, kde podstatou metody je srovnávání teploty analyzovaného vzorku a inertní látky. Inertní látka v daném teplotním rozsahu nepodstupuje žádné tepelné změny. Exotermické a endotermické procesy odehrávající se v analyzovaném materiálu se tedy projeví změnou teploty vůči srovnávacímu inertu. Jestliže ve zkoumaném vzorku nastane při určité teplotě exotermický pochod, projeví se zvýšením teploty a v grafickém znázornění DTA křivky se objeví maximum a naopak při endotermickém ději ve vzorku se na křivce objeví minimum, kde plocha píku odpovídá vybavenému nebo spotřebovanému teplu tepelně zabarveného děje. DTA je často spojena s termogravimetrickou analýzou (TGA), která umožňuje zároveň sledovat procesy, při nichž dochází ke změně hmotnosti daného vzorku, nejčastěji v souvislosti s rozkladnými ději.

Analýza byla měřena na přístroji DTA/TGA SETARAM s náběhem teploty 10°C za minutu. Cílem tohoto měření bylo zjištění vlivu typu a množství polymerního latexu přidávaného k cementovému materiálu na množství hydratačních produktů jako je portlandit, ettringit a CSH gel. Kvantitativní množství těchto složek cementových materiálů je patrné z termogravimetrických křivek, kde každý skok křivky znázorňuje úbytek patřičné složky materiálu a koresponduje s DTA křivkou.

Analýza byla provedeno připraveným materiálem obsahující 1%, 7,5% a 15%hm. polymerního latexu typů XA 491, SB 5831 a D 509 a také byl proměřen samostatný materiál z portlandského cementu CEM I 42,5 R. Na přiložených grafech číslo 21 a 22 jsou zobrazeny vzorky s použitím SB 5813.

První endotermická změna na DTA křivce je okolo 80-120°C a odpovídá dubletu složenému z endotermického odpařování volně vázané vody s maximem při 90°C a následné dehydratace CSH gelu (110-120°C). Tento dublet je viditelný jen u čistého portlandského cementu a 1%hm. modifikace polymerním latexem, kde je patrný větší tento dubletový pík než u čistého cementového materiálu, což je důsledkem výraznější tvorby CSH gelu. Modifikace 1%hm. latexu tedy není dostatečná k hydrofobizaci materiálu, zatímco u 7,5% modifikace je již minimální množství volně vázané vody, materiál je tedy částečně hydrofobní. V případě 15% modifikace není již viditelný žádný obsah volně vázané vody, což naznačuje, že takto modifikovaný materiál je zcela hydrofobní. Vytvoření silné polymerní vrstvy přispívá k vysokým mechanickým pevnostem, protože na mikrokrystalech v cementu se koncentruje napětí v tahu za ohybu na nichž dochází k počátku lomu. Kvantitativní množství odpařené vody při postupném zahřívání je patrné i z úbytku (až 8-10%hm.) a strmosti TGA křivky v oblasti 0-100°C, kde je i viditelné, že 1% modifikace vede ke zvýšení tvorby hydratačních produktů a na druhou stranu u 15%hm. modifikace je patrný jen úbytek přibližně 3%hm, protože materiál neobsahuje žádnou volně vázanou vodu.

Další teplotní změny ve zkoumaném vzorku nastávají okolo 200-400°C, které jsou spojené s exotermickou dekompozicí polymerního latexu. V materiálu dochází k dalšímu úbytku hmotnosti s unikáním fragmentů organických složek až dochází k dekompozici na oxid uhličitý a vodu. Již u 1% modifikace je viditelný narůstající pík této dekompozice polymerního latexu. V TG křivce je tato dekompozice patrná druhým skokem (úbytkem hmotnosti) v rozmezí 200-400°C.

Endotermní změna při teplotách v rozmezí 450-490°C je spojená s dehydratací portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Z TGA křivky je patrné, že při 1% modifikaci je portlanditu přibližně stejné

množství jako u čistého portlandského cementu, u 7,5% je minimální množství a u obsahu 15% polymerního latexu není téměř žádné identifikované množství portlanditu.

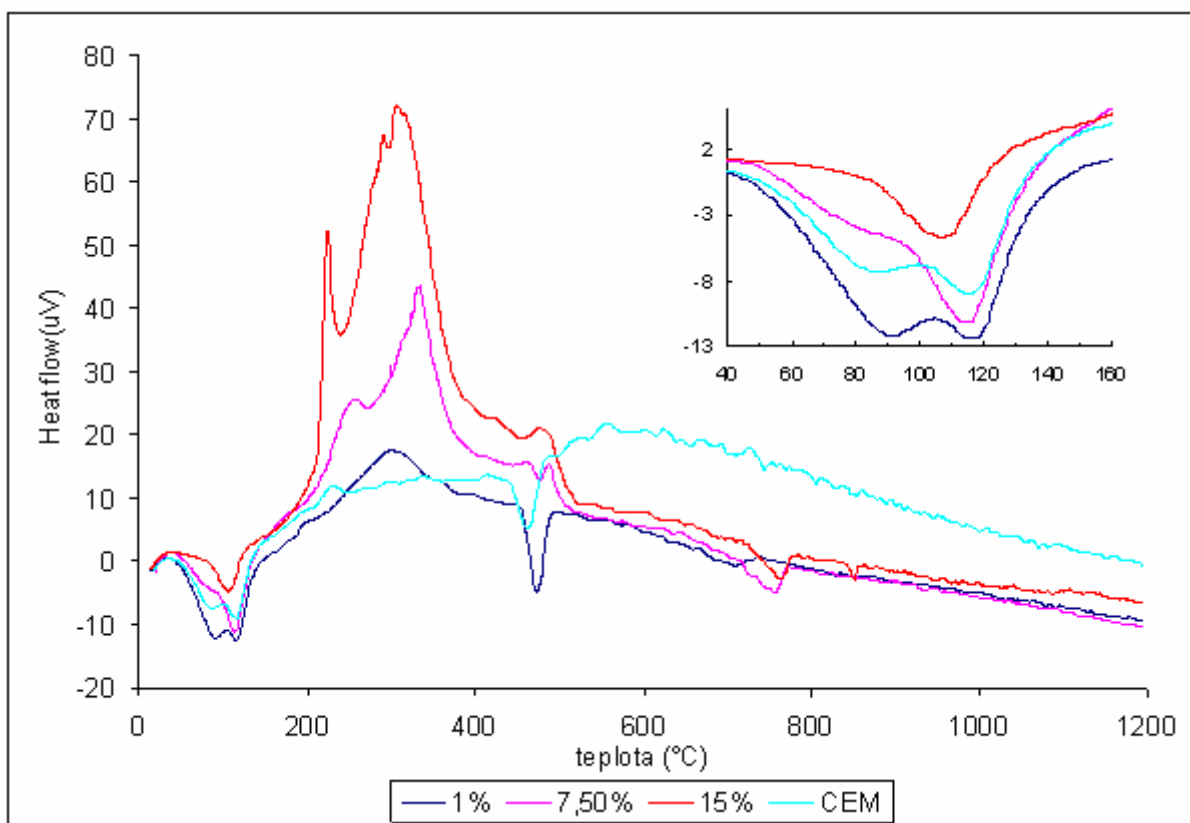
Poslední patrná exotermická změna je v oblasti teplot 715-770°C, kde její maximum se posunuje k vyšším teplotám s množstvím polymerního latexu. Tento efekt odpovídá dekarbonataci kalcitu CaCO_3 vytvořeného reakcí vzdušného oxidu uhličitého zejména s portlanditem.

V první etapě karbonatace je oxidem uhličitým atakován především hydroxid vápenatý, popř. jeho roztok v mezizrnném prostoru. Produktem těchto reakcí je nerozpustný uhličitán vápenatý, který krystalizuje převážně ve formě kalcitu. Vznikajícími krystalky jsou přitom částečně zaplňovány póry v materiálu. Ve druhé etapě karbonatace dochází k interakcím mezi oxidem uhličitým a kalciumhydrosilikáty, přičemž produktem těchto reakcí jsou různé modifikace uhličitánu vápenatého, které vznikají společně s amorfním gelem kyseliny křemičité a zůstávají přitom v pseudomorfozách po hydratačních zplodinách maltovin, příp. jako velmi jemnozrnné krystalické novotvary uhličitánu vápenatého. Ve třetí etapě karbonatace dochází k překrystalování dříve vzniklých uhličitánových novotvarů, a to z mezizrnného roztoku. Přitom vznikají velmi početné a poměrně velmi rozměrné, proti dřívějším útvarům až desetkrát větší krystaly kalcitu a aragonitu. Současně mohou přitom méně stálé modifikace CaCO_3 vlivem vlhkosti a déle trvající karbonatace přecházet na modifikace stálejší. Čtvrtá etapa karbonatace je charakterizována téměř 100% stupněm karbonatace, při němž hrubé krystaly kalcitu prostupují celou strukturu cementového tmelu[20].

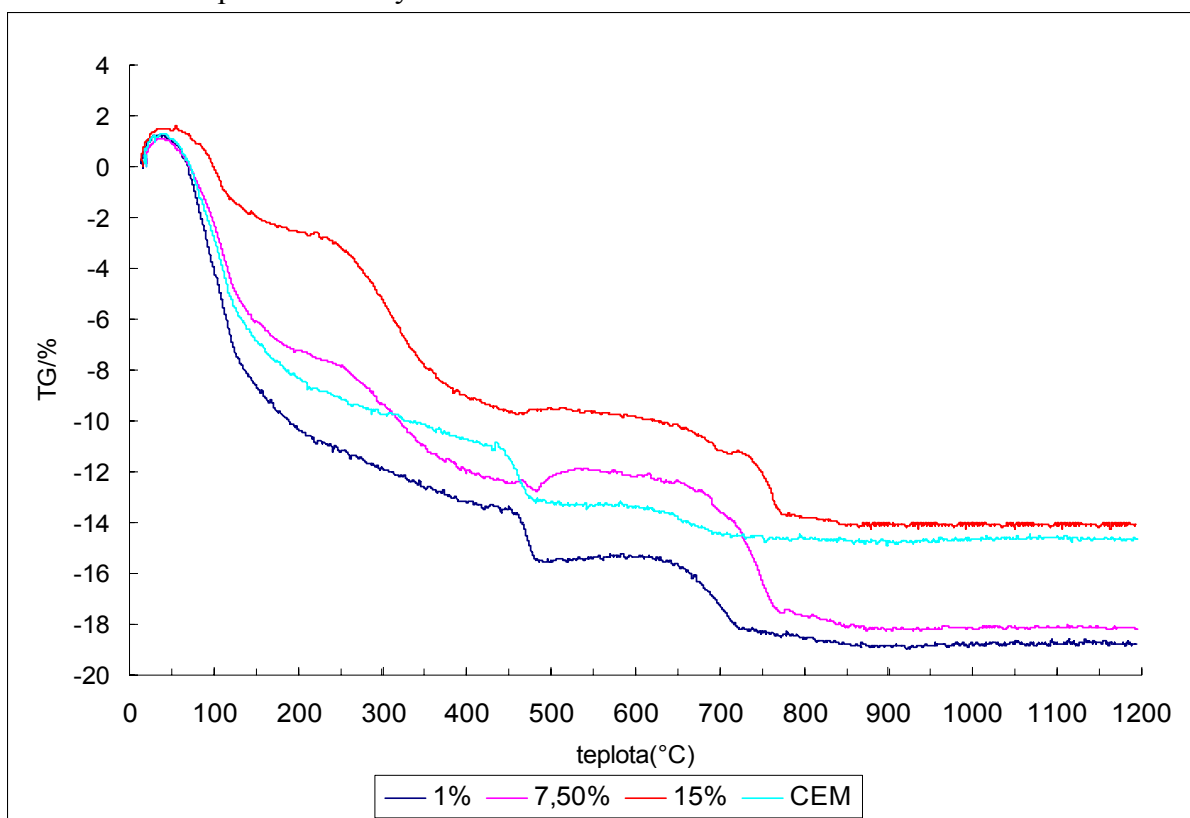
Jak již bylo zmíněno, u 1% modifikace je vytvořeno daleko více portlanditu, ale část vzniklého portlanditu zkarbonatuje oxidem uhličitým a přemění se na kalcit, který se rozkládá při 715°C a tak ve směsi zůstává skoro stejné množství portlanditu jako u čistého cementového materiálu. V případě 7,5% modifikace se přemění skoro všechno množství vzniklého portlanditu a hned zkarbonatuje na kalcit, který se rozkládá při 760°C jak je patrné na TG křivce. Konečně u 15% modifikace dochází již k částečnému blokování tvorby portlanditu, který přesto také zreaguje na kalcit a tudíž není na TG křivce pozorovatelný rozklad portlanditu a zároveň není tak výrazný hmotnostní úbytek při rozkladu kalcitu okolo 770°C.

Shrnutím interpretace DTA a TG křivek modifikovaných PMC materiálů je 5 procesů: 90°C – odpařování volné vody, 120°C – dehydratace CSH gelu, 200-400°C – dekompozice polymerního latexu, 450-490°C – dehydratace portlanditu Ca(OH)_2 a 715-770°C – rozklad kalcitu CaCO_3 .

Dominantním vlivem, který v běžných podmínkách limituje „stárnutí“ betonu, je především působení oxidu uhličitého a reakce vyvolané působením tohoto plynu na cementový materiál (beton). Tyto vlivy jsou souhrnně označovány jako tzv. karbonatace betonu. Ze získaných DTA a TGA křivek vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem latexu roste tloušťka polymerního filmu, která brání prostupu CO_2 . Čím je film silnější, tím více znesnadňuje přístup CO_2 k hydratačním produktům citlivým na karbonataci. Na druhou stranu přidávek latexu do pasty vede také k jejímu provzdušnění, které je nejvýraznější při nízkém dávkování polymeru (jak bude ukázáno na mikroskopických snímcích, viz kapitola 5.4.4.). Součinnost těchto dvou efektů má za následek zvýšenou karbonataci při nízkém obsahu latexu (1%hm.), kde se negativně projevuje provzdušnění pasty a zároveň ještě nedostatečné uzavření struktury polymerním filmem. Vyšší dávkování latexu vede již k tvorbě souvislého a dostatečně silného filmu, který omezuje přístup CO_2 k hydratačním produktům, avšak negativní vliv zvýšeného provzdušnění zde stále hraje roli.



Graf č.20: DTA křivka PMC materiálu připraveného z 1%,7,5% a 15%hm. polymerního latexu **SB 5813** se srovnáním čistého materiálu z portlandského cementu, v pravém rohu je znázorněn detail počátku křivky



Graf č.21: TG křivka PMC materiálu připraveného z 1%,7,5% a 15%hm. polymerního latexu **SB 5813** se srovnáním čistého materiálu z portlandského cementu

5.4.4. Mikroskopické studium struktury

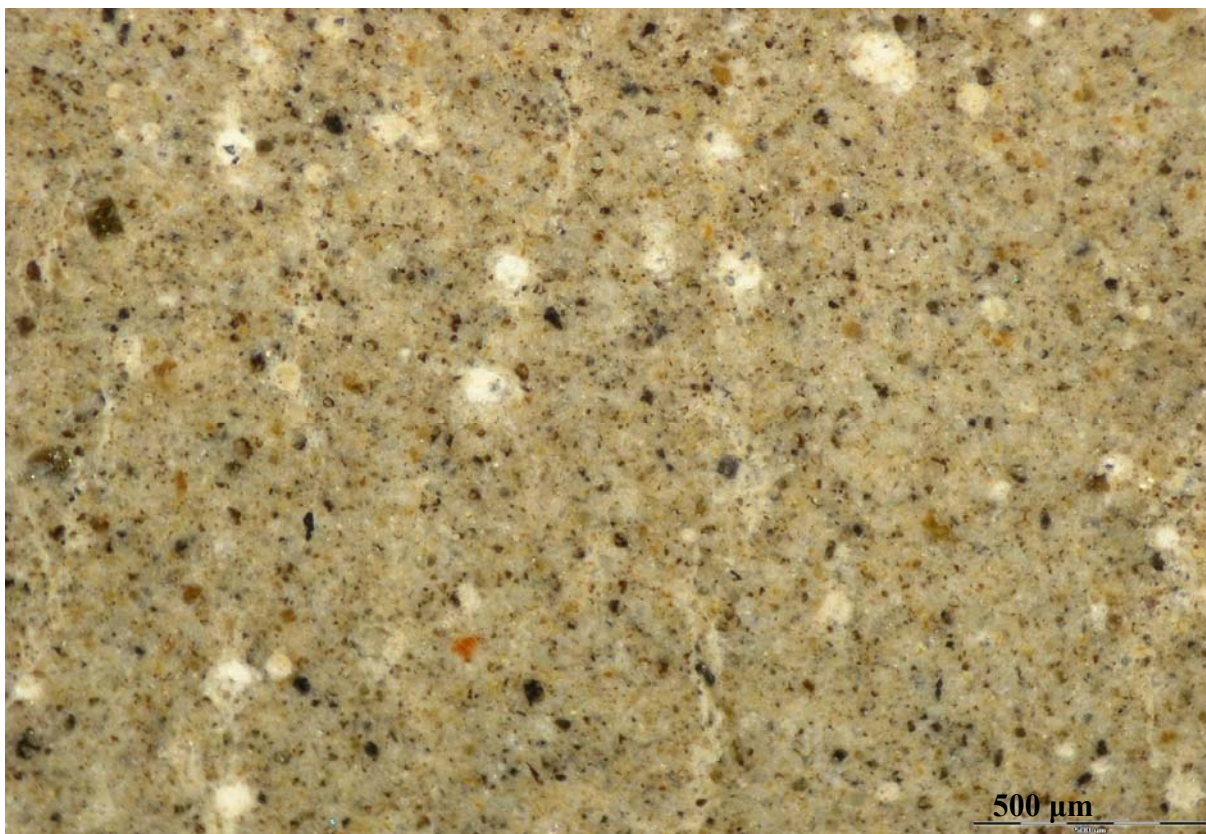
Za účelem získání co nejlepšího přehledu o mikrostruktuře sledovaného PMC materiálu byla provedena mikroskopická analýza výbrusů. Hlavní otázkou byl vliv typu a zejména množství polymerního latexu na strukturu PMC materiálu.

Výbrusy vzorků byly připraveny suchým broušením na rotační brusce za použití brusných kotoučů o hrubosti P600, P800 a následně P1200. Poté byly vzorky nasucho vyleštěny plátnem s diamantovou pastou. Byly připraveny všechny 3 řady vzorků (1%, 7,5% a 15%) polymerních latexů XA 491, SB 5813, D 509 a pro srovnání i samotný cementový vzorek. Struktura vybroušených vzorků byla pozorována v polarizovaném (obrázek číslo 21-28) a nepolarizovaném odraženém světle (obrázek číslo 29-31) optického mikroskopu značky OLYMPUS BX 50.

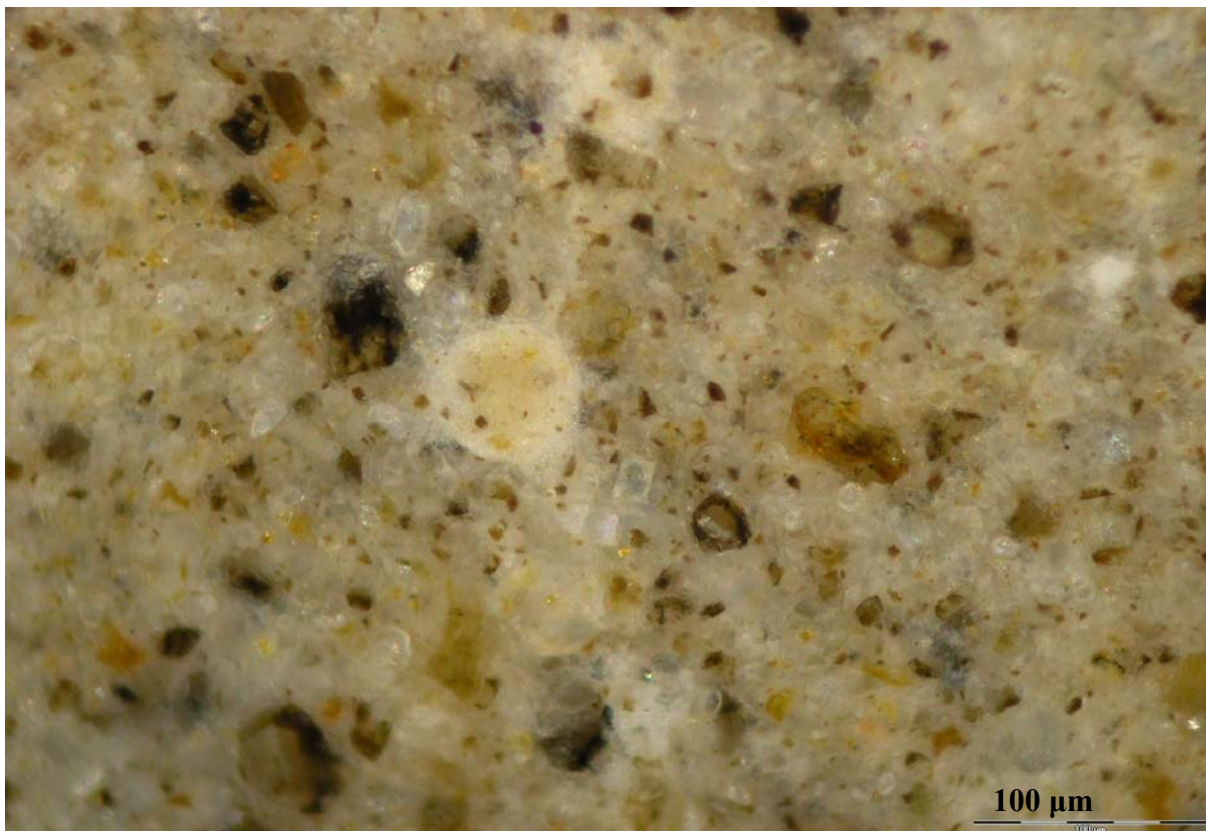
Z pozorovaných snímků je patrné, že typ polymerního latexu nemá vliv na strukturu materiálu na rozdíl od dávkování latexu do směsi. Na přiložených mikroskopických obrázcích jsou vždy 40x a 200x zvětšené struktury řady PMC připraveného z SB 5813 a samostatného cementového materiálu. Dále jsou

Při pozorování výbrusů v polarizovaném světle jsou viditelné bílé kulovité útvary, které tvoří vzduchové póry z části nebo zcela vyplněné hydratačními produkty. Dále lze pozorovat hydratační produkty, které spojitě prostupují plochu výbrusu. V nepolarizovaném světle jsou dobře patrná nezhydratovaná slínková zrna, která s rostoucím množstvím polymerního latexu ve směsi ubývají.

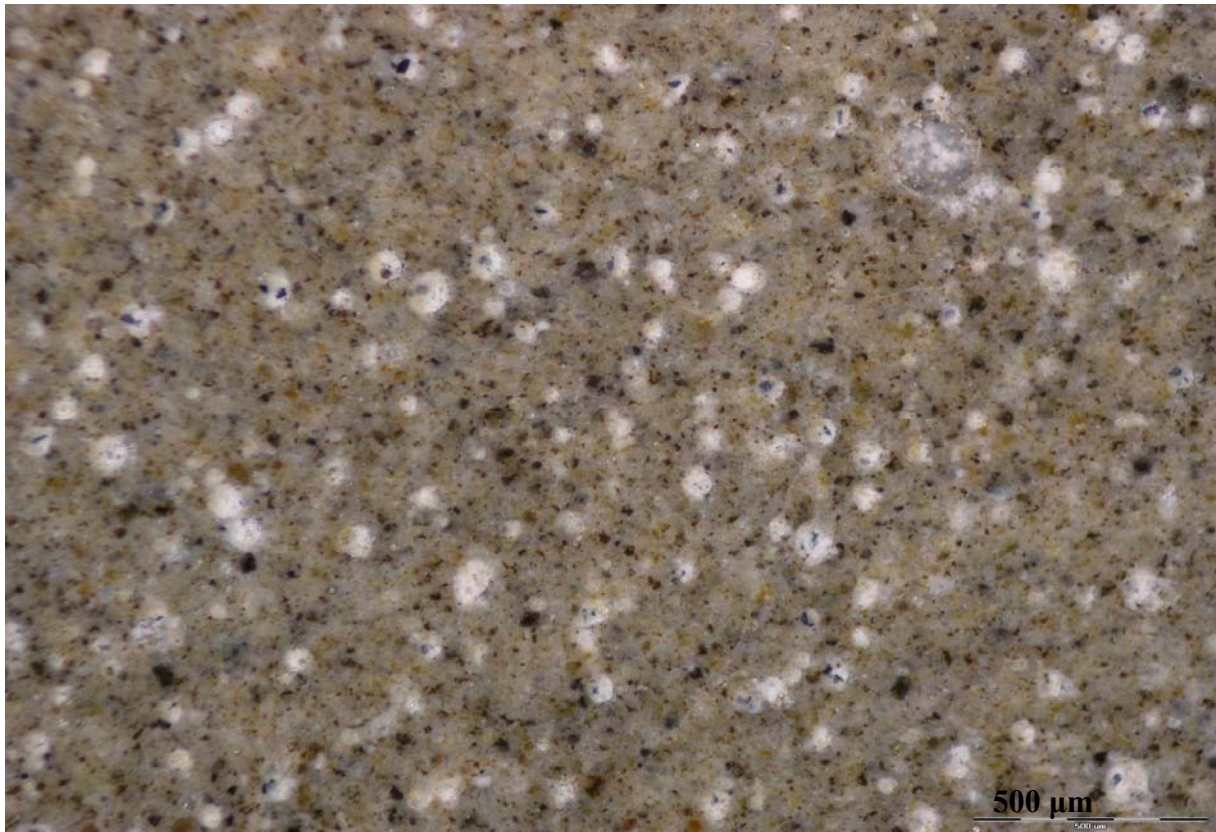
V kulovitých útvarech jsou odvedené hydratační produkty, a to zejména portlandit, který v závislosti na rostoucím obsahu polymerního latexu ve směsi je vzdušným oxidem uhličitým přeměňován tzv. karbonatací na kalcit. Tyto kuličky představují zaplněné vzduchové póry, které ale s rostoucím množstvím polymerního latexu ve směsi výrazně ubývají.



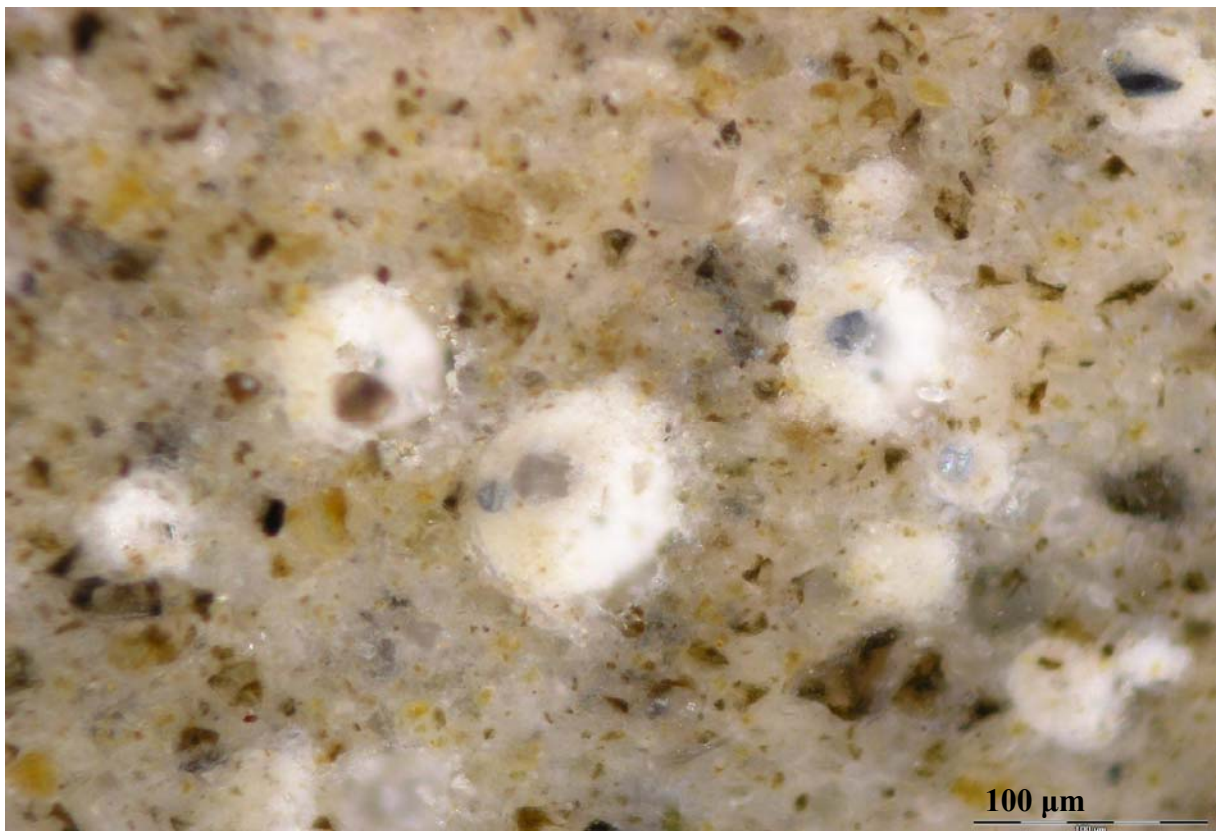
Obrázek č.21 : 40x zvětšený výbrus čistého cementového materiálu analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



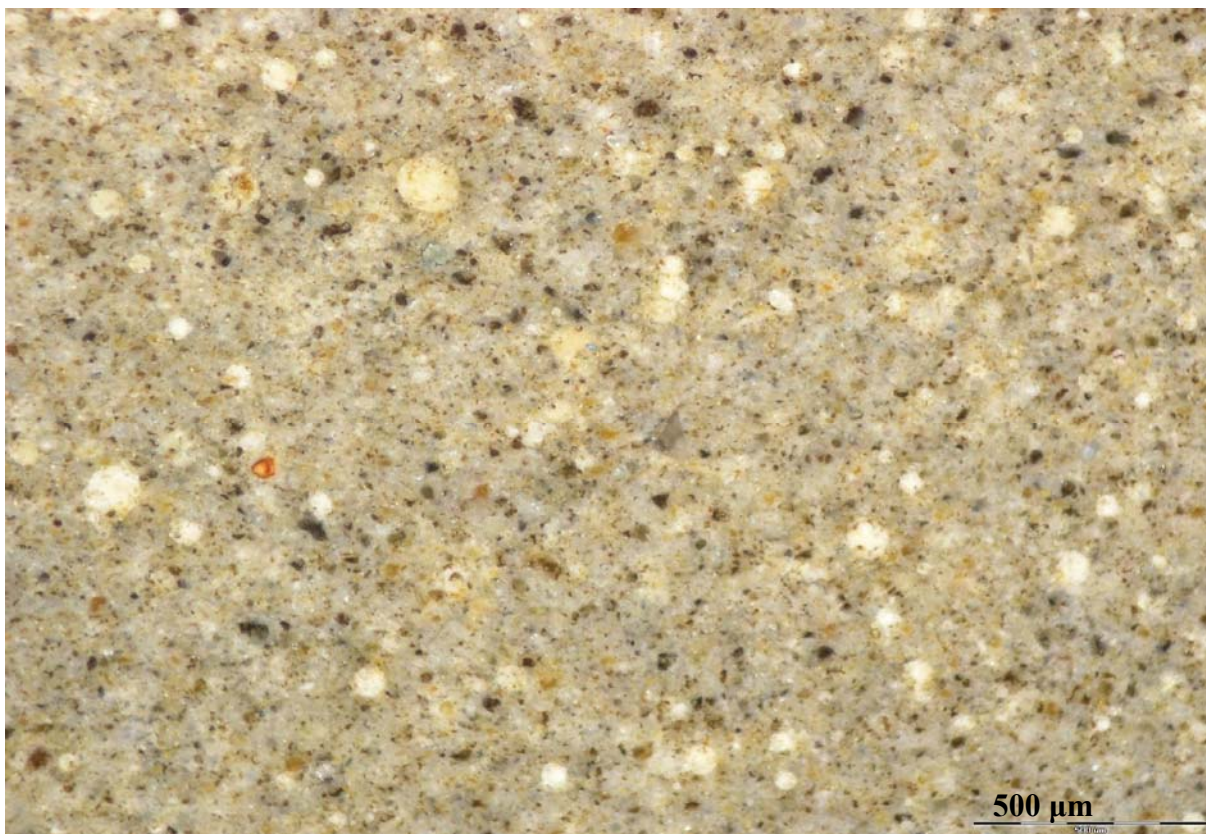
Obrázek č.22 : 200x zvětšený výbrus čistého cementového materiálu, analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



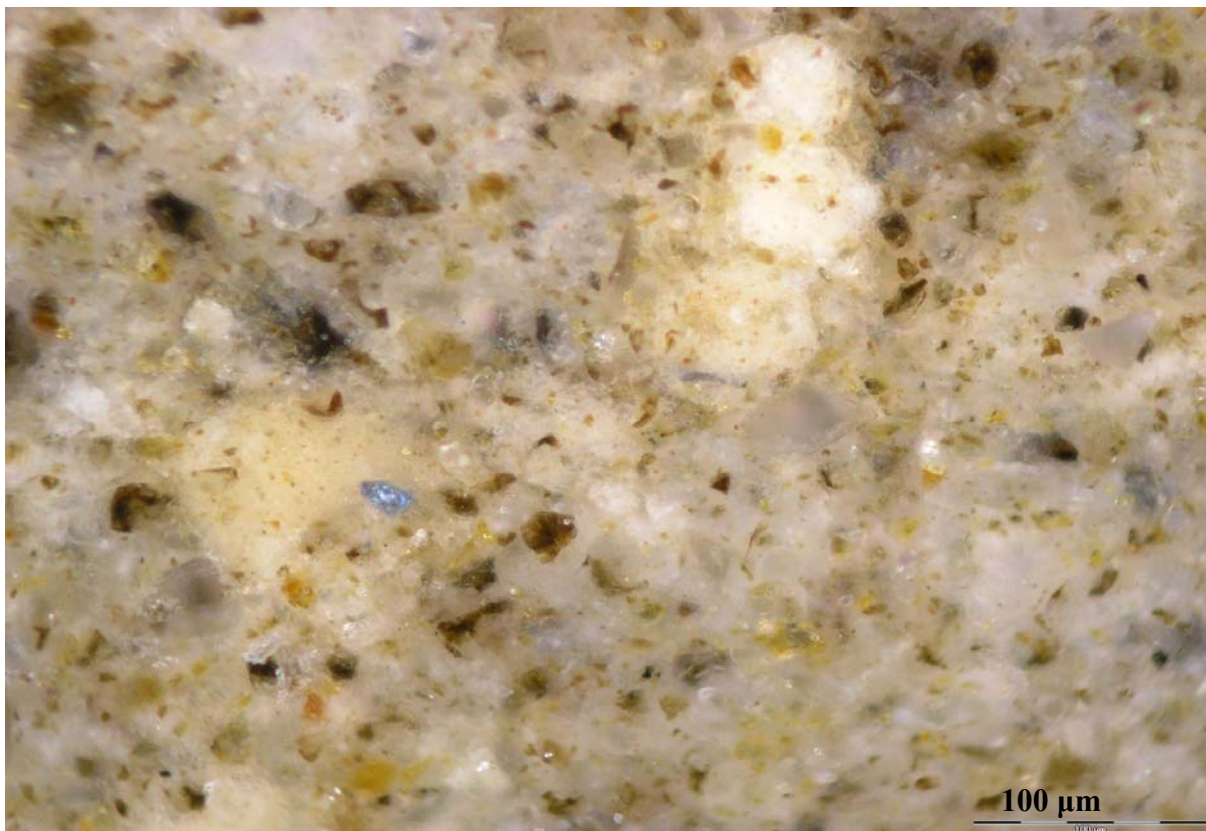
Obrázek č.23 : 40x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 1%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



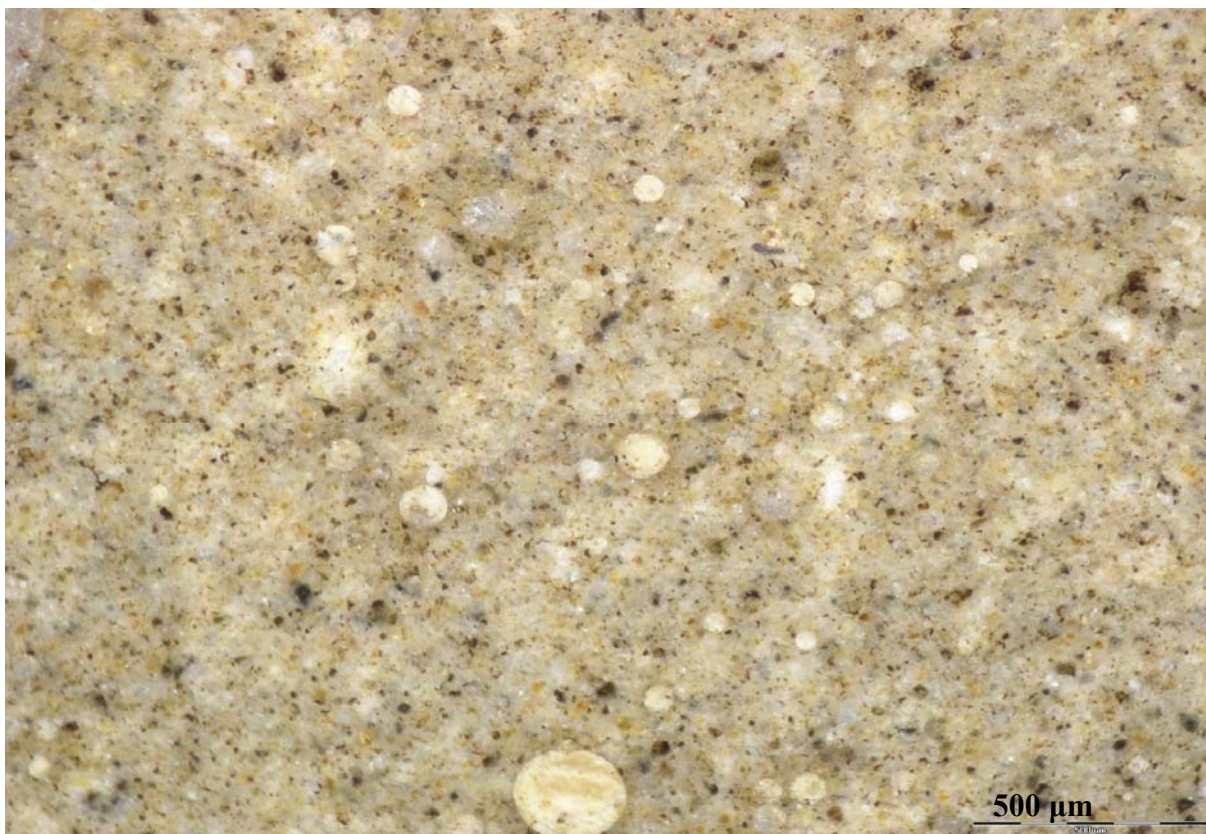
Obrázek č.24: 200x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 1%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



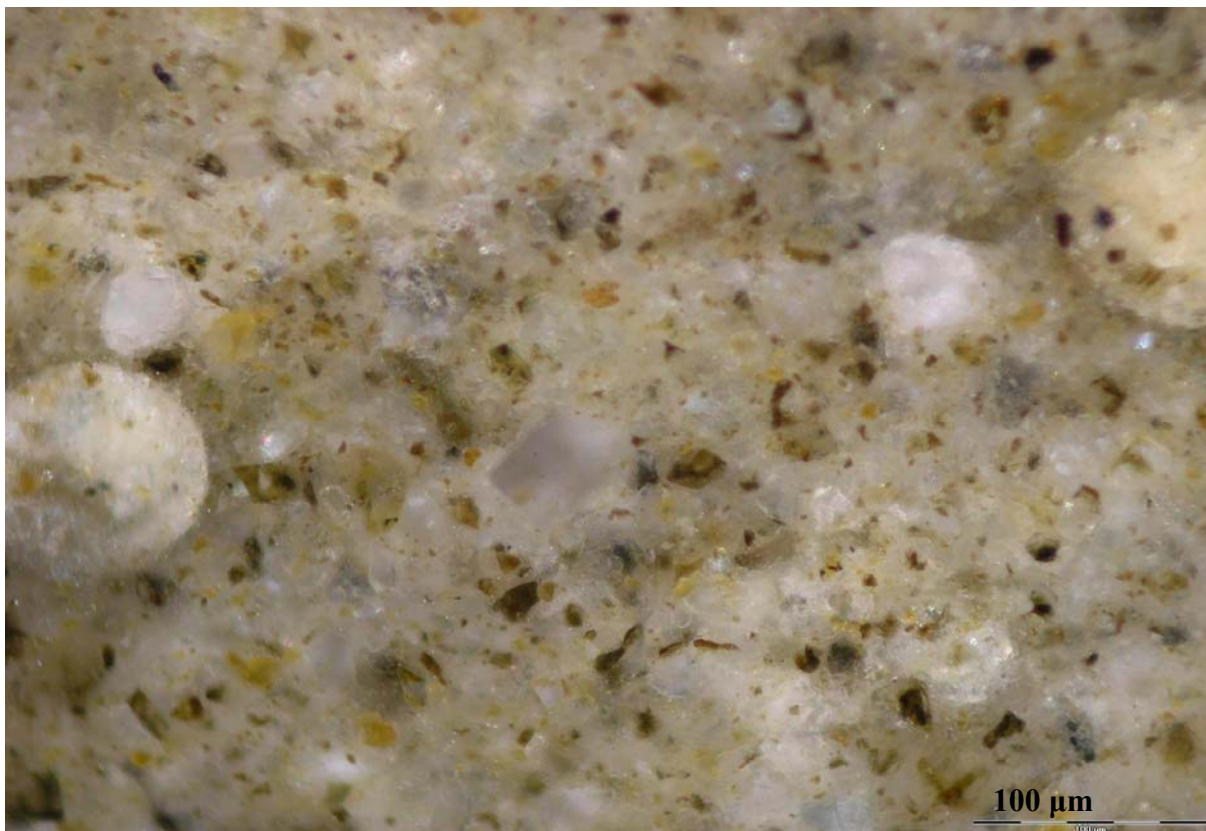
Obrázek č.25: 40x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 7,5%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



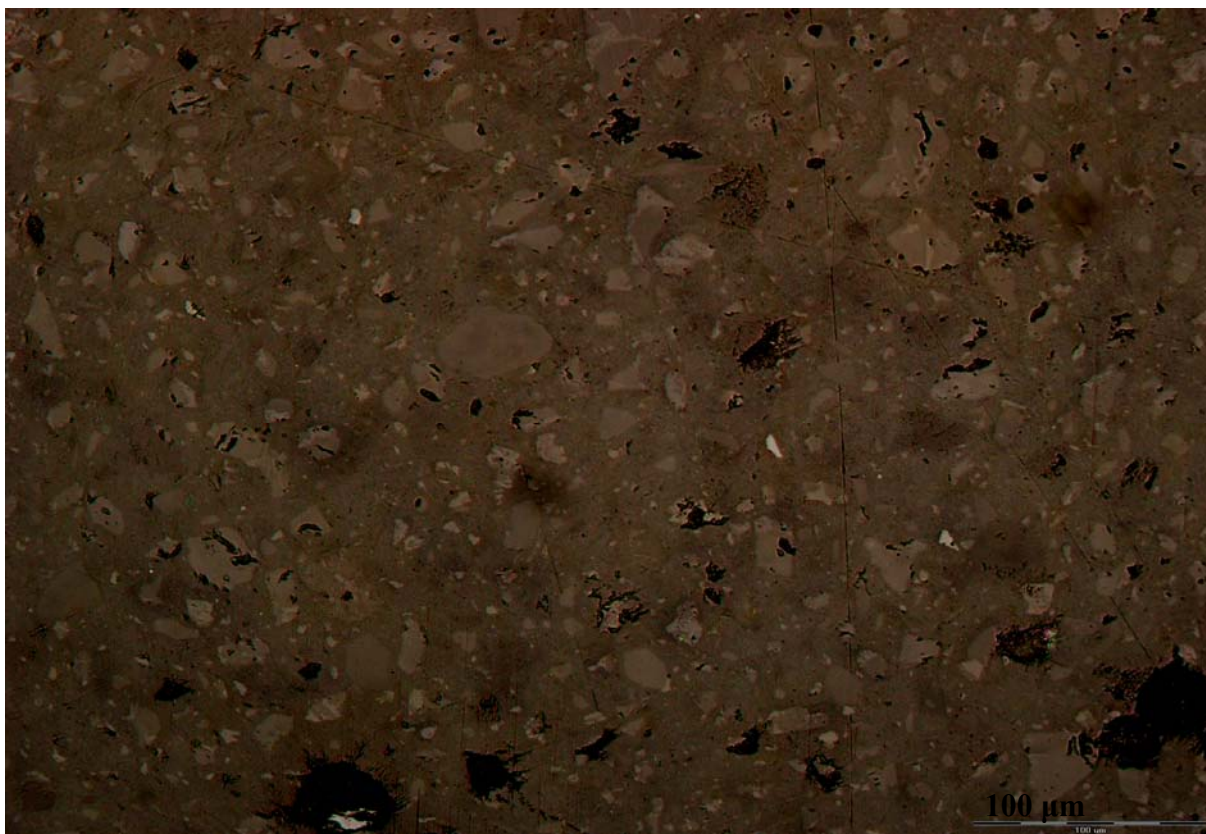
Obrázek č.26: 200x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 7,5%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



Obrázek č.27: 40x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 15%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



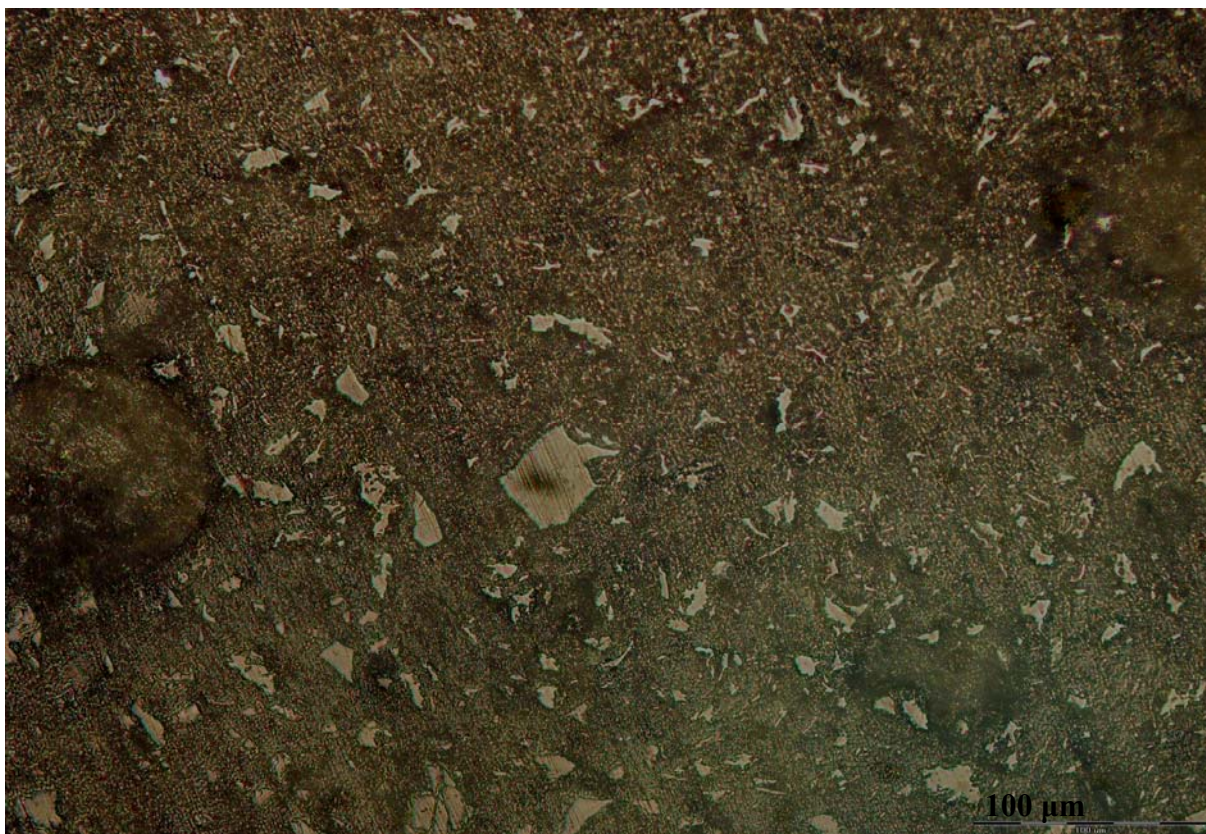
Obrázek č.28: 200x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 1%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v polarizovaném světle



Obrázek č.29: 200x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 1%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v nepolarizovaném světle



Obrázek č.30: 200x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 7,5%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v nepolarizovaném světle



Obrázek č.31: 200x zvětšený výbrus cementového materiálu s přidavkem 15%hm. polymerního latexu SB 5813, analyzováno optickým mikroskopem v nepolarizovaném světle

6. ZÁVĚR

Náplní této diplomové práce bylo sledování změn mechanických vlastností a struktury připravených latexy modifikovaných cementových materiálů, což jsou cementové kompozity anorganického pojiva (portlandského cementu) a příslušného organického polymerního latexu. Příprava, postup a zpracování polymer cementového materiálu na bázi portlandského cementu byla optimalizována s cílem dosažení co nejkompaktnější struktury produktu a s tím spojených co nejlepších mechanických vlastností. Následně byl sledován vliv typu a množství polymerního latexu zejména na mechanické vlastnosti a kinetiku hydratace. V první fázi bylo nejprve zvoleno přidávané hmotnostní zastoupení polymerního latexu vůči hmotnosti cementu na 5%, 10% a 15% u všech pěti dostupných polymerních latexů s cílem selekce nejlepších pevnostních charakteristik s možností zúžení výběru typu polymerního latexu.

Z naměřených pevnostních charakteristik vyplynulo, že polymerní latexy Plextol X 4002 a Duvilax BD 20 výrazně zaostávají v pevnostních charakteristikách v přídatku 10% a 15%hm. za dalšími typy polymerních latexů (D 509, XA 491 a SB 5813) a proto byly další přípravy směsí zaměřeny již na zbylé 3 typy polymerních latexů, ze kterých nejlepších mechanických vlastností po 28 dnech uložení ve vlhku vykazoval PMC materiál připravený s použitím modifikace SB 5813, což je vodní disperze kopolymeru na bázi styrenu a 1,3-butadienu (styrenbutadienový kaučuk - SBR). U toho typu polymerního latexu dokonce nedochází k poklesu pevnosti v tlaku, a u 5%hm. polymerního latexu lze pozorovat nárůst na 77,81 MPa (o 18%) v tlaku a v tahu za ohybu 16,21 MPa (o 77 %), což je téměř jedenkrát vyšší hodnota pevnosti v tahu za ohybu než má samotná cementová pasta po 28 dnech. Při 15%hm. modifikace se dostáváme až hodnotám 27MPa (o 195%) pevnosti v tahu za ohybu. Nárůsty pevností se vztahují k cementové pastě připravené z portlandského cementu CEM I 42,5 R a uložené na 28 dní ve vlhkém prostředí.

Pro další stanovení mechanických vlastností PMC materiálu s vlivem plniva s rozdílným měrným povrchem, s použitím plastifikátoru a dále zhutněním na twin-roll mixeru byly připraveny zkušební trávce s použitím polymerního latexu SB 5813.

Při použití plniva, ČSN jemného písku a sklářského kmene hraje významnou roli měrný povrch plniva. Výsledky pevností v tahu za ohybu pro poměr cement:plnivo ČSN jemný písek 1:1 a zejména 1:2 jsou přibližně stejných hodnot jako u materiálu připraveného bez plniva, ale hodnoty pevností v tlaku v poměru cement:plnivo 1:1 jsou přibližně o 10 MPa větší. S použitím sklářského kmene byly mechanické vlastnosti řádově mnohem nižší. Je to dáno tím, že jemný ČSN písek má minimální měrný povrch vůči portlandskému cementu a tudíž neodebírání latex ze systému pro hydrataci a tvoření polymerního filmu, na rozdíl od sklářského kmene, kde polymerní latex vytvoří membránový film i na zrnech částic sklářského kmene vzhledem k velkému měrnému povrchu a spotřebuje tak velké množství přidaného latexu potřebného k vytvoření polymerního filmu na zrnech cementu a z tohoto důvodu jsou pevnosti řádově nižší.

Při použití plastifikátoru nedochází výrazně ke změnám mechanických vlastností v závislosti na množství a typu plastifikační látky, ale na druhou stranu dochází ještě ke snížení vodního součinitele připravených směsí.

Ověření aplikovatelnosti twin-roll mixeru ukázalo, že ve srovnání s PMC materiálem (10%hm. SB 5813 - 23MPa pevnost v tahu za ohybu, 70 MPa pevnost v tlaku) připraveným standardním postupem v planetové míchačce s vodním součinitelem 0,190 jsou celkové

výsledky mechanických pevností po 28 dnech těchto připravených sypkých směsí po zpracování na twin-roll mixeru mnohem nižší. Při vysokosmykovém míchání došlo zpočátku k vytvoření kompaktní cementové pasty na válcích mísiče, ale po delším míchání se změnila její konzistence v poměrně suchou a ta z válců twin-roll mixeru opadávala. Využití twin-roll mixeru pro zpracování těchto materiálů bude vyžadovat ještě další práci.

Výsledkem kalorimetrických měření je podmínka - čím více polymerního latexu v PMC materiálu, tím delší doba zpracovatelnosti směsi a nižší hodnoty vyvinutého hydratačního tepla spojené s nižší maximální teplotou při tuhnutí směsi. U směsí z přídavkem SB 5813 není pokles doby tuhnutí s větším přídavkem polymerního latexu a hydratačního tepla tak markantní jako u směsí s XA 491 a D 509 a jak bylo také experimentálně změřeno, i počáteční nárůst pevností je vysokých hodnot.

U připravených polymerních latexů bylo také zjištěno, že všechny připravené PMC materiály vykazují po 90 dnech uložení pod vodu značnou roztažnost a bez výjimky platí, že čím větší hmotnostní zastoupení polymerního latexu v PMC materiálu tím větší roztažnost oproti původní délce před uložení. Naopak, čím větší roztažnost (větší množství polymerního latexu v PMC materiálu), tím menší nasákavost materiálu, protože PMC materiály mají strukturu, ve které jsou velké póry vyplněné nebo utěsněné spojitým polymerním filmem, kde tento efekt se zvyšuje s rostoucím poměrem polymer-cement, tudíž s větším obsahem polymeru ve směsi. To hraje roli při snížení absorpce vody, propustnosti vody a přenosu vodní páry. Z tohoto důvodu mají latexem modifikované materiály větší odolnost proti vodě než běžný portlandský cement.

V druhé části práce jsem se zaměřil na analýzu připraveného polymer cementového materiálu. Pro zjištění ovlivnění hydratace cementové pasty s přídavkem polymerního latexu a jeho rozdílného dávkování byla provedena termická analýza DTA/TGA a následně analýza kompozitu pomocí infračervené spektroskopie. Na závěr byla provedena mikroskopická studie pomocí optického mikroskopu.

Interpretací FT-IR spektra bylo zjištěno, že u absorpčního pásu $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ portlanditu dochází s rostoucím množstvím latexu ve směsi ke zmenšení intenzity píku tohoto hydratačního produktu, se kterou je spojeno také snižování absorpčního pásu $1340-1560\text{ cm}^{-1}$ uhličitanových iontů kalcitu a také pásu povrchově absorbované vody $3100-3600\text{ cm}^{-1}$, což dokazuje hydrofobní charakter materiálu. Nižší intenzita absorpčního pásu portlanditu svědčí o omezení hydratace portlandského slínku. Ze spekter je patrná podmínka snížení obsahu slínkových minerálů a jejich hydratačních produktů v materiálu s rostoucím množstvím polymerního latexu ve směsi, ale také i snížení množství povrchové vody.

Vyhodnocení FT-IR koresponduje s analýzou DTA/TGA. Shrnutím interpretace DTA a TG křivek modifikovaných PMC materiálů je 5 procesů: 90°C – odpařování volné vody, 120°C – dehydratace CSH gelu, $200-400^{\circ}\text{C}$ – dekompozice polymerního latexu, $450-490^{\circ}\text{C}$ – dehydratace portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $715-770^{\circ}\text{C}$ – rozklad kalcitu CaCO_3 .

Nejdůležitější část DTA křivky je okolo $80-120^{\circ}\text{C}$ a odpovídá dubletu složenému z endotermického odpařování volně vázané vody s maximem při 90°C a následné dehydratace CSH gelu ($110-120^{\circ}\text{C}$). Tento dublet je viditelný jen u čistého portlandského cementu a 1%hm. modifikace polymerním latexem, kde je patrný větší tento dubletový pík než u čistého cementového materiálu, což je důsledkem výraznější tvorby CSH gelu a také, že modifikace 1%hm. latexu není dostatečná k hydrofobizaci materiálu, zatímco u 7,5% modifikace je již

minimální množství volně vázané vody, materiál je tedy částečně hydrofobní. V případě 15% modifikace není již viditelný žádný obsah volně vázané vody, což naznačuje, že takto modifikovaný materiál je zcela hydrofobní. Tento jev je také patrný na TG křivce, kdy je viditelná jen přibližně 3% změna v této teplotní oblasti.

Vytvoření silné polymerní vrstvy přispívá k vysokým mechanickým pevnostem, protože na mikrokrystalech v cementu se koncentruje napětí v tahu za ohybu, na nichž dochází k počátku lomu.

Z uvedených mikroskopických snímků je patrné, že typ polymerního latexu nemá vliv na strukturu materiálu na rozdíl od dávkování latexu do směsi. Při pozorování výbrusů v polarizovaném světle jsou viditelné bílé kulovité útvary, které tvoří vzduchové póry z části nebo zcela vyplněné hydratačními produkty, pravděpodobně zejména portlanditem, který v závislosti na rostoucím obsahu polymerního latexu ve směsi je vzdušným oxidem uhličitým přeměňován tzv. karbonací na kalcit. Tyto kuličky představují zaplněné vzduchové póry, které ale s rostoucím množstvím polymerního latexu ve směsi výrazně ubývají. V nepolarizovaném světle jsou dobře patrná nezhydratovaná slínková zrna, která s rostoucím množstvím polymerního latexu ve směsi ubývají.

7. LITERATURA

- [1] Yoshihiko Ohama: Handbook of polymer-modified concrete and mortars - properties and process technology, Noyes publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1995 1-150 s., ISBN O-8155-1358-5
- [2] Sandor Popovics: Properties, Specifications and Testing - The behaviour of ultrasonic pulses in concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 20, Issue 2, March 1990, Pages 259-270
- [3] Hlaváč, J.: Základy technologie silikátů. 2. vydání, Praha: SNTL, 1988 444-465 s.
- [4] Příručka technologa – BETON, vydaná společnostmi skupiny HeidelbergCement, druhé aktualizované vydání 2005
- [5] Hlaváč, J.: Základy technologie silikátů. 2. vydání, Praha: SNTL, 1988. 444 s.
- [6] Hlaváč, J.: Základy technologie silikátů. 2. vydání, Praha: SNTL, 1988 454 s.
- [7] Aïtcin Pierre-Claude: Vysokohodnotný beton, Informační centrum ČKAIT 2005 76-78 s. OLA001 1-164.467
- [8] Julien Sanahuja, Luc Dormieux - Gilles Chanvillard: Modelling elasticity of a hydrating cement paste, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 10, October 2007, Pages 1427-1439
- [9] V. S. Ramachandran: Concrete admixtures handbook - properties, science and technology, 2nd edition, ISBN O-8155-1373-9
- [10] S. Eve a, M. Gomina: Microstructure of latex-filled plaster composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 27, Issues 2-3, 2007, Pages 1395-1398
- [11] Yoshihiko Ohama, Prof., Dr.: Recent Progress in Concrete-Polymer Composites, *Advanced Cement Based Materials*, Volume 5, Issue 2, March 1997, Pages 31-40
- [12] A. Beeldens, J. Monteny : Cement and concrete composites - Resistance to biogenic sulphuric acid corrosion of polymer-modified mortars, *Cement and Concrete Composites*, Volume 23, Issue 1, February 2001, Pages 47-56
- [13] S.H. Okba, A.S. El-Dieb and M.M. Reda, - EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF LATEX MODIFIED CONCRETE (LMC) *Cement and Concrete Research*, Volume 27, Issue 6, June 1997, Pages 861-868
- [14] Leo M. Saija: WATERPROOFING OF PORTLAND CEMENT MORTARS WITH A SPECIALLY DESIGNED POLYACRYLIC LATEX, *Cement and Concrete Research*, Volume 25, April 1995 Issue 3, Pages 503-509

- [15] D.W. Fowler: Cement and concrete composites - Polymers in concrete: a vision for the 21st century, *Cement and Concrete Composites*, Volume 21, Issues 5-6, 1 December 1999, Pages 449-452
- [16] PolymerLatex GmbH, [online]. 2007, [cit. 15.1.2008]
Dostupné z <<http://www.polymerlatex.de>>
- [17] W. Schulze, W. Tishner, W. Ettl, V. Lach: Necementové malty a betony. SNTL Praha 1990, 175-258s.
- [18] Šoukal František: Vývoj struktury MDF kompozitu v průběhu hydratace. Brno, 70 s.
Diplomová práce na FCH VUT Brno, ústav chemie materiálů, vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Havlova, CSc.
- [19] J. Brandštetr, J. Polcer, J. Krátký, R. Holešinský, J. Havlica: Possibilities of the use of isoperbolic calorimetry for assessing the hydration of cementitious systems, *Cement and Concrete Research*, Volume 31, Issue 6, May 2001, Pages 941-947, 2001
- [20] Snirch Zdenek: MOŽNOST STANOVENÍ STÁŘÍ TRHLIN.V ŽB KONSTRUKCÍCH,
[online], [cit. 15.1.2008]: Dostupné z:
<http://www.fce.vutbr.cz/veda/JUNIORSTAV2007/Sekce_4.1/Snirch_Zdenek_CL.pdf>

8. SEZNAM SYMBOLŮ

PC	- portlandský cement
CA	- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
CA ₂	- $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₂ AS	- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
C ₂ S	- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C ₂ AS	- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
C ₂ S	- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C ₁₂ A ₇	- $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₅ A ₃	- $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₄ AF	- $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
C ₆ AF ₂	- $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
C ₂ AH ₈	- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
CAH ₁₀	- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
C ₃ AH ₆	- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
AH ₃	- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
PMC	- polymery modifikovaný cement
P/C	- poměr polymer/cement
W/C	- vodní součinitel
D 509	- kopolymer na bázi methylmethakrylátu a n-butylakrylátu
X 4002	- kopolymer bázi 2-ethylhexyl akrylátu
XA 491	- kopolymer polymeru na bázi styrenu a n-butylakrylátu
SB 5913	- kopolymeru na bázi styrenu a 1,3 - butadienu
BD 20	- polyvinylacetátová disperze
SBR	- styren butadien rubber
PAE	- polyacrylic ester
SAE	- poly (styrene-acrylic) ester
ACE 40	- plastifikátor Glenium ACE 40
C 151	- plastifikátor Glenium C 151
IČ	- infračervená spektroskopie
DTA	- diferenciální termická analýza
TG	- termogravimetrická analýza
RTG	- rentgenová difrakce