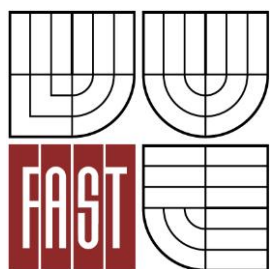




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

STUDIUM ÚČINNOSTI POLYMERNÍ PŘÍSADY EVA V ZÁVISLOSTI NA OŠETŘOVACÍCH PODMÍNKÁCH MALTY

STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF COPOLYMER EVA DEPENDING ON STORAGE
CONDITIONS OF MORTAR

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JAKUB HLAWICZKA

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. NIKOL ŽIŽKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2016

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. Jakub Hlawiczka
Název	Studium účinnosti polymerní přísady EVA v závislosti na ošetřovacích podmínkách malty
Vedoucí diplomové práce	doc. Ing. Nikol Žižková, Ph.D.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2015
Datum odevzdání diplomové práce	15. 1. 2016

V Brně dne 31. 3. 2015

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

SCHULZE, J., KILLERMANN, O. Long-term Performance of Redispersible Powders in Mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, p. 357–362.

SILVA, D., A., JOHN, V., M., RIBEIRO, J., L., D., ROMAN, H., R. Pore Size Distribution of Hydrated Cement Pastes Modified with Polymers, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, p. 1177–1184.

JENNI, A., ZURBRIGGEN, R., HOLZER, L., HERWEGH, M. Changes in microstructures and Physical Properties of Polymer-modified Mortars during Wet Storage, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, 2006, p. 79–90.

OHAMA, Y., *Handbook of Polymer-modified Concrete and Mortars*, Noyes Publications, New Jersey, USA 1995, ISBN 0-8155-1358-5.

Zásady pro vypracování

Diplomová práce bude zaměřena na sledování změn vlastností polymery modifikovaných cementových malt v závislosti na ošetřovacích podmínkách, a to zejména během prvních 28 dnů. V diplomové práci proveďte:

1. V teoretické části zpracujte rešerši zaměřenou na vliv ošetřovacích podmínek na výsledné vlastnosti polymery modifikovaných malt (PMM), zohledněte zejména možnosti tvorby polymerního filmu ve hmotě.
2. Na základě provedené rešerše vyberte ošetřovací podmínky pro zrání vzorků, které povedou k objasnění závislosti výsledných vlastností polymery modifikovaných malt.
3. Navrhněte postup laboratorních prací, nejlépe formou etapizace a vyberte vhodné zkušební metody a postupy (stanovení fyzikálně mechanických vlastností např. dle ČSN EN 13888, ČSN EN 1542) umožňující sledování změn vlastností PMM v závislosti na působení exogenních faktorů.
4. Za účelem získání poznatků z oblasti mikrostruktury Vámi sledovaných PMM proveďte u vybraných hmot studium mikrostruktury (např. pomocí REM, RDA, DTA, vysokotlaké rtuťové porozimetrie).
5. Získané výsledky zpracujte do přehledných tabulek a grafů.
6. Proveďte zhodnocení dosažených výsledků a rozbor problematiky s praktickými dopady do stavební praxe.

Rozsah práce 60–80 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....
doc. Ing. Nikol Žižková, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá problematikou polymerem modifikovaných malt (PMM) a jejich vlastnostmi v závislosti na ošetřovacích podmínkách. V teoretické části jsou popsány důvody a vybrané využití polymerních přísad k modifikaci cementového kompozitu a taktéž je rozebrán mechanismus vytvrzování cementového kompozitu, respektive malty, s důrazem na modifikaci polymerní přísadou a v závislosti na podmínkách ošetřování. V posledních částech teoretické rešerše jsou představeny poznatky o spolupůsobení zejména kopolymeru ethylenu a vinylacetátu (EVA) s portlandským cementem. V návaznosti následuje praktická část práce, kde je sledován vliv kopolymeru EVA na fyzikální a mechanické vlastnosti PMM v závislosti na dávkování polymerní přísady a exogenních faktorech. Za účelem poznání mikrostruktury PMM bylo provedeno studium mikrostruktury v závislosti na podmínkách ošetřování pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie a rastrovací elektronové mikroskopie. Zkoušky a stanovení jsou popsány a vyhodnoceny.

Abstract

The Diploma thesis is addressing the issue of polymer-modified mortars (PMM) and their properties in dependence on curing conditions. The reasons of using polymer additives and some selected applications of PMM are described in theoretical part of this work. Cementitious composite (mortar) hardening is especially focused on mechanism of formation co-matrix system based on cement hydration products and polymer film in dependence on curing conditions. The knowledge of interaction of cement and ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymer is presented in the latest paragraphs of theoretical work. Following practical part presents influence of EVA to physical and mechanic properties of PMM in dependence of dosage polymer additive and exogenous factors. The study of microstructure was investigated by scanning electron microscope and high-pressure mercury porosimetry. Tests and investigations are described and evaluated.

Klíčová slova

Polymerem modifikovaná malta, ošetřovací podmínky, kopolymer EVA, ethylenvinylacetát, mikrostruktura

Keywords

Polymer-modified mortar, curing conditions, EVA copolymer, ethylene-vinyl acetate, microstructure

Bibliografická citace VŠKP

Bc. Jakub Hlawiczka *Studium účinnosti polymerní přísady EVA v závislosti na ošetřovacích podmínkách malty*. Brno, 2016. 67 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
Vedoucí práce doc. Ing. Nikol Žižková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....

Bc. Jakub Hlawiczka

autor práce

Poděkování

Chtěl bych poděkovat velevážené paní doc. Ing. Nikol Žižkové, Ph.D., která mi umožnila zpracovat tuto práci pod jejím profesionálním a lidským vedením. Svými radami, připomínkami obohatila mé poznání, a především mě motivovala po celou dobu spolupráce.

Dále bych chtěl poděkovat kolektivu R&D firmy Sika CZ, s.r.o., za rady a nezištnou pomoc v poskytnutí laboratorních prostor, vybavení.

Obsah:

1.	ÚVOD	1
2.	CÍL PRÁCE	2
3.	TEORETICKÁ ČÁST	3
3.1.	MALTY VE STAVEBNICTVÍ.....	3
3.2.	HISTORIE	3
3.3.	VÝVOJ POLYMEREM MODIFIKOVANÝCH MALT (PMM).....	4
3.4.	ÚVOD K PROBLEMATICE	5
3.5.	MOŽNOSTI VYUŽITÍ POLYMERNÍCH PŘÍSLAD DO CEMENTOVÝCH KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	6
3.6.	DRUHY POLYMERŮ V CEMENTOVÝCH KOMPOZITECH	6
3.7.	KOPOLYMER ETHYLENU A VINYLACETÁTU (EVA).....	8
3.7.1.	VÝROBA KOPOLYMERU ETHYLENU A VINYLACETÁTU (EVA).....	8
3.7.2.	VÝHODY A NEVÝHODY SPOJENÍ ETHYLENU S VINYLACETÁTEM.....	9
3.8.	TECHNOLOGIE SUCHÝCH SMĚSÍ PRO PŘÍPRAVU MALT.....	10
3.8.1.	SUROVINY PRO PŘÍPRAVU SUCHÝCH SMĚSÍ.....	10
3.8.2.	OBLASTI APLIKACE SUCHÝCH SMĚSÍ PRO PŘÍPRAVU MALT	12
3.9.	HYDRATACE PORTLANDSKÉHO CEMENTU	13
3.10.	STRUKTURA A MECHANISMUS VYTVRZOVÁNÍ PMM.....	16
3.10.1.	PROBLEMATIKA TVORBY POLYMERNÍHO FILMU	18
3.10.2.	STRÍDAVÉ VLHKOSTNÍ PODMÍNKY OŠETŘOVÁNÍ.....	19
3.10.3.	SPOLUPŮSOBENÍ KOPOLYMERU EVA S HYDRATAČNÍMI PRODUKTY CEMENTU	21
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1.	SUROVINY POUŽITÉ V EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI	26
4.2.	ZAŘÍZENÍ, POMŮCKY A MATERIÁL.....	28
4.3.	SLOŽENÍ RECEPTUR	28
4.4.	PROVEDENÉ ZKOUŠKY A LABORATORNÍ VYBAVENÍ	29
4.5.	ETAPIZACE PRACÍ.....	30
4.5.1.	1. ETAPA	31
4.5.2.	2. ETAPA	33
4.5.3.	3. ETAPA	37
4.5.4.	4. ETAPA	42
4.5.5.	5. ETAPA	53
4.6.	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ.....	58
5.	ZÁVĚR	60

1. ÚVOD

Malty ve stavebnictví vždy plnily nezastupitelnou úlohu. Pod pojmem malta si většina lidí představí materiál skládající se ze surovin velice známých a dostupných, tedy písku, vody, cementu nebo i vápna mísených ve zvoleném poměru. Jedná se tedy o kompozitní materiál skládající se zpravidla ze tří komponent: plniva, pojiva a vody. Tento materiál je používán ke zdění nebo jako výplň, pro reprofilaci porušených prvků, lepení a spojování různých materiálů, nebo k opatření stavební konstrukce vhodným, pokud možno rovným povrchem. S rozvojem ve stavebnictví a díky novým technickým požadavkům na stavební díla bylo evidentní, že běžná cementová či vápenocementová malta již nemůže splňovat některé technické parametry. Jsou to zejména odolnost vůči klimatickým podmínkám, působení agresivního prostředí či její fyzikální a mechanické vlastnosti, zvláště adheze malty k různým typům povrchů, jako jsou například pěnový polystyrén, glazované i neglazované keramické výrobky s nízkou porézností na povrchu, stávající konstrukce na bázi silikátových či vápenných pojiv. Nové požadavky jsou směřovány také k tloušťce spojovacího materiálu, která by mohla být redukována s ohledem na ekonomičnost výstavby či v některých případech v rámci tepelné ochrany budov (např. v případě zdění). Z toho důvodu se na trhu objevují malty modifikované polymerní přísadou. Možností modifikace cementových malt různými organickými polymerními materiály je nespočet, měnící se trendy nahrávají maltám s vysokou efektivitou, to jest vysokými užitnými vlastnostmi při respektování hospodárnosti využití surovin. V této diplomové práci je pozornost zaměřena na studium účinnosti kopolymeru ethylenu a vinylacetátu (EVA) jako polymerní přísady zlepšující již zmíněné vlastnosti malt. Podle posledních výzkumů popsanych v následujících kapitolách, polymerní přísada může částečně ovlivnit produkty cementové hydratace. Mikrostruktura hmoty se stává kompaktnější a zlepšují se některé vlastnosti. Jedná se zejména o nárůst přídržnosti k různým povrchům a zvýšení pevnosti v tahu za ohybu. Hmota může být celkově méně porézní, zvyšuje se odolnost vůči působení vlivů agresivního prostředí. Polymerní přísady většinou ovlivní i zpracovatelnost malty a její konzistenci. Vhodnou kombinací složení různých polymerních přísad, plniva, cementového pojiva, vody a jiných aditiv, lze získat hmoty, které mají specifické vlastnosti, od tixotropních malt, které jsou určeny k různým reprofilacím betonových či jiných svislých povrchů, až po samonivelační směsi, které svou řídkou konzistencí zdaleka nepřipomínají obvykle známou podobu malty.

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce je studium fyzikálně-mechanických vlastností a struktury kopolymerem EVA modifikovaných malt (PMM) v závislosti na ošetřovacích podmínkách, a to zejména během prvních 28 dnů zrání. V první řadě je nutné provést odbornou rešerši týkající se problematiky PMM, se zaměřením na ošetřovací podmínky. V závislosti na získaných poznatcích z teoretické části a s ohledem na kapacitu laboratoře i dostupné vybavení stanovit vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti, k lepšímu poznání, jak se PMM chová při různém uložení.

Dnešní trendy a relativně vysoká konkurence vedou výzkumné týmy výrobců i odborníků ke snižování a optimalizaci složení PMM tak, aby se využil co nejefektivněji potenciál jednotlivých surovin ve smyslu úspory nákladů a konkurenceschopnosti výrobku. Byl tudíž kladen důraz i na zjištění, při jakém dávkování je polymerní přísada EVA efektivní, a při které kombinaci vlhkostních ošetřovacích podmínek bude dosaženo nejvyšších hodnot pevností, především v tahu za ohybu a přídržnosti k podkladu.

Na vyhotovených vzorcích s různým dávkováním polymerní přísady EVA a uložených v různých vlhkostních podmínkách je kladeno za cíl stanovit, jak se mění struktura hmoty a jak tyto skutečnosti navzájem korespondují s naměřenými mechanickými či fyzikálními vlastnostmi. Zjištěné poznatky pak uvést do kontextu dnešní stavební praxe.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Malty ve stavebnictví

Malta ve stavebnictví je vnímána jako kompozitní materiál, který se zpravidla připravuje metodou in situ. Tento způsob přípravy je podmíněn hlavně dobou zpracovatelnosti hmoty, která dosahuje většinou maximálně řádu jednotek hodin. Tento vícefázový kompozitní materiál obsahuje vždy pojivo, zastoupené v kapalném, respektive kvazi-kapalném stavu a často plnivo. Maltu tvoří sypké materiály, které po zamíchání s vodou tvoří heterogenní směs vhodné konzistence.

3.2. Historie

První zmínky o vápencových maltách pocházejí již z doby velkolepých starověkých (zejména egyptských) staveb starých více než 4000 let. Podle hypotézy J. Davidovitse [1,2] byla při stavbě egyptských pyramid použita malta, respektive betonářská technologie na bázi geopolymérů s vápencovým plnivem. Tuto interpretaci podpořil také G. Demortier [3], který vyslovil názor, že „betonářská, vytvářecí“ technologie byla známa ve starověku v oblasti Káhiry. Demortier své závěry vyslovil na základě studia makroskopického vzhledu bloků pyramidy (jejich nestejně pórovitosti v horní a dolní části bloků) a na základě rentgenových analýz a NMR metod (spektroskopie nukleární magnetické rezonance). Tyto interpretace však nebyly potvrzeny a zůstávají tak otázkou pro současné a příští badatele. To však neplatí o vápencových omítkách, které se dochovaly z dob starověkých s lidskými otisky. [3]

Velký rozkvět anorganických malt a hmot a zdění zaznamenáváme v době antického Řecka, Fenicie a zejména Říma. Zmíněná doba vedla ke zdokonalení technologie používání anorganických pojiv, především vápna. Při budování silnic, aquaduktů, mostů a pobřežních staveb bylo používáno hydraulické pojivo, které tvrdlo rychleji, a to i ve vodě (na rozdíl od vápna vzdušného), a jeho odolnost vůči vodě byla velmi dobrá. Malty obsahující hydraulická pojiva jsou rovněž odolnější proti působení atmosférických vlivů. Pro uvedené účely bylo používáno vápno ve směsi s reaktivními složkami, později nazývanými pucolány. Tyto materiály se vyskytovaly na území dnešní Itálie. Zde odedávna probíhala v určitých lokalitách vulkanická činnost, která produkovala materiály s obsahem reaktivního, amorfního oxidu křemenného a reaktivní formy hlinitanů a železitanů, jež jsou schopny reakce s hydroxidem vápenatým za běžné teploty. Především vulkanický písek z okolí Pozzuoli (městečko v těsné

blízkosti italské Neapole) se vyznačoval obsahem těchto reaktivních sloučenin. Odtud materiály přírodního i technogenního původu s obdobnými vlastnostmi jsou nazývány pucolány a jejich reaktivita s hydroxidem vápenatým pucolánová aktivita. [4,5]

V průběhu 18. století, v souvislosti s rozvojem výzkumů v chemii a stavebnictví, se postupně dospělo k názoru, že hydraulické vlastnosti nemá vápno vyrobené z čistých vápenců, ale z vápenců znečištěných jíly. V roce 1796 byl v Anglii přiznán Jamesovi Parkerovi patent na výrobu cementu, vyrobeného z „kentského“ vápence, který vykazoval vhodný obsah jílovitých složek. Parker tuto surovinu rozmělnil a pálil v peci až téměř do slnutí. Svůj výrobek nazval románským cementem, protože se svojí barvou podobal pojivu starých Římanů. Na začátku 19. století byla L. J. Vicatem vyrobena a v praxi použita maltovina, připravená ze směsi vápence a jílu, čímž bylo potvrzeno, že jílovitou složku je možno do vápence dodat „uměle“, pokud v něm není obsažena přirozeně. Patent na výrobu portlandského cementu byl přiznán v roce 1824 Josephu Aspdinovi, zedníkovi z Leedsu. Název portlandský dostal proto, že beton z něj vyrobený se vzhledem podobal oblíbenému šedobílému vápenci z anglického ostrova Portlandu. „Vynález“ portlandského cementu „dokončil“ I. Ch. Johnson, který roku 1844 upozornil na důležitost přesného dodržování a stálého sledování správného mísičního poměru surovin [6].

První hlinitanový cement byl získán ve Francii Lafarge Jules Biedem roku 1865 a to tavením v kupolové peci. O dvacet tři let později byl patent vydaný ve Velké Británii jako bauxitový cement. První komerční výrobce byl Lafarge, který začal produkci v roce 1908. Později roku 1918 se přešlo na výrobu taveného hlinitanového cementu v elektrických pecích a ještě později na výrobu neslinitého a konečně slinitého hlinitanového cementu [7].

Cementy, zejména portlandského typu, mají od 19. století zásadní postavení na poli anorganických pojiv. Jejich výroba v průběhu let byla postupně zdokonalována. Byl kladen důraz na zefektivnění složení, výrobních postupů, a to vše mělo vliv na kvalitativní charakteristiky dnešního portlandského cementu.

3.3. Vývoj polymerem modifikovaných malt (PMM)

Zkratka PMM byla převzata z angličtiny jako „Polymer Modified Mortar“. S příchodem nových trendů a požadavků ve stavebnictví se ukázaly vlastnosti malty připravované z portlandského cementu, plniva a vody jako nedostatečné. Anorganická matrice

vytvrzeného cementového tmele vykazuje vynikající vlastnosti v tlaku, je porézní a nasákavá a nehouževnatá. Pevnost v tahu, adheze a koheze jsou nízké.

V této souvislosti byly hledány cesty jak vybavit cementový kompozit těmito vlastnostmi. První revoluční myšlenky využití polymerních příměsí do cementových kompozitních materiálů byly realizovány ve 20. letech 20. století. Jednalo se především o využití přírodních latexů, které byly v Evropě již dlouhodobě známy. Přírodní latexy se získávají ze stromu *Hevea brasiliensis* a skládají se především s cis-polyisoprenového kaučuku [8]. Později, ve 30. letech, byly prováděny výzkumy na maltách se synteticky vyrobenými polymery. Ve 40. letech byl poprvé použit polyvinylacetát jako polymerní přísada do PMM. Byly také zveřejněny již podrobné studie o použití polymerů pro cementové kompozity. V šedesátých letech se začaly jako polymerní přísady používat styrenbutadieny, polyakryláty a jejich deriváty a polyvinylchloridy. Od šedesátých let probíhal intenzivní výzkum zejména v USA, SSSR, Německu, Japonsku a Británii. Na konci šedesátých let vyvinul W. O. Nutt systém modifikovaný polyesterovou pryskyřicí s ochrannou známkou „Estercrete“ a tento systém je stále dostupný a komerčně využívaný. V roce 1965, a pak v roce 1973 patentovali S. Donnelly a P. Duff systém založený na epoxidové pryskyřici a v roce 1959 byla patentována hmota využívající uretan. [9,10]

Od 80. let 20. století se PMM a jiné polymerem modifikované cementové kompozity staly běžnou součástí stavební praxe. To však neznamená, že vývoj těchto materiálů je již za zenitem. Naopak, stále se setkáváme s výzkumy, jak nejlépe vysvětlit mechanismus vytvrzování těchto materiálů, zvýšit užité vlastnosti těchto materiálů s ohledem na trvale udržitelný rozvoj a v neposlední řadě ekonomičnost použití.

3.4. Úvod k problematice

Materiály požívající jako pojivo hydratovaný portlandský cement jsou rozšířeny ve světě již dvě století. Mezi jejich výhody řadíme snadnou přípravu, ekonomičnost, dlouhou životnost vytvrzeného cementového kamene. Vynikají zejména vysokou pevností v tlaku a mechanickou odolností, přesto tyto materiály mají své nevýhody. Jsou to zejména dlouhá doba tvrdnutí, nízká koheze při namáhání tahem, nízká odolnost vůči některým chemikáliím, velké smrštění během hydratace.

Pro redukci těchto nevýhod cementových kompozitů, bylo vyzkoušeno užití polymerů, které jsou vhodné do cementových malt. Jedním z těchto pokusů jsou polymery modifikované

materiály, které jsou připravovány míšením 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].

3.5. Možnosti využití polymerních přísad do cementových kompozitních materiálů

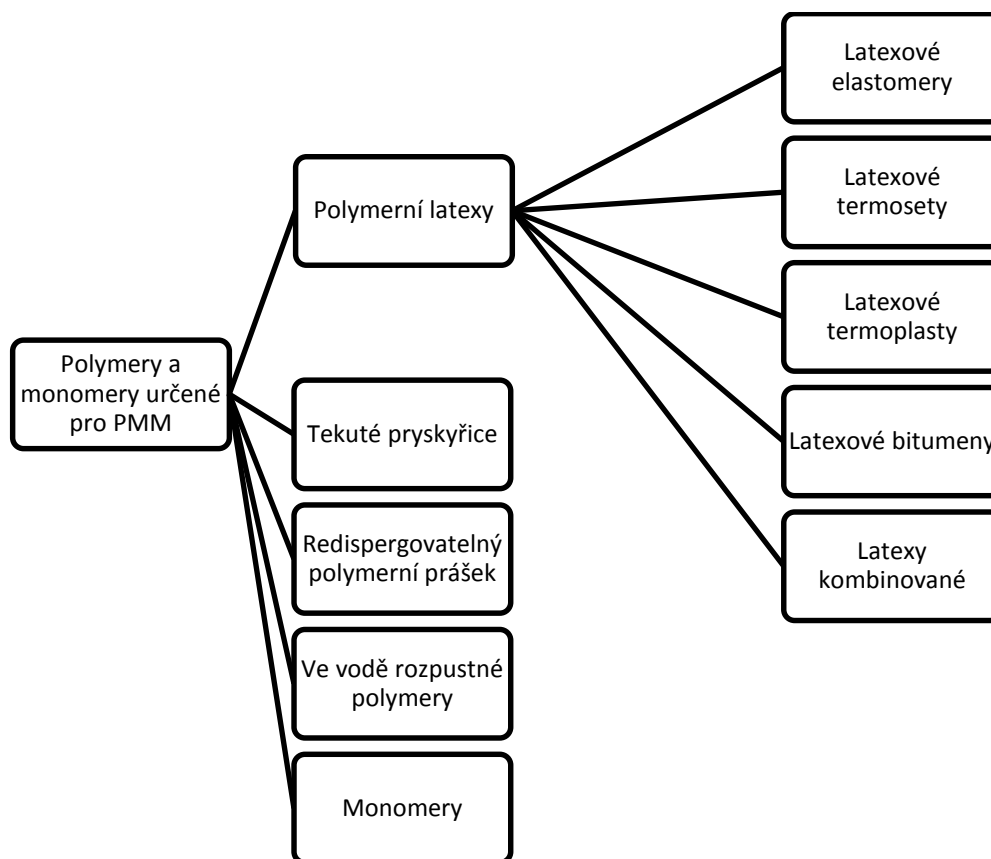
Nespočet studií se zabývalo zlepšením mechanických vlastností cementových pojiv pomocí začlenění velmi jemných částic, snižováním vodního součinitele pomocí superplastifikačních přísad a explicitně porézní struktury betonu, optimalizací distribuce velikosti částic, apod.), vedly tyto výsledky pouze k zlepšení pevnosti v tlaku. Pevnost v tahu za ohybu zůstala přibližně stejná. Je to hlavně dáno nízkou pevností mezifázové tranzitní zóny a smrštěním (tepelné, samovolné, smrštění sušením), což výrazně ovlivňuje pevnost vyzrálého kompozitu.

Různé studie mikrostruktury polymerem modifikovaného cementového kompozitu demonstrují, že polymer nemusí působit jen jako reologický prostředek, ale také reaguje s anorganickými ionty uvolňovanými z kalcium aluminátů a silikátů. Tento proces se projevuje ve snížení podílu hydratačního procesu ve tvorbě mikrostruktury vznikajícího materiálu, a je zřejmé, že interakce mají zásadní vliv na konečné fyzikálně-mechanické i chemické vlastnosti. Proces ovlivnění hydratace cementu je silně ovlivněn druhem organické částice a jejím aplikovaným množstvím v poměru k množství cementu. [11,13]

3.6. Druhy polymerů v cementových kompozitech

PMM, tedy polymerem modifikované malty vzniknou smícháním malty s polymerní nebo monomerní směsí zpravidla ve formě tuhé (dispergované, práškové) nebo tekuté. Během vytvrzování cementové matrice, spolu s vysycháním vody a tvorbou přesyceného roztoku dochází k tvorbě polymerního filmu. Děj je zde popsán velice zjednodušeně, v pozdějších kapitolách je představen detailněji v podobě modelu Ohama-Beeldens-Van Gemert.

Rozdělení polymerů a monomerů pro použití v PMM dle Ohamy [11] ukazuje obr. 1.



Obr. 1 Polymery a monomery pro modifikaci cementových malt [11]

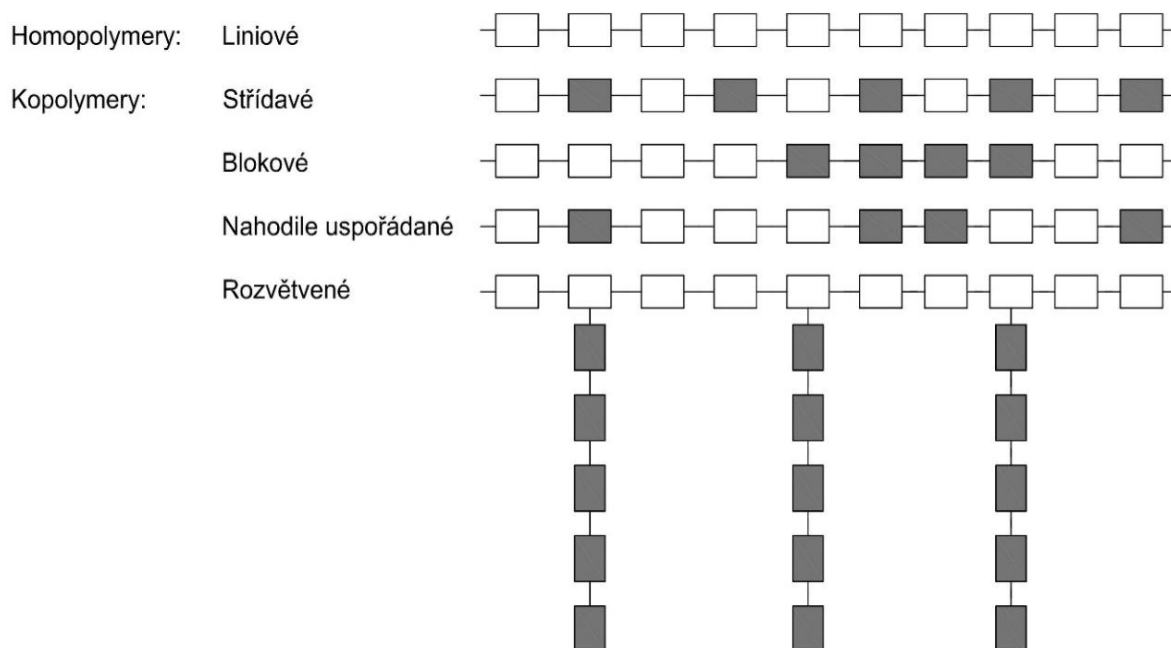
Rozmanitost polymerních disperzí je veliká. Můžeme použít termoplasty jako je polyvinylacetát, polyvinylchlorid, polyakrylát nebo termosety jako jsou epoxidy, polyestery a polyuretany. Lze rovněž použít elastomery, a to přírodní kaučukový latex nebo kopolymer butadien-styren. Pokud je použita pryskyřice (např. epoxidová pryskyřice), je zapotřebí navíc přidat síťovací činidlo. [13]

Mezi hlavní požadavky na polymerní modifikátory malt patří:

- 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 manipulaci, skladování
- vysoká adheze ke kamenivu

3.7. Kopolymer ethylenu a vinylacetátu (EVA)

Práce je zaměřena na sledování účinků kopolymeru EVA, této látce je kapitole věnována větší pozornost. Ethylenvinylacetát (EVA) je kopolymer složený s ethylenem a vinylacetátem vyráběný nejčastěji emulzní polymerací [21]. Obrázek 2 znázorňuje rozdíly v uspořádání homopolymerů a některých typů kopolymerů.

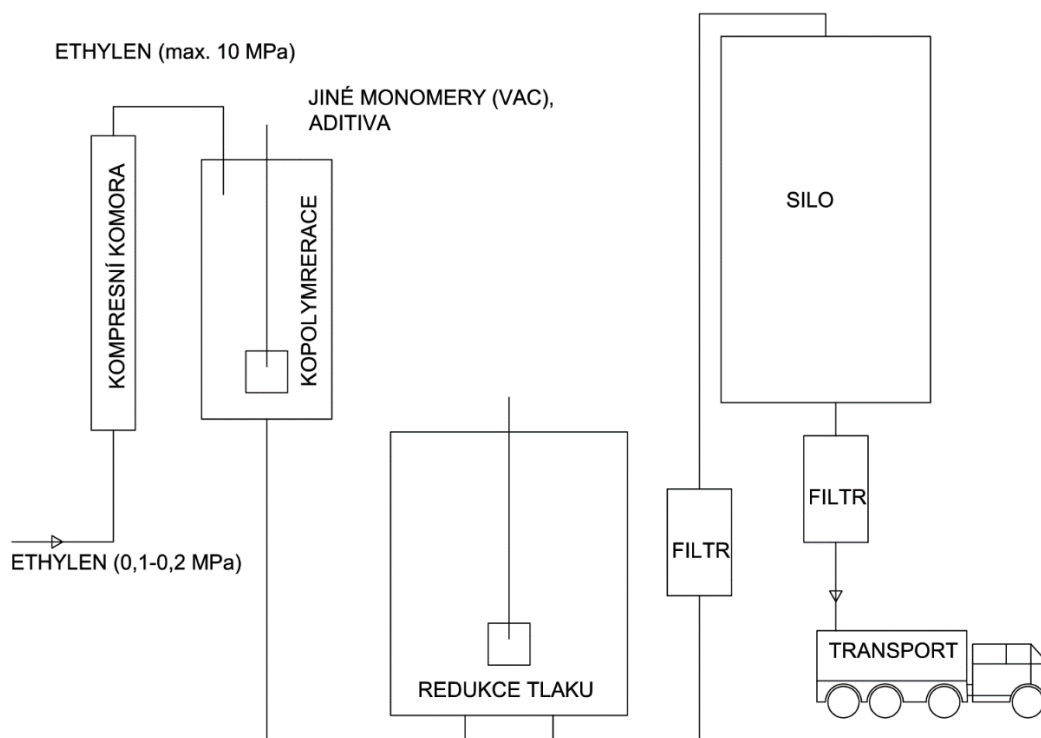


Obr. 2 Vybrané typy polymerů [21]

Použitý v diplomové práci redispergovatelný prášek pod obchodním označením VINNAPAS® 5044 N můžeme zatřídit do kategorie kopolymerů nahodile uspořádaných. [21]

3.7.1. Výroba kopolymeru ethylenu a vinylacetátu (EVA)

Kopolymer EVA se vyrábí se metodou emulzní polymerace – radikálovou polyaddicí, kde jsou kladeny vysoké nároky na výrobní zařízení. Schématickou výrobu znázorňuje obrázek 3. [21]



Obr. 3 Schématická výroba kopolymeru ethylenu a vinylacetátu [21]

3.7.2. Výhody a nevýhody spojení ethylenu s vinylacetátem

V následujícím výčtu výhod a nevýhod je zřejmé, že výhody použití ethylenu, jako kopolymeru s vinylacetátem převažují a toto spojení přináší velice dobré vlastnosti polymerní látky pro použití v polymerem modifikovaných.

Výhody

- ethylen – základní monomer, dobrá dostupnost
- látka vysoce odolná proti zmýdelnění
- velice dobře polymerizuje s vinylacetátem, výsledný kopolymer je stabilní
- nízká teplota skelného přechodu $T_g = -95\text{ °C}$
- stálé tvárné (flexibilní) vlastnosti
- dobrá adheze k většině povrchů, především k organickým podkladům (např. polystyrenu)
- hydrofobické vlastnosti
- nezpochybnitelné plastifikační účinky, umožňující návrh složení malt bez dalších plastifikačních přísad

Nevýhody

- složitá výroba ve vysokotlakých polymerizačních reaktorech
- vysoké vývojové a inženýrské náklady

3.8. Technologie suchých směsí pro přípravu malt

Vlastnosti malty se odvíjí především od použití vstupních surovin, jejich poměrem míchání a technologií přípravy. Při přípravě malty na stavbě se často nejde vyhnout problémům s kolísající kvalitativními vlastnostmi. Celý proces má přitom jeden problém. Proces přípravy malty není automatizován, a tudíž není možné dosáhnout stejných vlastností u všech záměsí. Obtížné je zvláště dávkování příměsí a přísad, bez kterých se moderní malty neobejdou.

Z toho důvodu se dnes používá nejčastěji suchých směsí pro přípravu malt, tzv. dry-mixů. Dry-mixy se dováží na stavbu pytlované nebo volně ložené v silech a mísí s vodou ve vhodném poměru přímo před aplikací. Vhodně a přesně zvolená technologie suchého mísení složek cementu, kameniva, přísad a příměsí umožňuje opakovanou přípravu malty stejných vlastností. Na suché směsi pro výrobu malt je kladen často požadavek na zajištění bezprašné technologie tzv. technologie anti-dust, kdy je minimalizována prašnost během manipulace se sytkým materiálem a přípravou malty. To přispívá k lepším podmínkám a ochraně zdraví při práci.

3.8.1. Suroviny pro přípravu suchých směsí

Pro přípravu konkrétní polymerem modifikované malty se běžně používá kombinace minerálního pojiva s polymerní látkou a vhodně kombinované druhy plniv. Vlastnosti malt jsou pak upravovány v zásadní míře také přísadami, bez kterých se složení moderní, polymerem modifikované malty dnes neobejde. Suroviny pro přípravu suchých směsí můžeme roztřídit do několika skupin: [18]

- Minerální pojiva:
 - (a) Portlandský cement a cementy směsné (PC a CC z angl. composite cement)
 - (b) Hlinitanový cement (znám jako CAC z angl. calcium-alumina cement)
 - (c) Speciální cementy
 - (d) Vápenný hydrát
 - (e) Sádra
 - (f) Anhydrit
- Polymerní pojiva
 - (a) Redispergovatelné prášky

- (b) Tekuté polymery (speciální aplikace, polymer se nenachází v maltě ve formě prášku, ale přidává se během přípravy z nádoby, předem definovaného objemu a často se jedná o vodní disperzi, která nahrazuje použití vody během přípravy malty
- Plniva a fillery
 - (a) Křemenný písek
 - (b) Vápenec
 - (c) Dolomit
 - (d) Mikrosilika
 - (e) Jiné speciální fillery a příměsi
- Přísady
 - (a) Etery celulózy
 - (b) Pigmenty
 - (c) Odpěňovací přísady
 - (d) Provzdušňovací přísady
 - (e) Retardační přísady
 - (f) Urychlovače tuhnutí
 - (g) Záhustky
 - (h) Hydrofobní přísady
 - (i) Superplastifikační přísady
 - (j) Jiné

Polymerem modifikované malty nabízené komerčními výrobci obsahují vhodnou kombinaci výše vyjmenovaných surovin. Konkrétní kvalitativní a kvantitativní složení malty patří k know-how výrobce. Je odvozeno od série mnoha testů a pokusů, proto právě složení jejich výrobků patří k přísně utajovaným informacím. V následujících odstavcích je uvedeno několik vybraných přísad, bez kterých se dnešní polymerem modifikovaná malta často neobejde:

Odpěňovací přísady [18], neboli odpěňovače jsou používány v množství 0,05–0,5 % v suchých směsích pro výrobu malt pro redukci obsahu vzduchu v čerstvé maltě a tím i menšímu obsahu pórů ve vytvrzené maltě. Malty s nižším obsahem vzduchu vynikají vyšší pevností v tlaku, kohezí, mají vyšší odolnost proti abrazi a nižší hodnotu permeability. Tyto malty jsou určeny především pro samonivelační stěrky a správkové malty s důrazem na pevnostní charakteristiky. Přísady jsou vyráběny na různé chemické bázi, především se jedná o uhlovodíky a polyglykoly (např. polypropylenglykol) nebo polysiloxany (dimethylsiloxany).

Jsou absorbovány v kapalné fázi na minerální látky v suché maltové směsi nebo jsou obsaženy ve formě prášku.

Záhustky a stabilizátory [18]. Záhustky jsou používány pro zvětšení viskozity čerstvé malty. Mají především vliv na reologii dané malty. Často jsou aplikovány z důvodu dosažení tixotropních vlastností malty, aby zachovávala tvar při ukládání, ale byla také tvarovatelná. Jsou to především karboxylové kyseliny, polyakrylamidy, guma guar a její ethery. Jsou velice účinné i při velmi nízkém dávkování (0,05–0,5 %). Mohou však způsobovat lepkavost a ulpívání na povrchu, což není vždy pozitivní vlastností.

Stabilizátory jsou tvořeny částicemi o vysoké molekulární hmotnosti (např. ethery celulózy, ethery gumy guar, karboxylové kyseliny) blízkému složení záhustkám. Přispívají k omezení bleedingu a omezují sedimentaci a segregaci. Minerální záhustky a stabilizátory jsou na bázi sepiolitu ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) nebo jílových hornin, např. bentonitu. Jelikož nejsou tak efektivní, dávkuje se ve větším množství, a často v kombinaci s organickými stabilizátory a záhustkami.

Přísady redukující chrom (VI) [18, 19]. V odvolání na evropskou direktivu 203/53/EC je použití cementu a materiálů složených z cementu omezen na obsah šestimocného chromu maximálně 0,0002 %, tj. 2 ppm z hmotnosti cementu. Obsah zmíněného chromu v cementu způsobuje podráždění kůže a ekzémy při kontaktu kůže s čerstvou maltou. Z toho důvodu se přistupuje často k dávkování přísad, které redukují potenciálně nebezpečné množství chromu (IV) s použitím sulfátů, nejčastěji dvojmocného železa. Chrom (IV) se při dávkování 0,01–0,02 % redukuje na chrom (III), který nepůsobí dráždivě na kůži. Tato redukce může být popsána následující rovnicí [20]:



3.8.2. Oblasti aplikace suchých směsí pro přípravu malt

Díky výhodnosti přípravy malty ze suché směsi přímo na stavbě, menší pracností a konkurenceschopné ceně tyto výrobky úspěšně nahradily dřívější, méně sofistikované metody přípravy malty metodou in situ.

Podle objemu produkce je možné rozdělit suché směsi do dvou kategorií: [18]

- Produkty nejběžnější, připravované metodou dry-mix (přibližně 70 % produkce)
 - (a) Malty pro zdění
 - (b) Jádrové omítky
 - (c) Cementové potěry a stěrky
 - (d) Hmoty na bázi síranu vápenatého
- Specializované produkty (přibližně % produkce)
 - (a) Lepící malty pro keramické a jiné slinuté obklady
 - (b) Tenkovrstvé stavební lepící hmoty
 - (c) Spárovací a výplňové hmoty
 - (d) Zálivky (grouty)
 - (e) Finální omítky, dekorační omítky
 - (f) Hmoty pro speciální aplikace

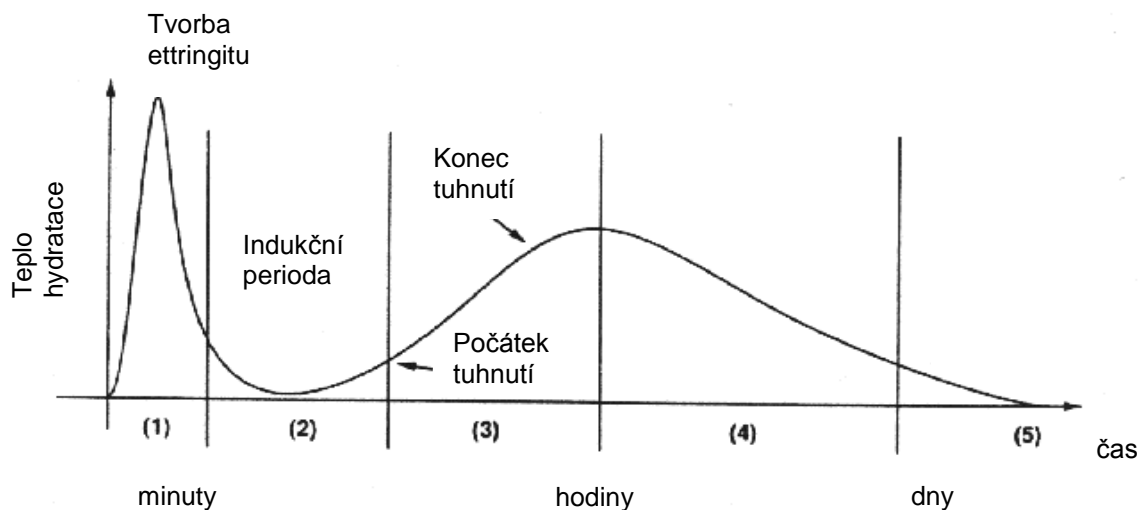
3.9. Hydratace portlandského cementu

Po zamíchání cementu s vhodným množstvím vody tato látka tuhne a postupně nabývá na pevnostech. Proces tuhnutí a tvrdnutí probíhá za aktivní účasti vody. Výsledné produkty cementové hydratace jsou ve vodě již nerozpustné a stálé. Jedná se o charakteristickou vlastnost cementu, který je tak řazen k hydraulickým pojivům, jež tuhnou a tvrdnou i pod vodou bez přístupu vzduchu.

Proces zpevňování portlandského cementu je možné rozlišovat ve dvou rovinách:

- Chemická – reakce slínekových minerálů s vodou za vzniku vápenatých hydrosilikátů a hydroaluminátů.
- Fyzikální – změna struktury, která vede k vytvoření pevných vazeb mezi částicemi látek, respektive k vytvoření souvislé kompozitní struktury.

Vývoj tepla během hydratace cementu popisuje charakteristická křivka, kterou je možné rozdělit do pěti period, jak ukazuje obrázek 4. Každá perioda je charakterizována tvorbou určitých hydratačních produktů a meziproductů. Přítomnost přísad a příměsí může velmi ovlivňovat průběh této křivky. Vliv polymerní přísady EVA na vývoj tepla během hydratace bude posouzeno v experimentální části.



Obr. 4 Schématická křivka vývoje tepla během hydratace cementu [40]

Rozdělení period během stádií hydratace podle A. Pierre-Clauda: [12, 39]

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 (C-S-H gel) vytvořeným z Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ a OH^- iontů, pocházejících ze silikátových fází slínku a ettringitem $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, vytvořeným reakcí iontů Ca^{2+} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, SO_4^{2-} a OH^{2-} 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 C-S-H 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 C-S-H 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^a portlanditu. Ta nastává v době, kdy v roztoku již prakticky nejsou žádné anionty $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Náhlé snížení koncentrace iontů Ca^{2+} a OH^- 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 $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 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 C-S-H 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 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 vhodně zvoleném 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, případně při ošetřovacích podmínkách zajišťujících evaporaci vody z hmoty).

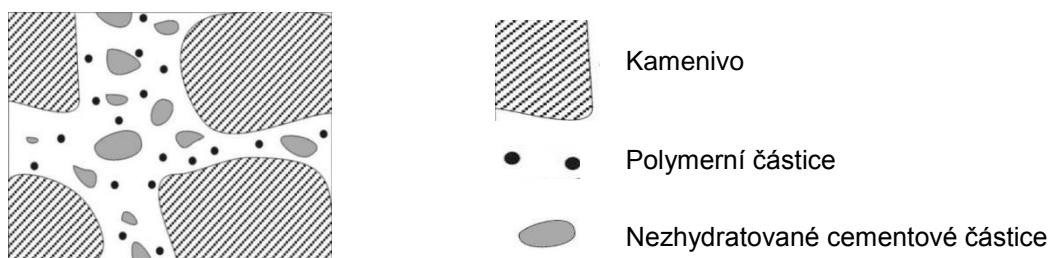
^a vznik nové oddělené pevné fáze ve fázi kapalné nebo zkondenzované kapalné látky v plynné fázi, srážení

3.10. Struktura a mechanismus vytvrzování PMM

Ohama [11] popisuje ve většině svých formulací relativně vysoký, s ohledem na dnešní trendy, poměr p/c . Jedná se o hmotnostní poměr polymerní složky (p) k cementu (c), kdy $p/c \in \langle 0,05; 0,75 \rangle$. To však při mnoha aplikacích, jako jsou lepicí stěrky, sanační malty, správkové hmoty není možné z důvodu cenové nekonkurenceschopnosti výsledného produktu. Nicméně, hmotnostní poměry komponent na výrobu polymerem modifikovaných cementových kompozitů nelze jednoduše stanovit pro všechny dostupné polymery, proto je zapotřebí uvažovat empirické výpočty a poznatky při přípravě, pro získání požadovaných užitných vlastností PMM.

Mechanismus tvorby polymercementové matrice (z angl. co-matrix) je intenzivně bádán v průběhu posledních dekad. Jeden z posledních odbornou veřejností přijatých poznatků o vzájemném spolupůsobení polymerní složky a cementové matrice během vytvrzování PMM je „Integrovaný model Ohama-Beeldens-Van Gemert“, který je výsledkem spolupráce japonské a belgické výzkumné skupiny. Tento model je založený na třífázovém modelu publikovaném v roce 1995 Y. Ohamou [11] a doplněný o další poznatky ze spolupůsobení jednotlivých komponentů s důrazem na průběh v čase. [9,15]

Ihned po zamíchání všech složek dochází k interakci polymeru s cementovým mlékem. V celé matici je přítomno kamenivo, nezhydratovaná cementová zrna, v případě použití redispergovatelného prášku částečně shluky polymerních částic. Tento stav je ilustrován na obrázku 5. Ihned po zamíchání má PMM reologické vlastnosti téměř shodné s obyčejnou maltou bez obsahu organické složky – polymeru.

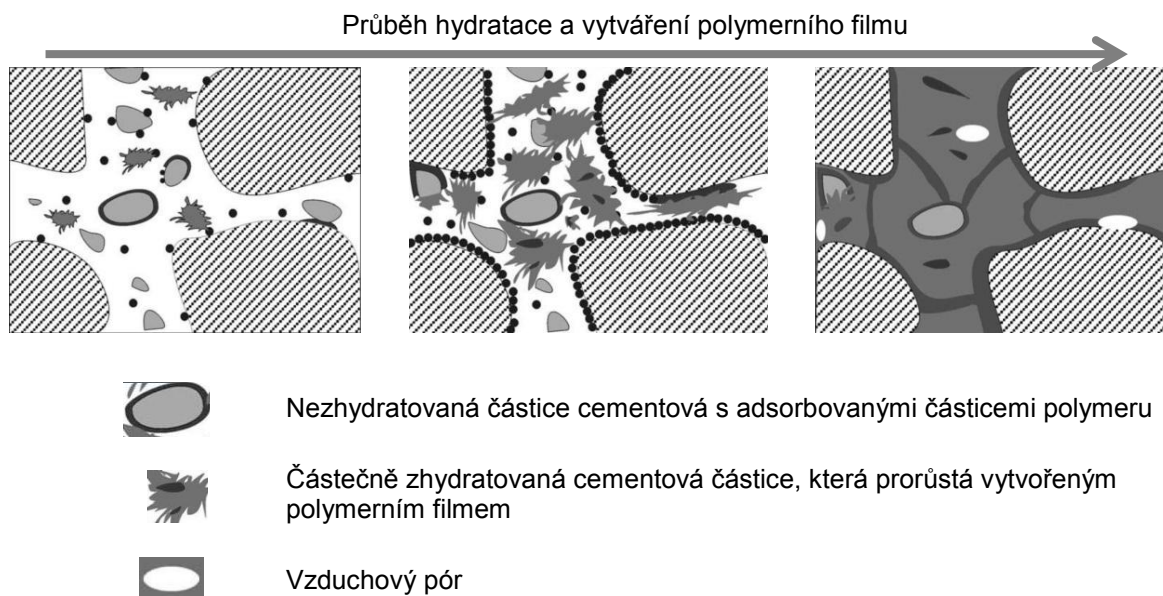


Obr. 5 PMM ihned po zamíchání [9,14]

Po zamíchání dochází k tvorbě shluků polymerních částic. Při splnění podmínek minimální filmotvorné teploty a při dostatečném počtu polymerních částic dochází k tvorbě polymerního filmu. K tomuto jevu dochází primárně na povrchu reagujících zrn cementu, kde na polymerní částice působí síly, které jsou vyvolány narůstáním hydratačních produktů cementu. Částice

polymeru se také adsorbují k povrchu nereaktivního plniva, ale v menší míře. Při dostatečně vysoké koncentraci polymerních částic, a v závislosti na druhu použitého polymeru, dochází ke zpomalení nebo v extrémních případech k zastavení průběhu hydratace cementu.

Mnohé studie ukázaly, že ošetřovací podmínky hrají zásadní roli v průběhu vytvrzování PMM. Při ošetřovacích podmínkách s nízkou relativní vlhkostí dochází k vysychání (primárně odpařování vody a hydratace cementu) alkalického roztoku s polymerními částicemi. Zrna nezhydratovaného cementu již nemají dostatek vody k vytváření produktů hydratace, zatímco polymerní částice vytváří během vysychání roztoku polymerní film. Polymerní částice, které flokulovaly kolem cementových zrn částečně tvoří síť polymerního filmu právě kolem zrn cementu. Zbylá voda ještě hydratuje se zrny cementu a jeho hydratační produkty prorůstají polymerním filmem. Tento průběh je znázorněn na obrázek 6.



Obr. 6 Stadia tvorby matrice složené s cementu a polymeru po zamíchání [9,14]

V závislosti na poměrovém zastoupení polymeru v celé matrici, rychlostí vysychání se vytváří struktura cementového kamene a také polymerního filmu. Z literatury vyplývá [9,14,24], a obecně lze tvrdit, že během zmenšujícího se objemu roztoku (vysychání) dochází v matrici PMM k preferenci tvorby polymerního filmu na úkor hydratace. Naopak, během mokrého ošetřování, kdy je zajištěn dostatečný přísun vody k hydrataci cementu, tvorba polymerního filmu je omezena.

Nabízí se otázka, kdy a kterou kombinaci mokrého a suchého ošetřování zvolit, aby zvolený postup dospěl k jak nejvýhodnějšímu spolupůsobení produktů hydratace a polymerního filmu.

Podle zmiňovaných studií je to kombinace suchého prostředí s následným ošetřováním v prostředí mokřem.

To je teoreticky možné simulovat jednoduše. Po zamíchání PMM se nejdříve hmotu ponechá v prostředí s nízkou relativní vlhkostí. Dochází k účinné hydrataci cementových zrn, protože vodní součinitel PMM je přibližně dvojnásobný oproti hodnotě teoretické, tedy množství vody, které je potřebné k celkové hydrataci cementu. Teoretický vodní součinitel potřebný k celkové hydrataci $w/c_{\text{teor.}} = 0,23$ (přitom na počátku hydratace se účastní asi 1–2 % vody, v době tuhnutí 4–5 %) [17]. Hydratace cementu je také ovlivněna množstvím adsorbovaných polymerních částic na jeho povrchu, kdy příliš mnoho polymeru retarduje průběh tvorby cementového kamene.

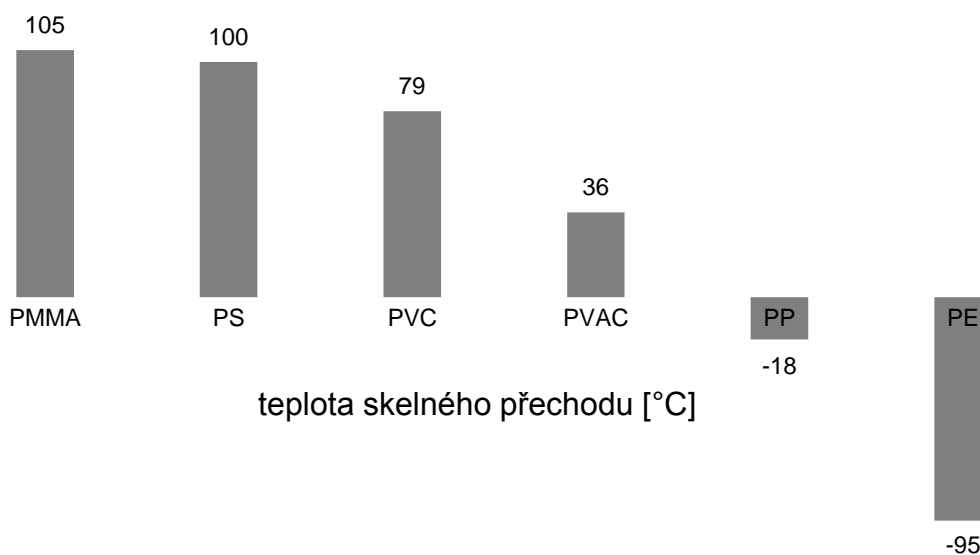
Po vytvoření určité cementové matrice a částečného polymerního filmu, kdy polymer je již více odolný proti vodě a pouze již dochází k jeho bobtnání, se hmotu doporučuje ošetřovat v prostředí mokřem. Cementová zrna, která jsou ještě schopná s přísunem vody reagovat, prorůstají měkkým polymerním filmem. Polymerní film se během této doby ocitá v kvaziplastickém stavu, což může být výhodné. Mohlo by teoreticky docházet k částečnému vyplňování pórů a jiných imperfekcí ve hmotě.

Po době mokřého ošetřování by následovalo opět období ošetřování suchého, kdy by docházelo k propagaci tvorby polymerního filmu, tvorbě vazeb na rozhraní cementového pojiva a plniva v matrici PMM.

3.10.1. Problematika tvorby polymerního filmu

U přísad tvořených redispergovatelnými prášky polymerů je schopnost tvořit film velice důležitá. Po zamíchání redispergovatelného prášku v alkalickém roztoku PMM, disperze polymerů za vhodných podmínek vysychají, částice se navzájem přibližují. Vzniká homogenní film. Tvorba filmu je silně ovlivněna schopností polymerních částic deformovat se a navzájem difundovat. Tyto vlastnosti jsou ovlivněny teplotou. Při vysychání za vyšších teplot je schopnost disperze tvořit film lepší, než za teploty nižší. Odborná literatura proto definuje termín minimální filmotvorné teploty (Minimum film formation temperature MFFT). MFFT je úzce spojená s teplotou skelného přechodu T_g . Často se jedná o hodnotu blízkou MFFT. U teploty skelného přechodu film sice může vznikat, ale nebude ucelený. V grafu 1 jsou vyobrazeny hodnoty teploty skelného přechodu vybraných polymerů. Je patrné, že u použitého

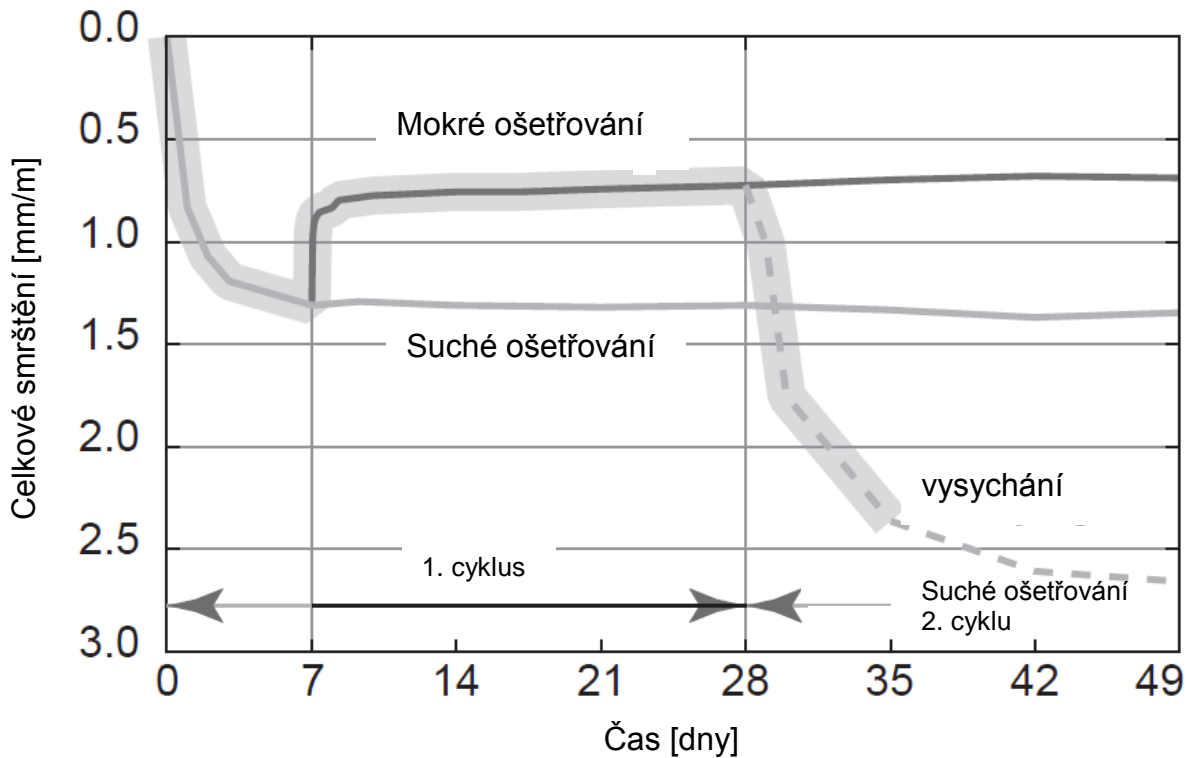
kopolymeru polyvinylacetátu (PVAC) a polyethylenu (PE) leží hodnota skelného přechodu právě mezi hodnotami zmíněných polymerů. [21–23] V případě použitého kopolymeru EVA pod komerčním označením Vinnapas 5044 N dosahuje podle výrobce T_g i MFFT hodnoty přibližně bodu mrazu, což je hodnota velice výhodná pro požití v polymerem modifikovaných maltách, neboť splňuje teoretické podmínky tvorby filmu v běžných podmínkách.



Graf 1 Teplota skelného přechodu vybraných polymerů

3.10.2. Střídavé vlhkostní podmínky ošetřování

Pozitivní účinky na tvorbu polymerního filmu ve hmotě, zvýšení adheze PMM, snížení pórovitosti během střídavého ošetřování byly publikovány kolektivem autorů A. Jenni, R. Zurbruggen, L. Holzer a M. Herwegh [16]. Zmíněná publikace kolektivu autorů posuzuje malty modifikované ethylvinylacetátem ve formě redispergovatelného prášku nebo v kombinaci s etherem celulózy. To vše během ošetřování suchého s následnou saturací vodou a vysycháním PMM ve fázi koncové. Tyto ošetřovací podmínky popisuje obrázek 7 spolu s naměřenými trendy smrštění v závislosti na ošetřovacích podmínkách PMM.

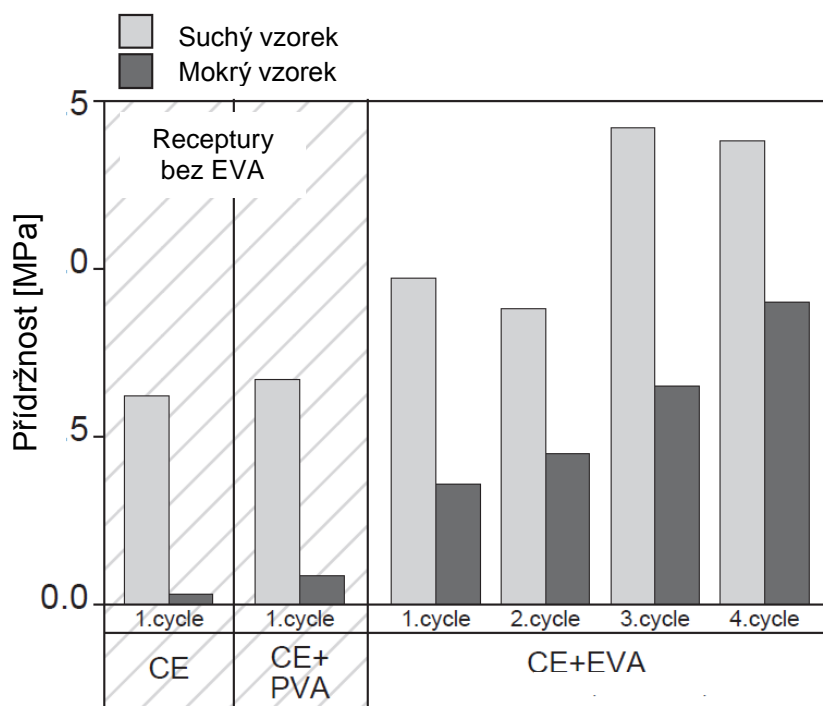


Obr. 7 Smrštění PMM během ošetřování trámečků dle citovaných autorů [16]

Z výsledků intenzivního výzkumu vyplývá, že optimální podmínky jsou mokré ošetřovací období s následným suchým ošetřovacím obdobím. V případě delšího uložení ve vlhkém či vodním prostředí bude vyšší konečná ohybová pevnost, pokud zamezíme vzniku smršťování při následném uložení při nižší relativní vlhkosti. Tím je myšleno, že v první fázi probíhá hydratace cementu a tvoří se pouze omezené množství filmu, tudíž polymerní částice zůstávají v roztoku v pórech, a proto může být větší množství polymerních částic využito pro tvorbu kontinuálního polymerního filmu, který se tvoří v posledním stádiu. Pokud dojde k uložení v prostředí s nižší relativní vlhkostí dříve, začne dříve také tvorba polymerního filmu, tj. před a současně s hydratací cementu, vedoucí ke zvýšení zapouzdření v hydratovaném cementu, stejně jako k začlenění polymerní fáze do hydratačních produktů vzniklých v pórovém roztoku [14]. [9]

Ke zlepšení mechanických vlastností, zejména adheze k podkladu a koheze v materiálu došlo ve zmíněné v publikaci A. Jenni a kolektivu autorů [16], kdy během cyklování PMM mezi suchým a mokřým ošetřováním. Během 7denních intervalů docházelo k nárůstu naměřených hodnot, kdy už po 1. cyklu autoři prezentují zvýšení pevnosti v příčném tahu a korespondující k této veličině přídržnosti přibližně na 150 % původní hodnoty a při dalším cyklování se tyto hodnoty zvyšovaly o dalších cca 5 %, během každého dalšího cyklu

(celkem 4 cykly). Obrázek 8 přídržnost na recepturách s etherem celulózy (CE) nebo CE v kombinaci s EVA, případně CE s polyvinylacetátem (PVA).



Obr. 8 Přídržnost ve střídavém uložení [16]

3.10.3. Spolupůsobení kopolymeru EVA s hydratačními produkty cementu

Interakce mezi produkty hydratace portlandského cementu a polymerní organickou fází je předmětem intenzivního výzkumu a budí kontroverzní otázky. Podle některých autorů [28–33] je u PMM přítomná pouze fyzikálně-mechanická interakce, kdy za určitých podmínek (prezentovaných v kapitole 3.9.) dochází k tvorbě polymerního filmu. Při spolupůsobení organické a neorganické složky dochází ke zvýšení mechanických vlastností cementových kompozitních materiálů.

Jiní autoři prezentují fyzikální i chemickou interakci polymerních přísad a produktů cementové hydratace [34–36]. Podle I. Janotky a kolektivu autorů [36] může spolupůsobení polymerních přísad a cementu vést k tvorbě složených struktur a k morfologickým změnám fází cementové hydratace, především hydroxidu vápenatého, tedy portlanditu.

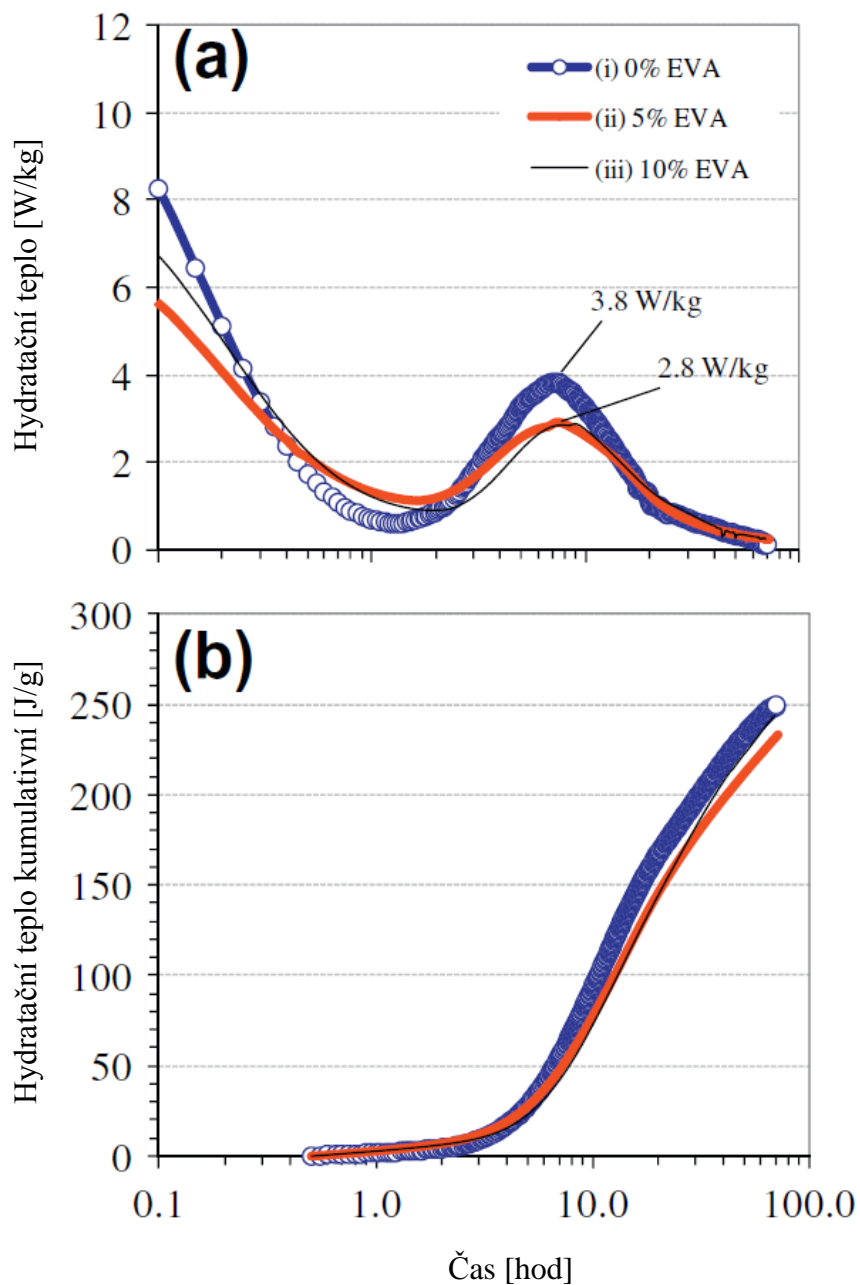
D. A. Silva a kolektiv autorů [25] zkoumali, zda skutečně může docházet k chemické interakci polymerní přísady na bázi kopolymeru EVA s produkty hydratace portlandského cementu a zda dochází ke zmíněným změnám, zejména k morfologické modifikaci portlanditu, vytváření určitých chemických vazeb, kdy důsledkem je částečná modifikace organických i neorganických složek zkoumaných malt. Ačkoliv autoři neprovedli testování na statisticky významné 95% hladině spolehlivosti, lze z výsledků, které jsou tvořeny zkoušením na principu různých laboratorních metod učinit několik zajímavých závěrů, které pomohou získat ucelenější model polymerem modifikovaných malt. Z výsledků provedených během studia mikrostruktury cementových past s obsahem kopolymeru EVA p/c \in {10, 20} % autoři prezentují následující:

- Existují důkazy o chemické interakci aniontů acetátu $(\text{CH}_3\text{COO})^-$, uvolněných díky alkalické hydrolyze během reakce v pórovém roztoku. Přítomné ionty Ca^{2+} z nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mohou reagovat s $(\text{CH}_3\text{COO})^-$. Produktem této reakce je octan vápenatý $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a polyvinylalkohol. Vzniklý octan vápenatý je organická sůl s hygroskopickými vlastnostmi a polyvinylalkohol je rozpustný ve vodě. Díky těmto faktorům mohou být vlastnosti PMM s EVA narušeny, kdy jsou ošetřovány způsobem, kdy je zajištěn přebytek vodního roztoku.
- Analýza metodou infračervené spektroskopie FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ukázala, že zmíněná alkalická hydrolyza neproběhne kompletně a kopolymer EVA se mění částečně na terpolymer tvořený ethylenem, vinylacetátem a polyvinylakoholem. Podmínky ošetřování, zvláště vlhkostní parametry uložení nebyly specifikovány.
- Kopolymer EVA má retardační účinky na cementovou hydrataci a přispívá k tvorbě velkých tyčinek ettringitu.
- Se zvyšujícím se podílem přísady EVA v cementové pastě dochází k redukci množství Ca^{2+} iontů potřebných ke zmíněné hydrolyze.
- Cementové pasty modifikované EVA vykazují identifikovatelný polymerní film, který se vytváří na zcela i částečně zhydratovaných produktech cementové hydratace. Polymerní film částečně prorůstá a vyplňuje stěny pórů.

Dle autorů [38] jsou díky formování polymerního filmu ve struktuře latexem modifikovaných cementových kompozitů viditelné další změny vlastností jako:

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

O retardačních účincích kopolymeru EVA se zmiňují ve své práci také A. M. Betioli a kolektiv autorů [41]. Autoři zkoušeli cementové pasty, s poměrem $p/c \in \{0, 5, 10\}$ %. Podle grafů 2 (a), (b) prezentovaných zmíněnými autory dochází k retardaci hydratace cementu. Z grafu 2 (a) je patrné, že dochází k prodloužení indukční periody ze 100 min u čisté cementové pasty na 120 min u pasty s 5% dávkou EVA, respektive 150 min u pasty s 10 % EVA. Maximální hodnota vývinu tepla v průběhu hydratace (kromě vysoké exotermické reakce ihned po smíchání cementu s vodou) je redukována z 3,8 W/kg na 2,8 W/kg. K největšímu ovlivnění hydratace přísadou EVA v průběhu měření kalorimetrem bylo dosaženo v období tuhnutí pasty, kdy modifikované cementové pasty vykazaly sníženou úroveň vývinu hydratačního tepla na úrovni 0,55 W/kg/h oproti referenční pastě o hodnotě 1,0 W/kg/h. Navzdory retardačním účinkům polymerem modifikované pasty vykazaly vyšší vývin hydratačního tepla po 120 minutách. Zapříčiněno to je pravděpodobně alkalickou hydrolyzou kopolymeru EVA.



Graf 2 (a) Hydratační teplo, (b) Hydratační teplo kumulativní [41]

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části bylo prioritně stanoveno pozorování chování kopolymerem EVA modifikované malty v závislosti na podmínkách ošetřování malty. Z důvodu dobré reprodukovatelnosti zkoušek a omezení kolísajících kvalitativních parametrů surovin byl zvolený systém malty skládající se pouze ze 4 složek: Portlandského cementu, křemenného písku, redispergovatelného prášku kopolymeru EVA a destilované vody. Podmínky ošetřování byly zvoleny s ohledem na možnost simulace reálných podmínek, které se vyskytují ve stavební praxi. Studium tedy bylo zaměřeno především na sledování vlivu vlhkostních parametrů ošetřovacího prostředí.

S přihlédnutím k teoretickým znalostem o polymerem modifikovaných maltách a poznatkům z praxe byly provedeny rovněž zkoušky s ošetřováním vzorků kombinací suchého a mokrého prostředí, kdy by mohl být pozorovatelný efekt tvorby polymerního filmu během vysušování kompozitu a zároveň by bylo umožněno hydratovat cementovým zrnům během ošetřování v prostředí mokrého. Tento jev byl popsán detailněji v teoretické části věnované mechanismu tvorby polymerního filmu v PMM.

4.1. Suroviny použité v experimentální části

Všechny suroviny pro výrobu polymerem modifikované malty byly voleny z jedné výrobní šarže, skladovány dle doporučení výrobce a použity po dobu jejich deklarované doby použitelnosti. Tabulka 1 stručně popisuje použité suroviny pro výrobu polymerem modifikované malty v praktické části diplomové práce.

Tab. 1 Použité suroviny v experimentální části a jejich stručný popis

Surovina, obchodní název	Výrobce	Standardní dávkování [g] na jednu záměs dle ČSN EN 196-1 ^b
Cement CEM I 42,5 R	Cementárna Mokrá, CZE (Heidelberg Cement Group)	450
Písek normalizovaný CEN, 0– 2 mm	Filtrační písky, spol. s.r.o., Doksy, CZE	1350
Destilovaná voda	Připravovaná v laboratoři	225
Redispergovatelný prášek kopolymeru EVA, Vinnapas 5044 N	Wacker Chemie AG, GER	0–13,5 ^b

▪ Cement CEM I 42,5 R Mokrá

Použitý byl cement portlandský, rychlovazný, pytlovaný o průměrném obsahu slínku 90 %. Veškerá data uvedená v tomto odstavci a tabulce 2, 3 a 4 deklaruje výrobce v technickém listu výrobku s odkazem na normu ČSN EN 196-1, 2, 6 a 8.

Tab. 2 Mechanické vlastnosti cementu dle technického listu výrobce

Průměrná hodnota	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Metoda
7 dní	52	8	EN 196-1
28 dní	61	9	EN 196-1
56 dní	66	9	EN 196-1

^b Norma ČSN EN 196-1: Metody zkoušení cementu. Tato norma byla zvolena pro definování poměru míchání normalizovaného písku a cementu. Vodní součinitel byl zvolen podle jiných kritérií, jež jsou uvedeny v kapitole 4.5.1. Množství polymerní přísady se pohybuje v dolním spektru obvyklého dávkování pro polymerem modifikované malty ohledem na hospodárnost a obecné trendy ve stavebnictví.

Tab. 3 Fyzikální vlastnosti cementu dle technického listu výrobce

Průměrná hodnota			Metoda
normální konzistence		28,3 %	EN 196-3
počátek tuhnutí		196 min	EN 196-3
konec tuhnutí		267 min	EN 196-3
objemová stálost		1,0 mm	EN 196-3, Le Chatelier
měrný povrch		377 m ² · kg ⁻¹	měrný povrch
střední zrno d(0,5)		20 μm	laserový granulometr
zbytek na síť	20 μm	40 %	laserový granulometr
	45 μm	9 %	laserový granulometr
	>90 μm	0 %	laserový granulometr
hydratační teplo	7dní	300 J · g ⁻¹	EN 196-8

Tab. 4 Chemické vlastnosti cementu dle technického listu výrobce

Průměrný obsah		Metoda
CaO	65 %	EN 196-2, XRF
SiO ₂	19 %	EN 196-2, XRF
Al ₂ O ₃	4 %	EN 196-2, XRF
Fe ₂ O ₃	3 %	EN 196-2, XRF
MgO	1 %	EN 196-2, XRF
SO ₃	3,0 %	EN 196-2, XRF
S ^{II-}	0,04 %	EN 196-2
Cl ⁻	0,051 %	EN 196-2, XRF
K ₂ O	0,75 %	EN 196-2, XRF
Na ₂ O	0,15 %	EN 196-2, XRF
Na ₂ O ekvivalent	0,65 %	EN 196-2, XRF, (Na ₂ O + 0,658 · K ₂ O)
nerozpustný zbytek	0,7 %	EN 196-2
ztráta žíháním	3,1 %	EN 196-2

▪ Normalizovaný křemenný písek CEN

Pro snadnou reprodukovatelnost byl zvolen normalizovaný písek CEN křemenný praný, frakce 0–2 mm, odpovídající normě ČSN EN 196-1 pro zkoušení cementu. Vyniká nekolísajícími fyzikálními a chemickými vlastnostmi a dle předpokladů neovlivňuje tuhnutí a tvrdnutí cementového pojiva. Pro udržení svých kvalitativních parametrů je dodáván v polyetylenových obalech o hmotnosti (1350±5) g.

▪ Redispergovatelný prášek kopolymeru EVA pod označením VINNAPAS® 5044 N

Vysoce flexibilní redispergovatelný prášek kopolymeru ethylenu a vinylacetátu je výrobcem doporučován jako přísada pro zvýšení adheze k porézním i neporézním povrchům z organického i neorganického materiálu. Vyniká vysokou odolností proti zásaditému prostředí např. roztoku hydroxidu sodného, který je zastoupen ve vysoké koncentraci v cementové maltě. Je vhodný právě pro použití jako přísada, která zlepšuje adhezi a kohezi materiálu, příznivě ovlivňuje vlastnosti cementového kompozitu – mrazuvzdornosti a odolnosti vůči CHRL. Tento

efekt způsobuje vnesení vzduchových pórů do matrice cementového kompozitu. Zároveň polymerní částice tvoří film právě na rozhraní pórů, dutin a cementovém kameni. [11, 24]

▪ Destilovaná voda

Použitá byla výhradně destilovaná voda, temperovaná na laboratorní teplotu, aby byla zajištěna reprodukovatelnost zkoušek. Neměnná teplota záměsové vody je v této práci důležitá především u kalorimetrického měření.

4.2. Zařízení, pomůcky a materiál

Ke stanovení byly použity následující pomůcky, zařízení a materiál:

- Váha Kern 440-33 4200,00±0,01 [g]
- Odrhomer Proceq Dyna Z-16 E s příslušenstvím.....4,77±0,01 [MPa]
- Dilatometr s příslušenstvím..... 4,000±0,001 [mm]
- Míchačka Hobart N50 s nerezovou hlavicí a míchací nádobou 60±1 [ot./min]
- Vibrátor s nastavitelnou amplitudou, frekvencí a dobou vibrace
- Rastrovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 XMU se Schottkyho autoemisní katodou
- Přístroj k měření vývinu hydratačního tepla v raných stádiích tuhnutí a tvrdnutí umožňující semiadiabatické měření s kompenzací hodnot na již vytvrzeném vzorku z cementového kompozitu, SemAment, Sika Technology
- Přístroj pro měření porozimetrie metodou vysokotlakou, rtuťovou
- Laboratorní sklo a pomůcky (nádoby, lžičky, špachtle, dusadlo)
- Sada ocelových forem pro vyhotovení vzorků rozměru 40×40×160 mm
- Sada betonových dlaždic k měření přídržnosti 300×400×60 mm

4.3. Složení receptur

Bylo vybráno 6 receptur, které se mezi sebou lišily pouze množstvím použitého redispersovatelného prášku kopolymeru EVA pod obchodním značením Vinnapas 5044 N. Prášek byl dávkován do suché směsi plniva a pojiva v množství specifikovaném poměrem p/c [%], tedy hmotnostním poměrem polymerní složky (p) ku cementu (c). Pro zkoušení polymerní přísady byl zvolen poměr p/c ∈ {1, 2, 3} %, později se ukázalo, že dávkování je nedostatečné. Proto v etapě 4., popsané v kapitole 4.5.4., bylo přistoupeno ke zvýšení dávkování a rozšíření řady na p/c ∈ {1; 2; 3; 4,5; 6} %. Pro srovnání výsledků byla navržena

referenční malta bez přídavku polymerní přísady. Složení jednotlivých receptur je uvedeno v tabulce 5.

Tab. 5 Označení receptur a jejich složení

Surovina	Označení receptury a množství											
	REF		1 % EVA		2 % EVA		3 % EVA		4,5 % EVA		6 % EVA	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
CEM I 42,5 R	450	25	450	25	450	25	450	25	450	25	450	25
Písek CEN	1350	75	1350	75	1350	75	1350	75	1350	75	1350	75
Vinnapas 5044 N	0,00	0,00	4,50	0,25	9,00	0,50	13,50	0,75	20,25	1,13	27,00	1,50
Destilovaná voda	225 g, 12,5 % (poměr k suché směsi)											
p/c	0,0 %		1,0 %		2,0 %		3,0 %		4,5 %		6,0 %	
w/c	0,50											

4.4. Provedené zkoušky a laboratorní vybavení

Zkoušky byly provedeny v laboratorním prostředí s odpovídající vybaveností a odbornými znalostmi a dovednostmi pro použití níže uvedených pomůcek a přístrojů. Měření proběhlo ve většině případů v laboratořích Ústavu stavebních hmot a dílců VUT v Brně a v laboratořích Centra AdMaS. V R&D laboratoři firmy Sika CZ s.r.o., bylo provedeno pouze měření hydratačního tepla semiaadiabatickou metodou.

Provedené normové zkoušky:

Zkoušky svým provedením a interpretací výsledků odpovídají popisem platné normě k 1. 12. 2015. Tyto zkoušky jsou v oblasti problematiky staveních hmot rutinně známé, proto nebudou již v této práci detailně popisovány:

- Stanovení konzistence čerstvé malty (použit střešovací stolek) dle ČSN EN 1015-3,
- Stanovení objemové hmotnosti čerstvé malty dle ČSN EN 1015-6,
- Stanovení obsahu vzduchu v čerstvé maltě dle ČSN EN 1015-7,
- Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty dle ČSN EN 1015-10,
- Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku dle ČSN EN 1015-11.

Provedené zkoušky jiné:

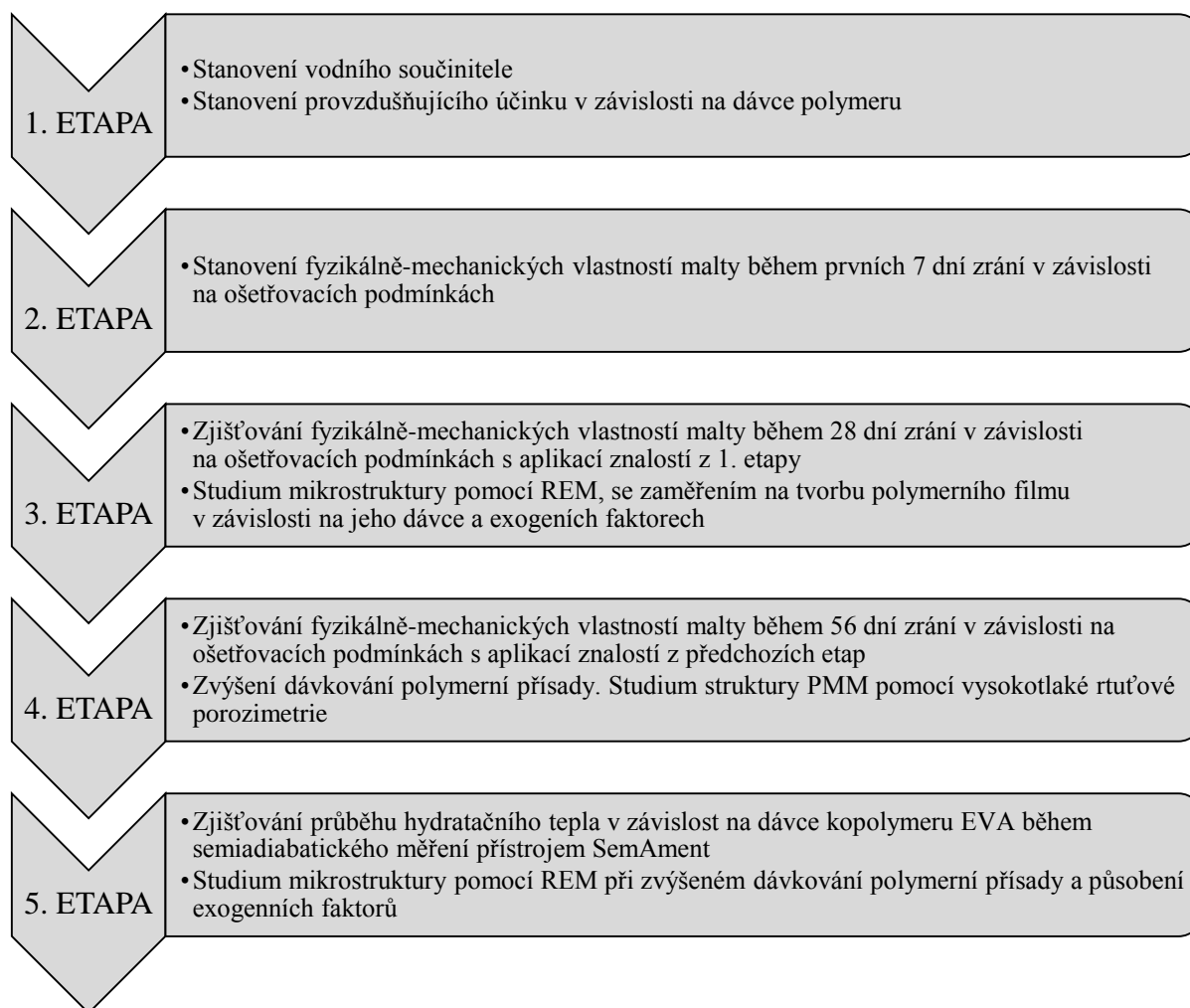
Zkoušky odpovídají zavedeným zvyklostem a některé byly upraveny tak, aby zajistily co nejlepší reprodukovatelnost a pro získání co nejrelevantnějších výsledků napříč testovaným spektrem vzorků polymerem modifikované malty:

- Stanovení přídržnosti zatvrdlých malt pro vnitřní a vnější omítky k podkladu vycházející z ČSN EN 1015-12 s úpravami pro použití pro zkoušený materiál,
- Stanovení délkových změn betonu během tvrdnutí pomocí dilatometru,
- Stanovení poměrného zastoupení pórů metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie,
- Studium mikrostruktury pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (REM),
- Stanovení hydratačního tepla pomocí semiadiabatického měření přístrojem SemAment (vnitropodnikové měření výrobce Sika Technology AG).

4.5. Etapizace prací

Studium polymerem modifikovaných malt v závislosti na působení exogenních faktorů je záležitostí dlouhodobého měření změn v jejich struktuře během vytvrzování a srovnávání výsledků dílčích měření vhodně nastavené metodiky, která umožňuje co největší reprodukovatelnost. Skutečnost, že by celý postup měření v experimentální části probíhal současně je nereálná, s přihlédnutím ke kapacitě lidských zdrojů, laboratorních prostor či neoperativnosti v případě potřeby provedení změny. Z tohoto důvodu se přistoupilo k etapizaci prací, která umožní postupovat laboratorním měření krok po kroku a současně vyhodnocovat výsledky s ohledem na časové možnosti, kapacitní a přístrojové vybavení laboratoří.

Etapizace prací byla výhodná i z pohledu, že ne vždy došlo k naplnění určitých předpokladů a dosažení předpokládaných výsledků stanovení. Bylo nutno některé postupy změnit, což nepředstavovalo velký problém z důvodu již zmiňovaných etap. V případě nutnosti ověření některých dílčích výsledků se s přihlédnutím k relativní jednoduchosti složení zkoumaných vzorků a jasně definovaných exogenních faktorů bylo možné tyto postupy opakovat. Pro přehlednost je etapizace prací znázorněná graficky obrázkem 9.



Obr. 9 Etapizace prací v experimentální části

4.5.1. 1. ETAPA

V 1. etapě byl vytyčen cíl stanovit velikost vodního součinitele pro zkoušku rozlitím při různých dávkách polymerní přísady EVA. Požadovaná hodnota rozlití dle ČSN EN 1015-3^c pro dávku kopolymeru EVA ^dp/c = 3 % byla vytyčena hodnotou 180±5 mm. Bylo provedeno několik měření. Při jednotném dávkování cementu, plniva a polymerní přísady se požadované hodnoty rozlití dosáhlo hodnotou vodního součinitele w/c = 0,50. Po zjištění hodnoty vodního součinitele je receptura malty referenční, tedy bez dávky polymerní přísady, dána tabulkou 5 včetně specifikace surovin.

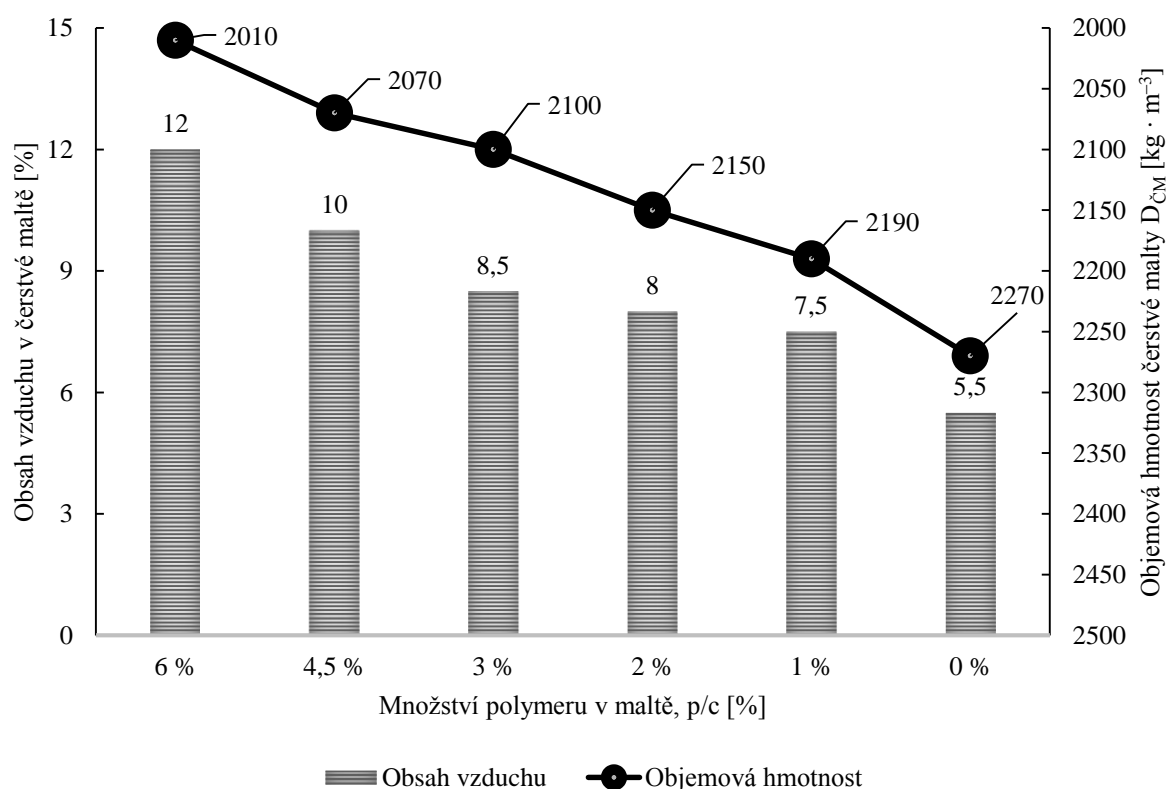
^c Zkušební metody malt pro zdivo – Část 3: Zkouška konzistence čerstvé malty s použitím střešovacího stolku

^d p/c, procentuální hmotnostní dávka polymerní přísady vztažená na hmotnost cementu uvedená v procentech

Polymerní přísada má i při nízkých otáčkách míchání tendenci k provzdušnění. Tento jev je možno eliminovat použitím vhodného typu odpěňovače, který by mohl ovlivnit strukturu PMM během různých ošetřovacích podmínek a z toho důvodu nebyl použit.

Obsah vzduchu má rovněž vliv na konzistenci, PMM se zvyšujícím se podílem vzduchu vykazuje větší hodnotu rozlití. To odpovídá provedeným zkouškám obsahu vzduchu v čerstvé maltě dle ČSN EN 1015-7^e. Konzistence čerstvé malty v závislosti na dávce polymeru není v této práci předmětem studia. Její stanovení bylo pouze prostředkem k určení vhodného dávkování vody pro vhodné reologické vlastnosti během ukládání do formy, či nanášení na zkušební povrchy.

Graf 2 ukazuje provzdušňující účinek kopolymeru EVA v závislosti na jeho dávce. Je vhodné poukázat, že objemová hmotnost čerstvé malty a stanovený obsah vzduchu v čerstvé maltě úzce souvisí. Při vyšší dávce přísady EVA roste objem vzduchových pórů a objemová hmotnost čerstvé malty klesá. Naměřený rozdíl referenční malty bez přísady EVA a maltou s maximální dávkou přísady je přibližně až 7 % vzduchových pórů.



Graf 2 Obsah vzduchu a objemová hmotnost čerstvé malty v závislosti na množství kopolymeru EVA

^e Zkušební metody malt pro zdivo – Část 7: Stanovení obsahu vzduchu v čerstvé maltě

V případě objemové hmotnosti dosahuje rozdíl až vysokých $260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Tato skutečnost v perspektivě srovnání absolutních objemů vychází dosti nepřesvědčivě. Principiálně by však mohla vystihovat skutečné napěnění, neboli vnesení vzduchových pórů do čerstvé malty. Se snahou kvantifikovat napěnění (při rostoucí dávce polymerní přísady) definované procentuálními hodnotami obsahu všech nestlačitelných i stlačitelných pórů by mohlo odpovídat právě již tak vysokému úbytku objemové hmotnosti. Tato interpretace vychází ze založení, že během měření obsahu vzduchu v čerstvé maltě měříme pouze póry, které při daném tlaku jsou stlačitelné. Druhou otázkou je přesnost a kalibrace přístroje. Přístroj je obvykle kalibrován především na hodnoty nacházející se v intervalu $<0; 6> \%$, nad tyto hodnoty je možné vnést do měření určitou chybu.

Je ovšem nezpochybnitelné, že provzdušňující účinky použité polymerní přísady jsou výrazné. Efekt provzdušnění má také přímý vliv na pevnosti cementového kompozitu. Hodnoty objemové hmotnosti čerstvé malty je proto vhodné srovnat s hodnotami objemových hmotností ztvrdlé malty, jelikož vysoká míra vzduchových pórů by měla zapříčinit snížení pevnostních charakteristik výsledného cementového kompozitu. Zda bude popisovaný jev viditelný, se ukáže v dalších etapách diplomové práce.

4.5.2. 2. ETAPA

Po stanovení vodního součinitele na hodnotu $w/c = 0,50$, byly provedeny zkoušky za účelem pozorování fyzikálně-mechanických vlastností při různých ošetřovacích podmínkách během prvních 7 dní zrání. Tabulka 6 ukazuje rozdělení a počty zkušebních vzorků, jež byly vystaveny zvoleným ošetřovacím podmínkám. Na každém vzorku byla provedena zkouška pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu dle ČSN EN 196-1^f po 7 dnech zrání. Během vytvrzování bylo stanoveno smrštění dilatometrem, které z principu metody bylo měřeno jako rozdíl hodnoty naměřené 1 den od namíchání po odformování vzorku a dny následujícími. Výsledky tohoto stanovení se objeví pro potřebu srovnání dlouhodobého smrštění v kapitole 4.5.4., tedy ve 4. etapě.

V 2. etapě je kladeno za cíl stanovit, zda ošetřování v uzavřené formě bez možnosti vypařování vody ze vzorku a následné uložení vzorků při teplotě $23 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $\varphi = 95 \%$ bude mít vliv na pevnosti oproti tuhnutí a tvrdnutí v otevřené formě s následným uložení v laboratorních podmínkách. Tabulka 6 ukazuje rozdělení a počty vzorků a jejich ošetřování.

^f Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti

Tab. 6 Počty vzorků a rozdělení podle ošetřovacích podmínek prvních 7 dní po namíchání

Receptura	Popis ošetřování během 7 dnů zrání od namíchání		Počet vzorků
	1D – zrání ve formě	2D až 7D – zrání jednotlivě	
REF	Neuzavřená forma	23 °C, φ = 50 %	3
	Uzavřená forma	23 °C, φ = 95 %	3
3 % EVA	Neuzavřená forma	23 °C, φ = 50 %	3
	Uzavřená forma	23 °C, φ = 95 %	3

Příprava směsi, tj. navažování surovin, homogenizace suché směsi, míchání v míchačce byly provedeny vždy a ve všech etapách práce jednotným způsobem, z důvodu reprodukovatelnosti zkoušek a jak nejlepší porovnatelnosti výsledků z dílčích etap diplomové práce. Postup míchání oproti normě ČSN EN 196-1 byl pozměněn. Maximální otáčky míchačky byly zvoleny hodnotou 60 ot./min (oproti maximálním normovým 120 ot./min), z důvodu možného napětí malty, která obsahuje polymerní přísadu. Detailní chronologie a postup míchání je uveden v tabulce 7.

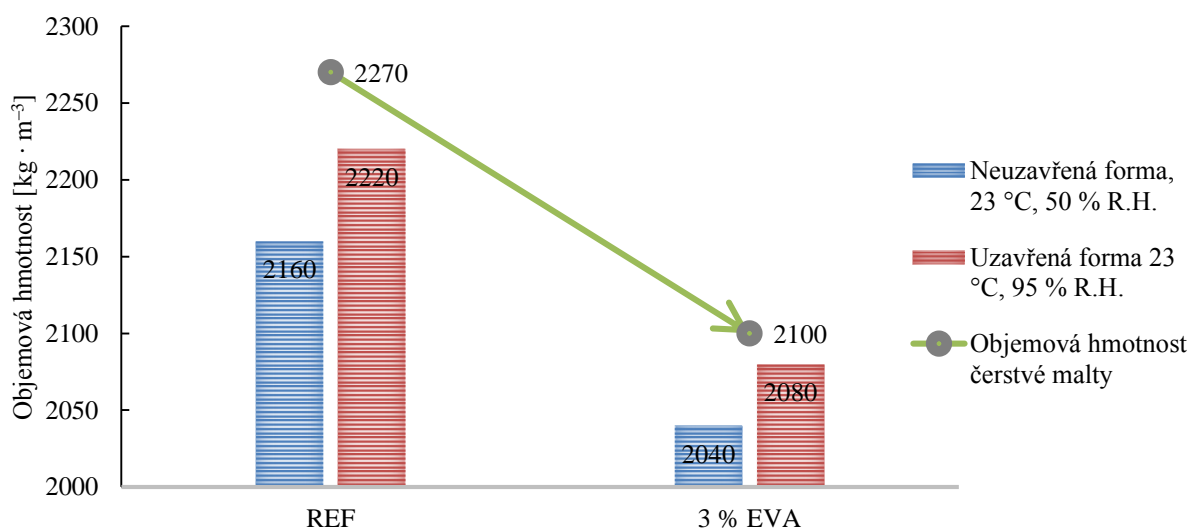
Tab. 7 Chronologický postup během míchání malty

Čas [s]	Čas kumulativní [s]	Popis činnosti
60	60	Homogenizace suché směsi v uzavřené nádobě
15	75	Strojové míchání suché směsi v míchačce s přidávkem destilované záměsové vody
45	120	Strojové míchání
30	150	Ruční promíchání pomocí nerezové hlavice míchačky, odstranění nálepků na stěnách
90	240	Strojové míchání
120	360	Krátké ruční promíchání, ponechání malty v klidu, ukládání do formy

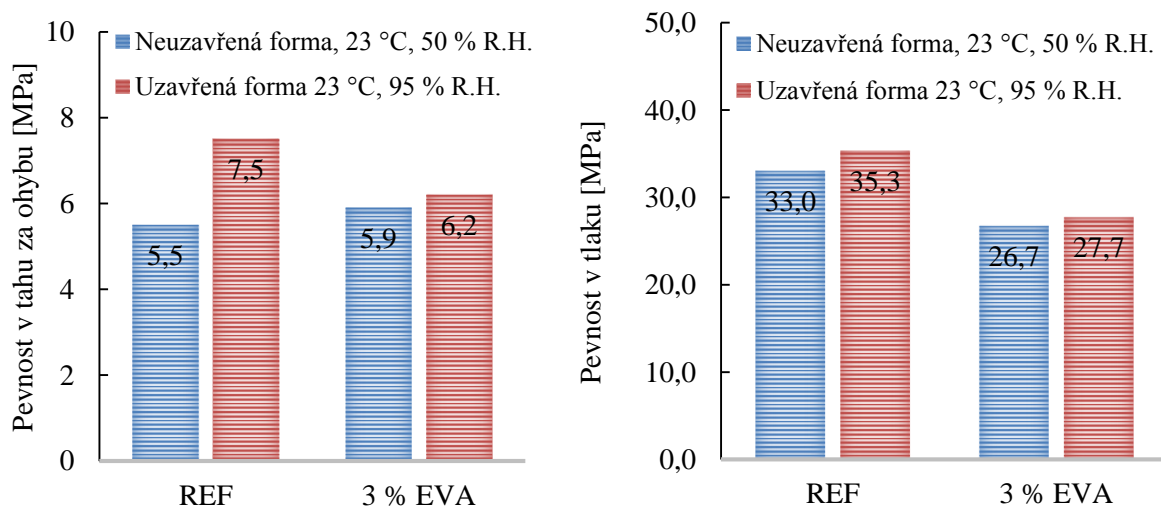
Byla stanovena objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku ztvrdlého cementového kompozitu na trámečcích 40×40×160 mm. Tabulka 8 a grafy 3, 4 a 5 uvádějí průměrné výsledky uvedených stanovení.

Tab. 8 Výsledky fyzikálních a mechanických vlastností po 7 dnech zrání

Receptura	Popis ošetřování	Pevnost v tahu za ohybu po 7 dnech zrání f_r [MPa]	Pevnost v tlaku po 7 dnech zrání f_c [MPa]	Objemová hmotnost po 7 dnech zrání D [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
REF	Neuzavřená forma, 23 °C, $\varphi = 50 \%$	5,5	33,0	2160
	Uzavřená forma 23 °C, $\varphi = 95 \%$	7,5	35,3	2220
3 % EVA	Neuzavřená forma, 23 °C, $\varphi = 50 \%$	5,9	26,7	2040
	Uzavřená forma 23 °C, $\varphi = 95 \%$	6,2	27,7	2080



Graf 3 Objemová hmotnost malty referenční a polymerem modifikované po 7 dnech zrání



Grafy 4, 5 Mechanické vlastnosti malty referenční a polymerem modifikované po 7 dnech zrání

Při srovnání objemových hmotností ztvrdlé malty je evidentní, že polymerní přísada, která měla provzdušňovací účinek na čerstvou směs, zanechala v matrici určitý objem vzduchových pórů. Vzduchové póry by mohly být částečně vypuzeny během ukládání do formy a vibrováním, čímž se snížil jejich podíl ve ztvrdlé směsi malty, zejména u receptury s vyšší mírou provzdušnění (dávkování 3% EVA).

Lze tedy předpokládat sníženou pevnost v tlaku cementové pojivové matrice. Předpoklad snížených pevnostních charakteristik se potvrdil jen částečně. U pevnosti v tlaku byly rozhodující dva faktory, konkrétně:

- a) Exogenní faktor – vlhkost uložení; při ošetřování ve vyšší míře vlhkosti dochází pravděpodobně k zajištění lepší hydratace cementu a je potlačen vznik trhlinek, což vede k vyšším pevnostním charakteristikám.
- b) Složení, tj. množství polymerní přísady v maltě; s navýšením poměru $p/c = 3 \%$ dochází během přípravy malty k provzdušnění a tímto k oslabení struktury cementové matrice.

K zajímavému zjištění došlo během stanovení pevnosti v tahu za ohybu, kdy se projeví oba výše zmíněné faktory, ale může v tomto případě docházet i k dalšímu jevu, který mohl ovlivnit zejména vzorek s 3 % polymerní přísady, jenž byl uložen v laboratorním prostředí a umožňoval vysychání. V těchto podmínkách vznikl předpoklad k tvorbě polymerního filmu, který pozitivně ovlivnil pevnostní charakteristiky, zejména pevnost v tahu za ohybu.

Obecně lze říci, že přídavek polymeru EVA může ovlivnit negativně pevnost v tlaku cementového kompozitu, z důvodu vnesení do jeho matrice vzduchové póry. Tento jev by bylo možno redukovat použitím odpěňovací přísady. Přídavek polymeru EVA může mít pozitivní vliv na tahové pevnosti, za předpokladu, kdy jsou splněny podmínky pro tvorbu polymerního filmu. Této problematice je v teoretické rovině věnována kapitola 3.10.

4.5.3. 3. ETAPA

V této etapě je stanoveno za cíl porovnání tvorby filmu a ovlivnění průběhu hydratace cementové matrice během prvních 28 dní zrání na vzorcích o rozměrech 40×40×160 mm. Vzorky s různým dávkováním redispergovatelného prášku kopolymeru EVA byly po odformování uloženy v prostředích s různými vlhkostními parametry. Předpokládá se, že dojde k různým výsledkům při zkoušce pevnosti v tlaku, tahu za ohybu. Vzorky byly po 28 dnech rovněž snímkovány rastrovacím elektronovým mikroskopem (REM) pro porovnání vytvořeného polymerního filmu a pro lepší přehled o mechanismu vytvrzování portlandského cementu a tvorbě polymerního filmu EVA ve hmotě. Rozdělení a množství vzorků ukazuje tabulka 9.

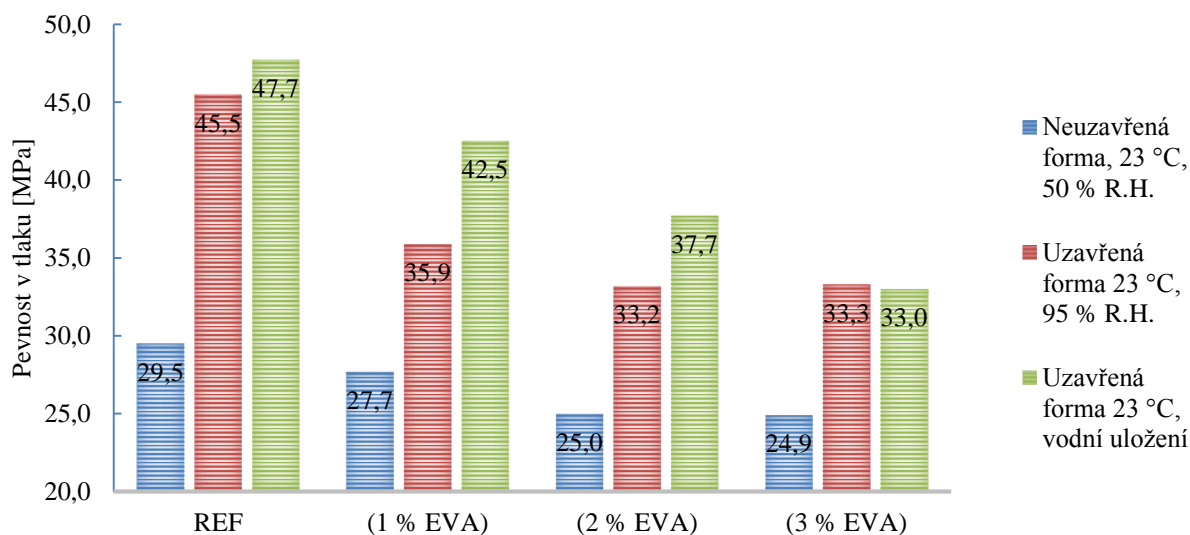
Tab. 9 Rozdělení podle ošetřovacích podmínek pro sledování vlastností do 28 dní od namíchání

Receptura	Popis ošetřování		Počet vzorků
	Zrání ve formě	Zrání jednotlivě	
	1D	2D až 28D	
REF	Neuzavřená forma	23 °C, $\varphi = 50 \%$	3
	Uzavřená forma	23 °C, $\varphi = 95 \%$	3
	Uzavřená forma	Vodní uložení	3
1 % EVA	Neuzavřená forma	23 °C, $\varphi = 50 \%$	3
	Uzavřená forma	23 °C, $\varphi = 95 \%$	3
	Uzavřená forma	Vodní uložení	3
2 % EVA	Neuzavřená forma	23 °C, $\varphi = 50 \%$	3
	Uzavřená forma	23 °C, $\varphi = 95 \%$	3
	Uzavřená forma	Vodní uložení	3
3 % EVA	Neuzavřená forma	23 °C, $\varphi = 50 \%$	3
	Uzavřená forma	23 °C, $\varphi = 95 \%$	3
	Uzavřená forma	Vodní uložení	3

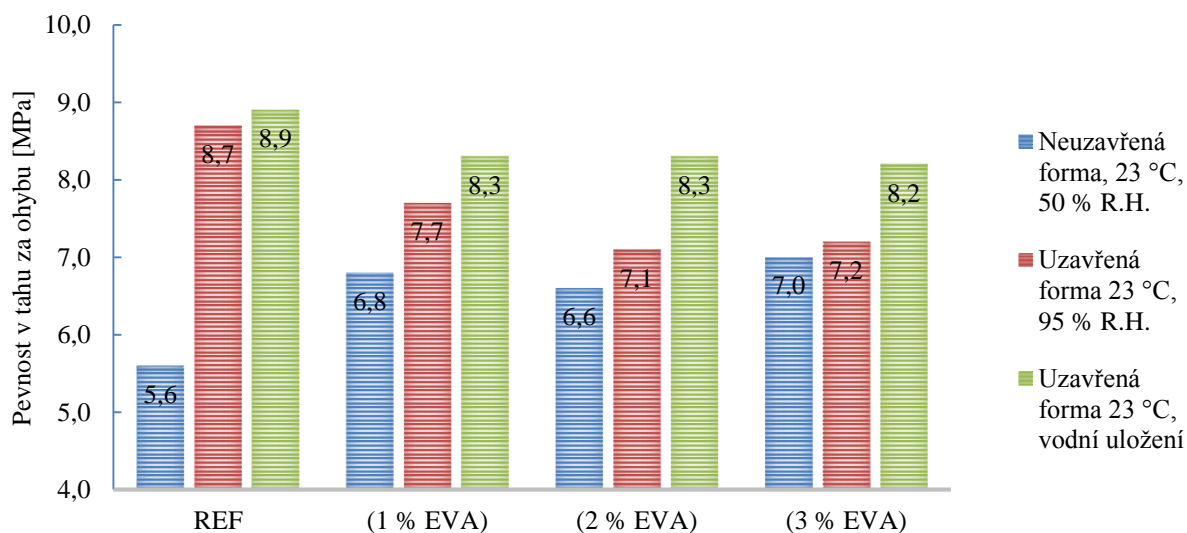
Naměřené objemové hmotnosti ztvrdlé malty a pevnosti v tlaku a tahu za ohybu jsou uvedeny v tabulce 10. Pro větší přehlednost výsledků jsou stanovené veličiny uvedeny v grafech 6, 7 a 8. Objemová hmotnost s rostoucím podílem polymerní přísady klesá. Stanovení nebylo provedeno na zcela vysušených vzorcích, proto se hodnoty objemové hmotnosti liší v řádu stovek $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ mezi jednotlivými druhy prostředí, ve kterých byly vzorky uloženy.

Tab. 10 Fyzikálně-mechanické vlastnosti referenční a polymerem modifikované malty

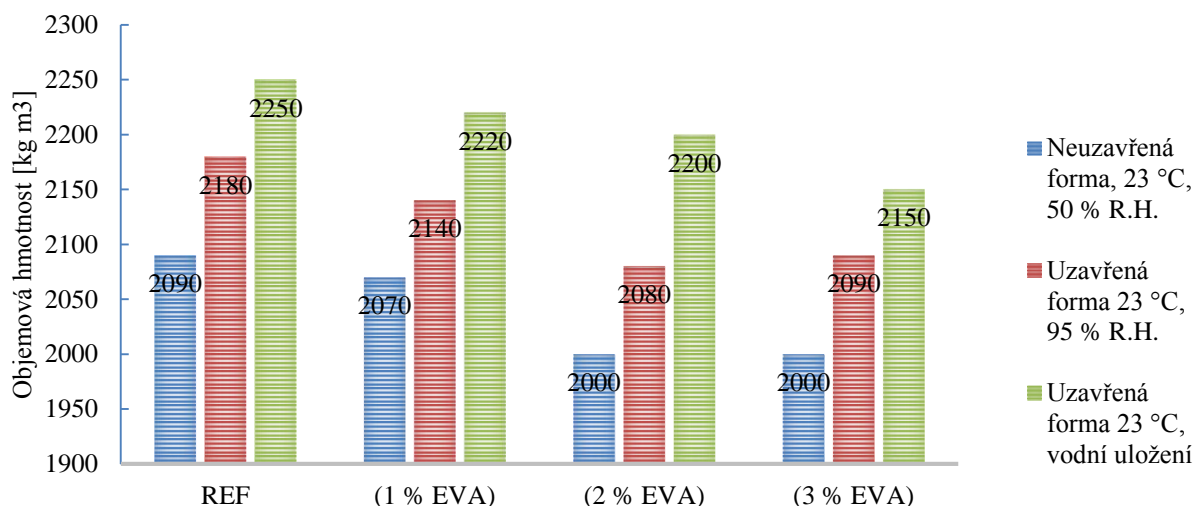
Receptura	Popis ošetřování	Pevnost v tahu za ohybu po 28 dnech zrání f_t [MPa]	Pevnost v tlaku po 28 dnech zrání f_c [MPa]	Objemová hmotnost po 28 dnech zrání D [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
REF	23 °C, $\varphi = 50 \%$	5,6	29,5	2090
	23 °C, $\varphi = 95 \%$	8,7	45,5	2180
	Vodní uložení	8,9	47,7	2250
1 % EVA	23 °C, $\varphi = 50 \%$	6,8	27,7	2070
	23 °C, $\varphi = 95 \%$	7,7	35,9	2140
	Vodní uložení	8,3	42,5	2220
2 % EVA	23 °C, $\varphi = 50 \%$	6,6	25,0	2000
	23 °C, $\varphi = 95 \%$	7,1	33,2	2080
	Vodní uložení	8,3	37,7	2200
3 % EVA	23 °C, $\varphi = 50 \%$	7,0	24,9	2000
	23 °C, $\varphi = 95 \%$	7,2	33,3	2090
	Vodní uložení	8,2	33,0	2150



Graf 6 Pevnost v tlaku po 28 dnech zrání



Graf 7 Pevnost v tahu za ohybu po 28 dnech zrání



Graf 8 Objemová hmotnost po 28 dnech zrání

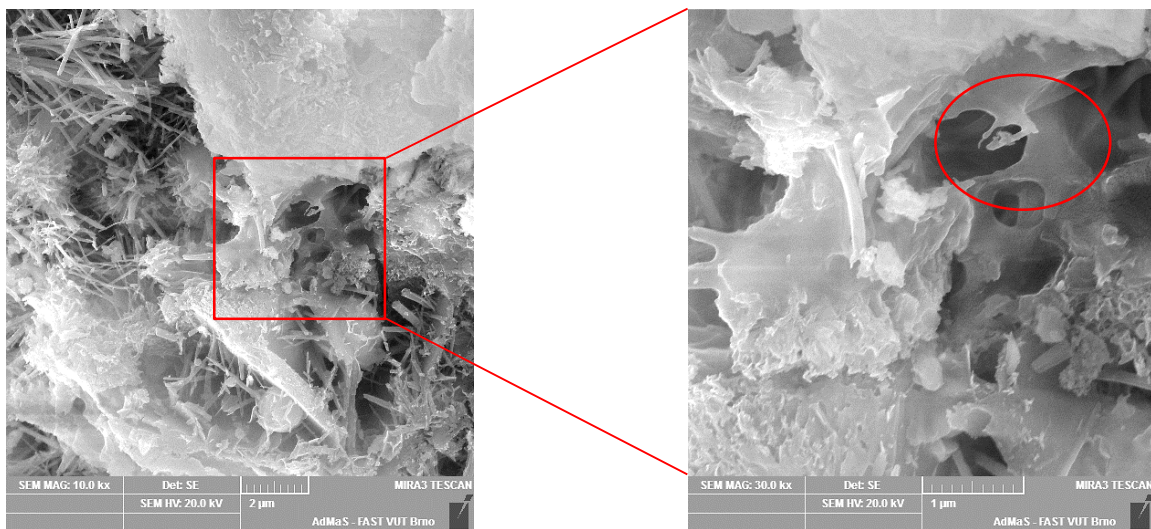
Pevnost v tlaku s rostoucím podílem polymerní přísady EVA klesá. Analogicky, jako v 2. etapě diplomové práce je zmiňovaná klesající tendence přisuzována míře provzdušnění, kterou zapříčinila polymerní přísada během míchání. Rozdíl je markantní především mezi referenčním vzorkem a vzorkem s množstvím polymeru $p/c = 1 \%$. Nejvyšších hodnot pevností, podle očekávání, bylo dosaženo při ošetřování u vzorků ponořených ve vodě. Je proto možné tvrdit, že dostatečný přísun vody potřebné k hydrataci a zamezení vysychání u malt modifikovaných polymerem může hrát významnou roli při tvorbě pevnostních charakteristik v tlaku. U vzorků uložených při relativní vlhkosti 95 %, je s rostoucí dávkou polymerní přísady viditelný trend vyrovnávání se pevností v tlaku s hodnotami pevností u vzorků ponechaných v laboratorních podmínkách.

U pevnostních charakteristik v tahu za ohybu je taktéž zřetelné, že dostatečný přísun vody k hydrataci hraje podstatnou roli u PMM s polymerem EVA. V případě malt s dávkou polymeru je taktéž zřetelné, že oslabená struktura cementového kompozitu provzdušněním nemusí znamenat nižší pevnosti v tahu za ohybu. Proto můžeme předpokládat, že interakce produktů cementové hydratace a polymeru je efektivní. Efekt je zejména viditelný při působení relativní vlhkosti 50 %. Zmíněné prostředí umožňuje vysychání a příležitost k tvorbě polymerního filmu. Tato skutečnost by mohla vést k vyšším pevnostem v tahu za ohybu.

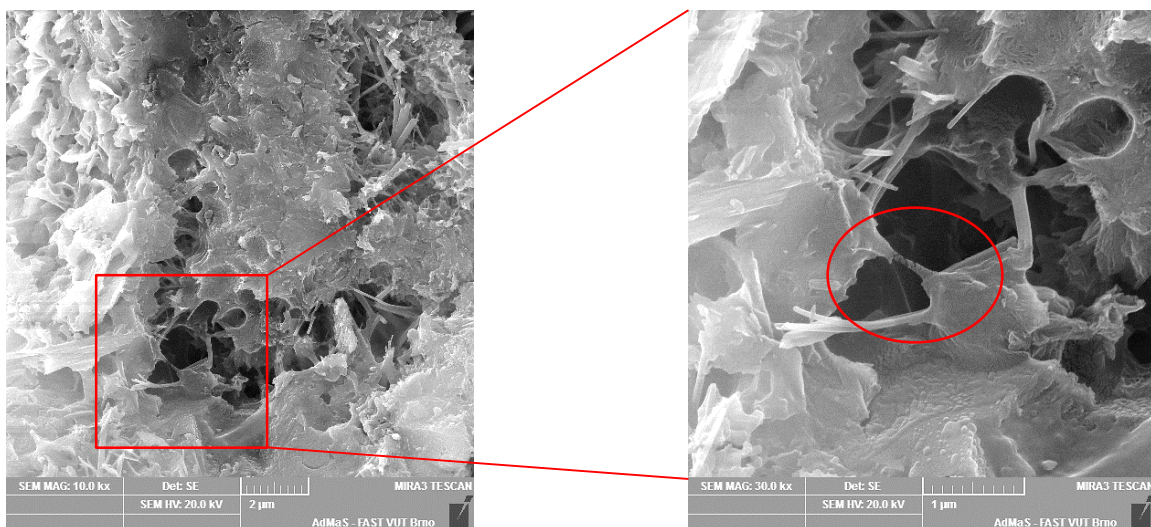
Za účelem prozkoumání, zda došlo v polymerem modifikované maltě k tvorbě polymerního filmu, byly vzorky podrobeny snímkování pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (REM). Během skenování je vytvořený polymerní film velice dobře identifikovatelný,

neboť během zacílení paprskem elektronů právě na místo, kde se nachází organická hmota, dochází k úbytku hmoty a porušení.

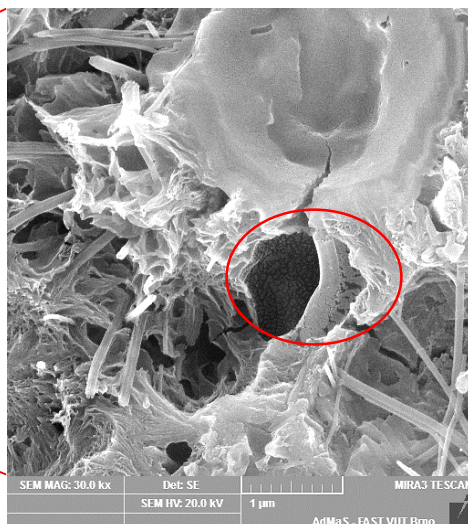
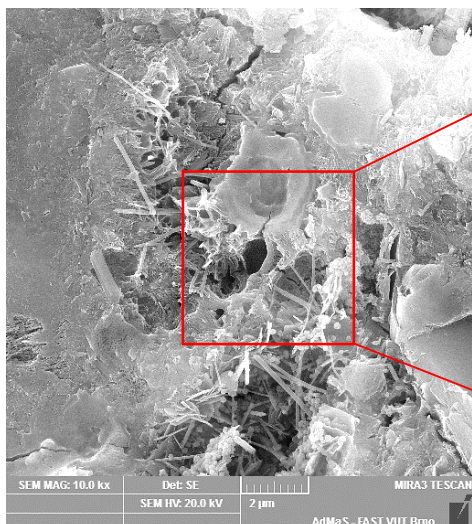
Obrázky 10 až 15 znázorňují matrici při 10 000×, respektive 30 000× zvětšení polymerem modifikované malty kultivované při 23°C a relativní vlhkosti 50 %, 23° C a relativní vlhkosti 95 % nebo ve vodním uložení. Právě díky rastrovací elektronové mikroskopii je možné prohlásit, že dochází k tvorbě polymerního filmu ve všech ošetřovacích podmínkách vyjmenovaných v tomto odstavci. Viditelný polymerní film, který spolu s produkty cementové hydratace tvoří matrici zkoumaného kompozitního materiálu, je vyznačen v obrázcích elipsou. Je možné, že v některých případech je přítomno pevnější propojení polymerního filmu a matrice cementového kompozitu než v případě ošetřování PMM jiným způsobem.



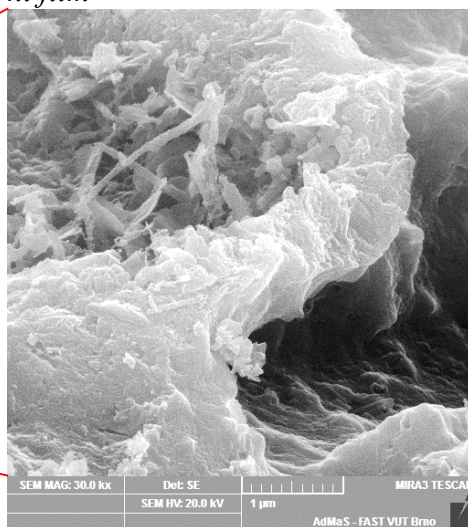
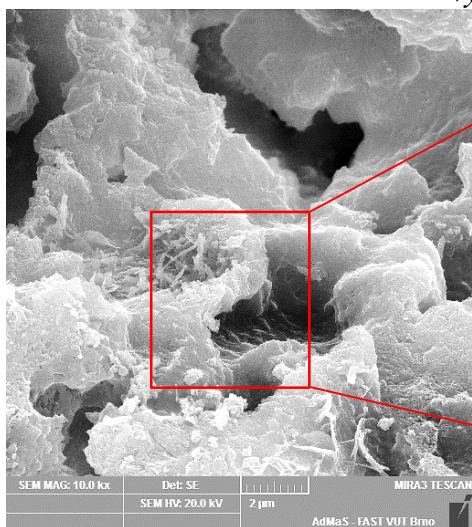
Obr. 10, 11 REM, PMM s 3 % EVA, 23°C, $\varphi = 50 \%$, zvětšení 10 000× a 30 000×, vytvořený polymerní film



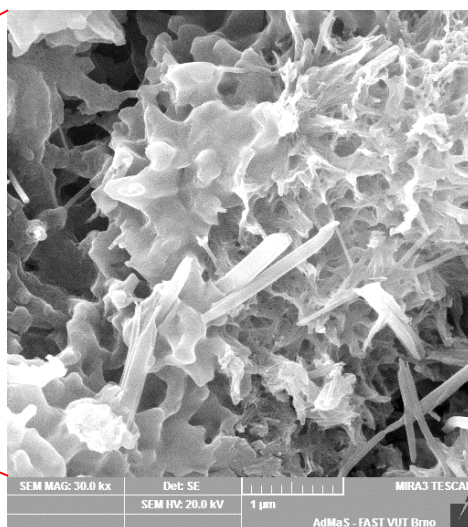
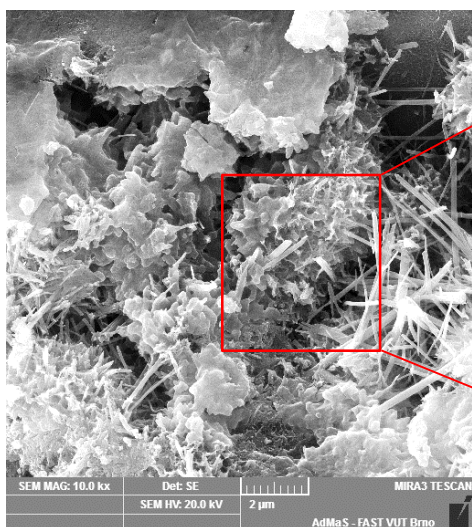
Obr. 12, 13 REM, PMM s 3 % EVA, 23°C, $\varphi = 95 \%$, zvětšení 10 000× a 30 000×, vytvořený polymerní film



Obr. 14, 15 REM, PMM s 3 % EVA, vodní uložení, zvětšení 10 000× a 30 000×, viditelný vytvořený polymerní film



Obr. 16, 17 REM, referenční malta s 0 % EVA, 23°C, $\varphi = 50\%$, zvětšení 10 000× a 30 000×, matrice bez polymerního filmu



Obr. 18, 19 REM, referenční malta s 0 % EVA, vodní uložení, zvětšení 10 000× a 30 000×, matrice bez polymerního filmu

Při srovnání obrázků 16 až 19 referenční malty uložené v laboratorních podmínkách a ve vodním uložení se snímky REM s EVA polymerem modifikovanou maltou je především postřehnutelná absence tvorby polymerního filmu. Ve všech případech je na snímcích možné identifikovat a C-S-H, případně C-A-H fáze a velice dobře rozpoznatelné krystalky ettringitu.

Autoři [27] sledovali morfologii krystalů $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v polymercementových maltách a dosaženými výsledky prokázali zásadní vliv přítomnosti polymerních přísad na morfologii $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Krystaly $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vzniklé ve struktuře polymercementových malt jsou ve srovnání s krystaly vzniklými v čistých cementových hmotách objemnější a pevnější. [9] Další srovnání a větší pozornost mikrostruktury a její morfologii bude věnována v kapitole 4.5.5.

4.5.4. 4. ETAPA

Při relativně nízkém dávkování polymerní přísady $p/c \leq 3\%$ a ošetřování vzorků v laboratorních podmínkách nebo podmínkách, které zajistí dostatečnou saturaci pórů cementového kompozitu vlhkostí, respektive vodou, se ukázalo, že efekt polymerní přísady na fyzikální a mechanické vlastnosti není dostatečně viditelný. Pro další porovnání a s přihlédnutím k teoretickým poznatkům bylo navrženo ošetřování vzorků v prostředí střídavém – mokřím a suchém, vždy v předem určených periodách a časech pro každou recepturu.

Dávkování polymerní přísady bylo rozšířeno o receptury 4,5 % EVA a 6 %, jež specifikuje tabulka 5 v kapitole 4.3. Dále pro lepší srovnání výsledků byly zvoleny ošetřovací podmínky dle A. Jenni, J. Zurbruggen a kolektivu [16] popsané v teoretické části práce v kapitole 3.10.2. Srovnání s výsledky jiných autorů bude provedeno na konci této etapy během diskuse výsledků.

Zvoleny byly dvě modifikace na zkoušené řadě vzorků přidáním dávkování polymerní přísady na hodnotu $p/c = 4,5$ a $6,0\%$. Exogenní faktory, tedy ošetřovací podmínky, byly zvoleny dle výše popisovaných pravidel. Množství vyhotovených trámečků znázorňuje tabulka 11.

Na trámečcích $40 \times 40 \times 160$ mm bylo stanoveno smrštění měřené úchylkovým dilatometrem, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Na betonové dlaždice stejné kvality byla nanesena vrstva referenční malty nebo PMM zvolených receptur, které uvádí tabulka 12. Tloušťka vrstvy byla zvolena 4 mm, což odpovídá přibližně hodnotě 8 kg/m^2 .

Tab. 11 Rozdělení a počty vzorků dle dávkování polymeru EVA a exogenních faktorů

	Receptura						počet vzorků z každé receptury
	REF p/c = 0,0 %	1 % EVA p/c = 1,0 %	2 % EVA p/c = 2,0 %	3 % EVA p/c = 3,0 %	4,5 % EVA p/c = 4,5 %	6 % EVA p/c = 6,0 %	
zkratka ošetřování; stáří vzorků a popis ošetřování	7S; 7 dní, laboratorní prostředí						3
	28S; 28 dní, laboratorní prostředí						3
	56S; 56 dní, laboratorní prostředí						3
	7S+21M; 28 dní, 7 dní lab. prostř., 21 dní vodní uložení						3
	7S+49M; 56 dní, 7 dní lab. prostř., 49 dní vodní uložení						3
	7S+21M+28S; 56 dní, 7 dní lab. prostř., 21 dní vodní uložení, 28 dní lab. prostř.						3
Celkem vzorků						108	

Po zvolené době působení jednotlivě nastavených exogenních faktorů byly stanoveny přídržnosti a výše popisované fyzikální a mechanické vlastnosti vzorků malt pomocí měření na vzorcích 40×40×160 mm. Trámečky byly po namíchání ponechány vždy v odkryté formě, po jednom dni odformovány a uchovány v laboratorním prostředí na zvolenou dobu. Po 7 dnech od namíchání byla část vzorků přesunuta do vodního uložení a část vzorků ponechána. V této etapě bylo vyprodukováno celkem 108 trámečků a opatřeno 18 povrchů betonových dlažeb vrstvou referenční malty, respektive vrstvou PMM receptury s dávkováním o hodnotě $p/c \in <1, 6>$ EVA.

Tab. 12 Mechanické vlastnosti malt stáří 7, 28 nebo 56 dnů

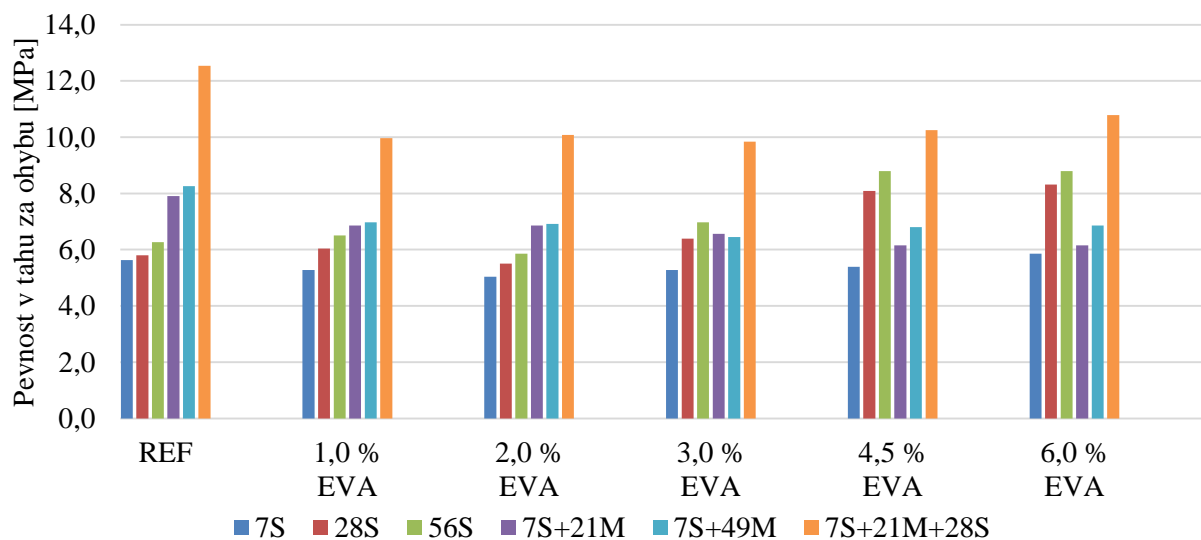
Receptura	Zkratka ošetřování	Pevnost v tahu za ohybu f_t [MPa]	Pevnost v tlaku f_c [MPa]	Přídržnost f_t [MPa]
REF	7S	5,6	30,3	0,1
	28S	5,8	33,1	0,6
	56S	6,3	34,1	0,6
	7S+21M	7,9	44,4	1,5
	7S+21M+28S	12,5	59,7	1,7
	7S+49M	8,3	49,8	1,5
1 % EVA	7S	5,3	22,0	0,3
	28S	6,0	23,4	0,6
	56S	6,5	25,0	0,5
	7S+21M	6,9	34,1	1,4
	7S+21M+28S	10,0	43,6	2,4
	7S+49M	7,0	36,1	1,7
2 % EVA	7S	5,0	19,8	0,4
	28S	5,5	21,6	0,8
	56S	5,9	23,4	0,8
	7S+21M	6,9	28,1	1,6
	7S+21M+28S	10,1	43,8	2,5
	7S+49M	6,9	36,9	1,9
3 % EVA	7S	5,3	22,0	0,7
	28S	6,4	24,8	1,0
	56S	7,0	28,4	1,0
	7S+21M	6,6	30,5	1,7
	7S+21M+28S	9,8	41,7	2,5
	7S+49M	6,4	31,9	1,8
4,5% EVA	7S	5,4	24,2	0,8
	28S	8,1	29,5	1,4
	56S	8,8	29,2	1,2
	7S+21M	6,2	32,2	1,9
	7S+21M+28S	10,3	46,1	2,6
	7S+49M	6,8	34,1	1,7
6 % EVA	7S	5,9	23,5	0,8
	28S	8,3	30,0	1,3
	56S	8,8	28,0	1,8
	7S+21M	6,2	27,5	1,9
	7S+21M+28S	10,8	48,3	3,1
	7S+49M	6,9	32,0	1,9

Mechanické vlastnosti

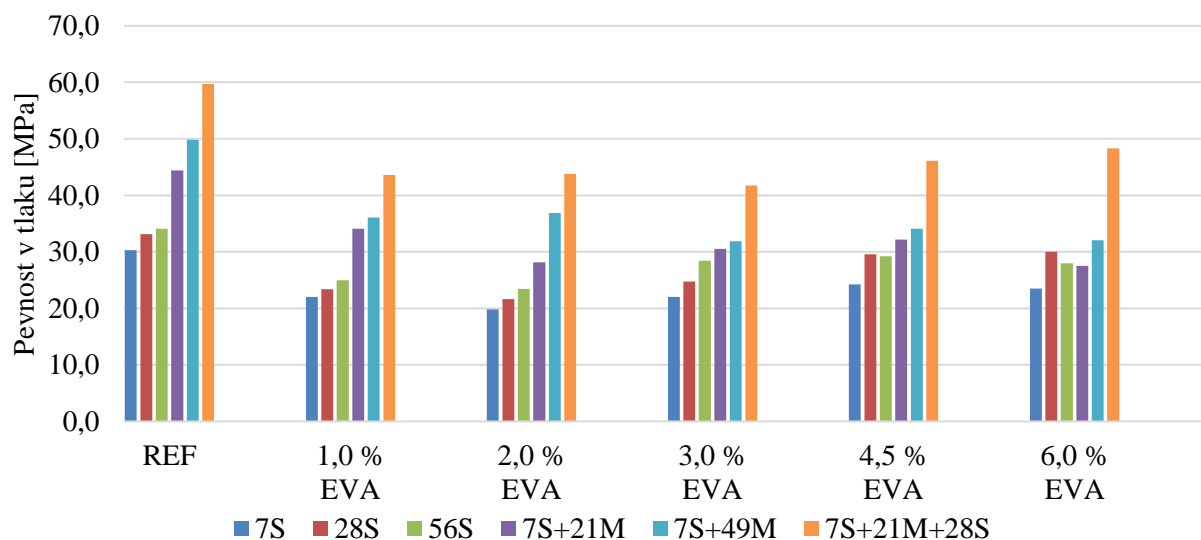
Kombinací ošetřovacích podmínek při vytvrzování referenční a polymerem modifikované malty a rozdílného dávkování polymerní přísady byly stanoveny následující hodnoty:

- Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku dle ČSN EN 1015-11
- Stanovení přídržnosti zatvrdlých malt pro vnitřní a vnější omítky k podkladu vycházející z ČSN EN 1015-12 s úpravami pro použití pro zkoušený materiál

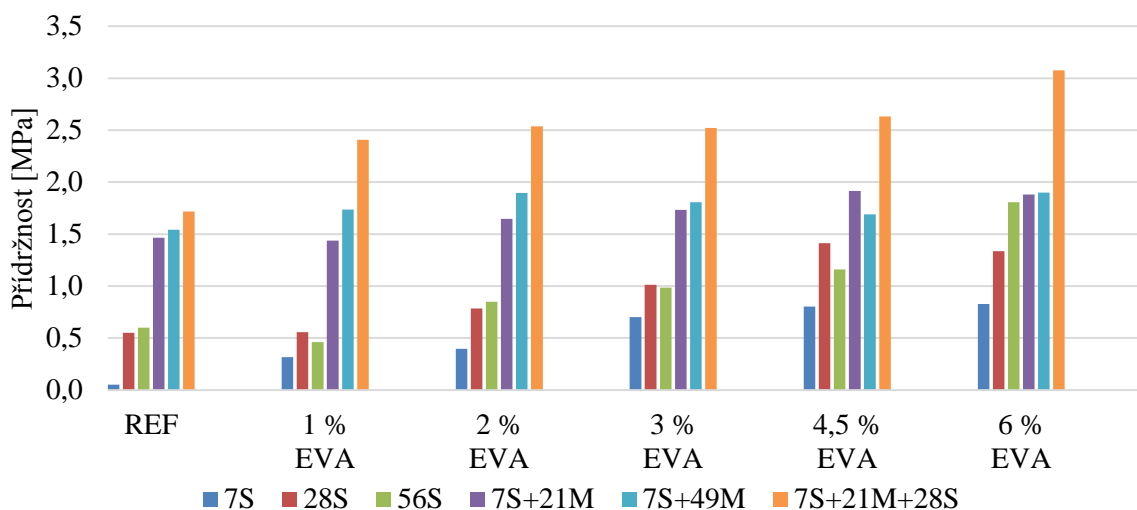
Bylo dosaženo zajímavých výsledků během měření, které je vhodné okomentovat. Na data naměřená v experimentální části práce by bylo příhodné nahlížet komplexně, avšak pro pochopení problematiky působení exogenních faktorů během ošetřování a v závislosti na dávkování polymerní přísady EVA v maltách bude přistoupeno k postupnému komentáři dílčích výsledků. Zmíněný komentář pak může posloužit jako vodítko k vytvoření širšího pohledu na téma polymerem modifikovaných malt. Výsledky měření pevnosti v tahu za ohybu a tlaku jsou uvedeny v tabulce 12 a vyobrazeny v grafech 9, 10, 11.



Graf 9 Pevnost v tahu za ohybu malt v závislosti na ošetřování během 7, 28 a 56 dnů



Graf 10 Pevnost v tlaku malt v závislosti na ošetřování během 7, 28 a 56 dnů



Graf 11 Přidržnost k betonovému podkladu v závislosti na ošetřování během 7, 28 a 56 dnů

Ačkoliv je ve zmíněných grafech celkem 6 řad, můžeme některé z nich porovnávat společně, jelikož mají shodné ošetřovací podmínky a liší se pouze stářím. Proto se jeví jako vhodné rozlišit stanovení pro každou recepturu podle kritérií s následujícím členěním:

Laboratorní ošetřování – se stanovením mechanických vlastností ve stáří vzorků 7, 28 a 56 dnů.

U pevnosti v tahu za ohybu bylo zjištěno, že naměřené hodnoty 7 denního stáří referenční malty i PMM oscilují mezi hodnotami 5 až 6 MPa. Jelikož se zvyšujícím se poměrem p/c dochází ke snížení objemové hmotnosti polymerem modifikované malty, lze tento efekt přisuzovat polymerní přísadě, která během vysychání patrně tvoří polymerní film ve hmotě. Zmíněné ovlivnění vlastností se týká hlavně pevnosti v tahu za ohybu, jelikož pevnost v tlaku se s použitím polymerní přísady snížila.

Vzorky stáří 28 a 56 dní a jejich pevnostní charakteristiky korespondují v porovnání napříč jednotlivými recepturami. Efekt zlepšení tahových vlastností matrice PMM je výrazný u dávkování p/c $\geq 4,5$ %. Polymer s největší pravděpodobností v prvních dnech zrání negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti malty. Je to dáno patrně vnesením vzduchových pórů do matrice během přípravy malty. Polymer během vysychání při tvrdnutí PMM, ve které je dispergován, tvoří pevný film s dobrými vazbami s možností přenášet tahová napětí a teoreticky potlačit vznik trhlinek. Takto by bylo možné i vysvětlit zlepšení pevnostních charakteristik v tlaku u dávkování p/c $\geq 3,0$ %, avšak tento efekt není tak pozitivní jako v případě stanovení pevnosti v tahu za ohybu.

Výsledky přídržnosti k betonovému podkladu během suchého ošetřování reprezentují výrazný pozitivní vliv polymerní přísady na adhezní vlastnosti malt. Zvláštní kapitolu představuje stanovení po prvních sedmi dnech od aplikace, kdy u referenční malty byla naměřena takřka nulová adheze k podkladu. Během vysychání, tuhnutí a tvrdnutí malty o velmi tenké vrstvě dochází ke zvýšení přídržnosti po 7 dnech od aplikace již při dávkování kopolymeru EVA $p/c \geq 1 \%$. S rostoucím podílem polymerní přísady roste také hodnota přídržnosti k podkladu. U stanovení po 28 dnech, respektive po 56 dnech od aplikace vrstvy je vliv polymerní přísady znatelný u dávky $p/c \geq 2 \%$. Nejvyšších přídržností během suchého ošetřování bylo dosaženo u dávky $p/c = 4,5 \%$ a vyšší.

Ošetřování laboratorní do sedmého dne od namíchání, **následné ponoření ve vodě** na dobu 21, respektive 49 dnů

Při stanovení pevnostních charakteristik v tahu za ohybu a tlaku bylo zjištěno, že přítomnost polymerní přísady snižuje pevnost samotné cementové matrice. Mohlo by se předpokládat, že s rostoucím provzdušněním (které bylo popsáno v kapitole 4.5.1, etapě 1.) budou hodnoty pevností, zejména v tlaku, s rostoucím podílem polymerní přísady klesat. Není tomu tak. U obou zmíněných pevnostních charakteristik je viditelný úbytek pevnosti u malty $p/c \geq 1 \%$, avšak s přibývajícím množstvím EVA jsou pevnosti po 28, respektive 56 dnech srovnatelné. Zdá se, že přítomnost polymeru ovlivňuje pevnost v tahu za ohybu i tlaku, kdy polymer může vytvořit vazby, umožňující přenášet tahová případně smyková napětí ve hmotě a nahrazuje částečně oslabenou matici cementového tmele, která může být oslabená podílem vnesených pórů. Zajímavým zjištěním zůstává, že při porovnání dávkování $p/c \geq 4 \%$ nedošlo ke zvýšení hodnot tahu za ohybu ve vodním uložení. Naopak, u vzorků ošetřovaných v laboratorních podmínkách ke zmiňovanému zvýšení došlo. Jedná se o další zjištění, kdy polymerní film ve vodním prostředí sice vzniká (potvrzují to snímky REM), ale jeho struktura, respektive vazby patrně neumožňují se podílet na zvýšení pevnostních charakteristik.

U aplikací zkoušených na přídržnost k betonovému podkladu uložených po 7 dnech ve vodě dochází k znatelným přírůstkům naměřených hodnot přídržnosti oproti uložení pouze v suchém prostředí. Rozdíly v naměřených hodnotách polymerem modifikovaných malt v porovnání s referenční maltou nejsou nijak zásadní. Zdá se, že polymerní film i při dalším zajištění přísunu kapaliny nemá šanci podílet se na tvorbě vazeb k podkladu, pokud nebude kapalina v konečné fázi redukována a nebudou naplněny teoretické podmínky tvorby filmu popisované v teoretické části. Ošetřovaná malta byla po vyjmutí z vody pouze vysušena povrchově proudem vzduchu pro zajištění adheze odtrhového terče lepeného epoxidovým lepidlem. Skutečnost, že během

vysychání, které následuje po fázi ošetřování ve vodně, dochází ke zvýšení adheze, byla potvrzena a zmíněný jev je komentován v následujícím odstavci, jenž popisuje střídavé ošetřovací podmínky.

Střídavé ošetřování, během kterého se vzorky po dobu 7 dnů ošetřují při laboratorních podmínkách, následně jsou 21 dnů ve vodním uložení. Poté jsou opět uchovávány v laboratoři po dobu 28 dnů.

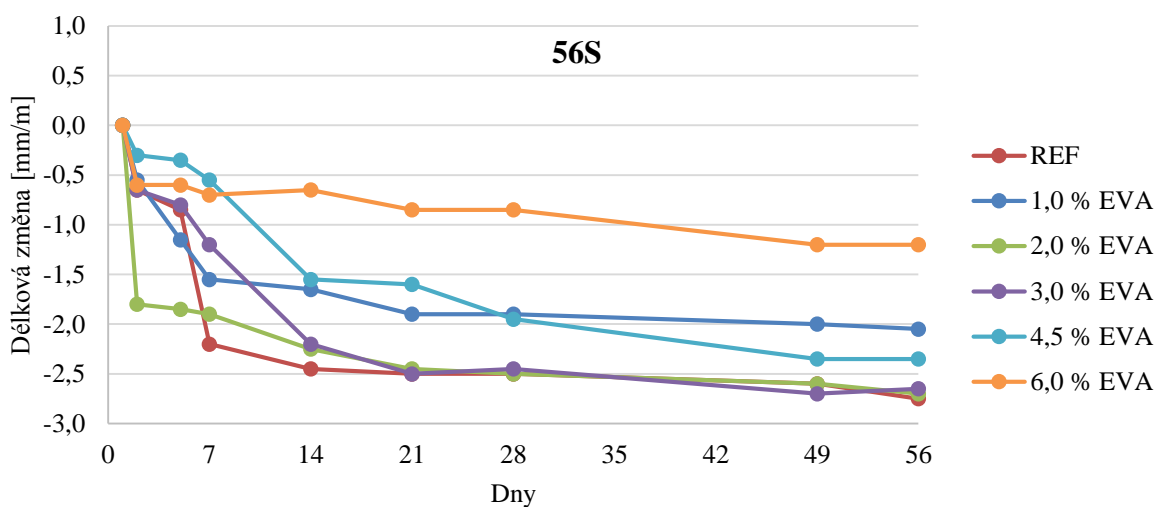
Velmi zajímavým zjištěním jsou pevnostní charakteristiky v tahu za ohybu i tlaku a také hodnoty přídržnosti k betonovému podkladu během střídavého ošetřování. Ze všech případů ošetřování jsou získané hodnoty mechanických vlastností ze střídavého uložení malt nejvyšší. Malty takto uložené dosahují pevností, jež převyšují svými naměřenými hodnotami přibližně o 20 % vzorky uložené ve vodě. Nevyšší hodnoty adheze PMM z hlediska zvyšování přídržnosti malty k betonovému povrchu bylo dosaženo právě u střídavého prostředí s maximální dávkou EVA $p/c = 6 \%$. Už od velmi malé dávky EVA, kde $p/c \geq 1 \%$, byl pozorován růst adheze k podkladu. Lze předpokládat, že při zajištění optimálních ošetřovacích podmínek může být dávkování kopolymeru EVA redukováno s ohledem na hospodárnost. Získané nejvyšší hodnoty mechanických vlastností malt během střídavého ošetřování potvrzují zkušenosti z praxe, kdy se každou PMM (a také jiné, obyčejné malty) doporučuje vlhčit během tvrdnutí. Zajistí se tím odpovídající přísun kapalné fáze k hydrataci cementu a také podmínky pro vznik polymerního filmu, který přispívá především ke zvýšení tahových pevností, zvýšení adheze k jiným materiálům a kompaktnější mikrostruktúře kompozitu.

Fyzikální vlastnosti

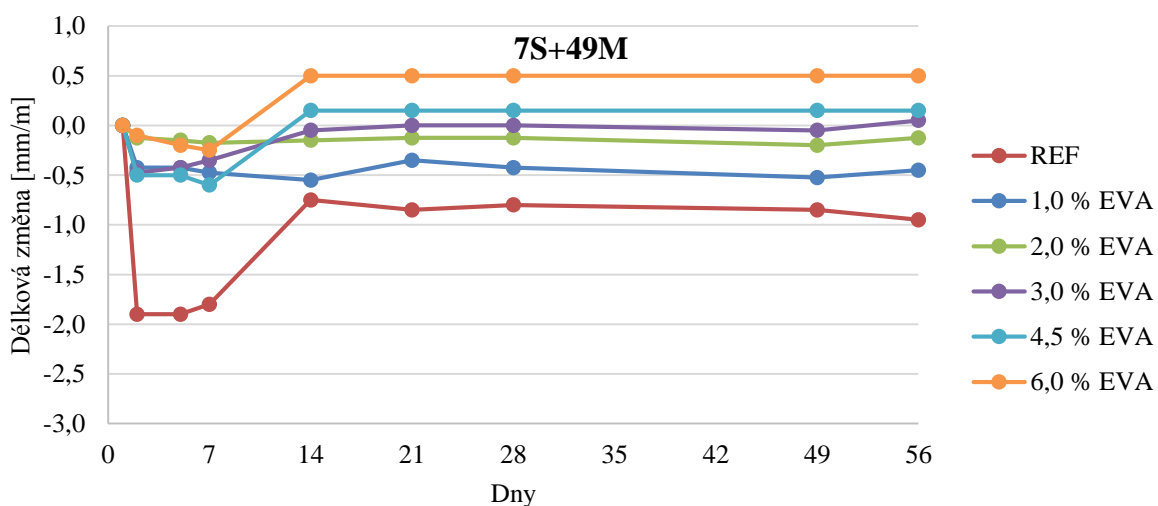
Kombinací ošetřovacích podmínek při vytvrzování referenční a polymerem modifikované malty a rozdílného dávkování polymerní přísady byly stanoveny následující hodnoty:

- Stanovení délkových změn betonu během tvrdnutí pomocí dilatometru
- Stanovení poměrného zastoupení pórů metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie

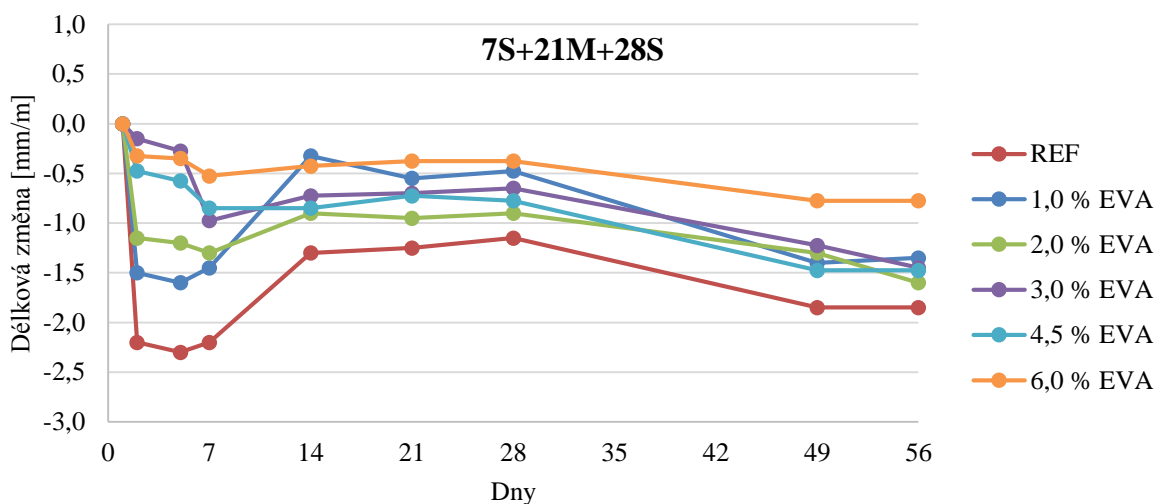
Trámečky ošetřované ve výše popisovaných prostředích byly opatřeny terčíky, jež umožňují stanovení délkových změn malty během tvrdnutí pomocí úchylkového dilatometru. Grafy 12, 13, 14 znázorňují objemové změny během 56 denního laboratorního ošetřování, 7 dnů suchého s následným 49 denním uložením ve vodě a střídavém uložení, tedy 7 dnů v laboratorním prostředí, 21 dnů vodního uložení a 28 dní prostředí laboratorního. Je vhodné podotknout, že měření probíhá až 1 den po namíchání, kdy malta má již dostatečnou pevnost pro vyjmutí z formy. Malta ve formě je před odformováním vystavena tlaku stěn forem, na které je v určité míře fixována.



Graf 12 Objemové změny během ošetřování v laboratorním prostředí



Graf 13 Objemové změny, ošetřování v laboratorním prostředí s následným vodním uložením



Graf 14 Objemové změny, střídavé ošetřování

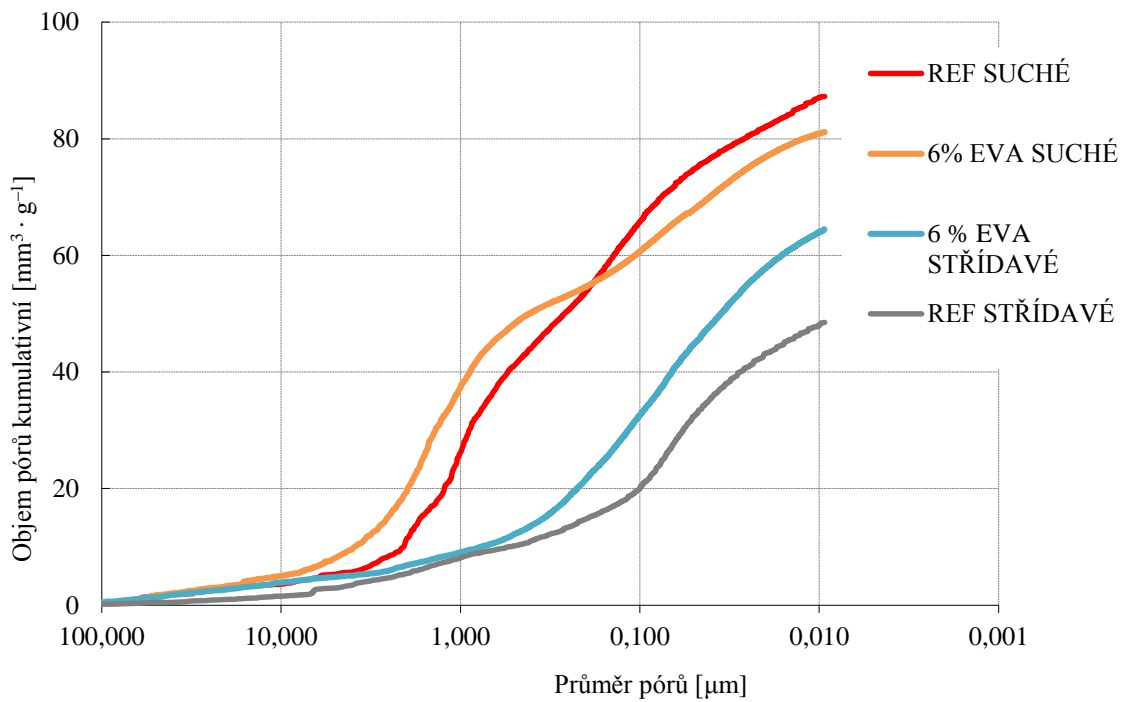
Navzdory zmíněnému omezení danému principem této metody lze na základě naměřených hodnot smrštění během ošetřovacího období 1. až 56. dne vyvodit následující závěry:

- Polymerní přísada EVA při dávkování o nejvyšší hodnotě, tj. $p/c = 6\%$ vykazuje nejnižší hodnoty smrštění u všech zvolených ošetřovacích podmínek.
- Během mokrého ošetřování dochází k výraznému omezení procesu smršťování a hmota se má tendenci „vrátit“ k původní délce, je to především výrazné u trámečků s nejnižším dávkováním polymerní přísady. S rostoucí dávkou polymerní přísady není viditelná tak výrazná objemová změna po ponoření ve vodě.
- Po vyjmutí vzorků z vody se hodnota délkové kontrakce vrátí během následujících 28 dnů ošetřování v laboratorních podmínkách na téměř původní hodnotu naměřenou po 7 dnech, ne-li nižší, v případě ošetřování pouze v prostředí laboratoře po dobu 56 dnů jsou hodnoty smrštění nižší ve srovnání se 7denní hodnotou kontrakcí délky.

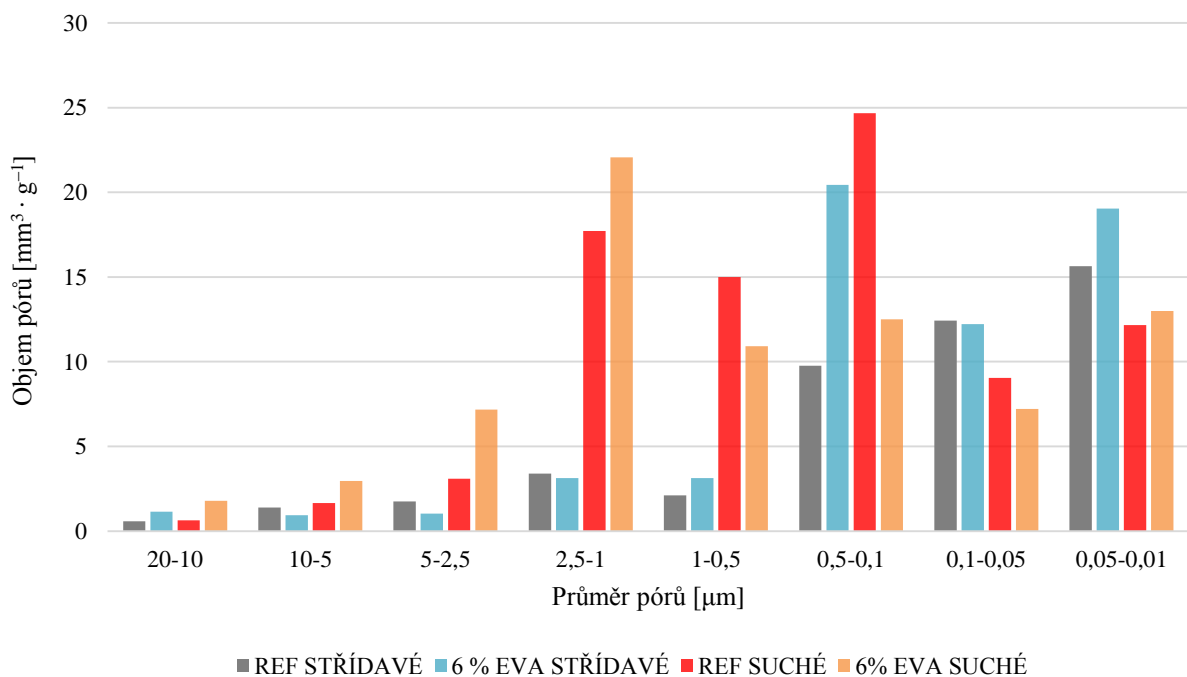
Vzorky byly rovněž zkoumány z hlediska distribuce pórů a konkrétně metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie. Konkrétně byly srovnán vzorek referenční malty a PMM s $p/c = 6\%$. Jedna sada vzorků, popsána jako „suché“ ošetřování byla uložena v laboratorním prostředí a zrála přibližně 72 dní. Druhá sada, popsána jako „střídavé“ ošetřování byla uložena v laboratorním prostředí pouze prvních 7 dní, následně byla na 49 dní ponořena ve vodě. Po vyjmutí z vody opět zrála v laboratorních podmínkách tak, aby při stanovení byly všechny vzorky stejného stáří, tedy také 72 dní. Naměřené výsledky kumulativního objemu pórů jsou uvedeny v grafu 15. Aby byla data srozumitelně uspořádána, má graf kumulativního zastoupení pórů zvoleno na ose x logaritmické měřítko. Pro lepší srovnání výsledků jsou velikosti pórů

srovnány i v grafu 16, který zachycuje nejmarkantnější změny mezi jednotlivými vzorky. V grafu jsou jednotlivé naměřené velikosti pórů shromážděny do zvolených intervalů velikostí pórů a součet jednotlivých naměřených hodnot z přístroje vyjadřuje objem pórů na jednotku hmotnosti vzorku [$\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] v daném intervalu.

Celkový kumulativní objem pórů a pórovitost, jsou uvedeny v tabulce 13.



Graf 15 Kumulativní objem pórů v rozsahu 100–0,01 μm



Graf 16 Objem pórů ve hmotě v rozsahu 20–0,01 μm

Tab. 13 Vybraná data z měření metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie

Receptura	Ošetřovací prostředí	Objem pórů kumulativní [mm ³ · g ⁻¹]	Pórovitost [%]
REF	Laboratorní prostředí	87,3	18,5
6 % EVA		64,5	16,7
REF	Střídavé prostředí	48,5	10,8
6 % EVA		81,1	15,1

Posouzení distribuce pórů bylo zvoleno především pro zjištění, do jaké míry mají ošetřovací podmínky vliv na distribuci pórů v PMM, případně obyčejné, tedy referenční maltě. Ukázalo se, že střídavé prostředí, popsané v předchozím odstavci má pozitivní vliv na snižování pórovitosti vzorku. Malty mají prostor k dodatečné reakci s vodou nezhydratovaných či částečně zhydratovaných zrn cementu nebo jiných ne zcela zreagovaných produktů hydratace. Na takto ošetřovaných vzorcích došlo ke snížení objemového zastoupení pórů velikosti >0,05 μm. Vliv provzdušnění, které způsobuje relativně vysoký obsah polymeru ve hmotě (p/c = 6 %), se projevil u obou prostředí. U vzorku ošetřovaného v laboratoři se jednalo o navýšení objemu pórů v intervalu 1–5 μm a u vzorku uloženém ve střídavém prostředí navýšení objemu pórů v intervalu 0,1–0,05 μm. Přitom u vzorku s 6 % EVA uloženým v laboratorním prostředí došlo ke snížení zastoupení pórů v intervalu 0,05–1 μm. Tento vzorek následně vykázal celkově nižší hodnotu pórovitosti v celém měřeném intervalu, tedy 0,01–100 μm oproti vzorku referenčnímu.

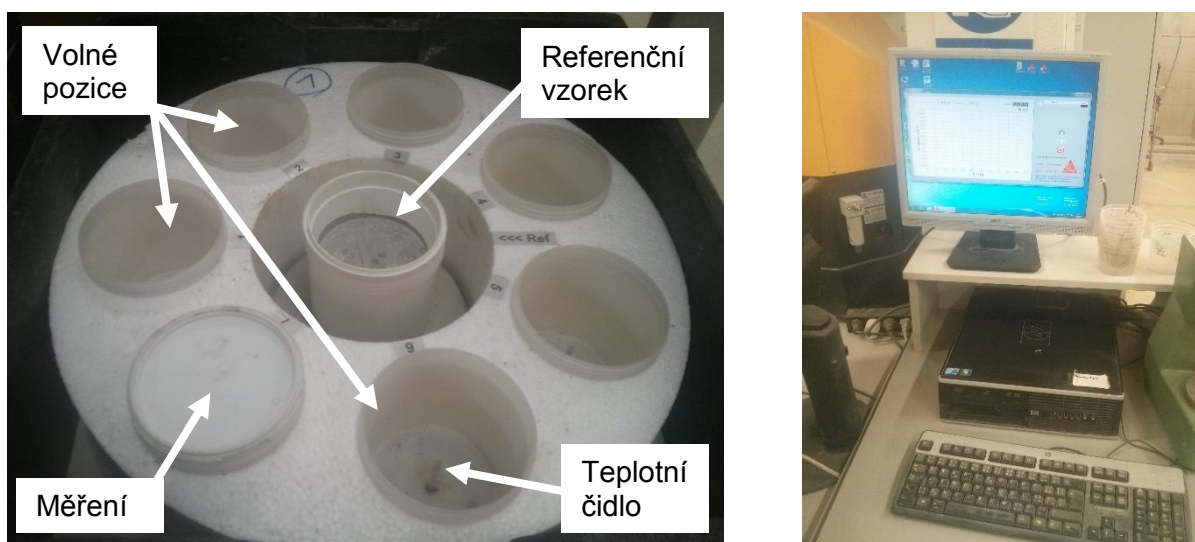
Pro shrnutí výsledků vysokotlaké rtuťové porozimetrie by bylo vhodné říci:

- Nejmarkantnější ovlivnění distribuce pórů ve hmotě bylo způsobeno exogenním faktorem, zda byl během ošetřování zajištěn dostatečný přísun vlhkosti (resp. vody).
- Během ošetřování v laboratoři došlo k velkému úbytku pórů rozměru 0,05–1 μm. Může to být následkem vytvořeného polymerního filmu v mikropórech a mikrotrhlinkách dané velikosti. Vytvořený polymerní film, který by odpovídal zmíněným rozměrům je patrný na snímku REM (Obr 26, kapitola 4.5.5.).
- V případě střídavého ošetřování PMM je sice zajištěn dostatek pórového a kapilárního roztoku, ale přítomnost polymerního filmu na povrchu ne zcela zhydratovaných produktů může blokovat další prorůstání pórů produkty cementové hydratace, a tím zůstanou póry otevřené.

4.5.5. 5. ETAPA

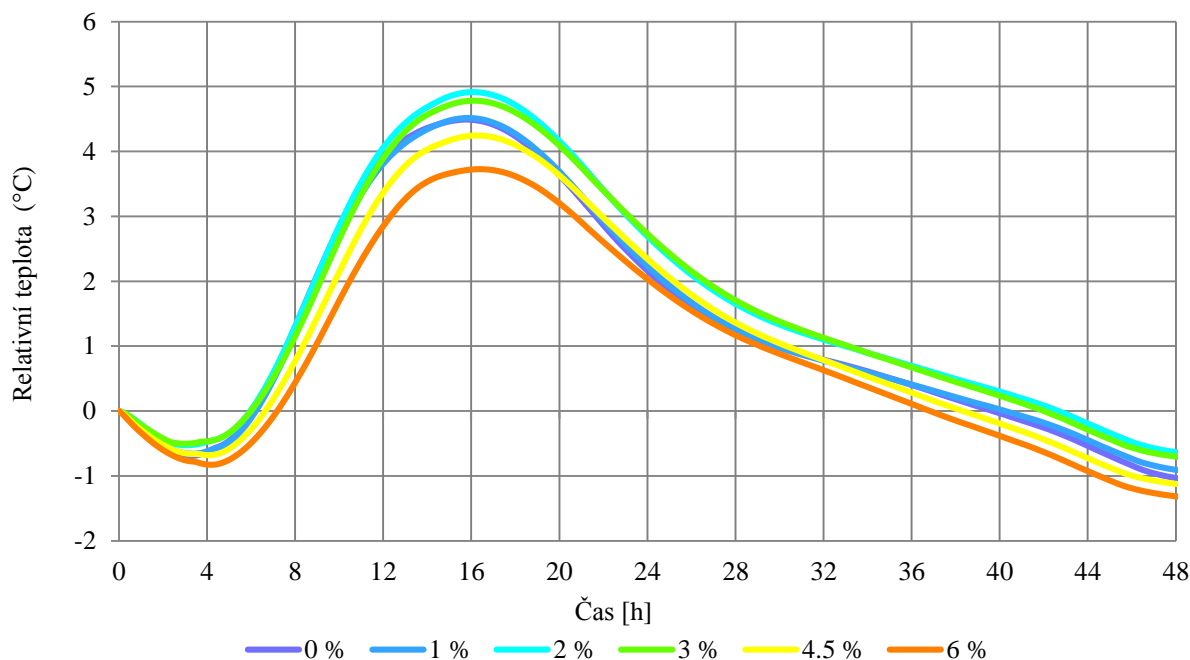
Po stanovení pevnostních charakteristik, stanovení změn v mikrostruktuře pomocí porovnání distribuce pórů metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie v závislosti na ošetřovacích podmínkách byla zaměřena pozornost na zjištění, zda a v jaké míře ovlivňuje přítomnost polymerní přísady EVA hydrataci cementu. Případně zjistit podle metody REM, jestli se podílí na vytváření pozměněných struktur hydratačních produktů.

Bylo provedeno měření kalorimetrem firmy Sika, který disponuje výpočtovým programem SemAment s korekcí naměřeného tepla pro dané množství vzorku se srovnáním s referenčním vzorkem vytvrzeného kompozitu. Přístroj zajišťuje kontinuální měření teploty s přepočtem na množství uvolněného hydratačního tepla [J/g] látky. Metodika vychází z normy ČSN EN 196-9. Komora se vzorky je provedena z extrudovaného polystyrenu s poklopem z téhož materiálu. Další popis přístroje je realizován pomocí obrázků 20 a 21.



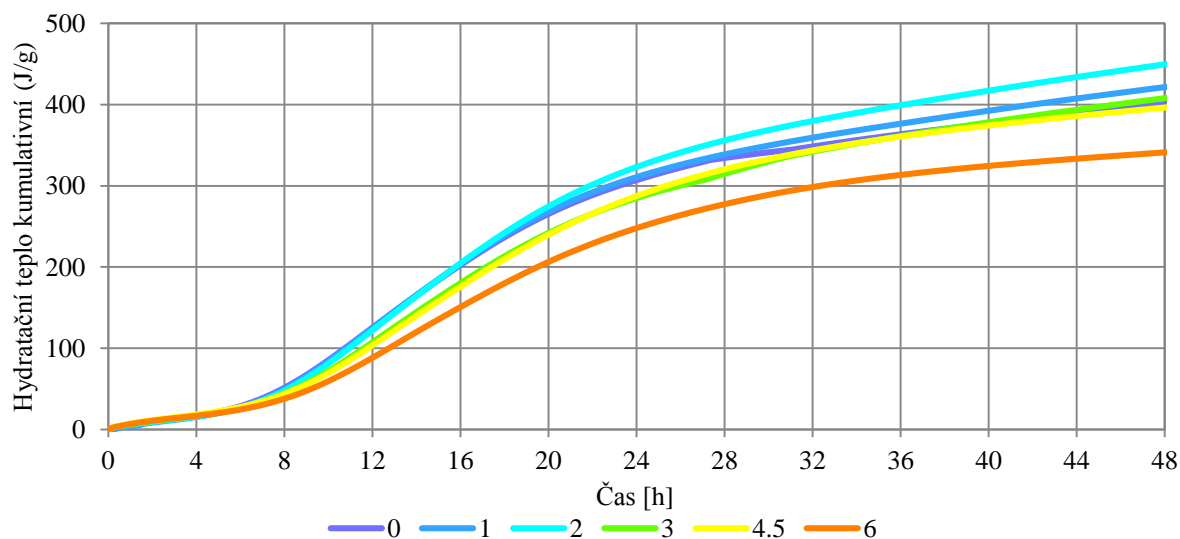
Obr. 20, 21 Semiadiabatické měření SemAment, Sika Technology AG

Naměřená data jsou reprezentována grafem 17, který popisuje relativní změnu teploty vzorků s dávkováním $p/c \in \{0; 1; 2; 3; 4,5; 6\}$ %. V následujícím grafu 18 je vyobrazen tentýž test s přepočtem na kumulativní vývoj hydratačního tepla. Kalorimetrické měření provedeno po dobu 48 hodin, kde jsou identifikovatelné téměř všechny periody stádia hydratace cementu od primární tvorby ettringitu po začátky tvrdnutí a nabývání na pevnostech, již popsané v kapitole 3.9.



Graf 17 Relativní změna teploty během měření, 10 minut od přípravy malty

Graf změny teploty hydratace ukazuje, že měření z důvodu technických omezení je provedeno vždy 10 minut po smíchání suché směsi s vodou. V grafu 17 je ze začátku osy x viditelná dobíhající perioda exotermické reakce po smíchání s vodou, po které následuje přibližně do 5 hodiny indukční perioda. Během konce této doby bychom nejspíše mohli naměřit, např. pomocí Vicatova přístroje, počátek tuhnutí. Následují další periody popsané již v teoretické části práce. Křivky PMM se tvarem moc neliší, k ovlivnění průběhu hydratace kopolymerem EVA však s největší pravděpodobností dochází. Je zřejmé, že u vzorků s dávkováním $p/c = 6 \%$ je viditelný pokles teploty hydratace. U vzorků s $p/c \leq 3 \%$ je tento efekt neznatelný a je pravděpodobně na hranici rozlišitelnosti přístroje i metody.



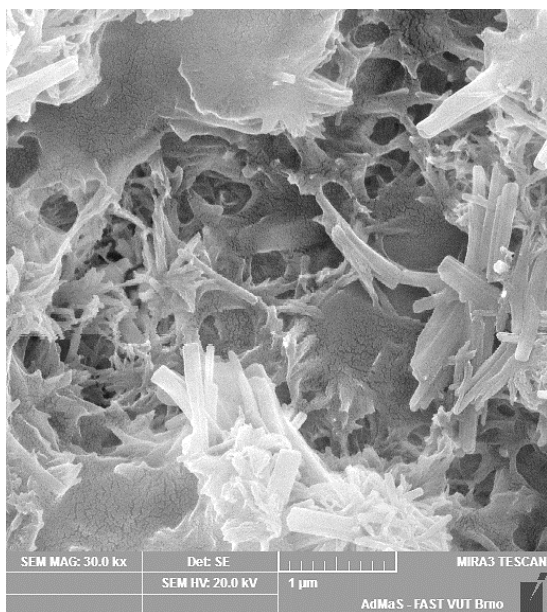
Graf 18 Hydratační teplo kumulativní, 10 minut od přípravy malty

Mohlo by se zdát, zvláště při zkoumání grafu kumulativního hydratačního tepla, že skutečně polymerní přísada velmi ovlivňuje vývin tepla a po 48 hodinách by mohla redukovat vývin hydratačního tepla až o téměř 100 J/g v porovnání nejvyššího dávkování.

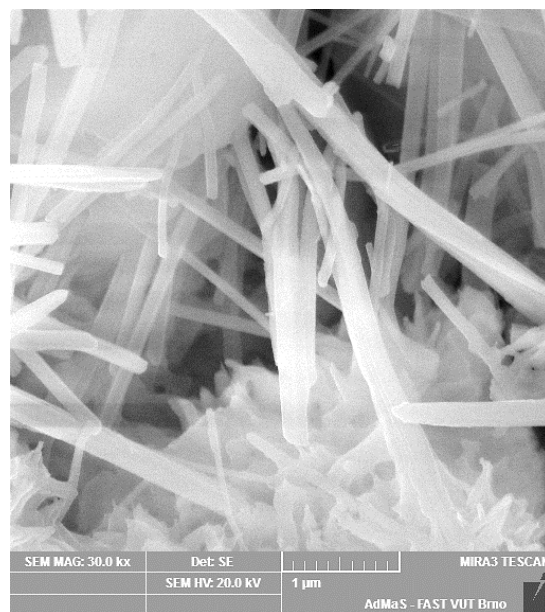
Podle A. M. Betioli a kolektivu autorů [41] dochází ke zpomalení vývinu hydratačního tepla v závislosti na dávkování kopolymeru EVA. Autoři zkoušeli cementové pasty, s poměrem $p/c \in \{0, 5, 10\}$ %. Podle grafů 2 (a), (b) prezentovaných zmíněnými autory v kapitole 3.10.3. dochází k retardaci hydratace cementu.

Autoři ve své práci [25], citované v kapitole 3.10.3., popisují vliv přísady EVA na zvětšení jehliček ettringitu ve struktuře, a potlačení tvorby iontů Ca^{2+} , které následně mohou reagovat s OH^- ionty v roztoku a rekrystalizovat v podobě velkých hexagonálních zrn portlanditu. Autoři A. Jenni a kolektiv [16] také uvádějí zvýšení obsahu portlanditu, kdy je 7denní PMM vystavena ošetřování ve vodě. S prodlužující dobou uložení ve vodě roste obsah portlanditu ve hmotě. S rostoucím obsahem portlanditu klesá pórovitost (podle jejich stanovení pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie). S tím koresponduje i D. Knöfel a kolektiv autorů [42], kteří prezentují, že rostoucí obsah portlanditu indikuje rostoucí stupeň hydratace cementu portlandského typu.

Z toho důvodu bylo provedeno studium mikrostruktury pomocí REM. Obrázek 22 představuje snímek s $30\ 000\times$ zvětšením zrna ettringitu v referenční hmotě, která většinou „vyrůstají“ z C-S-H fázi. Krystaly jsou malé a kompaktní. Obrázek 23 je snímkem o témže zvětšení, jen se jedná o maltu s $p/c = 6$ % ošetřovanou ve vodním uložení s následným vysušením vzorku, kde je patrné, že krystaly ettringitu jsou větší.

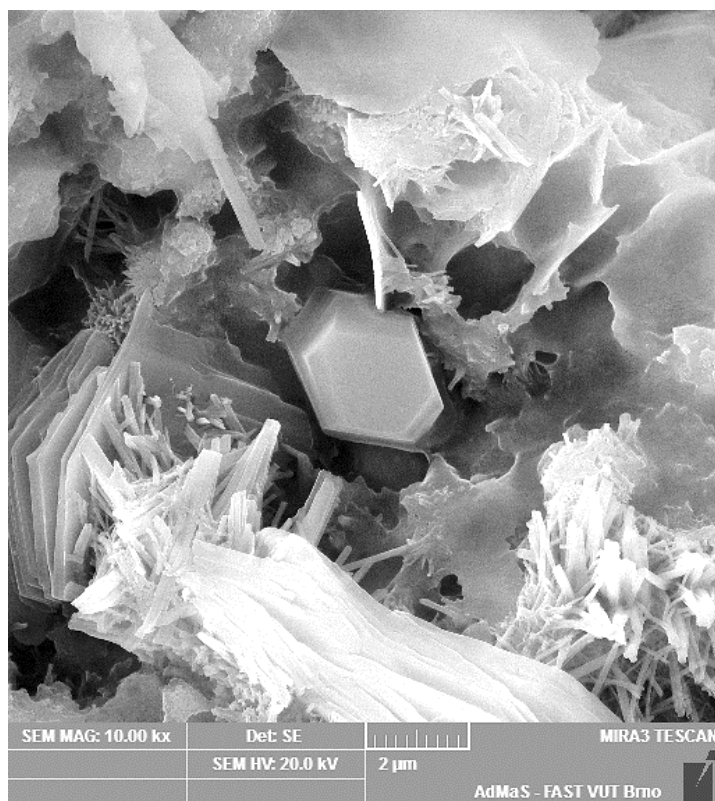


Obr. 22 REM referenční malta, zvětšení 30 000× viditelné jehličky ettringitu po ošetřování vzorku v laboratorních podmínkách



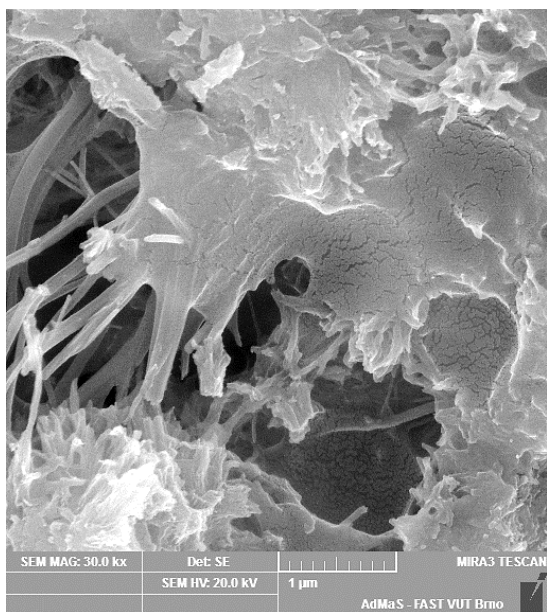
Obr. 23 REM 6 % EVA, zvětšení 30 000× viditelné jehličky ettringitu po ošetřování vzorku ve střídavých podmínkách

Dle obrázku 24 je viditelné zrno hexagonálního tvaru, které reprezentuje portlandit, jež bylo viditelné v maltě, konkrétně ve struktuře póru, u dávkování EVA přísady p/c = 6 %. U zbylých malt byly takto velké krystaly těžko dohledatelné.



Obr. 24 REM 6 % EVA, zvětšení 10 000×, viditelné hexagonální zrno portlanditu po ošetřování vzorku ve střídavých podmínkách

Při studiu mikrostruktury byl kladen důraz na domněnku, jestli na tvar a rozložení polymerního filmu ve hmotě mají vliv ošetřovací podmínky. Snímkován byl tedy materiál ze vzorku uloženého v podmínkách laboratoře, a materiál, který byl sice prvních 7 dnů uložen v laboratoři, ale následně byl přemístěn do vodního uložení na dobu 49 dnů. Po této době byl vysušen ve stejných podmínkách jako vzorek první po dobu 7 dnů. Oba vzorky mají shodný součinitel $p/c = 6 \%$. Na obrázcích 26 a 27 je viditelný rozdíl ve tvaru a rozložení polymerního filmu. Zatímco vzorek ošetřovaný v laboratorních podmínkách sice vytvořil polymerní film, není tento film tak kompaktní a nepřemostňuje v takovém množství mikrotrhlíčky. Na Obrázku 26 je vidět velice kompaktní struktura. Po zacílení proudem elektronu na místo skenování bylo vidět, jak se polymerní hmota rozkládá a degraduje. Na základě předchozích zkoušek, zejména mechanických vlastností a studia mikrostruktury pomocí REM je možné usuzovat, že tvorba polymerního filmu a jeho následná vazba ve hmotě je skutečně ovlivněna vlhkostními ošetřovacími podmínkami. Jako nejvhodnější se jeví podmínky střídavého ošetřování, kdy je podpořena tvorba polymerního filmu během vysychání hmoty s následnou dodatečnou hydratací cementových zrn po ponoření ve vodě. Je možné, že polymerní film má tendenci ve vodě měknout nebo jinak měnit své vlastnosti, ale po následném vysušení opět spolupůsobí více ve hmotě. To by vysvětlovalo vysoký nárůst pevností po vysušení malty, uvedený v kapitole 4.5.4.



Obr. 25 REM 6 % EVA, zvětšení 30 000× viditelný polymerní film po ošetřování vzorku v laboratorních podmínkách



Obr. 26 REM 6 % EVA, zvětšení 30 000× viditelný polymerní film po ošetřování vzorku ve střídavých podmínkách

4.6. Shrnutí výsledků

Na 5 recepturách PMM a referenční maltě byla prováděna stanovení za účelem srovnání fyzikálně-mechanických vlastností těchto materiálů v závislosti na exogenních faktorech, tedy vnějších faktorech, které ovlivňují hydrataci cementu, tvorbu polymerního filmu a celkové spolupůsobení polymerní složky EVA a portlandského cementu. Následující závěry jsou odvozeny z získaných laboratorních výsledků a z informací, které byly získány během teoretického studia problematiky PMM:

- S rostoucím obsahem polymerní přísady v čerstvé maltě roste podíl vzduchových pórů. Použitá polymerní přísada EVA má napěňovací účinky. Další veličinou spojenou s rostoucím zastoupením polymerní přísady v PMM je snižující se objemová hmotnost čerstvé a dále i ztvrdlé PMM. S rostoucím obsahem vzduchu se zlepšuje zpracovatelnost směsi a rozlití na střešacím stolku je větší.
- PMM malta ošetřovaná v laboratorních podmínkách vykazuje vyšší pevnost v tahu za ohybu než malta bez modifikace polymerní přísadou. S nejvyšším zvoleným dávkováním polymeru určeného hodnotou $p/c = 6 \%$ je pevnost v tahu za ohybu a přídržnost k podkladu při těchto podmínkách nejvyšší.
- Napěnění způsobené použitím polymerní přísady, které má za následek oslabení matrice PMM je kompenzováno spolupůsobením vytvořeného polymerního filmu ve struktuře cementového tmelu.
- Střídavé prostředí, ve kterém dochází k vysychání pórového roztoku, což vede k vytvoření polymerního filmu a následné propagaci další hydratace přísunem dostatečného množství vody s pozdějším uložením v laboratorních podmínkách, se ukázalo jako nejvhodnější z hlediska sledovaných pevnostních charakteristik. Faktem zůstává, že i malta referenční, tedy bez obsahu polymeru, rovněž vykazuje nejvyšší hodnoty po tomto způsobu ošetřování. Vysokou účinnost z hlediska dávky polymerní přísady k naměřeným přídržnostem k betonovému podkladu ve střídavém prostředí má již dávka $p/c = 1 \%$, kdy byla naměřena průměrná přídržnost přibližně 2,4 MPa, při dávce $p/c = 0 \%$ byla stanovena přídržnost 1,7 MPa a dávce $p/c = 6 \%$ odpovídala hodnota přídržnosti 3,1 MPa.

- Mokrý uložení, které následuje po 7 dnech zrání v laboratorních podmínkách, výrazně přispívá k adhezi PMM k podkladu. Faktem je, že během lepení odtrhových terčů, technologickou dobou před i po tomto úkonu, kdy je podklad i testovaná vrstva částečně vysušena, se jedná spíše o ošetřovací podmínky střídavé. Výsledky odtrhových zkoušek tomu nasvědčují, leží vždy v intervalu mezi výsledky ze suchého a střídavého prostředí.
- Polymerní přísada EVA ovlivňuje smrštění během prvních 56 dní zrání. Výsledky zkoušek měřených úchylkovým dilatometrem ukazují, že se zvyšujícím se obsahem EVA naměřené hodnoty rozdílů délek klesají. Otázkou zůstává, jakých hodnot smrštění dosahuje malta během prvního dne zrání od namíchání, protože tato metoda z principu neumožňuje měření už od doby tuhnutí, nebo tvrdnutí malty.
- Distribuce pórů ve hmotě závisí především na podmínkách ošetřování hmoty. U malty ošetřované v suchých ošetřovacích podmínkách polymerní přísada může snížit pórovitost. Naopak v podmínkách obsahujících mokré ošetřovací období dochází ke zvýšení pórovitosti při použití kopolymeru EVA.
- Kopolymer EVA ovlivňuje průběh hydratačního tepla, čímž oddaluje počátek tuhnutí a tvrdnutí. Zpomalení vývinu hydratačního tepla je dobře identifikovatelné až u dávky $p/c = 6 \%$.
- Přítomnost kopolymeru EVA má za následek částečnou změnu morfologie mikrostruktury. Polymerním filmem prorůstají produkty cementové hydratace a tvoří se propojení mezi polymerním filmem a anorganickou hmotou. Jehličky ettringitu jsou masivnější. Jsou také přítomny větší hexagonální krystaly portlanditu. Mikrotrhlinky a póry jsou částečně vyplněny polymerním filmem, který může pomoci přenášet tahová a smyková napětí ve hmotě, což mělo přispívat k lepším mechanickým vlastnostem cementového kompozitu.
- Polymerem modifikovaná malta je oproti standardní cementové maltě odolnější vůči tvorbě smršťovacích trhlinek zvláště při ošetřování v podmínkách s nízkou relativní vlhkostí. Má lepší tahové vlastnosti a zvýšenou adhezi k různým typům povrchů. U zvoleného dávkování EVA pouze $p/c \leq 6 \%$ je aplikace, jako lepidla nebo spojovacího materiálu omezena na spíše nasákové a porézní povrchy jako jsou beton, hrubá keramika.

5. ZÁVĚR

Studium problematiky bylo zaměřeno, jak již téma této práce napovídá, na účinnost polymerní přísady použité v cementové maltě v závislosti na ošetřovacích podmínkách, které se běžně objevují ve stavební praxi. Při použití polymerem modifikovaných malt (PMM) se setkáváme nejčastěji s aplikacemi v různých teplotách a především od těchto teplot odvíjející se relativní vlhkosti. Vlhkostní parametry, pod prizmatem tvorby polymerního filmu během současné hydratace cementu sehrávají klíčovou roli v procesu tvorby matrice polymerem modifikované cementové hmoty. Přídavek polymerní přísady, konkrétně kopolymeru ethylenu a vinylacetátu (EVA), ovlivňuje některé vlastnosti PMM. Jedná se především o mechanické a fyzikální vlastnosti malt jako jsou pevnost v tlaku, pevnost v tahu za ohybu, přídržnost, koheze, pórovitost a také zvýšení odolnosti vůči působení agresivních prostředí.

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že během laboratorního ošetřování již nízká dávka přísady EVA ($p/c = 1 \%$) zvyšuje přídržnost k podkladu. Právě tato změna přináší praktické využití ve stavebnictví. Při aplikaci tenké vrstvy malty, např. u stěrkových hmot, mohou být tyto materiály vystaveny extrémnímu vysychání. To může být podpořeno také okolní teplotou a především rychlostí proudícího vzduchu. PMM jsou v tomto prostředí odolnější vůči tvorbě trhlinek a zajišťují vyšší přídržnost k podkladu již od rané doby po aplikaci.

Nejvyšších hodnot přídržnosti i pevností v tlaku a tahu za ohybu bylo dosaženo během ošetřování střídavého, tj. kdy vzorky byly po odformování vystaveny 7dennímu ošetřování v laboratorních podmínkách a následně byly uloženy do vody. Po 28 dnech od namíchání byly opět uloženy dalších 28 dní v prostředí laboratoře. Během studia mikrostruktury pomocí REM byla u těchto vzorků identifikována vyšší míra vytvořeného polymerního filmu ve stěnách mikrotrhlinek a mikropórů. Toto zjištění koresponduje se zažitou stavební praxí, kdy je po aplikaci správkových či jiných reprofilačních malt nutné zajistit pomalé vysychání hmoty nebo eventuální vlhčení v rámci ošetřovacího období. Takto můžeme zajistit maltě dostatečný přísun vody k hydrataci cementových zrn a také určitou míru vysychání pórového roztoku, a tím i splnění teoretických podmínek pro tvorbu polymerního filmu.

Samotný přídavek kopolymeru EVA do malty přináší ztekucení a možnost snížení vodního součinitele při zachování stejné zpracovatelnosti směsi, vyšší retenční schopnosti malty a tedy i redukci bleedingu. Polymerní přísada EVA má také provzdušňovací účinky, kdy při dávce

$p/c = 6 \%$ byl naměřen obsah vzduchu až 12% , oproti $5,5 \%$ v maltě referenční. V praxi se tento provzdušňující efekt odstraňuje odpěňovací přísadou, jelikož takto vysoké hodnoty provzdušnění mají negativní vliv na pevnostní charakteristiky kompozitu. Z hlediska distribuce pórů může být však provzdušňující efekt přínosný pro některé vlastnosti, kdy póry $\leq 300 \mu\text{m}$ přispívají k vyšší mrazuvzdornosti a odolnosti vůči chemickým rozmrazovacím látkám.

Polymerní přísada EVA má vliv na určitou modifikaci mikrostruktury produktů cementové hydratace. Má rovněž retardační účinky na hydrataci cementu, s rostoucím poměrem p/c se tento efekt stupňuje. Podle nejnovějších výzkumů je potlačen vznik portlanditu ve hmotě. Je to zapříčiněno hydrolyzou Ca^{2+} iontů během spolupůsobení polymerní přísady a alkalického roztoku vzniklého po zamíchání cementu s vodou. Zastoupení portlanditu ve hmotě je nižší, ale díky pomalejší krystalizaci jsou krystaly větší a velmi pravidelné, hexagonálního tvaru. Omezení tvorby portlanditu na úkor jiných hydratačních produktů portlandského cementu, především C-S-H fází, má za následek vyšší odolnost vůči působení agresivního prostředí.

Polymerem modifikované malty mají ve stavebnictví velké uplatnění, jelikož kombinují vlastnosti již po staletí zavedených hydraulických pojiv a nových, velice progresivních, polymerních materiálů. Díky spolupůsobení obou látek, jež vykazují pojivové vlastnosti, je vytvářena struktura kompaktní kompozitní hmoty. Tato skutečnost nahrává novým aplikacím malt a pojiv ve stavebním díle a dalšímu pokroku v oblasti PMM, jelikož zmíněné materiály kombinují vysoké užité vlastnosti s ohledem na hospodárnost použití a zefektivnění využití surovinových zdrojů.

Seznam použitých zdrojů:

- [1] DAVIDOVITS J., MORRIS M. *The pyramids. A enigma solved.* Hippocrene N. Y. Books, 1988
- [2] DAVIDOVITS J. *Egyptian made-made stone statues in 200 B.C.*. Proceedings Geopolymer 99, St.Quentin 321-348 (1999).
- [3] ŠKVÁRA F., SVOBODA P., DOLEŽAL J., ŠMILAUER V., ŠULC R., BITTNAR Z., KOPECKÝ L. *Geopolymerní beton (také starověký materiál?)*. [online]. In: [cit. 2015-09-30]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/pojiva/Geopolymerni_beton_starovek.pdf
- [4] OPRAVIL T. *Příprava a vlastnosti románského cementu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 119 s. Školitel disertační práce doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [5] ROVNANÍKOVÁ P. *Stavební pojiva: historie, současnost, perspektivy vývoje*. Vědecké spisy VUT v Brně. Habilitační a inaugurační spisy, sv. 129, Brno: VUTIUM, 2004. s. 7. ISBN 80-214-2542-3
- [6] JIRÁSEK J., VAVRO M. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [7] VAVŘÍN F. *Maltoviny*. 2. Vydání. Brno: SNTL, 1982. 250 s. ISBN 05 – 083 – 82.
- [8] KANJANEE NAWAMAWAT, JITLADDA T. SAKDAPIPANICH, CHEE C. HO, YUJIE MA, JING SONG, JULIUS G. VANCSO *Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 390, Issues 1–3, 20 October 2011, Pages 157-166, ISSN 0927-7757
- [9] ŽIŽKOVÁ N. *Polymercementové malty s alternativními surovinami: teze habilitační práce*. Brno: VUTIUM, 2013, 35 s. ISBN 978-80-214-4771-4
- [10] MILLER M. *Polymers in cementitious materials*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U. K.: Rapra Technology, 2005, XII, 180 p.
- [11] OHAMA Y. *Handbook of polymer-modified concrete and mortars – properties and proces technology*, Noyes publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1995 1-150 s., ISBN O-8155-1358-5
- [12] 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.
- [13] MÁŠILKO J. *Syntéza vysokopevnostních kompozitů na bázi anorganického cementu a polymeru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 102 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [14] BEELDENS A. *Polymers in concrete: The Synergistic Effect between Japan and Belgium*, Proceedings of ICPIC 2007. XII. Intenational Congress on Polymers in Concrete, 1sted. Chuncheon, Korea: Kangwon National University, 2007, ISBN 89-960-0450-2, p. 919-928
- [15] PETRANEK V., HLAWICZKA J. *Properties of Polyurethane and Epoxy Modified Cementitious Hybrids for Flooring Systems*, Advanced Materials Research, Vol. 897, pp. 87-92, Feb. 2014
- [16] JENNI A., ZURBRIGGEN R., HOLZER L., HERWEGH M. *Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage*, Cement and Concrete Research, Volume 36, Issue 1, January 2006, Pages 79-90, ISSN 0008-8846, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.06.001>.
- [17] PYTLÍK P. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. Učebnice (VUTIUM). ISBN 80-214-1647-5.
- [18] LUTZ H., BAYER R. *Dry Mortars*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2010.
- [19] Directive 2003/53/EC of the European Parliament and the Council of European Union, 18 June 2003
- [20] Kronos International, Inc. *Chromate reduction in cement using ferrous sulfates* [online]. 2015-11-17, s. 8 [cit. 2015-11-17]. Dostupné z: [http://www.kronosecochem.com/ehome_en.nsf/Multi%20Media%20Files/FA62B8054B9A76AB86257ABF0048BDF2/\\$File/KRONOS%20ecochem%20TI%206_01_EN.pdf?OpenElement](http://www.kronosecochem.com/ehome_en.nsf/Multi%20Media%20Files/FA62B8054B9A76AB86257ABF0048BDF2/$File/KRONOS%20ecochem%20TI%206_01_EN.pdf?OpenElement)

- [21] EHMANN A., LAUBENDER T. *Polymer chemistry dispersions and dispersible powders: Fundamentals II*. Wacker Academy. 2014.
- [22] HLAWICZKA J. *Výzkum účinnosti vodou ředitelných penetračních nátěrů pro cementové povrchy*. Brno, 2013. 50 s., 26 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Vít Petránek, Ph.D.
- [23] ŠNUPÁREK J., FORMÁNEK L. *Vodné Disperze Syntetických Polymerů* 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1979.
- [24] OHAMA Y. *Polymer-based admixtures*, Cement and Concrete Composites, Volume 20, Issues 2–3, 1998, Pages 189-212, ISSN 0958-9465, [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00065-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00065-6).
- [25] SILVA D. A., ROMAN H. R., GLEIZE P. J. P. *Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement*. Cement and Concrete Research [online]. 2002, roč. 32, č. 9, s. 1383-1390 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00805-0
- [26] AFRIDI MUK, OHAMA Y., IQBAL MZ, DEMURA K. *Behavior of Ca(OH)₂ in polymer modified mortars*. Int J Cem Compos Lightweight Concr 1989;7(4):235–44
- [27] FENG-GING Z. et al. *Preparation and properties of an environment friendly polymer-modified waterproof mortar*, Construction and Building Materials, Vol. 25, 2011, p. 2635–2638.
- [28] ISENBURG J. E., VANDERHOFF J. W. *Hypothesis for reinforcement of Portland cement by polymer latexes*, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 242–245.
- [29] RILEY V. R., RAZL I. *Polymer additives for cement composites*, Composites (1974) 27– 33.
- [30] Lavelle J. A. *Acrylic latex-modified Portland cement*, ACI Mater. J. (1988) 41–48.
- [31] JUSTNES H., ØYE B. A., *The microstructure of polymer cement mortar*, Nord. Concr. Res. 9 (1990) 69– 80.
- [32] SAKAI E., SUGITA J. *Composite mechanism of polymer modified cement*, Cem. Concr. Res. 25 (1995) 127–135.
- [33] ZENG S., SHORT N. R., PAGE C. L. *Early-age hydration kinetics of polymer-modified cement*, Adv. Cem. Res. 8 (1996) 1–9.
- [34] CHANDRA S., FLODIN P., *Interactions of polymer and organic admixtures on Portland cement hydration*, Cem. Concr. Res. 17 (1987) 875–890.
- [35] LARBI J. A., BIJEN J. M. J. M. *Interaction of polymers with Portland cement during hydration: A study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems*, Cem. Concr. Res. 20 (1990) 139– 147.
- [36] JANOTKA I., MADEJOVÁ J., STEVULA L., FRŤALOVÁ D. M. *Behavior of Ca(OH)₂ in the presence of the set styrene – acrylate dispersion*, Cem. Concr. Res. 26 (1996) 1727– 1735.
- [37] HADLEY D. *The nature of the paste–aggregate interface*, Ph.D. Thesis, Purdue University, (1972), 173s.
- [38] OKBA S. H., EL-DIEB A.S., REDA M. M. *Evaluation of the corrosio resistance of latex modified concrete (LMC)* Cement and Concrete Research, Volume 27, Issue 6, June 1997, Pages 861-868
- [39] AÏTCIN PIERRE-CLAUDE. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-86769-39-9.
- [40] NELSON E. B. *Well cementing*. New York, NY, USA: Distributors for the United States and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1990, 1 v. (various pagings). ISBN 0444887512
- [41] BETIOLI A. M., GLEIZE P. J. P., JOHN V. M., R. G. PILEGGI. *Effect of EVA on the fresh properties of cement paste*. Cement and Concrete Composites [online]. 2012, 34(2): 255-260 [cit. 2016-01-04]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.10.004. ISSN 09589465.
- [42] KNÖFEL D., STEPHAN D., ZURBRIGGEN R. *Hydratationsverhalten polymermodifizierter Mörtel*, Elotex AG, Sempach Station, Switzerland, 1988.

Seznam obrázků:

Obr. 1 Polymery a monomery pro modifikaci cementových malt [11]	7
Obr. 2 Vybrané typy polymerů [21]	8
Obr. 3 Schématická výroba kopolymeru etylenu a vinylacetátu [21]	9
Obr. 4 Schématická křivka vývoje tepla během hydratace cementu [40]	14
Obr. 5 PMM ihned po zamíchání [9,14]	16
Obr. 7 Smrštění PMM během ošetřování trámečků dle citovaných autorů [16].....	20
Obr. 8 Přídržnost ve střídavém uložení [16]	21
Obr. 9 Etapizace prací v experimentální části	31
Obr. 10, 11 REM, PMM s 3 % EVA, 23°C, $\varphi = 50 \%$, zvětšení 10 000× a 30 000×, vytvořený polymerní film	40
Obr. 12, 13 REM, PMM s 3 % EVA, 23°C, $\varphi = 95 \%$, zvětšení 10 000× a 30 000×, vytvořený polymerní film	40
Obr. 14, 15 REM, PMM s 3 % EVA, vodní uložení, zvětšení 10 000× a 30 000×, viditelný vytvořený polymerní film	41
Obr. 16, 17 REM, referenční malta s 0 % EVA, 23°C, $\varphi = 50 \%$, zvětšení 10 000× a 30 000×, matrice bez polymerního filmu	41
Obr. 18, 19 REM, referenční malta s 0 % EVA, vodní uložení, zvětšení 10 000× a 30 000×, matrice bez polymerního filmu	41
Obr. 20, 21 Semiadiabatické měření SemAment, Sika Technology AG	53
Obr. 22 REM referenční malta, zvětšení 30 000× viditelné jehličky ettringitu po ošetřování v laboratorních podmínkách.....	57
Obr. 23 REM 6 % EVA, zvětšení 30 000× viditelné jehličky ettringitu po ošetřování vzorku vzorku ve střídavých podmínkách	56
Obr. 24 REM 6 % EVA, zvětšení 10 000×, viditelné hexagonální zrno portlanditu po ošetřování vzorku ve střídavých podmínkách	56
Obr. 25 REM 6 % EVA, zvětšení 30 000× Viditelný polymerní film po ošetřování vzorku v laboratorních podmínkách	59
Obr. 26 REM 6 % EVA, zvětšení 30 000× viditelný polymerní film po ošetřování vzorku ve střídavých podmínkách	57

Seznam tabulek:

Tab. 1 Použité suroviny v experimentální části a jejich stručný popis	26
Tab. 2 Mechanické vlastnosti cementu dle technického listu výrobce	26
Tab. 3 Fyzikální vlastnosti cementu dle technického listu výrobce.....	27
Tab. 4 Chemické vlastnosti cementu dle technického listu výrobce.....	27
Tab. 5 Označení receptur a jejich složení	29
Tab. 6 Počty vzorků a rozdělení podle ošetřovacích podmínek prvních 7 dní po namíchání	34
Tab. 7 Chronologický postup během míchání malty	34
Tab. 8 Výsledky fyzikálních a mechanických vlastností po 7 dnech zrání.....	35
Tab. 9 Rozdělení podle ošetřovacích podmínek pro sledování vlastností do 28 dní od namíchání	37
Tab. 10 Vyzikálně-mechanické vlastnosti referenční a polymerem modifikované malty	38
Tab. 11 Rozdělení a počty vzorků dle dávkování polymeru EVA a exogenních faktorů	43
Tab. 12 Mechanické vlastnosti malt stáří 7, 28 nebo 56 dnů	44
Tab. 13 Vybraná data z měření metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie.....	52

Seznam grafů:

Graf 1 Teplota skelného přechodu vybraných polymerů	19
Graf 2 (a) Hydratační teplo, (b) Hydratační teplo kumulativní [41]	24
Graf 3 Objemová hmotnost malty referenční a polymerem modifikované po 7 dnech zrání	35
Grafy 4, 5 Mechanické vlastnosti malty referenční a polymerem modifikované po 7 dnech zrání	35
Graf 6 Pevnost v tlaku po 28 dnech zrání	38
Graf 7 Pevnost v tahu za ohybu po 28 dnech zrání	38
Graf 8 Objemová hmotnost po 28 dnech zrání	39
Graf 9 Pevnost v tahu za ohybu malt v závislosti na ošetřování během 7, 28 a 56 dnů	45
Graf 10 Pevnost v tlaku malt v závislosti na ošetřování během 7, 28 a 56 dnů	45
Graf 11 Přídržnost k betonovému podkladu v závislosti na ošetřování během 7, 28 a 56 dnů	46
Graf 12 Objemové změny během ošetřování v laboratorním prostředí	49
Graf 13 Objemové změny, ošetřování v laboratorním prostředí s následným vodním uložením	49
Graf 14 Objemové změny, střídavé ošetřování	50
Graf 15 Kumulativní objem pórů v rozsahu 100–0,01 μm	51
Graf 16 Objem pórů ve hmotě v rozsahu 20–0,01 μm	51
Graf 17 Relativní změna teploty během měření, 10 minut od přípravy malty	54
Graf 18 Hydratační teplo kumulativní, 10 minut od přípravy malty	54

Seznam použitých zkratek a symbolů

V práci jsou standardně užívané zkratky fyzikálních veličin a jejich jednotek. Většina zkratek je objasněna pro lepší orientaci přímo v textu nebo v poznámce pod čarou.

EVA..... kopolymer ethylenu a vinylacetátu

PMM..... polymerem modifikovaná malta

ČSN česká technická norma

ČSN EN..... norma přejetá z Evropské technické normy a patří do soustavy norem ČSN

RTG..... rentgenová difrakční analýza

REM rastrovací elektronová mikroskopie

φ relativní vlhkost vzduchu [%]

f_c pevnost cementového kompozitu v tlaku [MPa] (z angl. comprehensive)

f_f pevnost cementového kompozitu v tahu za ohybu [MPa] (z angl. flexure)

D objemová hmotnost (z angl. density)