

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 456

ISSN 1213-418X

Nikol Žižková

POLYMERCEMENTOVÉ MALTY S ALTERNATIVNÍMI SUROVINAMI

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta stavební
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Ing. Nikol Žižková, Ph.D.

**POLYMERCEMENTOVÉ MALTY
S ALTERNATIVNÍMI SUROVINAMI**

**POLYMER-MODIFIED MORTARS WITH
THE USE OF ALTERNATIVE SOURCES**

TEZE HABILITAČNÍ PRÁCE
Obor: Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství



BRNO 2013

KLÍČOVÁ SLOVA

polymercementová malta, alternativní surovina, mechanické vlastnosti, mikrostruktura

KEY WORDS

polymer-modified mortar, alternative source, mechanical properties, microstructure

Originál práce je uložen v archivu PVO FAST.

© Nikol Žižková, 2013

ISBN 978-80-214-4771-4

ISSB 1213-418X

OBSAH

1 ÚVOD	5
2 HISTORIE POLYMERY MODIFIKOVANÝCH CEMENTOVÝCH MATERIÁLŮ	6
3 PRINCIPY MODIFIKACE CEMENTOVÝCH KOMPOZITŮ POLYMERY	7
4 MECHANISMUS TVORBY MATRICE POLYMERCEMENTOVÉHO KOMPOZITU	8
5 REAKCE MEZI KOMPONENTY SLOŽENÉ MATRICE	11
5.1 Etery celulosy	11
5.2 Kopolymer ethylenu a vinylacetátu	11
5.3 Spolupůsobení EVA s ethery celulosy a hydratujícím portlandským cementem	12
6 ALTERNATIVNÍ SUROVINY VYUŽITELNÉ VE VÝROBĚ POLYMERCEMENTOVÝCH MALT.....	15
7 VLASTNOSTI NOVĚ NAVRŽENÝCH A ZKOUŠENÝCH POLYMERCEMENTOVÝCH HMOT	15
7.1 Lepicí hmoty pro keramické obklady	16
7.2 Samonivelační stěrky	19
7.3 Hydroizolační stěrky	21
7.4 Správkové hmoty	22
7.5 Lepicí a stěrkové hmoty pro ETICS	24
7.6 Shrnutí	27
8 ZÁVĚR.....	30
9 VÝBĚR Z POUŽITÉ LITERATURY	32
ABSTRACT.....	35

PŘEDSTAVENÍ AUTORA

Jméno a příjmení: Nikol Žižková
Datum a místo narození: 11. 7. 1975 v Rýmařově
Národnost: česká



Adresa do zaměstnání:
Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT v Brně
Veveří 331/95, 602 00 Brno, ČR
Telefon: 541 147 515, e-mail: zizkova.n@fce.vutbr.cz

Vzdělání, pedagogické a vědecké hodnosti:
maturita 1993, Gymnázium v Rýmařově;
Ing. 1999, Fakulta stavební VUT v Brně, obor 36-37-8;
Ph.D. 2004, Fakulta stavební VUT v Brně, obor 3911V006.

Zaměstnání, pracovní zařazení a funkce:
1993–1994 RD Rýmařov, s.r.o., 8. května 1191/45, 795 01 Rýmařov,
Obchodní oddělení;
1998–2000 FORBO s.r.o., Veselá 5, 602 00 Brno,
Technická podpora prodeje, certifikace, zkoušení a testování;
2000 RD Haus s.r.o./c.o. Märker Bau, Berliner Str. 151, 145 47 Beelitz, Německo,
asistentka projekce;
2001–2004 Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT v Brně,
technická pracovnice;
od 2004 doposud Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT v Brně,
odborná asistentka a tajemnice ústavu.

Další odborná praxe:
2010 Výuka a oprava školy v Kargyaku, Indie; nezisková organizace Surya, o.s.
2012 Spolupráce na projektu a realizaci opravy kláštera v Diskitu, Indie; Sdružení pro Tibet, o.s.

Výzkumné zaměření:
Hmoty pro povrchové úpravy – příprava, testování a studium mikrostruktury. Využití odpadních látek jako sekundárních surovinových zdrojů pro výrobu stavebních hmot. Polymercementové hmoty – návrh a hodnocení vlastností.

Pedagogická činnost:
Vyučuje předměty BI02 Zkušebnictví a technologie, CJ06 Organizace a řízení závodů, CJ09 Ekologie ve stavebnictví, CJ51 Oceňování.
Členka oborových rad: obor Stavebně materiálové inženýrství a obor Městské inženýrství.
Školitelka 1 doktoranda – disertační práce obhájena 2013.
Spolupráce na 5 projektech OPRLZ a OPVK podporujících pedagogickou činnost na FAST.

Projekty a granty:
Řešitelka 1 projektu, členka řešitelského kolektivu 8 národních a 2 mezinárodních projektů.

Publikační činnost do r. 2013: 3 články v odborném periodiku s impakt faktorem, 4 články ve vědeckém časopise bez impakt faktoru, 3 příspěvky ve sborníku světového kongresu, 62 příspěvků ve sbornících mezinárodní nebo národní vědecké konference, 2 publikace v odborném časopise.

1 ÚVOD

Kompozity nebo také multifázové materiály jsou definovány jako heterogenní systémy složené ze dvou nebo více materiálů či fází. Výsledné vlastnosti těchto kompozitů lze odvodit od vlastností jednotlivých složek, ale je také třeba vzít v úvahu jejich synergická spolupůsobení. Tyto interakce jsou velmi důležité pro pochopení chování kompozitu. V případě cementových kompozitů nemůže být většina vlastností výsledného produktu jednoduše odvozena z jeho skladby, ale musí být stanovena na základě jejich struktury, a to nejčastěji formou experimentu.

Kompozity na bázi cementu jsou vysoce heterogenní materiály, jejichž struktura je složena z rozdílných složek:

- zrna kameniva,
- zhydratované slínkové minerály – cementové pojivo,
- zbytky nezhydratovaných zrn cementu,
- dutiny, různé druhy pórů a trhlin,
- vyztužení, polymerní film a polymerní částice,
- voda, vzduch a jiné plyny, které částečně vyplňují dutiny.

Speciální oblast kompozitů představují také kontaktní zóny na rozhraních a různé druhy rozhraní označované jako ITZ (Interface Transition Zone):

- mezi zrny kameniva a cementovým pojivem,
- mezi vyztužením a cementovým pojivem,
- mezi starým a novým betonem (v případě oprav a rekonstrukcí).

Jako rozhraní je chápána oblast přímého kontaktu mezi dvěma přilehlými materiály či materiálovými fázemi. Vlastnosti rozhraní jsou závislé zejména na hrubosti povrchu materiálů, jejich čistotě, schopnosti smáčivosti jednoho materiálu a souvisejícího vlivu na materiál druhý a především na podmínkách vytvrzování pojiva. Struktura cementového kompozitu se mění v závislosti na čase s ohledem na probíhající proces hydratace a následného tvrdnutí cementové pasty, ze které se stává tvrdý a křehký příp. kvazikřehký materiál.

Velký rozvoj všech druhů cementových kompozitů byl výsledkem schopnosti těchto hmot splnit nové náročné požadavky stavebnictví. Podíváme-li se do historie cementových kompozitů, nalezneme zde periody plynulého výzkumu a periody progresivního rozvoje souvisejícího s vznikajícími inovacemi a objevy. Po přibližně 100 letech se na počátku osmdesátých let objevily pokročilé cementové kompozity, které v současnosti představují novou generaci různých typů kompozitů pro stavebnictví, a jejich aplikace přispívá ke splnění nových požadavků. Nicméně je zde stále celá řada problémů, jejichž prozkoumání by mělo být zajištěno dalším výzkumem stavebních hmot obecně, zejména pak výzkumem cementových kompozitů. Mezi nejdůležitější patří zvýšení kvality za účelem uspokojení rostoucích potřeb na trvanlivost konstrukcí (bydlení, doprava, průmyslová výstavba) a požadavků na trvale udržitelný život (hospodaření s přírodními surovinami, energií a prostorem, omezení emisí plynů, ochrana vody atd.) [1].

Polymery modifikované malty (PMM), označované také jako polymercementové malty (PCM) a betony (PCC), patří do kategorie kompozitů vyráběných pomocí částečné náhrady cementového pojiva polymery, tj. polymerními přísadami a cementovými modifikátory, které umožňují tvorbu pevnějších vazeb mezi cementovým pojivem a polymerem. Občas jsou používána také polymery modifikovaná pojiva, která jsou vyráběna bez plniv [2].

V posledních sedmdesáti letech byl prováděn na celém světě rozsáhlý aktivní výzkum v této oblasti, jehož výsledky představují velmi populární a důležité konstrukční materiály, které jsou v současnosti používány. Velké množství technických inovací v rámci stavebních konstrukcí přinášejících užitečné směsi polymery modifikovaných malt a betonů bylo realizováno a rozvíjeno průmyslově vyspělými zeměmi.

V současnosti je pozorovatelný velký zájem o využití polymery modifikovaných malt a betonů jako správkových materiálů pro poškozené konstrukce z vyztuženého betonu. Tyto PMM a PMC představují slibné konstrukční materiály budoucnosti díky velmi vyrovnanému poměru „cena/výkon“, srovnáme-li tento s dalšími kompozity.

Malty a betony vyráběné z portlandského cementu jsou známé po celém světě více jak 170 let. Nicméně, tyto materiály mají své nevýhody, jako například zpožděné tvrdnutí, nízkou tahovou pevnost, vysoké smrštění, nízkou odolnost vůči chemikáliím a jiné nedostatky. Za účelem redukce těchto nevýhod bylo vyzkoušeno použití polymerů. Jeden z těchto pokusů představují PMM a PMC, které jsou vyráběny modifikací cementových materiálů pomocí latexů, redispergovatelných polymerních prášků, vodou ředitelných polymerů, kapalných pryskyřic a monomerů. Takto vzniklé polymery modifikované malty a betony mají monolitickou matici, kde se vzájemně prolíná hydratovaná cementová fáze s fází polymerní [2].

Dle definice Světové komise pro životní prostředí a rozvoj lze považovat rozvoj za udržitelný tehdy, naplní-li potřeby současné generace, aniž by ohrozil možnosti naplnit potřeby generací příštích. Priority a cíle udržitelného rozvoje ČR jsou řazeny do pěti prioritních os, přičemž jedním z cílů prioritní osy 2 – Ekonomika a inovace – je podpora udržitelného materiálového hospodářství. Do aktivit přispívajících k naplnění udržitelného materiálového hospodářství patří také výzkum a vývoj v oblasti environmentálně šetrných technologií, které umožňují mimo jiné úsporu neobnovitelných primárních zdrojů díky využití alternativních surovin. Jeden ze zdrojů alternativních surovin nahrazujících přírodní materiály představují odpadní látky, které přestávají být odpadem právě tehdy, když je zajištěno jejich další využití. V případě alternativních surovin použitých v této práci se jedná o tzv. materiálové využití odpadů, protože tyto alternativní suroviny jsou využity jako materiál.

2 HISTORIE POLYMERY MODIFIKOVANÝCH CEMENTOVÝCH MATERIÁLŮ

První reference o použití přírodního latexu pochází ze 16. století od Španělů, kteří v rámci svých objevů v Jižní Americe přivezli informaci o požití latexu ze stromu *Hevea brasiliensis* místními indiány pro výrobu bot [3]. Koncept spojení polymeru s hydraulickým pojivem není nový a první patent vytvořený L. Cressonem v Británii pochází z roku 1923. Tento patent byl použit na výrobu cementové dlažby, používal přírodní latexy a cement byl použit jako plnivo. První patent odpovídající současnému pojetí PMM a PMC byl publikován v roce 1924 V. Lefeburem. Ten jako první z řady odborníků zabývajících se využitím přírodních latexů sestavil proporcionální metodu pro skladbu směsi. Tento patent představuje z historického hlediska zásadní bod.

Podobná myšlenka byla patentována S. M. Kirkpatrickem v roce 1925 a během dvacátých a třicátých let byl prováděn výzkum v oblasti využití přírodních latexů pro malty a betony. Prvním, kdo navrhl využití synteticky vyrobených polymerů, byl v roce 1932 A. E. Bond. V roce 1933 přišel A. G. Rodwell v Německu s patentem, kde byla využita pro PMM a PMC synteticky vyrobená pryskyřice, a také polyvinylacetát. Celkově lze říci, že třicátá léta znamenala zásadní obrát ve skladbě PMM a PMC, který spočíval v přechodu od využívání přírodních latexů k použití synteticky vyrobených latexů a pryskyřic [3]. Ve čtyřicátých letech byl poprvé použit polyvinylacetát jako polymerní přísada pro PMM i PMC. V Británii byly PMM od čtyřicátých let používány pro povrchové úpravy mostů a lodí, pro dlažby, podlahy, antikorozi a lepicí hmoty [2].

V roce 1953 zveřejnil J. M. Geist a kolektiv detailní studii zaměřenou na PMM modifikované polyvinylacetátem a přinesl mnoho cenných návrhů pro další výzkum a vývoj polymery modifikovaných systémů. 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 využíváný. 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 [4].

Mezi populární, ve vodě rozpustné, polymery využívané jako modifikátory cementu, patří methylcelulosa. Jejich použití je široce rozšířeno ve výrobě lepicích hmot pro keramické obklady a dlažby již od počátku šedesátých let zejména v případě, že je použito nižší dávkování polymerní přísady.

Značný vývoj a výzkum PMM a PMC byl prováděn v sedmdesátých letech minulého století po celém světě. Od osmdesátých let se staly PMM a PMC dominantními materiály používanými ve stavebnictví a v současnosti představují velmi populární celosvětově používané konstrukční materiály.

3 PRINCIPY MODIFIKACE CEMENTOVÝCH KOMPOZITŮ POLYMERY

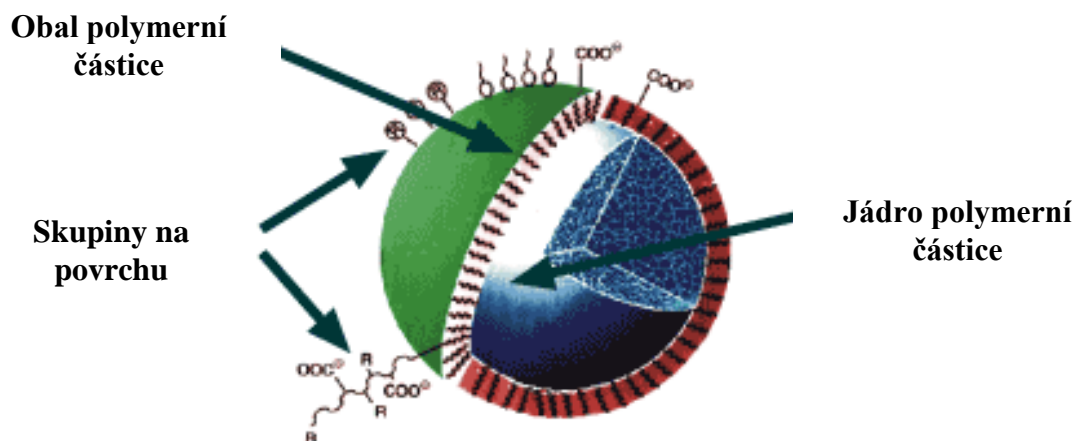
Obecně lze říci, že existují tři různé způsoby, jak lze použít polymer pro výrobu malt a betonů:

- a) polymery modifikované malty (PMM) a betony (PMC),
- b) polymerní malty (PM) a betony (PC),
- c) polymery impregnované malty (PIM) a betony (PIC).

Pozornost je zaměřena na oblast modifikovaných cementových hmot, kde výroba PMM a PMC probíhá smícháním polymerů nebo monomerů v dispergované, práškové nebo tekuté formě s cementovou maltou či betonem, a je-li to potřebné, monomer obsažený v cementové maltě či betonu je polymerizován až „in situ“. Tuto hmotu pak nazýváme jako dvousložkovou, je-li ke klasické hmotě během míchání na stavbě přidávána polymerní složka v podobě disperze, nebo jednosložkovou, je-li polymerní složka vnášena do hmoty již během výroby v suché podobě ve formě tzv. redispergovatelných polymerů. O redispergovatelném polymeru v práškové formě právě tehdy, když je schopen po smíchání s vodou za běžné teploty obnovit typické vlastnosti disperze [8]. Při vysoušení disperze je nutné zajistit, aby v tomto prvním výrobním kroku byla schopnost tvorby filmu reverzibilní a při dalším použití prášku již ireverzibilní. Tento problém se v praxi řeší použitím ochranných koloidů, které tvoří obal polymerních částic, ale jsou rozpustné ve vodě, takže po smíchání s vodou jsou schopny vytvořit polymerní film [9].

Na Obr. 1 je znázorněna polymerní částice ve vodě. Hlavní požadavky na polymerní latexy jako modifikátory cementových kompozitů jsou následující:

- a) vysoká chemická stabilita a odolnost vůči velmi aktivním kationtům jako jsou Ca^{2+} a Al^{3+} , které se uvolňují během hydratace cementu,
- b) vysoká mechanická stabilita a odolnost vůči zátěži vznikající během míchání, následného transportu a čerpání směsi,
- c) nízký provzdušňovací účinek pomocí použití odpěňovače,
- d) bez nepříznivého vlivu na hydrataci cementu,
- e) formování polymerního filmu v maltách a betonech díky nízké minimální filmotvorné teplotě a vysoké adhezi k hydratačním produktům a kamenivu,
- f) výborná odolnost vůči vodě a alkáliím,
- g) teplotní stabilita – odolnost vůči podmínkám, které mohou nastat při transportu a skladování (např. odolnost vůči mrazu nebo vysokým letním teplotám) [2].



Obr.1 Polymerní částice o průměru 100 nm, obsah pevné složky cca 50 % [16].

Vytvrzená cementová pasta má aglomerovanou strukturu tvořenou kalcium-silikátovými hydráty a hydroxidem vápenatým, vázanou slabými van der Waalsovými silami, a proto zde při zatížení snadno dochází ke vzniku mikrotrhlin. Tento jev vede k nízké pevnosti v tahu za ohybu a nízké lomové houževnatosti nemodifikovaných cementových malt. Oproti tomu v systému polymerními latexy modifikovaných malt a betonů jsou mikrotrhlinky přemostěny vytvořeným polymerním filmem nebo membránami a zároveň jsou zde vytvořeny silné vazby s hydratačními produkty a kamenivem [19].

Některé nevyhovující výsledky v počátcích výzkumu byly způsobeny nekompatibilitou organických materiálů s hydratujícím portlandským cementem: organické látky inhibovaly hydrataci cementu a zásadité prostředí cementové pasty zamezovalo polymeraci. Tyto nedostatky byly odstraněny použitím vhodných typů moderních polymerů [7]. Autoři [21] ve své práci zaměřené na sledování dlouhodobých vlastností PMM prokázali, že po více než 10 letech vykazují PMM stabilní mechanické vlastnosti a u polymerní složky nedošlo ke změně morfologie.

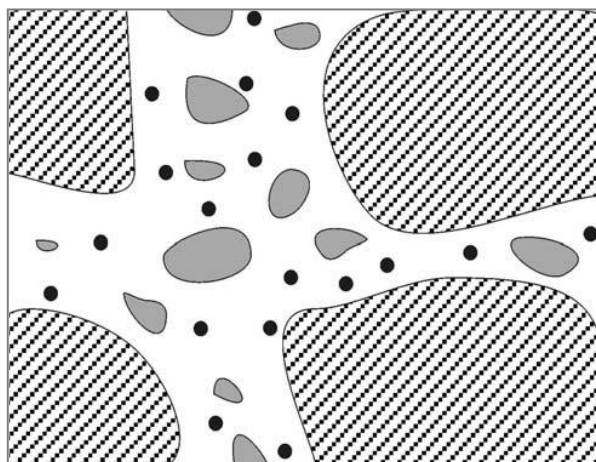
4 MECHANISMUS TVORBY MATRICE POLYMERCEMENTOVÉHO KOMPOZITU

Vzájemné spolupůsobení probíhající cementové hydratace s polymerními složkami tvořícími polymerní film je zobrazeno v „Integrovaném modelu Ohama-Beeldens-Van Gemert“ [5], který je výsledkem spolupráce japonské a belgické výzkumné skupiny. Tento model je založený na třífázovém modelu publikovaném v roce 1995 Y. Ohamou [2] a doplněný o další poznatky ze spolupůsobení jednotlivých komponentů s důrazem na průběh v čase.

Utváření polymerního filmu může probíhat od chvíle, kdy mají kapičky polymeru dostatečnou energii na to, aby překonaly odpudivé síly vznikající z povrchově aktivních látek. Jinak řečeno, pokud je dosaženo dostatečně vysoké teploty způsobující Brownův pohyb, nebo jestliže působí okolo polymerních kapiček v kapalně vrstvě další síly, jako například kapilární síly, nebo je voda spotřebována pokračující hydratací cementu, mohou se dvě kapičky k sobě navzájem přiblížit a splynout, což umožňuje formování polymerního filmu. Tento proces může probíhat společně s probíhající hydratací cementu, zejména pak v případě prostředí s nižší relativní vlhkostí. Toto umožňuje částečné nebo úplné zapouzdření cementových zrn vedoucí ke zpomalení hydratačního procesu. Jednotlivé kroky průběhu tvorby polymerního filmu uvádějí obrázky č. 2–5.

Krok č. 1

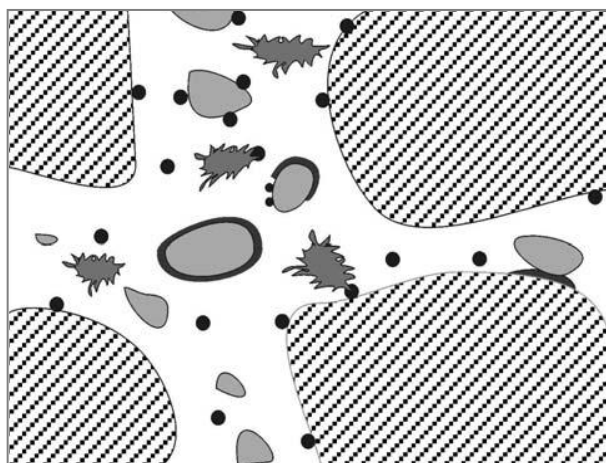
Ihned po smíchání směsi PMM s vodou dojde k rozptýlení cementové i polymerní složky ve vodě. Zahajuje se první část hydratace cementu, což vede k tvorbě pórů s alkalickým roztokem. Tato fáze je v integrovaném modelu označena jako krok 1, viz Obr. 2.



Obr. 2 Krok č. 1 – směs ihned po rozmíchání s vodou: kamenivo, částice cementu a polymeru, formují se malé ettringitové jehličky [5].

Krok č. 2

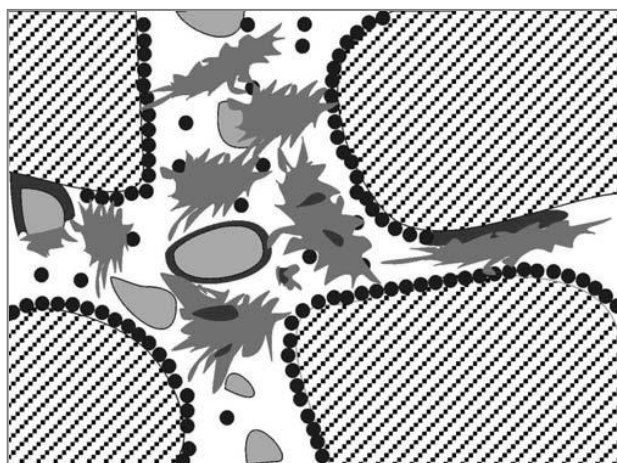
Druhý krok je znázorněn na Obr. 3. Část polymerních složek se nedotýká ani povrchu cementových zrn, ani kameniva. Samozřejmě že podíl polymeru a cementu určuje množství polymerů přítomných v pórech s alkalickým roztokem, a také množství polymerů vyskytujících se na povrchu kameniva. Část polymerních částic již může splynout a začít tvořit polymerní film, což se přednostně děje na povrchu hydratačních produktů, kde na polymerní částice navíc působí síly, které jsou vyvolány spotřebováváním vody na hydrataci cementu. Takto vzniklý polymerní film může částečně nebo kompletně obalit cementová zrna a způsobit zpomalení, případně i zastavení, hydratace cementových zrn. V případě suchých podmínek, tj. při uložení v prostředí s nižší relativní vlhkostí, bylo zjištěno, že může docházet k tvorbě polymerního filmu – dochází k flokulaci polymerních částic na omezených místech, ale nedochází v tomto stádiu ke koalescenci.



Obr. 3 Krok č. 2 – polymerní částice spolupůsobí s cementovými zrn a kamenivem [5].

Krok č. 3

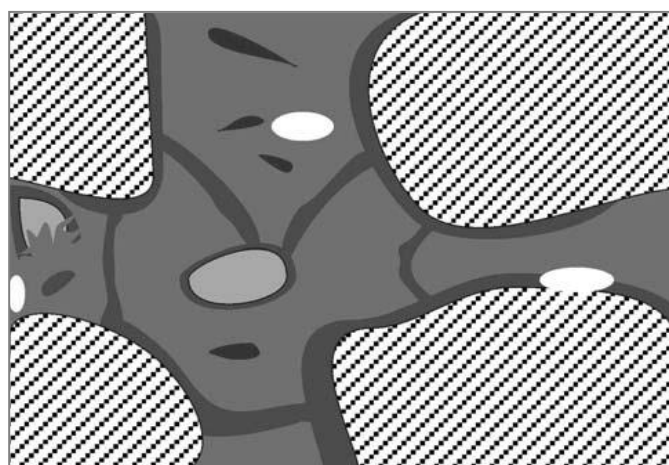
Následující krok, viz Obr. 4, se skládá z hydratace cementu, polymerní flokulace a možnosti koalescence vedoucí k tvorbě polymerního filmu. Tyto procesy jsou závislé na podmínkách ošetřování vzorků. Při suchém ošetřování je zpomalena celková tvorba filmu a v této fázi je omezen vliv na vlastnosti čerstvé směsi. V případě mokrého ošetřování, tj. při uložení ve vlhkém prostředí nebo při uložení ve vodě, se v rámci tohoto kroku tvoří polymerní film, který ovlivňuje proces cementové hydratace stejně jako vývoj pevnosti v raném stáří vzorků. Dostatečné množství kapalné fáze umožňuje tvorbu hydratovaných sloučenin, a tím také tvorbu kombinovaných anorganických a organických produktů. Částice různých typů vznikajících produktů jsou odvislé od použitého poměru polymeru a cementu. Polymerní částice obsažené v těchto hydratačních sloučeninách nepřispívají ke zvýšení pevnosti vzniklého produktu.



Obr. 4 Krok č. 3 – pokračuje tvorba hydratované fáze, polymerní film se začíná tvořit specifických bodech – dochází ke koalescenci polymerních částic a tvorbě souvislého polymerního filmu [5].

Krok č. 4

Poslední krok je znázorněn na Obr. 5 a zahrnuje další postup hydratace a závěrečnou tvorbu polymerního filmu. Během hydratace cementu dochází k nepřetržité tvorbě polymerního filmu při přesunu vody v pórovém roztoku. Část polymerních složek, která se stále nachází ve formě disperze, se objevuje výhradně v kapilárních pórech, na rozhraní kameniva a v polymer-cementové fázi. To je ta část, která výrazně přispívá k elasticitě a konečným pevnostem.



Obr. 5 Krok č. 4 – poslední krok, kde pokračuje hydratace cementu a koalescence polymerních složek – je vytvořen polymerní film a cement je zhydratovaný [5].

V posledním 4. kroku je spojitost polymerních fází v pojivové matici zvýšená v případě vysokého poměru polymeru a cementu. V případě dosažení minimální filmotvorné teploty (MFT) pro danou polymerní disperzi je tvorba filmu výraznější než při dosažení vytvrzovací teploty, kdy polymerní složky nemohou splynout do kontinuálního filmu, ale zůstávají jako shluky polymerních částic.

„Integrovaný model Ohama-Beeldens-Van Gemert“ může být vykreslen s různými podmínkami při stárnutí vzorků. 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 [5].

Také studie provedená autory Jenni, A. a kol. [24] potvrdila, že prostředí, ve kterém jsou vzorky PMM uloženy, hraje zásadní roli, protože významně ovlivňuje vlastnosti polymerního filmu a tím i výsledné vlastnosti polymeru modifikované malty.

5 REAKCE MEZI KOMPONENTY SLOŽENÉ MATRICE

5.1 ETHERY CELULOSY

Ethery celulosy (Cellulose Ether – CE) patří mezi rozšířené přísady používané pro průmyslově vyráběné hmoty za účelem zlepšení specifických vlastností během zpracování čerstvé směsi. Tyto organické přísady kombinují možnost úpravy reologických vlastností a retence vody. V případě výroby PMM se nejčastěji jedná o hydroxyethylmethyl celulosu (HEMC) a hydroxypropylmethyl celulosu (HPMC) [25].

Ethery celulosy jako významná zahušťka a činidlo snižující obsah vzduchu upravují zpracovatelnost čerstvých cementových směsí na požadovanou úroveň. Ethery celulosy přispívají k dosažení vysoké retenční kapacity zabraňující rychlému nasáknutí vody z čerstvé směsi do podkladu, čímž dochází k výraznému zlepšení vlastností směsi. Přídavek etheru celulosy ovšem může na druhou stranu vyvolat nekontrolované a problematické zpomalení hydratace cementu. Současné znalosti z molekulové skladby etherů celulosy již umožňují poměrně přesně předpovídat kinetiku hydratace cementových směsí obsahujících CE. Autoři [10] sledovali vliv CE na nukleaci C–S–H fáze a tvorbu portlanditu při hydrataci C_3S . Dosavadní studie ukazují, že dochází k adsorpci polysacharidu na povrchu minerálů. Obecně se předpokládá, že polysacharidy reagují s hydroxidy kovů, které jsou ukotveny na povrchu minerálů. Co se trvanlivosti CE v polymercementovém kompozitu týče, bylo prokázáno, že ethery celulosy jsou stabilní v zásaditém prostředí a nevykazují degradaci [26].

5.2 KOPOLYMER ETHYLENU A VINYLACETÁTU

Kopolymer ethylenu a vinylacetátu (EVA) patří celosvětově mezi nejpoužívanější typy polymerů pro cementové malty. Kopolymer EVA se vyrábí blokovou radikálovou vysokotlakou polymerací při tlaku 140 MPa a teplotě 180–250 °C [29]. Jeho použití je vhodné zejména tam, kde je nutné zajistit plasticitu a retenci vody u čerstvé směsi, dále přídržnost, pevnost v tahu za ohybu, nepropustnost a lomovou houževnatost u zatvrdlé hmoty. V praxi se používá zejména pro lepicí a stěrkové hmoty, samonivelační hmoty, správkové hmoty a další.

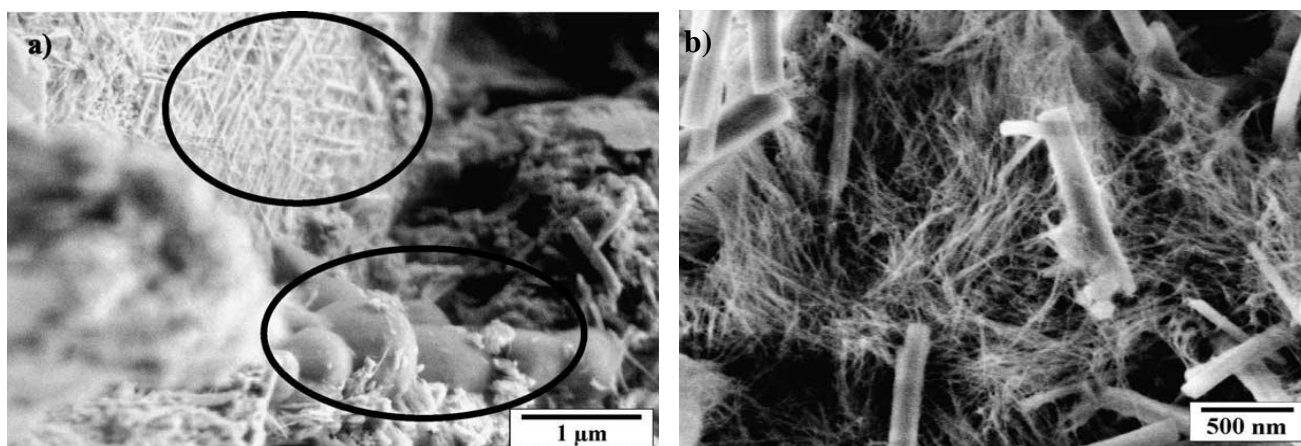
Přestože je použití kopolymeru ethylenu a vinylacetátu pro výrobu malt celosvětově rozšířené, existují různé názory na spolupůsobení cementu s polymerní fází. Některé výsledky rozsáhlých výzkumů zaměřených na zkoumání vlastností EVA modifikované cementové pasty ukazují na fyzikální i chemická spolupůsobení mezi EVA a hydratujícím cementem [6, 13]. V EVA modifikovaných cementových hmotách bylo nalezeno velké množství Hadleyho zrn [11, 12], což svědčí o faktu, že kopolymer zpomaluje celý hydratační proces. Taylor a Turner [14, 17] tvrdí, že tento typ vnitřní struktury se vyskytuje v případech, kdy je hydratační proces pomalejší než rozpouštění bezvodých fází.

V rámci nově probíhajících výzkumů zaměřených na spolupůsobení cementu a kopolymeru EVA byl zaveden nový parametr označený jako „Extension of Hydrolysis (EH)“ [15], čili prodloužení hydrolyzy, který byl navržen za účelem sledování průběhu a vzájemných vztahů při hydrolyze EVA. Parametr EH se hodnotí pomocí infračervené spektroskopie. Autoři [18] uvádějí, že vyšší obsah etylenu v EVA přispívá k omezení hydrolyzy acetátových skupin v zásaditém prostředí. J. Rottstegge a kol. [20] zjistili, že kopolymer EVA stabilizovaný na povrchu částic polyvinylalkoholem je odolný vůči působení zásaditého prostředí v případě, že je obsah etylenu v EVA kolem 22 % hmotnostních, zatímco při obsahu etylenu nižším než 9 % hmotnostních dochází k hydrolyze, kterou tito autoři ve své práci prokázali.

5.3 SPOLUPŮSOBENÍ EVA S ETHERY CELULOSY A HYDRATUJÍCÍM PORTLANDSKÝM CEMENTEM

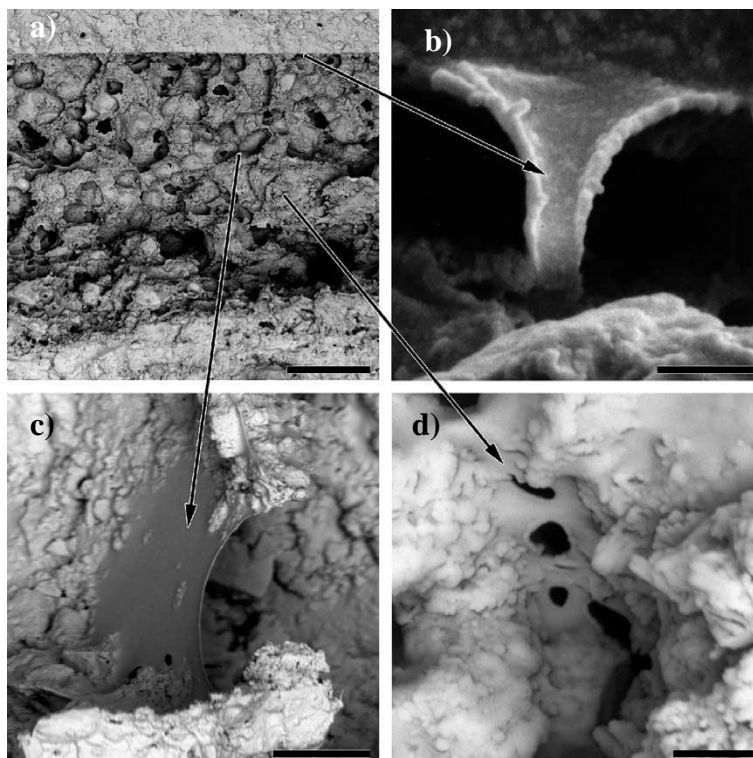
Lepicí polymercementová malta pro keramické obklady a dlažby je typickým představitelem PMM, kde je s ohledem na požadované vlastnosti čerstvé i zatvrdlé malty nutné použít jak redispergovatelný polymer, tak ethery celulosy. Vliv použití kombinace těchto organických aditiv na výslednou strukturu hydratačních produktů se obecně příliš neliší od skutečností uvedených v předchozích kapitolách.

Provedenými experimenty prokázali J. Rottstegge a kol. [20] vliv aplikace této kombinace na nárůst množství ettringitu přešlého do formy monosulfátu, nalezeného v hydratovaných PMM. Tito autoři rovněž uvádějí, že v mikrostruktuře malt obsahujících kopolymer EVA a CE našli kromě polymerního filmu také slabou síť jemných polymerních vláken, vzniklých pravděpodobně z polyvinylalkoholu, viz Obr. 6. Kromě slabé sítě jemných polymerních vláken našli textury, kterými byly ve velmi uspořádaných shlucích pokryty krystaly vzniklé jako hydratační produkty cementu, jako např. krystaly portlanditu.



Obr. 6 Snímky z REM: (a) částečně vytvořený polymerní film (přední část) a jemná polymerní vlákna; (b) síť polymerních vláken mezi jehličkami ettringitu ve zhydratované PMM [20].

Současná existence anorganické pojivové části a organických aditiv představuje vzájemné ovlivnění dvou základních procesů: tvorba polymerního filmu a hydratace cementu. Srovnáme-li PMM s betony, jsou tenkovrstvé PMM typické vyšší hodnotou vodního součinitele a také nižší mírou hydratace cementu (méně než 30 % ve srovnání s hodnotami 90 %, které jsou uváděny u betonů). PMM jsou ve srovnání s betony typické také vyšším obsahem vzduchu (cca 25 % namísto <5 % u betonů) [22]. Ukázky z mikrostruktury typické lepicí malty pro keramické obklady a dlažby jsou uvedeny na Obr. 7.



Obr. 7 Snímky z REM znázorňující mikrostrukturu lepicí hmoty pro keramické obkladové prvky obsahující kopolymer EVA a CE: (a) celková skladba; (b) polymerní film přemostující prostor ve smršťovací trhlině na rozhraní keramický prvek/malta; (c) film vytvořený etherem celulosy ve vzduchovém póru; (d) polymerní film vytvořený v kapilárním póru [22].

A. Jenni a kol. [22] se zaměřili na vztah mezi mikrostrukturou a makroskopickými vlastnostmi PMM obsahujících kopolymer EVA a CE. Provedenými studiemi byla prokázána závislost fyzikálních vlastností na mikrostruktuře. Například autoři D. A. Silva a kol. [23] sledovali vzájemný vztah mezi pórovitostí (velikostí a distribucí pórů) a mírou modifikace. V rámci stanovení křivky distribuce pórů u čistých a kopolymerem EVA modifikovaných malt byly zjištěny nejméně dva výrazné píky odpovídající mikropórům a kapilárním pórům, a to v oblasti 3,9 nm a 40–75 nm. Obsah kopolymeru EVA způsobil nárůst pórovitosti v oblasti 40–75 nm, a to zejména při obsahu 20 % EVA (20 % z hmotnosti cementu). Vysoký obsah hydroxyethyl celulosy (HEC) změnil průběh křivky tak, že byly zaznamenány další dva píky v oblasti 50 nm–1 μ m. Tato změna nastala pravděpodobně vlivem delšího průběhu hydratace, kdy byla přítomností HEC voda obsažena ve vzniklém gelu, a díky efektu zadržení vzduchu byl umožněn vznik větších pórů. Dle očekávání byl potvrzen předpoklad, že velikost a distribuce pórů je výrazně ovlivněna podmínkami zrání vzorků. Ponoření vzorku do vody po dobu 7 dní způsobilo výrazné snížení počtu pórů o velikosti 50 nm–1 μ m.

Klasifikace pórů a vlastností s tím souvisejících, která je uvedena v Tab. 1, byla sestavena autory D. A. Silva a kol. [23].

Tab. 1 Klasifikace pórů hydratované cementové malty a vlastnosti, které ovlivňují [23].

Označení	Průměr pórů	Vliv na vlastnosti
„Gelová“ porosita	<10 nm	Smrštění
Střední kapiláry	10–50 nm	Pevnost, propustnost a smrštění při vysoké relativní vlhkosti
Velké kapiláry	50 nm–1 μm	Pevnost a propustnost
Velké kapiláry a vzduchové póry	> 1 μm	Pevnost

Zatím bylo publikováno jen velmi málo studií zabývajících se polymery v PMM z pohledu jejich morfologie a mikrostruktury PMM. Byly publikovány poznatky z adsorpce polymerů na zrnech cementu probíhající okamžitě po přidavku vody, což vede ke vzniku počáteční tvorby polymerního filmu a způsobuje snížení rychlosti hydratace. Zbývající část polymeru, který je pravděpodobně dispergován v pórovém roztoku, přechází do formy polymerního filmu během následného vysoušení vzorků. Pro pochopení výsledné formy a distribuce polymeru v mikrostruktuře PMM, která ovlivňuje výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti PMM aplikované jako tenkovrstvé hmoty, je třeba vzít v úvahu roli nehomogenity výsledného systému. Jedná se jak o nehomogenitu rozhraní malta/keramický obkladový prvek a malta/podklad, tak o další lokální nehomogenitu vzniklou mechanickými (např. aplikace), fyzikálními (např. kapilární síly, vypařování) a chemickými (např. srážecí reakce) procesy.

Autoři A. Jenni a kol. [22] popsali vliv organických aditiv (EVA a CE) na mikrostrukturu a fyzikálně-mechanické vlastnosti PMM následovně:

- a) Přídavek polymerů zvyšuje hodnoty přídržností. Byla zkoumána mikrostruktura těchto hmot, která potvrdila rovnoměrné rozptýlení polymeru v polymercementové matici, což způsobilo zlepšení jak koheze, tak adheze.
- b) Polymerní film o velikosti 10–100 μm byl nalezen ve vzduchových pórech. Tento film byl obvykle tvořen etherem celulosy jako sekundárním polymerním komponentem s tendencí prorůstati mezi cementové fáze. Lze tedy konstatovat nalezení převládajícího výskytu polymeru i CE ve formě filmu, který je zodpovědný za nárůst hodnot přídržností. Afinita k tvorbě polymer-celulosového filmu a jeho morfologie je závislá na typu redispergovatelného polymeru. Jak EVA, tak CE jsou rozpouštěny v pórovém roztoku a během vysoušení vzorku mohou tvořit film.
- c) Během tzv. otevřené doby vyvolává vypařování proudění vody obsažené ve směsi na povrch vzorku, zatímco kapilární síly způsobují transport vody do pórovitého podkladu a tento proces pokračuje také po aplikaci keramických obkladových prvků. Transport pórové vody vede k pohybu rozpuštěných částic, což má za následek zřetelné obohacení povrchu podkladu o PVA a CE. S ohledem na anorganické složky, pohyb těchto částic rozpuštěných v transportované vodě vede k úbytku portlanditu směrem k rozhraní malta/podklad.
- d) Výzkum potvrdil, že nejslabším článkem systému je rozhraní malta/keramický obkladový prvek. Přídržnost celého systému je ovládána charakteristikou tohoto rozhraní. S ohledem na tento fakt by měl být další výzkum zaměřen na zlepšení vlastností právě tohoto rozhraní.

6 ALTERNATIVNÍ SUROVINY VYUŽITELNÉ VE VÝROBĚ POLYMERCEMENTOVÝCH MALT

Pojem druhotná surovina není v legislativě ČR týkající se odpadového hospodářství vymezen, nicméně se jedná o běžně používaný termín, kdy se druhotnou surovinou rozumí materiály, které jsou bezprostředně využívány ve výrobním procesu, tj. bez jakékoli úpravy či zpracování jsou určeny k materiálovému využití nebo recyklaci.

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech [51] ve znění dalších předpisů byl od svého vzniku již 27krát novelizován, což svědčí o stále aktuální potřebě řešení problematiky odpadů a jejich využití. Zákon definuje odpad jako každou movitou věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů uvedených v příloze č. 1 k tomuto zákonu.

Členské státy EU měly povinnost přijmout do 12. prosince 2010 právní a správní předpisy nezbytné k dosažení souladu se Směrnicí evropského parlamentu a rady ES č. 98/2008 [52] a jedním z nově zavedených pojmů je vedlejší produkt. Vedlejší produkt – je definován jako movitá věc, která vznikla při výrobě, jejímž prvotním cílem není výroba nebo získání této věci – se nestává odpadem, pokud:

- a) vzniká jako nedílná součást výroby,
- b) její další využití je zajištěno,
- c) její další využití je možné bez dalšího zpracování způsobem jiným, než je běžná výrobní praxe,
- d) její další využití je v souladu se zvláštními právními předpisy a nepovede k nepříznivým účinkům na životní prostředí nebo lidské zdraví.

Některé druhy odpadu přestávají být odpadem, jestliže poté, co byl odpad předmětem některého ze způsobů využití, splňuje tyto podmínky:

- a) věc se běžně využívá ke konkrétním účelům,
- b) pro věc existuje trh nebo poptávka,
- c) věc splňuje technické požadavky pro konkrétní účely stanovené zvláštními právními předpisy nebo normami použitelnými na výrobky a
- d) využití věci je v souladu se zvláštními právními předpisy a nepovede k nepříznivým dopadům na životní prostředí nebo lidské zdraví.

Materiálové využití odpadů je způsob využití odpadů zahrnující recyklaci a další způsoby využití odpadů jako materiálu k původnímu nebo jiným účelům, s výjimkou bezprostředního získání energie. Recyklací odpadů se rozumí jakýkoliv způsob využití odpadů, kterým je odpad znovu zpracován na výrobky, materiály nebo látky pro původní nebo jiné účely jejich použití, včetně přepracování organických materiálů; recyklací odpadů není energetické využití a zpracování na výrobky, materiály nebo látky, které mají být použity jako palivo nebo zásypový materiál.

7 VLASTNOSTI NOVĚ NAVRŽENÝCH A ZKOUŠENÝCH POLYMERCEMENTOVÝCH HMOT

Vlastnosti surovin a nově vyvíjených polymercementových hmot byly sledovány v souladu s platnými normativními předpisy. Kromě toho byly využity fyzikálně chemické metody pro studium mikrostruktury, a to: rentgenová difrakční analýza (RTG), diferenční termická analýza (DTA), rastrovací elektronová mikroskopie (REM) a vysokotlaká rtuťová porozimetrie.

Tab. 2 Celkový přehled zkoušených hmot a použitých alternativních surovin.

Použité alternativní suroviny	Lepidla pro keramické obklady	Samo-nivelační hmoty	Hydroizolační stěrky	Správkové hmoty	Lepicí a stěrkové hmoty pro ETICS*
Elektrárenské popílký	✓	✓	✓	✓	✓
Odpadní propírky	✓	✓	✓	✓	✓
Brusné a řezné kaly	✓	✓		✓	✓
Slévárenský písek	✓	✓	✓	✓	✓
Odpadní polystyren				✓	✓
Odpadní pryžové granuláty	✓	✓		✓	✓
Odpadní lupky	✓	✓	✓	✓	✓
Odpadní křemelina	✓			✓	✓

*ETICS (External Thermal Insulation Composite Systems)

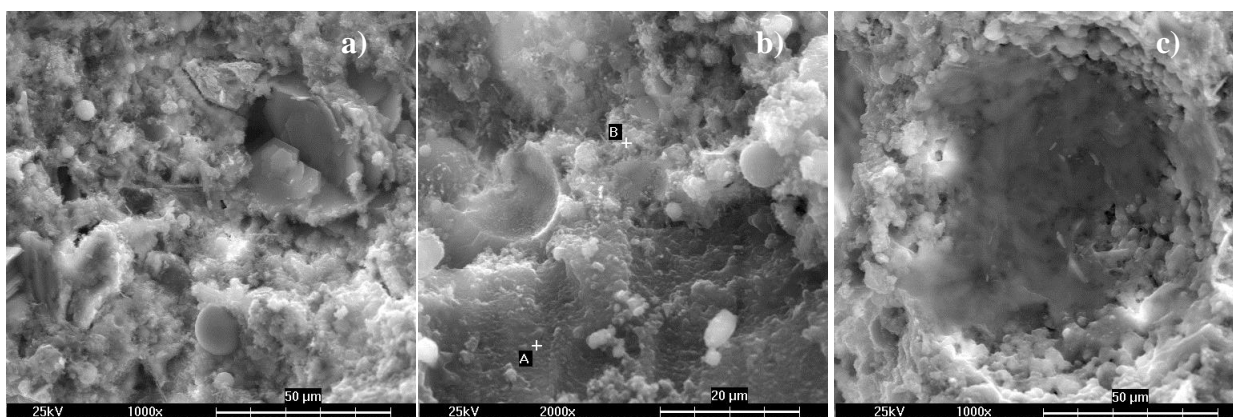
Byla provedena řada zkoušek a testů týkajících se ověření vhodnosti vybraných alternativních surovinových zdrojů pro sledované PMM. Celkový přehled je uveden v Tab. 2. V dalších kapitolách jsou uvedeny vybrané výsledky, které díky aplikaci alternativních surovin přinesly zlepšení požadovaných vlastností jednotlivých typů polymercementových hmot. U všech zkoušených hmot byly zkušební směsi připraveny tak, aby byla zachována požadovaná konzistence dle ČSN EN 1015-3 [40] nebo rozliti dle ČSN EN 12706 [42] umožňující jejich použití v praxi.

7.1 LEPICÍ HMOTY PRO KERAMICKÉ OBKLADY

Pro výrobu lepicích hmot pro keramické obkladové prvky byly použity standardní suroviny (cement CEM I 42,5 R, mleté vápence, redispergovatelný kopolymer EVA, ether celulosy a urychlovač tuhnutí cementu) a také alternativní suroviny uvedené v Tab. 2, kromě odpadního polystyrenu.

Odpadní polystyrenová drť byla po neúspěšných testech vyloučena z dalšího použití pro tento typ polymercementové hmoty. Jelikož se nanášení lepicí hmoty pro keramické obklady provádí pomocí ozubené stěrky, nebylo v případě použití odpadního polystyrenu dosaženo požadované aplikovatelnosti čerstvé směsi.

Provedenými zkouškami byla potvrzena vhodnost použití všech dalších typů alternativních surovin. Jednou z alternativních surovin, kterou lze úspěšně použít pro zvýšení hodnot přídržností a snížení hodnoty modulu pružnosti lepicí hmoty pro keramické obkladové prvky, je HD-PE (High-Density Polyethylene) granulát. Tento materiál nezpůsobuje komplikace při nanášení ozubenou stěrkou u čerstvé směsi a zlepšuje vybrané vlastnosti finální hmoty. Snímky z REM uvedené na Obr. 8 potvrdily zakomponování zrn HD-PE granulátu do cementové matrice a byl zde rovněž viditelný polymerní film, což potvrzuje, že přídavek HD-PE granulátu i popílku (lepidlo označeno A/6+FA50) neomezil tvorbu polymerního filmu, který ovlivňuje jak přídržnost, tak celkovou kohezi hmoty. Stanovení přídržností tahovou zkouškou bylo v souladu s ČSN EN 1348 [46] prováděno na 10 vzorcích.



Obr. 8 Snímky lepidla A/6+FA50 z REM: (a) struktura směsi s viditelnými zrny popílku a portlanditu, zvětšeno 1000×; (b) detail rozhraní: zrno granulátu A a cementové matrice B, zvětšeno 2000×; (c) detail polymerního filmu vytvořeného v póru lepidla po tepelném stárnutí, zvětšeno 1000× (foto P. Bayer).

Sledováním typu porušení soudržnosti při testování přídržností bylo potvrzeno, že rozhraní zrno HD-PE granulátu/cementový tmel nevykazuje zhoršení ve srovnání s rozhraním zrno vápence/cementový tmel, viz obrázky č. 9 a 10.

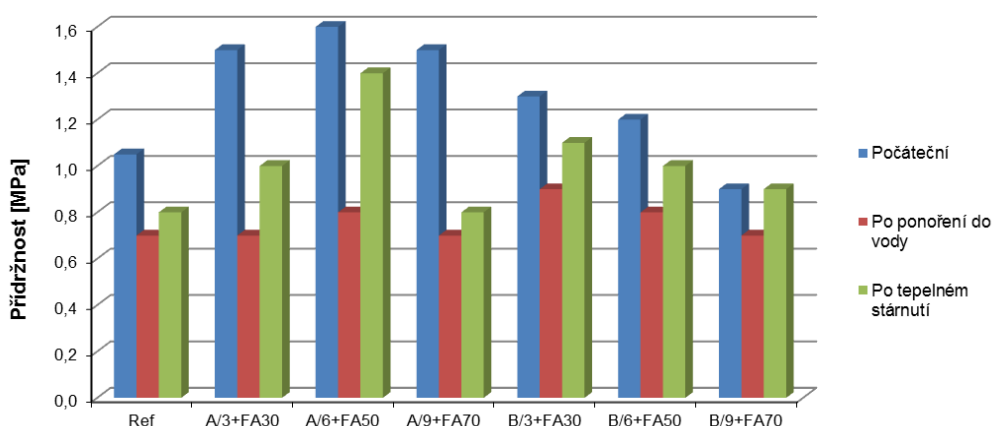


Obr. 9 Porušení soudržnosti hmoty při odtrhu referenčního lepidla.



Obr. 10 Porušení soudržnosti hmoty při odtrhu lepidla A/6+FA50.

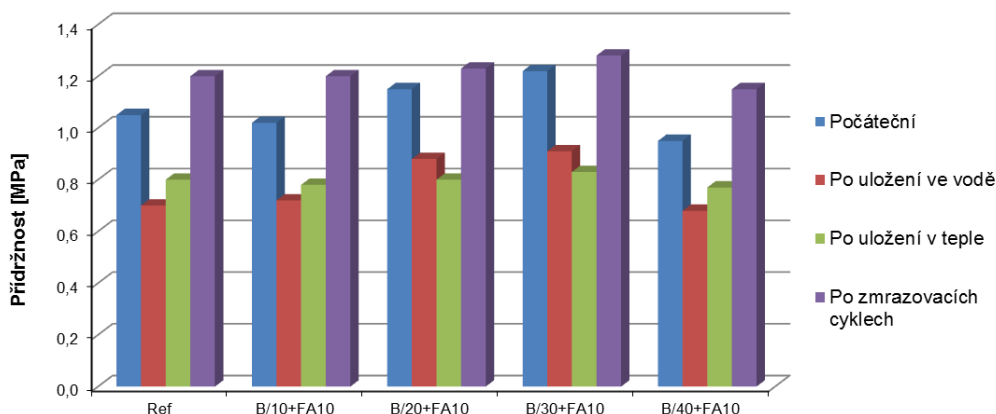
V případě použití kombinace alternativních surovin, a to HD-PE granulátu a popílku jako složky plniva (hmoty označeny jako A/3+FA30, A/6+FA50, A/9+FA70) byla zjištěna redukce pórovitosti, s tím spojená nižší nasákavost a požadovaná hodnota přídržnosti po uložení ve vodě. Dále byla u tohoto lepidla sledována přídržnost po tepelném stárnutí (působení teploty 70 °C), kde byl ve srovnání s referenčním lepidlem zjištěn významný nárůst hodnot přídržností, až o 75 %, jak je patrné z Obr. 11.



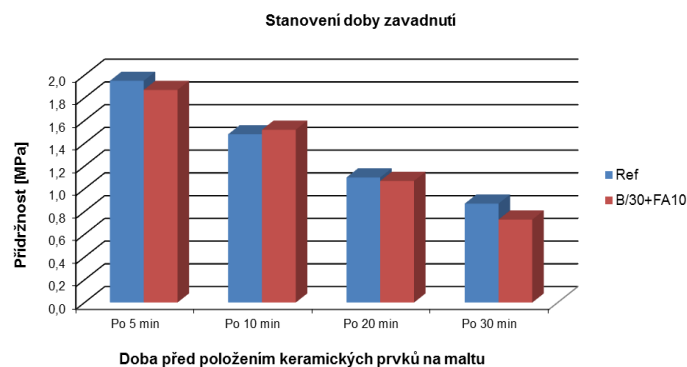
Obr. 11 Přídržnosti zkoušených lepidel s popílkem a odpadními pryžovými granuláty dle ČSN EN 1348 [46].

Za další vhodnou surovinovou kombinací pro lepicí hmoty lze označit kombinaci brusných a řezných kalů, jako náhrady jemně mletého vápence, a popílku v množství 10 %, jako náhrady cementu. K použití popílku jako náhrady cementu uvádí autoři [32] zhoršení počátečních přídržností a snížení hodnot pevností při náhradě cementu popílkem, zejména nad 20 %. Autoři [27] uvádějí možnost použití popílku jako náhrady pojiva v množství 15 až 25 % a až při vyšší procentuální náhradě (45 až 55 %) konstatují negativní vliv na výsledné vlastnosti.

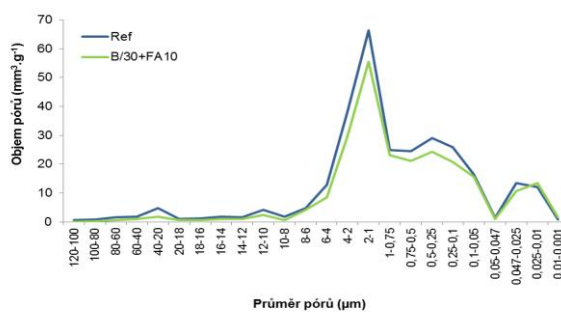
Dosaženými výsledky byla potvrzena možnost náhrady cementu v množství 10 %, která při současném použití brusných a řezných kalů jako části plniva (v množství 20 a 30 %) přispěla ke zlepšení sledovaných parametrů. Konkrétně bylo zjištěno zvýšení hodnot přídržností, zejména po ponoření do vody (viz Obr. 12), zvýšení pevností po 28 dnech a po působení zmrazovacích cyklů, zachování prodloužené doby zavadnutí (viz Obr. 13) a snížení pórovitosti, což je dokumentováno na Obr. 14.



Obr. 12 Přídržnosti zkoušených lepidel s brusnými a řeznými kaly a popílkem.



Obr. 13 Hodnoty přídržností zjištěné při stanovení doby zavadnutí lepidla B/30+FA10 (obsahující brusné a řezné kaly s popílkem) a lepidla referenčního.



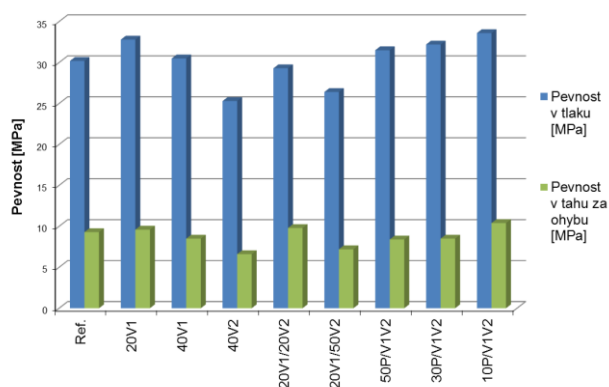
Obr. 14 Objem pórů lepidla B/30+FA10 (obsahující brusné a řezné kaly s popílkem) a lepidla referenčního.

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že použitím kombinace HD-PE granulátu a popílku u lepicích hmot lze docílit snížení modulu pružnosti, zvýšení hodnot všech sledovaných přídržností, zejména pak po tepelném stárnutí, a také nárůstu hodnot pevností v tlaku i tahu za ohybu. Současné použití brusných a řezných kalů jako části plniva a popílku jako náhrady cementu v množství 10 %, přispělo ke zvýšení hodnot přídržností, zvýšení pevností po 28 dnech a po působení zmrazovacích cyklů, snížení pórovitosti, a to při zachování prodloužené doby zavadnutí.

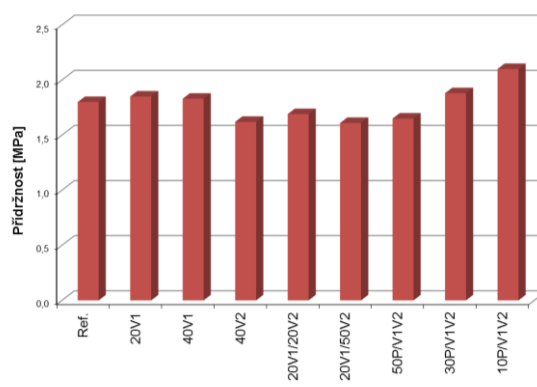
7.2 SAMONIVELAČNÍ STĚRKY

Samonivelační stěrky patří mezi moderní výrobky se širokým uplatněním jak v novostavbách, tak při rekonstrukcích a opravách starých, poškozených či jinak nevyhovujících podlah. Tyto hmoty umožňují vyrovnání podkladů před aplikací finálních vrstev v občanské i průmyslové výstavbě a výhodou těchto hmot je mimo jiné brzká pochůznost. Návrh receptury samonivelační stěrky byl ve srovnání s lepicími hmotami komplikovanější, protože s ohledem na požadované vlastnosti (vysoké počáteční i konečné pevnosti) je pojivová složka tvořena cementem portlandským a hlinitanovým, dále anhydritem a vápenným hydrátem. Kromě polymerní přísady EVA bylo u samonivelační stěrky nutné použít také další aditiva: superplastifikátor, odpěňovač, methylhydroxyethyl celulosu, retardér tuhnutí hydraulických pojiv (kyselina vinná), akcelerátor tuhnutí portlandského cementu (mravenčan vápenatý) a akcelerátor tvrdnutí směsných hydraulických pojiv (uhličitan lithný). Cílem této části byl návrh samonivelační stěrky s náhradou plniva odpadem z praní drceného vápence I i II a také popílkem s následujícími parametry (dle ČSN EN 13813 [39]): pevnostní třídy C30 a F10, odolnost proti obrusu A22 a třída přídržnosti alespoň B1,5.

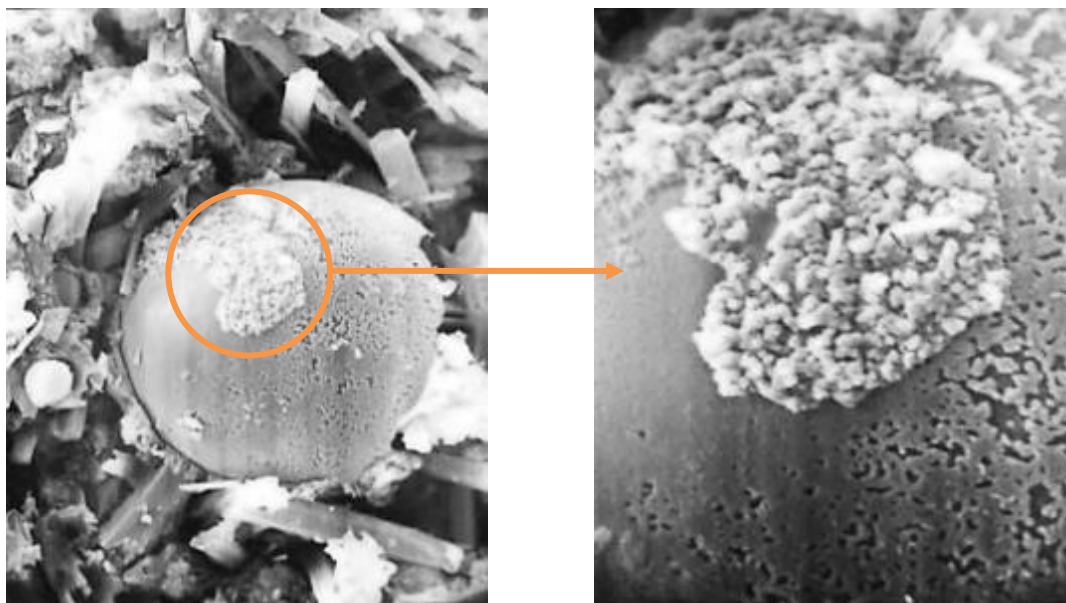
V současnosti jsou upřednostňovány pro opravy a rekonstrukce samonivelační a samozhutnitelné směsi díky jejich aplikační jednoduchosti a mechanickým vlastnostem. Cement, stejně jako ostatní složky směsi pucolánové nebo inertní povahy, plastifikační a další přísady musí být zvoleny tak, aby byla vytvořena vhodná granulometrie směsi umožňující samozhutnitelnou schopnost [35]. Autoři [35] potvrdili možnost využití vápencového filleru a popílku, kde se v případě pevností po 1 a 7 dnech jako více efektivní jeví vápencový filler, zatímco u 28denní pevnosti je díky pucolánové reakci pevnost vyšší u hmot s popílkem. Také autoři v práci [36] potvrdili, že vápencová moučka je relativně inertní a obvykle nevstupuje do reakce s produkty vznikajícími při hydrataci cementu, ale přispívá ke zvýšení pevností a doporučují její použití v kombinaci se sekundárními pucolánovými materiály, jako např. popílkem. Kombinace popílku a vápencové moučky v množství do 20 % přispívá ke snížení porozity, zvýšení pevností a trvanlivosti [36]. Také v případě zkoušených samonivelačních stěrek se kombinace popílku a odpadních vápenců, z nichž jeden je velmi jemný (měrný povrch $1585 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ukázala jako efektivní, viz obrázky č. 15 a 16. Počátek pucolánové reakce povrchu zrna popílku samonivelační stěrky 10P/V1V2 je viditelný na snímku z REM, viz Obr. 17.



Obr. 15 Pevnosti v tlaku a tahu za ohybu samonivelačních stěrek s odpadním vápencem



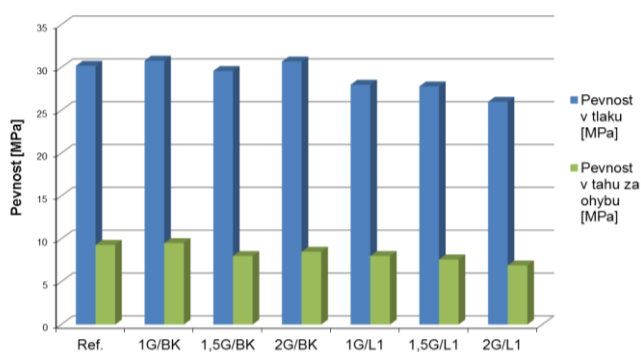
Obr. 16 Přídržnosti zkoušených samonivelačních stěrek s odpadním vápencem a popílkem k betonu.



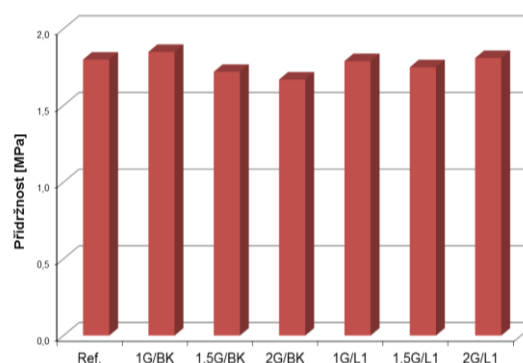
Obr. 17 Snímky stěrky 10P/V1V2 z REM: (a) zachycující počátek pucolánové reakce na povrchu zrna popílku, zvětšení 3000×; (b) detail C–S–H fáze zvětšený 10000× (foto B. Novotný).

Pro dosažení zvýšené odolnosti samonivelační stěrky proti obrusu a snížení modulu pružnosti byla použita kombinace odpadního HD-PE granulátu s dalšími vybranými alternativními surovinami. Na základě provedených zkoušek se kombinace HD-PE granulátu s brusnými a řeznými kaly (složka plniva) jeví jako vhodná pro případ, kdy je žádoucí zvýšení odolnosti proti obrusu a snížení hodnoty modulu pružnosti samonivelační stěrky.

Výsledná hmota s označením 1G/BK představuje samonivelační stěrku se zlepšenými charakteristikami, která ve srovnání s referenční hmotou vykazuje srovnatelnou pevnost tlaku i tahu za ohybu (viz Obr. 18), srovnatelnou hodnotu přídržnosti (viz Obr. 19), zvýšení odolnosti proti obrusu a výrazné snížení hodnot modulu pružnosti, jak je uvedeno v Tab. 3.



Obr. 18 Pevnosti v tlaku a tahu za ohybu samonivelačních stěrek s odpadním HD-PE granulem, brusnými a řeznými kaly/odpadním lupkem I.



Obr. 19 Přidrženosti zkoušených samonivelačních stěrek s odpadním HD-PE granulem, brusnými a řeznými kaly/odpadním lupkem I.

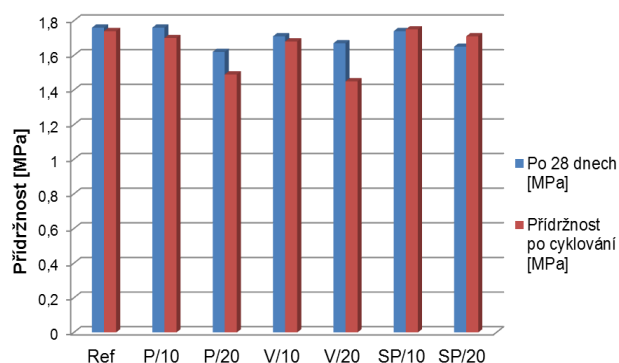
Tab. 3 Další sledované vlastnosti vybraných samonivelačních stěrky.

Označení stěrky	Součinitel tepelné vodivosti	Pevnost v tlaku ve stáří		Dynamický modul pružnosti ve stáří	Statický modul pružnosti ve stáří	Odolnost proti obrusu metodou Böhme
		[MPa]		[GPa]	[GPa]	[cm ³ /50 cm ²]
	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	1 den	7 dnů	28 dnů	28 dnů	28 dnů
Ref	0,743	4,5	9,7	15,5	11,5	22,5
1G/BK	0,639	4,3	10,3	9,6	9,8	14,8

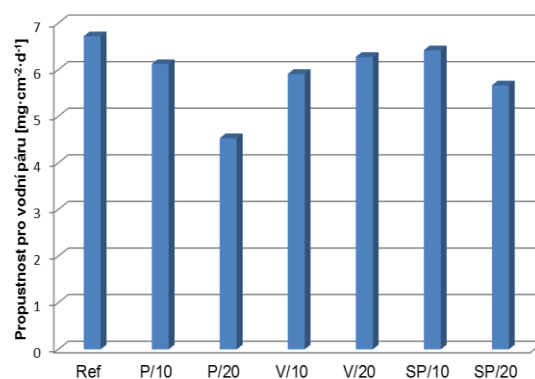
Cílem první části bylo navrzení samonivelační stěrky pevnostní třídy C30 a F10, s odolností proti obrusu třídy A22 a třídou přídržnosti B1,5. Navržená a testovaná samonivelační stěrka s označením 10P/V1V2, kde byla použita kombinace popílku a obou typů odpadních vápenců jako složky plniva tyto požadavky splnila: C30 (pevnost v tlaku 33,4 MPa), F10 (pevnost v tahu za ohybu 10,4 MPa), A22 (19,4 cm³/50 cm²) a přídržnost odpovídala nejvyšší třídě B2,0 definované normou ČSN EN 13813 [39], protože byla dosažena hodnota přídržnosti 2,1 MPa.

7.3 HYDROIZOLAČNÍ STĚRKY

Mezi polymercementové hmoty, které jsou běžně vyráběny také jako dvoukomponentní (polymerní složka je v tekutém stavu a s dalšími komponenty se míchá až před aplikací), patří hydroizolační stěrky. Tyto lze použít jako vodotěsné výrobky pod lepené keramické obklady hodnocené dle ČSN EN 14891 [45] nebo také pro ochranu povrchu betonů (ČSN EN 1504-2 [48]). K nevýhodám při použití těchto hmot patří komplikovanější příprava, protože polymerní složka, která je ve formě tekuté disperze, se míchá s dalšími složkami až před aplikací přímo na stavbě. Na trhu jsou k dispozici také jednodokomponentní hydroizolační stěrky, ovšem v případech, kde je požadována téměř nulová propustnost pro vodu, nízká propustnost pro vodní páru, a zároveň vysoká pružnost hmoty, není možná výroba takto definovaného produktu bez použití polymerní složky v tekuté formě. Rovněž v případě dvoukomponentní hydroizolační stěrky byla potvrzena možnost náhrady standardního plniva alternativními surovinami. Přestože standardní plnivo obsahuje také velmi jemnou frakci s velikostí zrna pod 0,09 mm, hydroizolační stěrky obsahující jako náhradu plniva lupek I a II se již po krátkém časovém úseku 12 hodin ukázaly jako v praxi nepoužitelné. V důsledku použití tohoto velmi jemného materiálu začaly vznikat smršťovací trhliny, jejichž četnost a velikost rostla s procentuálním zastoupením lupku a díky těmto defektům je hydroizolační schopnost toho materiálu vyloučena. Naopak navržené a testované hydroizolační hmoty obsahující odpadní vápenec, popílek nebo slévárenský písek lze použít jako hydroizolační stěrky, a to jak pod lepené keramické obklady, tak jako hmoty vhodné pro ochranu povrchu betonu.



Obr. 20 Přídržnosti hydroizolačních stěrky s popílkiem, odpadním vápencem a slévárenským pískem.



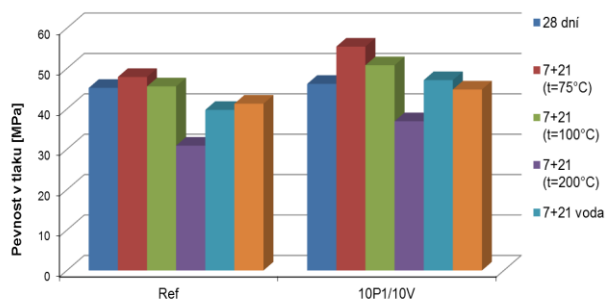
Obr. 21 Propustnosti pro vodní páru zkoušených hydroizolačních stěrky.

Z Obr. 20 je patrné, že 10% náhrada plniva je možná bez snížení hodnot přídržností. Jelikož se jedná o hydroizolační stěrku, patří mezi klíčové vlastnosti nejen přídržnost, ale také hydroizolační schopnost. Tato vlastnost byla sledována pomocí zkoušky dle ČSN EN 12390-8 [44], kde je sledován průsak po působení tlakové vody. Všechny směsi tomuto požadavku vyhověly a u žádné z nich nebyl průsak vody do podkladního betonu zaznamenán. U hydroizolačních stěrek s popílkem bylo zjištěno snížení propustnosti pro vodní páru (stanoveno dle ČSN EN ISO 7783 [50]) i CO₂ (stanoveno dle ČSN EN 1062-6 [43]), a to pravděpodobně v důsledku použití jemného materiálu, kterým se vhodným způsobem upravila křivka zrnitosti, což přispělo ke snížení pórovitosti hmoty.

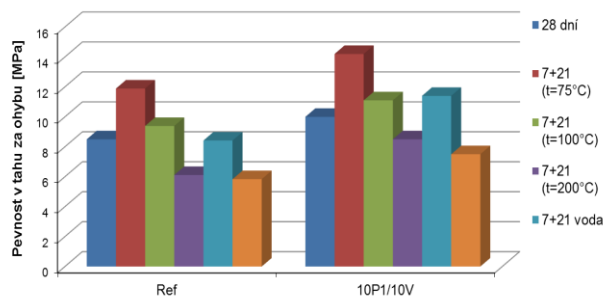
7.4 SPRÁVKOVÉ HMOTY

Další skupinu PMM, kde byly v rámci experimentálních prací zkoušeny všechny alternativní suroviny uvedené v Tab. 2, tvoří správkové hmoty. Správkové hmoty představují díky velkému objemu zanedbané údržby materiály se širokou škálou využití při sanacích a rekonstrukcích stávajících konstrukcí. V práci jsou prezentovány výsledky, kde byla pozornost zaměřena na zvýšení pevností a soudržností po působení korozních prostředí. Za účelem zvýšení korozní odolnosti byla provedena aplikace odpadního vápence, odpadního lupku, brusných a řezných kalů, popílku Chvaletice i Dětmárovice a také HD-PE granulátu.

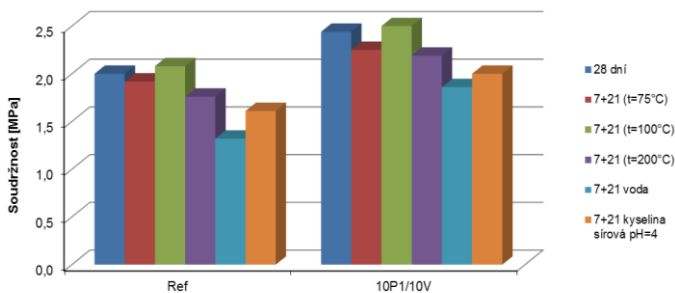
Dále byla použita kombinace odpadního vápence a popílku jako složek plniva (správková hmota označena jako 10P1/10V), která se s ohledem na dosažené vlastnosti ukázala jako velmi vhodná, protože ve srovnání s referenční správkovou hmotou vykazovala nárůst hodnot pevností a přídržností, jak je patrné z obrázku č. 22 až 24. U správkové hmoty 10P1/10V obsahující kombinaci odpadního vápence a popílku jako složek plniva bylo zjištěno snížení porozity po 28 dnech uložení v laboratorních podmínkách, naproti tomu v případě uložení po dobu 7 dnů v laboratorních podmínkách a 21 dnů v kyselině sírové o pH=4 vykazovala referenční hmota porozitu nižší než hmota obsahující popílek a odpadní vápence (viz Obr. 25), pravděpodobně v důsledku tvorby sekundárního ettringitu, sádrovce, a také monosulfátu, jejichž přítomnost byla potvrzena analýzami RTG a DTA.



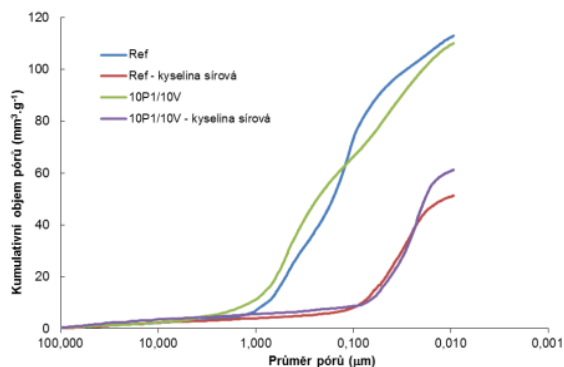
Obr. 22 Pevnosti v tlaku vybraných správkových hmot po uložení v korozních prostředích.



Obr. 23 Pevnosti v tahu za ohybu vybraných správkových hmot po uložení v korozních prostředích.

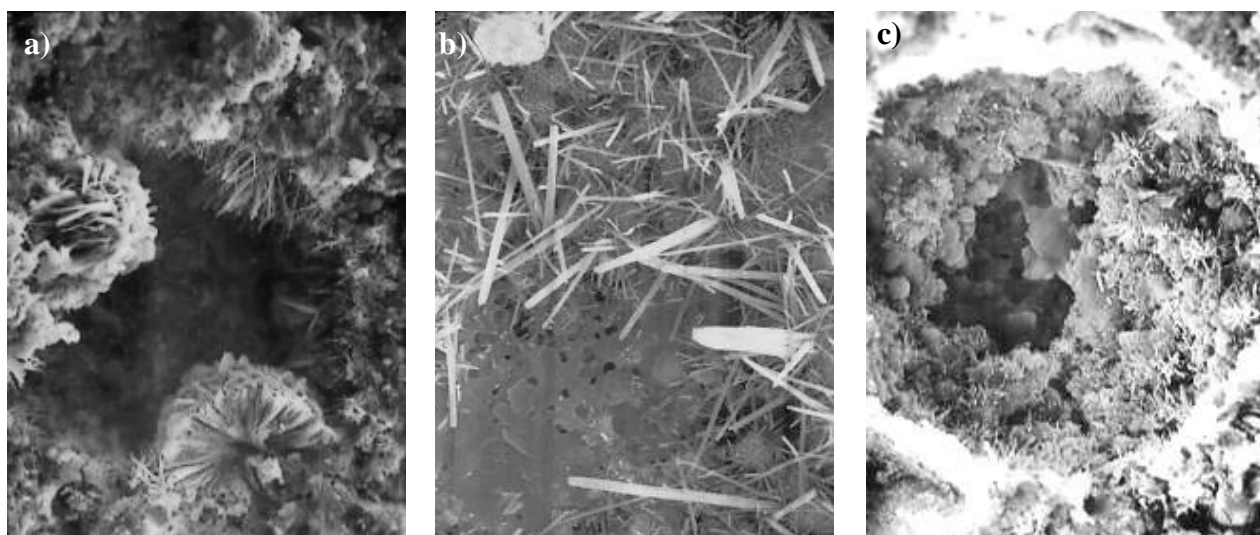


Obr. 24 Soudržnosti vybraných správkových hmot s betonem po uložení v korozních prostředích.



Obr. 25 Kumulativní objem pórů vybraných hmot po uložení 28 dnů v lab. podm. a po uložení 7 dní v lab. pod. a 21 dnů v H₂SO₄ (pH=4).

Autoři [37] prokázali, že mechanismus způsobující zhoršení vlastností po působení síranů je způsoben reakcí s Ca²⁺ z cementového tmelu. Vyluhování Ca²⁺ je umožněno hlavně rozpouštěním portlanditu, což způsobí otevření pórů struktury malt, jejich následné zaplnění korozními produkty, což vede ke snížení mechanické pevnosti a ztrátě trvanlivosti. Správková hmota 10P1/10V vykazovala zvýšenou odolnost vůči působení korozních prostředí díky snížené porositě, sníženému obsahu portlanditu a zvýšenému obsahu C–S–H fáze, jako produktu pucolánové reakce.



Obr. 26 Snímky z REM po uložení v H₂SO₄: (a) referenční hmoty, ettringit a monosulfát, zvětšeno 1000×; (b) hmota 10P1/10V, ettringit a polymerní film, zvětšeno 3000×; (c) detail v póru – ettringit a polymerní film, zvětšeno 3000× (foto B. Novotný).

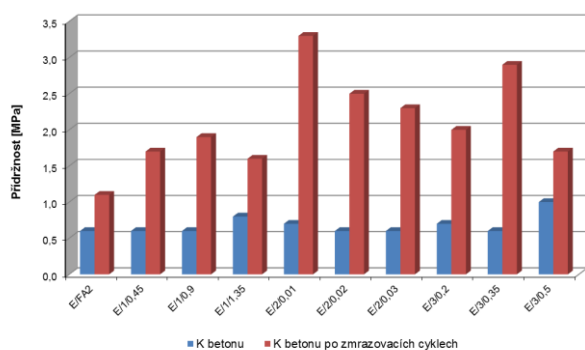
Snímky z REM (viz Obr. 26) potvrdily přítomnost polymerního filmu ve hmotě i pórech také po působení H₂SO₄ (pH=4), což vysvětluje vysoké hodnoty přídržností správkových hmot po uložení v kyselém korozním prostředí.

Na základě hodnocení sledovaných parametrů lze správkovou hmotu obsahující kombinaci popílku a odpadního vápence zařadit dle ČSN EN 1504-3 [49] do Třídy 4, tj. mezi výrobky pro opravy betonových konstrukcí se statickou funkcí.

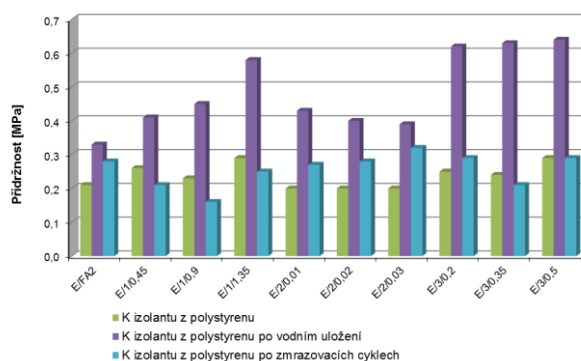
7.5 LEPICÍ A STĚRKOVÉ HMOTY PRO ETICS

V případě lepicích a stěrkových hmot pro vnější tepelně izolační kompozitní systémy byly zkoušeny všechny alternativní suroviny uvedené v Tab. 2, protože se jedná o velmi aktuální téma a ze strany stavební praxe jsou kladeny další požadavky na tyto hmoty. Jedním je například vylehčení lepicích a stěrkových hmot za účelem omezení dalšího zatěžování konstrukce, na kterou je ETICS aplikován. Tento požadavek bylo možné splnit použitím alternativních surovin s nízkou objemovou hmotností. Provedené vylehčení ovšem nesmí snížit hodnoty přídržností k betonu pod 0,5 MPa a k tepelnému izolantu z polystyrenu pod 0,1 MPa. Aplikace odpadní polystyrenové drti přispěla ke snížení i dalšího sledovaného parametru – součinitele tepelné vodivosti. Pro zlepšení sledovaných mechanických vlastností hmot obsahujících odpadní polystyren byla provedena také současná náhrada křemenného písku a mletého vápence popílkem. Stejně jako u výše popsáných typů polymercementových hmot byla kombinace dvou alternativních surovin, z nichž jednu tvořil popílek, vyhodnocena jako nejvhodnější.

Výsledky výzkumů [28] uvádí, že popílek s nízkým obsahem vápníku (odpovídající třídě F dle ASTM) zlepšují vlastnosti rozhraní plnivo/cementová matrice. Provedenými experimenty bylo prokázáno, že kombinace odpadního polystyrenu s popílkem umožnila požadované vylehčení směsi a zachování požadovaných hodnot přídržností. Při použití drti z odpadního polystyrenu se ukázalo jako velmi složité rozmíchání suché směsi s vodou, což může mít za následek zhoršení homogenity směsi, a tím i celkové kvality hmoty, která se bude na stavbě připravovat mícháním s vodou. Autoři [33] prokázali možnost použití odpadního polystyrenu v kombinaci s popílkem pro výrobu lehkého betonu bez dalších přísad usnadňujících rozmíchání směsi. Naproti tomu jiní autoři [34] zjistili, že částice polystyrenu mají tendenci plavat, což může mít za následek špatné rozmíchání a následnou segregaci, proto použili další přísady. V případě vývoje nové lepicí a stěrkové hmoty pro ETICS obsahující odpadní polystyren a popílek bylo nutné použít dispergační přísady, které umožnily snadnější rozmíchání zrn polystyrenové drti ve směsi.



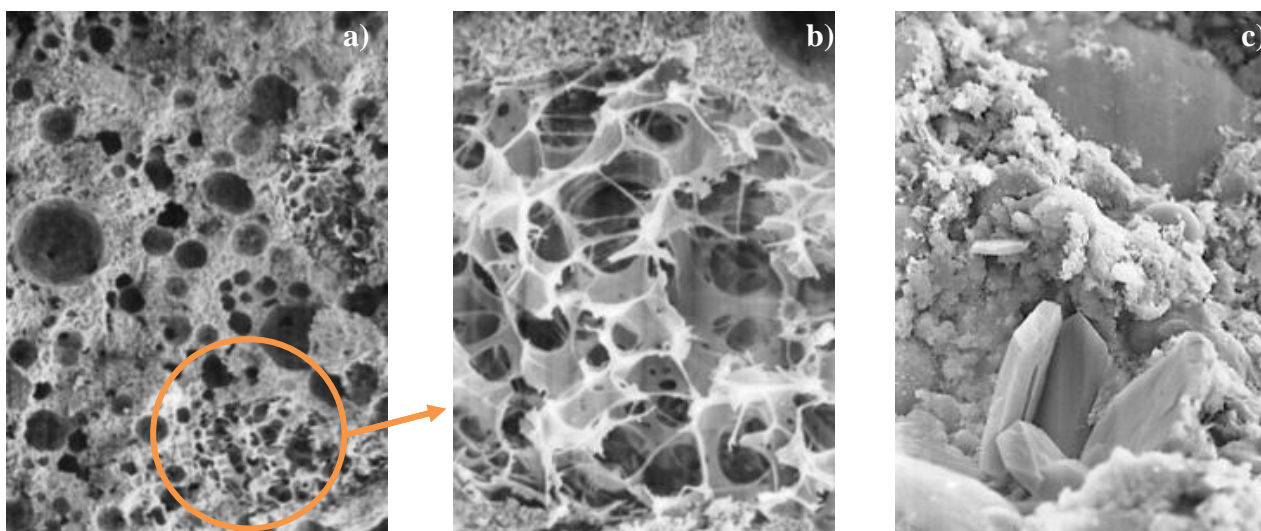
Obr. 27 Přídržnosti hmot s dispergačními přísadami k betonu.



Obr. 28 Přídržnosti hmot s dispergačními přísadami k tepelnému izolantu z polystyrenu.

Nejlépeších výsledků bylo dosaženo při použití etheru polykarboxylové kyseliny, který zajistil požadovanou konzistenci směsi a zároveň přispěl k nárůstu hodnot přídržností jak k betonu (Obr. 27), tak k tepelnému izolantu z polystyrenu (Obr. 28).

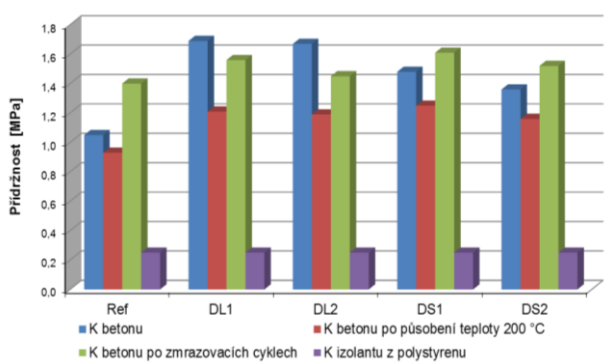
Snímky z REM dokumentující strukturu hmoty se zrnny odpadního polystyrenu, krystaly portlanditu a zrnny popílku uvádí Obr. 29.



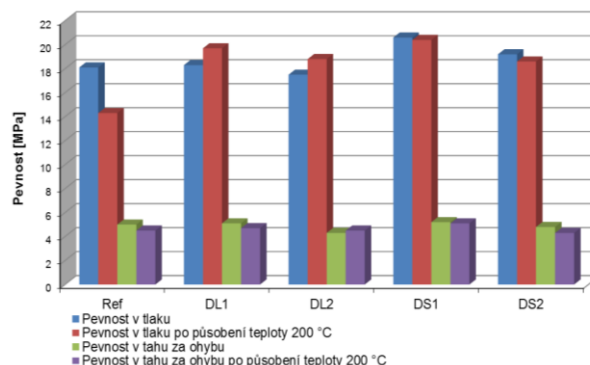
Obr. 29 Snímky hmoty E/FA2 z REM: (a) struktura hmoty s viditelnými zrny EPS, zvětšeno 50×; (b) detail zrna EPS v cementové matrici, zvětšeno 200×; (c) krystaly portlanditu a zrno popílku, zvětšeno 1500× (foto B. Novotný).

Další alternativní surovinou, která byla pro lepicí a stěrkové hmoty určené pro ETICS použita, je odpadní křemelina. Na základě dosažených výsledků byla potvrzena možnost snížení objemové hmotnosti za současného zvýšení hodnot pevnosti v tlaku aplikací odpadní křemeliny jako části pojiva i plniva, jak bylo publikováno např. autory B. Yilmazem a N. Degirmencem [30].

Přítomnost odpadní křemeliny lze hodnotit jako velmi pozitivní, neboť ve srovnání s referenční hmotou bylo dosaženo výrazného zvýšení hodnot přídržnosti k betonu po 28 dnech, po teplotním zatížení i po zmrazovacích cyklech (Obr. 30), zvýšení hodnot pevnosti v tlaku po 28 dnech také po zmrazovacích cyklech (Obr. 31), snížení hodnoty součinitele tepelné vodivosti a porozity hmoty, jak uvádí hodnoty v Tab. 4.



Obr. 30 Přídržnosti lepicích a stěrkových hmot s odpadní křemelinou.

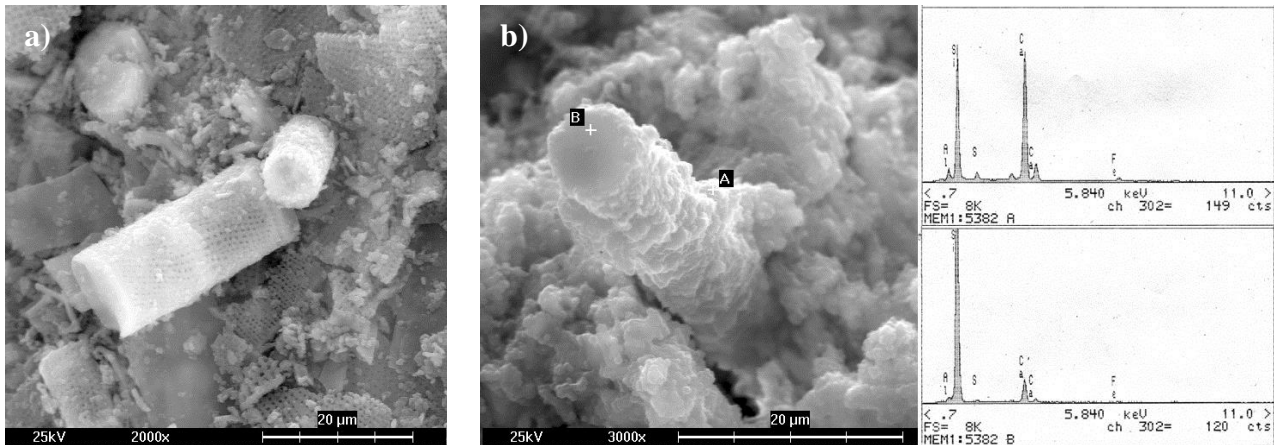


Obr. 31 Pevnosti lepicích a stěrkových hmot s odpadní křemelinou.

Tab. 4 Další sledované vlastnosti vybraných lepicích a stěrkových hmot.

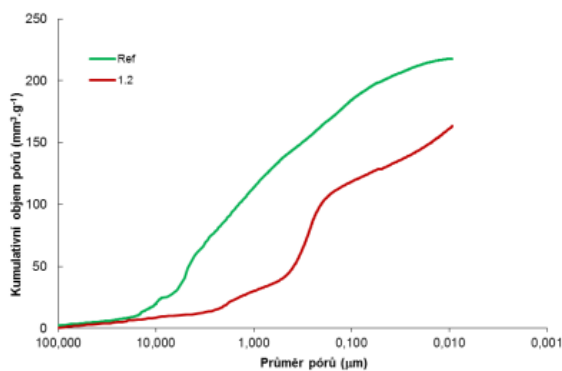
Ozn. hmoty	Celkový objem pórů	Celková plocha pórů	Měrná hmotnost	Objemová hmotnost	Celková pórovitost	Součinitel tepelné vodivosti	Přídržnost po 1 roce k	
	[mm ³ ·g ⁻¹]	[m ² ·g ⁻¹]	[g·cm ⁻³]	[g·cm ⁻³]	[%]		betonu	TI
Ref	215,38	10,81	2,214	1620	32,29	0,485	1,05	0,25
DL1	193,58	7,34	2,341	1580	29,62	0,395	1,65	0,25

V rámci studia mikrostruktury hmot s odpadní křemelinou byl potvrzen nárůst obsahu C–S–H fáze, což bylo způsobeno amorfním SiO₂ obsaženým ve schránkách rozsivky. Na snímku z REM (viz Obr. 32) jsou místa s vytvořenými C–S–H fázemi, jejichž zvýšená tvorba byla umožněna reakcí Ca(OH)₂ s amorfním SiO₂ obsaženým v odpadní křemelině. Na níže uvedeném Obr. 32/a) je tyčinkovitý tvar schránky rozsivky, který byl nalezen v použité odpadní křemelině a Obr. 32/b) je tyčinkovitá schránka rozsivky ve hmotě DL1, která je na povrchu pokryta C–S–H fází (označeno jako „A“), zatímco v místě označeném jako „B“ je složení hmoty s dominantním obsahem SiO₂ svědčícím o nezreagované vnitřní části schránky rozsivky.

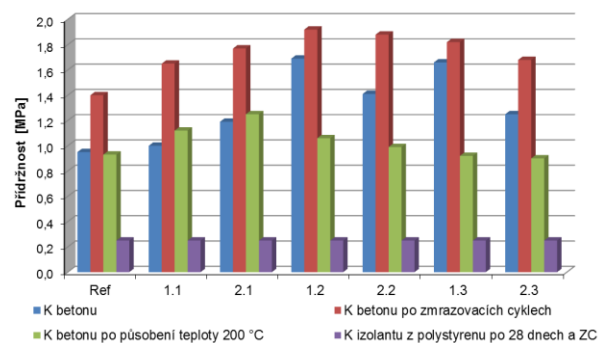


Obr. 32 Snímky z REM: (a) detail schránek rozsivky, které byly nalezeny v použité odpadní křemelině, většina schránek ovšem byla porušena a rozbita; (b) místo „A“ představuje C–S–H fázi a místo „B“ tyčinkovitou schránku křemeliny, na jejímž povrchu se tvoří C–S–H fáze (foto P. Bayer).

Také použití odpadních lupků přispělo ke zlepšení sledovaných parametrů lepicích a sěrkových hmot určených pro ETICS. Autoři [31] sledovali vlastnosti lupkových úletů z produkce firmy ČLUZ, které byly použity také v práci, a prokázali, že obsahem majoritních prvků (Al, Si, Fe) se úlety příliš neliší od původních surovin a z nich připravených pucolánů. Z hlediska hodnocení mineralogického složení úletů byla zaznamenána přeměna části kaolinitu na metakaolinit a obsah křemene byl srovnatelný s obsahem v komerčních metalupcích. Ukázalo se, že kalcinované úlety lupku a kaolinu jsou velmi vhodnou a levnou surovinou pro výrobu geopolymérů [31]. Stejně jako v případě geopolymérů, tak i v případě polymercementových hmot bylo dosaženo pozitivních výsledků. Z Obr. 33 je patrné, že přidávkem odpadního lupku (hmota označena jako 1.2) byla snížena pórovitost v oblasti velkých kapilárních pórů a vzduchových pórů o velikosti 0,5–10 μm, a také u středních kapilárních pórů o velikosti 0,05–0,15 μm, čímž byla snížena nasákavost hmoty, což přispívá ke zvýšené odolnosti lepicí a sěrkové hmoty vůči povětrnostním vlivům.



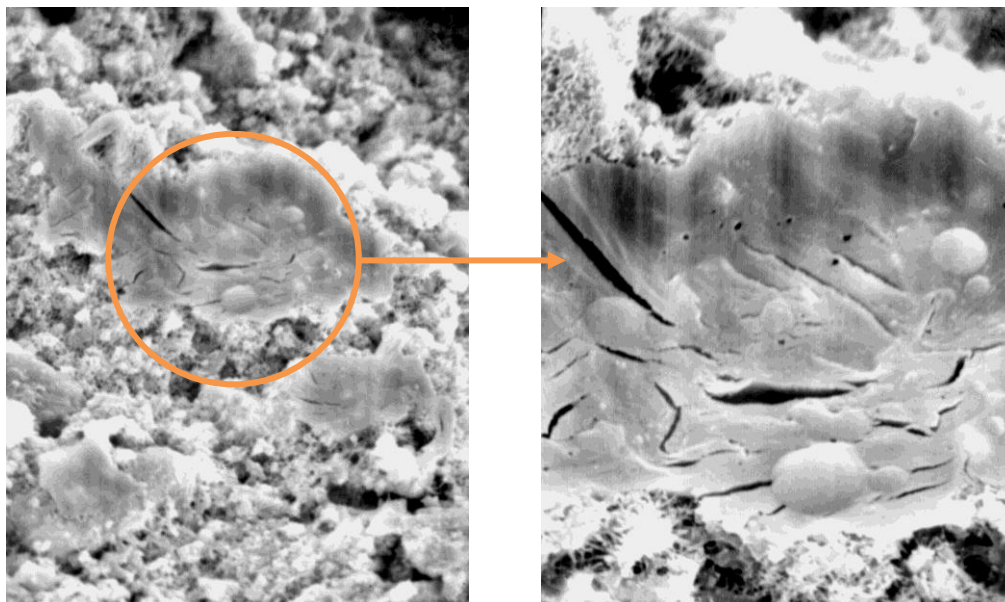
Obr. 33 Kumulativní objem pórů hmoty s lupkem I jako složkou plniva a hmoty referenční.



Obr. 34 Příkladnosti hmot s odpadními lupky jako náhradou plniva.

Bylo potvrzeno, že aplikací úletových lupků, zejména jako složky plniva, lze docílit zvýšení hodnot přídržností (viz Obr. 34) a pevností, snížení pórovitosti a nasákavosti, a dále redukce tvorby trhlin základní vrstvy (jejich četnosti i velikosti), což přispívá k prodloužení trvanlivosti celého ETICS, pro který jsou tyto hmoty určeny.

Na snímcích z REM stěrky 1.2 obsahující 20 % lupku I byly nalezeny povlaky tvořené polymerním filmem, viz Obr. 35, který významně přispívá ke zvýšení přídržností, kohezí pevnosti, a také trvanlivosti polymercementové hmoty. Na základě studia mikrostruktury lze konstatovat, že použitím alternativních surovin nedochází k omezení tvorby polymerního filmu.



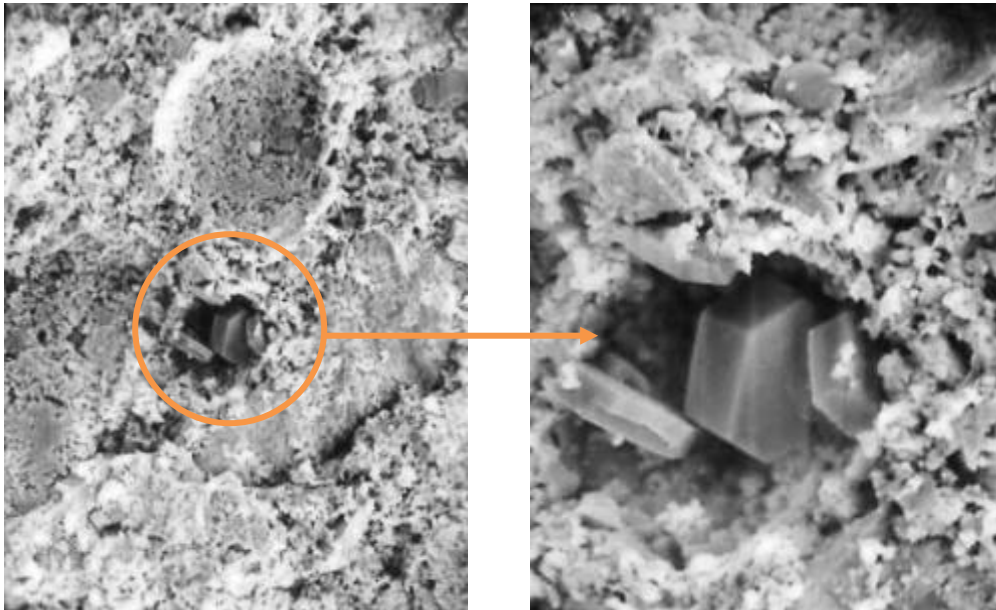
Obr. 35 Snímky z REM: polymerního filmu vytvořeného ve stěrce 1.2, zvětšení 2800× a detail při zvětšení 5100× (foto B. Novotný).

7.6 SHRnutí

Provedenými experimenty bylo jednoznačně prokázáno, že při vhodně zvolené náhradě standardního plniva alternativními surovinami lze zlepšit vybrané parametry, jako například zvýšit hodnoty pevností a přídržností. Všechny typy sledovaných polymercementových hmot jsou určeny pro povrchové úpravy nanášené v tenkých vrstvách, proto je klíčovou vlastností ověřující jejich použitelnost v praxi přídržnost. Mezi jednu z alternativních surovin, která byla úspěšně použita, patří odpad z praní drceného vápence. Hrubší typ odpadu z praní drceného vápence obsahuje zrna o velikosti 0,063 až 0,25 mm, což je frakce, která bývá běžně používána u lepicích, stěrkových, správkových a hydroizolačních hmot. Jemnější typ odpadu z praní drceného vápence je vhodný pro použití do samonivelačních stěrek, kde se obvykle používá velká část plniva s velikostí zrna 0,09 mm.

Pro zvýšení nejen hodnot pevností, ale zejména pak přídržností, se jako velice vhodné ukázaly alternativní suroviny s pucolánovými vlastnostmi, které lze použít nejen jako náhradu plniva, ale v malém množství také jako náhradu pojiva. Produkty pucolánové reakce jsou hydratované křemičitanů vápenatých a hlinitanů vápenatých, které přispívají k nárůstu pevností, snížení porozity v oblasti kapilárních pórů, tím i snížení nasákavosti, a také zvýšení přídržnosti. Díky spotřebě iontů Ca^{2+} z nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vznikajícího při hydrataci cementu, při tvorbě hydratovaných křemičitanů vápenatých (C–S–H fáze) a hlinitanů vápenatých (C–A–H fáze), dojde ke snížení obsahu portlanditu ve ztvrdlé směsi. Přídržnost je v místech s vyskytující se portlanditem snížena díky jeho výskytu ve formě hexagonálních krystalů, jak dokumentuje Obr. 36. Markantní nárůst přídržností v důsledku použití pucolánu byl zaznamenán např. u lepicí a stěrkové hmoty

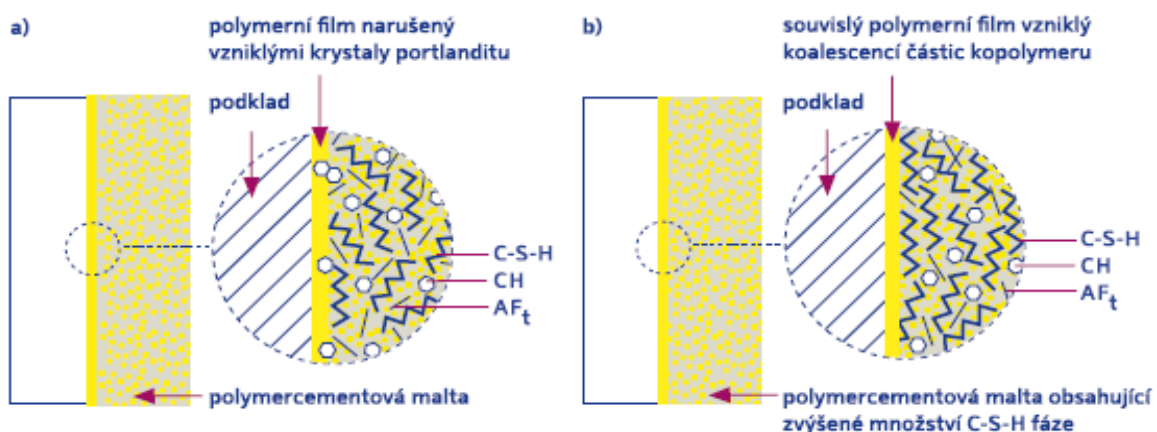
obsahující odpadní křemelinu, kde byl prokázán zvýšený obsah C–S–H fáze. Autoři [38] prokázali, že charakter formy C–S–H fáze vyskytující se v mikrostruktuře hmot s pučolány je méně vláknitý, což přispívá ke snížení porozity hmoty.



Obr. 36 Snímek z REM referenční lepicí a stěrkové hmoty pro ETICS se zrní portlanditu, zvětšeno 300× a detail zvětšený 1000× (foto B. Novotný).

Použitím kopolymeru EVA a etheru celulosy se u polymercementových směsí prodlouží počátek a doba tuhnutí. Autoři [53] 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. Tyto krystaly byly pozorovány na snímcích z REM také u polymercementových hmot sledovaných v této práci, viz zmíněný obrázek č. 36.

Na základě výsledků uvedených v práci byl vytvořen upravený model polymercementového kompozitu, který publikovali Mansur a kol. [15]. Nový model, viz Obr. 37, schematicky znázorňuje vliv zvýšeného obsahu C–S–H fáze na zvýšení hodnot přídržností díky zvýšení kvality polymerního filmu tvořeného na rozhraní podklad/polymercementová malta.



Obr. 37 Upravený model polymercementového kompozitu.

Při porovnání dosažených výsledků lze pro přehlednost do Tab. 5 shrnout možnosti ovlivnění vybraných parametrů testovaných PMM v závislosti na použité alternativní surovině.

Tab. 5 Možnosti ovlivnění sledovaných parametrů PMM aplikací alternativních surovin.

Alternativní surovina	Zvýšení hodnot přídržností	Zvýšení hodnot pevností	Zvýšení odolnosti vůči působení korozních prostředí	Snížení hodnot modulu pružnosti	Snížení porozity	Zvýšení odolnosti proti obrusu
Elektrárenské popílký	✓	✓	✓		✓	✓
Odpadní propírky	✓	✓	✓		✓	✓
Brusné a řezné kaly	✓	✓			✓	✓
Slévárenský písek	✓	✓	✓		✓	
Odpadní polystyren				✓	✓	
Odpadní pryžové granuláty	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Odpadní lupky	✓	✓	✓		✓	✓
Odpadní křemelina	✓	✓	✓		✓	

Jak je patrné z tabulky č. 5, mezi nejvhodnější alternativní suroviny lze zařadit elektrárenské popílký, odpadní propírku (odpad z praní drceného vápence), odpadní pryžový granulát (HD-PE granulát) a odpadní lupky, pomocí kterých lze pozitivně ovlivnit téměř všechny sledované parametry. Jelikož se jedná o polymercementové hmoty určené pro povrchové úpravy, patří mezi klíčové vlastnosti přídržnost, kterou lze zvýšit přidávkou alternativních surovin, s výjimkou odpadní polystyrenové drti. Ovšem použitím kombinace odpadní polystyrenové drti a popílký již lze požadovaných hodnot přídržností dosáhnout. Výsledky provedených experimentů potvrzují vhodnost použití kombinace popílký také s dalšími alternativními surovinami, a to zejména s odpadem z praní drceného vápence, brusnými a řeznými kaly, i pryžovým granulátem. Docílit snížení porozity polymercementové hmoty lze použitím všech testovaných alternativních surovin. Použitím materiálů s nízkou objemovou hmotností lze provést vylehčení hmoty, v případě použití HD-PE granulátu také snížení hodnoty modulu pružnosti při zachování pevnostních charakteristik a současného zvýšení hodnot přídržností. Odpadní křemelina umožňuje snížení objemové hmotnosti, zvýšení hodnoty pevností i přídržností, snížení porozity hmoty a zvýšení odolnosti vůči působení korozních prostředí.

S ohledem na životní prostředí je kladen důraz na vhodné využívání dostupných materiálových zdrojů, snižování emisí oxidu uhličitého a využívání odpadů [53]. Materiálové využití odpadních látek uvedených v Tab. 5 formou alternativních surovin pro výrobu polymercementových směsí lze označit jako variantu umožňující nejen pozitivní ovlivnění vybraných parametrů, ale zároveň jako variantu šetrnou k životnímu prostředí.

8 ZÁVĚR

Habilitační práce je zaměřena na sledování změn vlastností polymercementových malt v důsledku použití alternativních surovinových zdrojů. Intenzivní výzkum týkající se využití polymerních přísad pro výrobu maltových směsí byl v šedesátých letech minulého století prováděn zejména v USA, Německu, Británii, Japonsku a SSSR. Od osmdesátých let jsou polymercementové kompozity dominantními moderními materiály používanými ve stavebnictví a v současnosti představují celosvětově používané materiály se širokou škálou uplatnění, které splňují rostoucí požadavky na trvanlivost stavebních materiálů. Díky intenzivně probíhajícímu výzkumu v oblasti makromolekulárních látek jsou na trh uváděny nové polymerní přísady, které mimo jiné umožňují výrobu suchých polymercementových směsí, které lze snadno připravit smícháním s vodou. Výroba suchých polymercementových směsí tak splňuje požadavek stavební praxe na maximální jednoduchost přípravy polymercementových malt, která přispívá ke zvýšení celkové kvality stavebního díla.

V souladu s definicí udržitelného rozvoje Světové komise pro životní prostředí byly naplněny cíle provedených experimentálních prací, zaměřených na využití alternativních surovin pro zlepšení vlastností polymercementových malt, použitých jako lepicí hmoty pro keramické obkladové prvky, samonivelační stěrky, hydroizolační stěrky, správkové hmoty, a pro lepicí a stěrkové hmoty určené pro ETICS. Stěžejním tématem práce je experimentální ověření vlastností a sledování struktury jmenovaných pěti typů nejčastěji používaných polymercementových hmot, při jejichž výrobě byly využity alternativní surovinové zdroje.

V případě použití kombinace alternativních surovin, a to HD-PE granulátu a popílku jako složky plniva při výrobě lepicích hmot pro keramické obklady, byla experimentálně prokázána redukce pórovitosti, s tím spojená nižší nasákavost, zvýšená hodnota přídržnosti po uložení ve vodě a zejména pak po tepelném stárnutí, kde byl v porovnání s referenčním lepidlem zjištěn markantní nárůst hodnot přídržností. Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že použitím kombinace HD-PE granulátu a popílku u lepicích hmot lze docílit snížení hodnoty modulu pružnosti, zvýšení hodnot všech sledovaných přídržností a nárůstu hodnot pevností. Za další vhodnou surovinovou kombinaci pro lepicí hmoty lze označit kombinaci brusných a řezných kalů jako náhrady jemně mletého vápence, a popílku jako náhrady cementu. Dosaženými výsledky byla potvrzena možnost částečné náhrady cementu, která při současném použití brusných a řezných kalů jako části plniva přispěla ke zvýšení hodnot přídržností, zejména po ponoření do vody, zvýšení pevností i po působení zmrazovacích cyklů, zachování prodloužené doby zavadnutí a snížení pórovitosti.

Také u zkoušených samonivelačních stěrek se kombinace popílku a odpadních vápenců ukázala jako efektivní. Provedené experimenty potvrdily, že použitím kombinace popílku a vápenců jako složky plniva lze zvýšit hodnoty pevností a přídržností, zvýšit odolnost proti obrusu a snížit porozitu samonivelační stěrky.

Jako dvoukomponentní byly navrženy směsi, které obsahovaly odpadní vápenc, popílek nebo slévárenský písek a polymerní složku ve formě tekuté disperze. Navržené a testované hydroizolační hmoty lze použít jako hydroizolační stěrky pod lepené keramické obklady nebo jako hmoty vhodné pro ochranu povrchu betonu.

Další typ sledovaných PMM představovaly správkové hmoty. Provedenými experimentálními pracemi bylo potvrzeno, že správková hmota obsahující kombinaci popílku a odpadního vápence vykazovala zvýšenou odolnost vůči působení korozních prostředí díky snížené porositě, sníženému obsahu portlanditu a zvýšenému obsahu C–S–H fáze, jako produktu pucolánové reakce. Na základě hodnocení sledovaných parametrů lze správkovou hmotu obsahující kombinaci popílku a odpadního vápence zařadit mezi výrobky vhodné pro opravy betonových konstrukcí se statickou funkcí.

Všechny alternativní suroviny byly zkušeny také pro lepicí a stěrkové hmoty určené pro ETICS. Požadavek na vylehčení lepicích a stěrkových hmot za účelem omezení zatěžování konstrukce, na kterou je ETICS aplikován, bylo možné splnit použitím alternativních surovin s nízkou objemovou hmotností. Aplikace odpadní polystyrenové drti přispěla ke zlepšení i dalšího sledovaného parametru, tj. snížení hodnoty součinitele tepelné vodivosti. Stejně jako u výše popsáných typů polymercementových hmot byla kombinace dvou alternativních surovin, z nichž jednu tvořil popílek, vyhodnocena jako nejvhodnější. Provedenými experimenty bylo prokázáno, že kombinace odpadního polystyrenu s popílkem umožnila dosažení stanoveného vylehčení směsi při zachování požadovaných hodnot přídržností. Pro zlepšení homogenizace směsi obsahující polystyrenovou drť byla použita dispergační přísada. Další alternativní surovinou, která byla pro lepicí a stěrkové hmoty pro ETICS efektivně využita, byla odpadní křemelina, která se také podílela na snížení objemové hmotnosti, ovšem za současného zvýšení hodnot pevnosti v tlaku. Přítomnost odpadní křemeliny lze hodnotit jako velmi pozitivní, neboť ve srovnání s referenční hmotou bylo dosaženo výrazného zvýšení hodnot přídržností k betonu za běžných teplot, po teplotním zatížení i po zmrazovacích cyklech, zvýšení pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu po zmrazovacích cyklech, snížení součinitele tepelné vodivosti a porozity hmoty. Také použití odpadních lupků přispělo díky obsahu metakaolinitu ke zlepšení sledovaných parametrů lepicích a stěrkových hmot určených pro ETICS. Bylo prokázáno, že kalcinované úlety lupku a kaolinu jsou velmi vhodnou a levnou surovinou, protože přidávkem odpadního lupku byla snížena pórovitost hmoty, což přispívá ke zvýšené odolnosti lepicí a stěrkové hmoty vůči povětrnostním vlivům. Bylo potvrzeno, že aplikací úletových lupků, zejména jako složky plniva, lze docílit zvýšení hodnot přídržností a pevností, snížení pórovitosti a nasákavosti, a dále snížení velikosti a četnosti trhlin základní vrstvy, což přispívá k prodloužení trvanlivosti celého ETICS, pro který jsou tyto hmoty určeny.

Na základě provedených experimentů uvedených v práci lze závěrem konstatovat, že polymercementové hmoty využívající alternativní surovinové zdroje, vykazují zlepšení důležitých parametrů jako zvýšení hodnot přídržností, zvýšení hodnot pevností, zvýšení odolnosti vůči působení korozních prostředí, snížení hodnot modulů pružnosti, snížení porozity a zvýšení odolnosti proti obrusu. Zlepšení těchto parametrů jednoznačně přispívá ke zvýšení trvanlivosti polymercementových hmot a tím i celého stavebního díla. Materiálové využití odpadních látek jako alternativních surovin přispívá k jejich efektivnímu použití, úspoře neobnovitelných přírodních zdrojů, v případě náhrady cementu také ke snížení emisí CO₂, a proto představují výsledky předložené habilitační práce přínos pro rozvoj environmentálně šetrných technologií.

9 VÝBĚR Z POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BRANDT, A., M. *Cement-Based Composites*, 2^{ed} edition: Taylor & Francis, New York, USA 2009, ISBN 978-0-415-40909-4.
- [2] OHAMA, Y., *Handbook of Polymer-modified Concrete and Mortars*, 1^{ed} edition: Noyes Publications, New Jersey, USA 1995, ISBN 0-8155-1358-5.
- [3] RAMAKRISHNAN, v. *Latex-Modified Concretes and Mortars*, National Research Council (U.S.). Transportation Research Board, American Association of State Highway and Transportation Officials, United States. Federal Highway Administration, ISBN 0-309-05303-x.
- [4] MILLER, M., *Polymers in Cementitious Materials*, 1^{ed} edition: Smithers Rapra Publishing, 2005, strana 23–24, ISBN 1-85957-491-2.
- [5] BEELDENS, A. Polymers in Concrete: The Synergistic Effect between Japan and Belgium, Proceedings of ICPIIC 2007, XII. International Congress on Polymers in Concrete, Chunchon, Korea, Kangwon National University, 2007, ISBN 89-960-0450-2, p.919–928
- [6] SAKAI, E., SUGITA, J. Composite Mechanism of Polymer Modified Cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, 1995, p. 127–135.
- [7] OHAMA, Y. Polymer-based Admixtures, Cement and Concrete Composites, Vol.20, 1998, p.189–212.
- [8] KONOBLAUCH, H., SCHNEIDER, U. *Bauchemie*, 1st ed. Dusseldorf: Werner Verlag, Germany 2001, ISBN 3-8041-4895-6, 410 p.
- [9] REUL, H. *Handbuch der Bauchemie*, 1st ed. Ugsburg: Presse-Druck Augsburg, 1997, ISBN 3-87846-143-7, 370 p.
- [10] POURCHEZ, J., GROSSEAU, P., RUOT, B. Changes in C₃S Hydration in the Presence of Cellulose Ethers, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, 2010, p.179–188.
- [11] SILVA, D.A., ROMAN, H.R., GLEIZE, P.J.P. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, 1383–1390 p.
- [12] HADLEY, D., W., DOLCH, W., L., DIAMOND, S. On the Occurrence of Hollow-shell Grains in Hydrated Cement Paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, 2000, p.1–6.
- [13] KASSELOURI, V., DIMOPOULOS, G., PARISSAKIS, G. Effect of Acetic and Tartaric Acid upon the Thermal Decomposition of CaCO₃, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, 1995, p. 477–484.
- [14] TAYLOR, H., F., W., TURNER, A., B. Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids, *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, 1987, p. 613–623.
- [15] MANSUR, A., A., P., NASCIMENTO O., L., MANSUR, H., S. Physico-chemical Characterization of EVA-modified Mortar and Porcelain Tiles Interfaces, *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, 2009, p. 1199–1208.
- [16] Dostupné z <http://www.polymerlatex.de> PolymerLatex GmbH, [online]. 2010, [cit. 10.2.2012]
- [17] TAYLOR, H., F., W., *Cement Chemistry*, 2^{ed} edition: Thomas Telford Publishing, London 1997, ISBN 0-7277-2592-0, 459 p.
- [18] SILVA, D., A., MONTEIRO, P., J., M. Hydration Evolution of C₃S–EVA Composites Analyzed by Soft X-ray Microscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, p. 351–357.
- [19] BEELDENS, A., MONTENY, J., VINCKE, E., BELIE, N., GEMERT, D., TAERWE, L., VERSTRAETE, W. Resistance to Biogenic Sulphic Acid Corrosion of Polymer-modified mortars, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 23, 2001, p. 47–56.

- [20] ROTTSTEGGE, J., ARNOLD, M., HERSCHKE, L., GLASSER, G., WILHELM, M., SPIESS, H., W., HERGETH, W., D. Solid State NMR and LVSEM Studies on the Hardening of Latex Modified Tile Mortar Systems, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, p. 2233–2243.
- [21] SCHULZE, J., KILLERMANN, O. Long-term Performance of Redispersible Powders in Mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, p. 357–362.
- [22] JENNI, A., HOLZER, L., ZURBRIGGEN, R., HERWEGH, M. Influence of Polymers on Microstructure and Adhesive Strength of Cementitious Tile Adhesive mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, p. 35–50.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] POURCHERZ, J., PESCHARD, A., GROSSEAU, P., GUYONNET, R., GUILHOT, B., VALLÉE, F. HPMC and HEMC Influence on Cement Hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, 2006, p. 288–294.
- [26] POURCHEZ, J., GOVIN, A., GROSSEAU, P., GUYONNET, R., GUILHOT, B., RUOT, B. Alkaline Stability of Cellulose Ethers and Impact of Their Degradation Products on Cement Hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, 2006, p.1252–1256.
- [27] CHINDAPRASIRT, P., RUKZON, S., Strength, Porosity and Corrosion Resistance of Ternary Blended Portland Cement, Rice Husk Ash and Fly Ash Mortar, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, 2008, p.1601–1606.
- [28] WONG, Y., L., LAM, L., POON, C., S., ZHOU, F., P. Properties of Fly Ash-modified Cement Mortar-aggregate Interface, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 199, p.1905–1913.
- [29] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2^{ed} edition: Sobotáles, Brno 2000, ISBN 80-85920-72-7, 544 p.
- [30] YILMAZ, B., EDIZ, N. The use of raw and calcined diatomite in cement production, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 30, 2008, p. 202–211.
- [31] BORTNOVSKY, O., BEZUCHA, P., ROUBÍČEK, P., Druhotné suroviny pro výrobu geopolymerů, In *Metakaolin 2007*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007, p. 5–14.
- [32] ANDIC, Ö, RAMYAR, K., KORKUT, Ö. Effect of fly ash addition on the mechanical properties of tile adhesive, *Construction and Building Materials*, Vol. 19, 2005, p. 564–569.
- [33] SARADHI, B., D., GANESH, B., K., WEE, T., H. Properties of lightweight expanded polystyrene aggregate concretes containing fly ash, *Cement and Concrete Research* Vol. 35, 2005, p. 1218–1223.
- [34] CHEN, B., LIU, J. Mechanical properties of polymer-modified concretes containing expanded polystyrene beads, *Construction and Building Materials*, Vol. 21, 2007, p. 7–11.
- [35] FELEKOGLU, B., TOSUN, K., BARADAN, B., ALTUN, A., UYULGAN, B. The effect of fly-ash and limestone filler on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars, *Cement and Concrete Research* Vol. 36, 2006, p. 1719–1726.
- [36] RIZWAN, S., A., BIERB, T., A., Blends of limestone powder and fly-ash enhance the response of self-compacting mortars, *Construction and Building Materials*, Vol. 27, 2012, p. 398–403.
- [37] RENDELL, F. JAUBERTHIE, R. The deterioration of mortar in sulphate environments, *Construction and Building Materials*, Vol. 13, 1999, p. 321–327.

- [38] RAMLOCHAN, T., THOMAS, M., D., A.; HOOTON, R., D. The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part II: Microstructural and microchemical investigations, *Cement and Concrete Research* Vol. 34, 2004, p. 1341–1356.
- [39] ČSN EN 13813 Potěrové materiály a podlahové potěry - Potěrové materiály - Vlastnosti a požadavky, ÚNMZ, 2003.
- [40] ČSN EN 1015-3 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím střešovacího stolku), ÚNMZ, 2000.
- [41] ČSN EN 1015-10 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty, ÚNMZ, 2000.
- [42] ČSN EN 12706 Lepidla - Zkušební metody pro hydraulicky tuhnoucí podlahové stěrkové hmoty - Stanovení charakteristik rozlití, ÚNMZ, 2000.
- [43] ČSN EN 1062-6 Nátěrové hmoty - Povlakové materiály a povlakové systémy pro vnější zdivo a betony - Část 6: Stanovení propustnosti oxidu uhličitého, ÚNMZ, 2002.
- [44] ČSN EN 12390-8 Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 8: Hloubka průsaku tlakovou vodou, ÚNMZ, 2009.
- [45] ČSN EN 14891 Vodotěsné výrobky nanášené v tekutém stavu, používané pod lepené keramické obklady - Požadavky, metody zkoušení, posuzování shody, klasifikace a označování, ÚNMZ, 2012.
- [46] ČSN EN 1348 Malty a lepidla pro keramické obkladové prvky - Stanovení přídržnosti cementových malt tahovou zkouškou, ÚNMZ, 2008.
- [47] ČSN EN 1346 Malty a lepidla pro keramické obkladové prvky - Stanovení doby zavaznutí, ÚNMZ, 2008.
- [48] ČSN EN 1504-2 Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí - Definice, požadavky, kontrola kvality a hodnocení shody - Část 2: Systémy ochrany povrchu betonu, ÚNMZ, 2006.
- [49] ČSN EN 1504-3 Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí - Definice, požadavky, kontrola kvality a hodnocení shody - Část 3: Opravy se statickou funkcí a bez statické funkce, ÚNMZ, 2006.
- [50] EN ISO 7783 Nátěrové hmoty - Stanovení propustnosti pro vodní páru - Misková metoda, ÚNMZ, 2013.
- [51] Zákon č. 185/2001 SB., o odpadech a o změně kterých zákonů.
- [52] Směrnice evropského parlamentu a rady ES č.98/200,8 ze dne 19. listopadu 2008, o odpadech, 2008.
- [53] 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.

ABSTRACT

The habilitation thesis focuses on the observation of changes in the properties of polymer-modified mortars as consequence of the use of alternative material sources. Intensive research concerning the use of polymer additives in mortar mixes was in the 1960s conducted mainly in the USA, Germany, Britain, Japan and the USSR. Since the 1980s polymer cement composites have been the predominant modern materials used in the building industry and nowadays they are materials used worldwide with a broad spectrum of applications which meet the rising need for durable building materials. Thanks to the intensity of on-going research in the field of macromolecular substances new additives are being introduced to the market, which apart from other properties allow for the production of dry polymer-modified mixes that can be easily prepared by means of adding water. The production of dry polymer-modified mixes thus meets the requirement of the building industry for the maximum ease of preparation of polymer-modified mortars, which contributes to the increase of overall structure quality.

In accordance with the definition of sustainable development of the World Commission on Environment and Development the aims of experiments were fulfilled, the focus of which was the use of alternative materials to improve the properties of polymer-modified mortars used as adhesives for ceramic tiling, self-levelling screeds, hydro-insulating underlayments, repair materials and screed and adhesive materials intended for ETICS (External Thermal Insulation Composite Systems). The key topic of the thesis is experimental verification of the properties and observation of the structure of the above mentioned five types of most commonly used polymer-modified mortars, in whose production alternative material sources were used.

Based on the experiments conducted, as described in the thesis, it can be concluded that polymer-modified mortars which make use of alternative material sources show improvement in important parameters such as increase in adhesiveness, increase in strength, increased resistance to corrosive environment, decrease in elastic modulus, decrease in porosity and increased resistance to abrasion. The improvement of these values unequivocally contributes to increased durability of polymer-modified mortars and thus the durability of the structure as a whole. The use of by-products as an alternative material source helps their effective usage, conserve non-renewable natural resources, in case of cement substitution also reduce CO₂ emissions. For these reasons the results presented in the habilitation thesis contribute to the development of environmentally friendly technology.