

Uwarunkowania adhezji w złączach budowlanych

Factors affecting adhesion in building joints

1. Wstęp

Adhezyjne połączenia materiałowe mają duże znaczenie w wielu realizacjach technicznych związanych między innymi z wytwarzaniem materiałów kompozytowych, materiałów wielowarstwowych typu „sandwich”, nakładaniem powłok malarskich, powłok ochronnych oraz przeprowadzaniem napraw konstrukcji. Adhezja z definicji jest zjawiskiem polegającym na przywieraniu (przyleganiu) różnych materiałów do siebie. Jest to wynik działania sił przyciągania pomiędzy cząsteczkami przylegających do siebie materiałów znajdującymi się na ich powierzchni. Oddziaływania te mają najczęściej charakter wiązań chemicznych drugiego rzędu (np. wodorowe, van der Waalsa) (1). Ponadto, wielkość siły adhezji może wynikać z wielu innych czynników towarzyszących. Uwzględnia się tu najczęściej:

- powstawanie wiązań chemicznych pierwszego rzędu (adsorpcja chemiczna),
- mechaniczne zakotwienia na chropowatej powierzchni podłoża.

W trakcie niszczenia połączenia chropowatość powierzchni uważa się za czynnik zwiększający energię nieodwracalnie rozproszoną w odkształceniach lepkosprężystych lub plastycznych w materiale. Wartość tej energii przyjmuje się, obok pracy adhezji, za główny czynnik kształtujący „siłę adhezji” i propagację rysy w obszarze kontaktu materiałów (2).

W odniesieniu do materiałów polimerowych w obszarze kontaktu dwóch faz rozważa się obecność fazy przejściowej pomiędzy materiałami. Uważa się, że w obszarze tym tworzy się bardzo cienka warstwa przejściowa, której właściwości różnią się (np. zmieniona orientacja i mobilności makrocząsteczek) od właściwości łączonych materiałów. Rozkład naprężeń w tej warstwie ma decydujący wpływ na odporność połączenia na zniszczenie (3).

Makroskopową miarą adhezji jest wielkość oporu, jaki należy pokonać, aby rozdzielić połączone materiały. Opór ten mierzy się za pomocą naprężenia niszczącego. W praktyce budowlanej przedmiotem pomiarów inżynierskich jest najczęściej przyczepność. Jeżeli założymy, że w próbie przyczepności, przeprowadzonej jedną z wielu stosowanych metod, zniszczenie przebiega w złączu, to wartość naprężenia niszczącego odpowiada wartości adhezji. Jednakże taki wyidealizowany model jest trudny do realizacji w praktyce. W szczególności trudne do uniknięcia jest zniszczenie kohezji w jednym z materiałów na poziomie submikroskopowym (rysunek 1).

W budownictwie można wyróżnić szereg rodzajów połączeń adhezyjnych:

1. Introduction

Adhesive joints of the materials are important in many technical implementations resulting in production of composite materials, multilayered sandwiches, application of paint layers and protective coatings, caring out of construction repairs. Adhesion is defined as adherence of two materials in contact. It is the result of intermolecular attraction forces appearing at the interface of the adhering materials. Their nature is often of the second order chemical bonds (hydrogen, van der Waals) (1). Moreover, the adhesion strength can result from other accompanying phenomena. The following phenomena are usually considered:

- primary bonds formation (chemisorptions),
- mechanical interlocking on the rough surface of substrate.

The roughness of the substrate is considered as a factor, which increases the energy dissipated viscoelastically or plastically in the material during joint failure. This energy loss, in addition to the work of adhesion, is believed to be the main factor contributing to the "strength of adhesion" and crack propagation in the contacting zone of materials (2).

The materials made of polymers the presence of interphase, which is formed between adhered phases are considered. It is thought that in the interfacial zone a thin, transition layer, exhibiting properties that differ from those of the bulk materials (e.g. changed orientation and mobility of macromolecules) is formed. The stress distribution in this boundary layer is the main factor in determining the joint resistance to failure (3).

A macroscopic measure of the adhesion is a scale of resistance which should be overcome to separate the joint materials. In the construction practice a failure stress of the joint is also called adhesion and from that point of view the term adhesion is ambiguous. Assuming that in the measurement implemented using one of the applied methods the failure occurs in the joint, the value of the failure stress is equal to the value of adhesion. However, such an ideal model is difficult to be found in practice. Especially at a submicroscopic level it is difficult to avoid failure of cohesion in one of the materials (Fig. 1).

A number of adhesion type joints can be distinguished in construction:

- bonding of a new concrete with an old concrete, bonding of pre-cast elements, bonding of steel with concrete,
- sealed joints, e.g. dilatation (putties),
- joints which are formed during protection of the concrete surface by coatings or impregnation,

- połączenia betonu nowego z betonem starym, połączenia pomiędzy elementami prefabrykowanymi oraz stali z betonem,
- uszczelnione złącza, np. dylatacje (kity),
- połączenia powstałe przy ochronie powierzchniowej betonu za pomocą powłok i impregnacji,
- naprawy i wzmacniania konstrukcji, na przykład uzupełnianie ubytków, iniekcje rys, wzmacnienia taśmami.

W ujęciu inżynierskim można przyjąć, że adhezję materiału do podłoża betonowego kształtują jego właściwości reologiczne w stanie nie związanym i cechy mechaniczne po utwardzeniu oraz charakterystyka obszaru przejściowego w obrębie połączenia (4, 5). Wśród czynników wpływających na siły adhezji można wymienić:

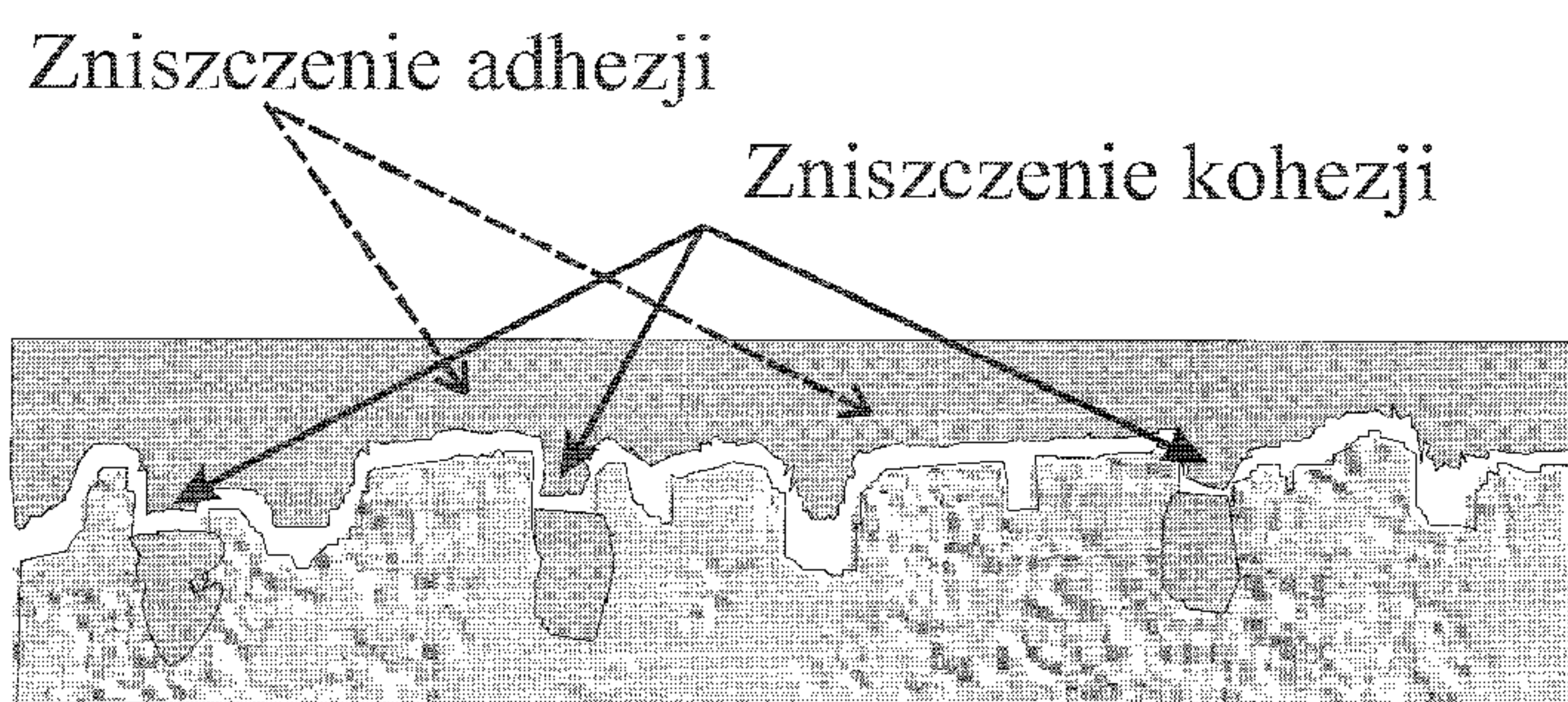
- wytrzymałość mechaniczną i rozwinięcie powierzchni podłoża,
- mikrorysy, porowatość podłoża i zawartość w nim wilgoci i zanieczyszczeń,
- właściwości fizyczne łączonych materiałów, a mianowicie:
 - lepkość, zwilżalność (napięcie powierzchniowe), skurcz wiązania,
 - rozszerzalność cieplną, moduł sprężystości, pełzanie,
- niejednorodność materiałów, defekty wewnętrzne,
- mechanizmy transportu w obszarze warstwy przejściowej (osmoza, dyfuzja),
- fluktuacje temperatury wywołujące zmiany właściwości materiałów i powodujące powstawanie naprężeń w obszarze przejściowym pomiędzy warstwami,
- zjawiska związane z destrukcją materiałów, np. starzenie powłok, zmydlanie polimerów.

2. Wpływ powierzchni podłoża betonowego

Eksperyment Ohamy i współpracowników (6) wykazał duży wpływ rozwinięcia powierzchni podłoża na poziom przyczepności (tablica 1). Największą przyczepność uzyskano przy nakładaniu mieszanki betonowej na powierzchnię zaprawy z polimetakrylanu metylu (PMMA) po 10 min od rozpoczęcia polimeryzacji, a więc na nie w pełni spolimeryzowany materiał podłoża. Uzyskano w ten sposób pewien rodzaj szorstkości powierzchniowej, która umożliwiła mechaniczne zakotwienie się nakładanej mieszanki betonowej. Rozwinięcie powierzchni zwiększyło też rzeczywistą powierzchnię fizykochemicznych oddziaływań i zmieniło warunki propagacji mikrospeków podczas niszczenia.

Znaczenie chropowatości powierzchni podłoża w kształtowaniu przyczepności jest rozpatrywane zazwyczaj na poziomie mikrometrycznym. Podkreśla się jednak również rolę chropowatości na poziomie nanometrycznym, gdy np. wymiary i budowa łańcuchów polimerów wpływają na wielkość powierzchni kontaktu polimeru z podłożem (7).

W praktyce budowlanej stosuje się wiele metod przygotowania podłoża betonowego takich jak szlifowanie, piaskowanie, śrutowanie, frezowanie, młotkowanie, szczotkowanie, wypalanie, trawienie chemiczne, działanie wody, pary lub suchego lodu pod ciśnieniem. Mają one dwojaki cel, obok zwiększenia szorstkości powierzchni również jej oczyszczenie. Zabieg ten zapobiega łatwemu zniszczeniu połączenia w powierzchniowej, cienkiej warstwie betonu, która często ma małą wytrzymałość. Przyczyną zmniejszenia wytrzymałości warstwy wierzchniej jest segregacja betonu przed związaniem, zanieczyszczenie chemiczne lub me-



Rys. 1. Submikroskopowy udział zniszczeń kohezji w zniszczeniu złącza adhezyjnego.

Fig. 1. Impact of the cohesion break-up (submicroscopic) on the failure of the adhesive joint.

- repairs and strengthening of constructions for example: filling of losses, cracks injections, strengthening with tapes.

From the engineering point of view, the adhesion of the material to the concrete substrate is the result of rheological properties of uncured material and its mechanical properties after curing as well as the characteristic of the interfacial transition zone (4, 5). Among factors influencing the strength of adhesion we can mention the following:

- mechanical strength and surface roughness of the substrate,
- microcracks, humidity and porosity of the substrate, an impurities content,
- physical properties of bonding materials as:
 - viscosity, wetting (surface tension), setting shrinkage,
 - thermal expansion, elastic modulus, creep,
- materials heterogeneity, internal defects,
- transportation phenomena in the interfacial transition zone (diffusion, osmosis),
- temperature fluctuations causing changes of the materials properties and inducing stresses in the interfacial zone,
- phenomena involved with destruction of the materials for examples: aging of coating, polymers saponification.

2. Influence of surface of cement concrete substrate

The experiment by Ohama and others proved strong interdependence between the roughness of the cement concrete substrate and the level of the adhesion (table 1) (6). The highest adhesion strength was achieved when concrete mixture was placed on the surface of PMMA (polymethylmethacrylate) mortar 10 minutes after a polymerisation had started, i.e. on not fully cured material of the substrate. The type of surface roughness obtained this way allowed for mechanical interlocking of the cement concrete layer. It also caused an increase of a real surface of the physicochemical interactions and changed the conditions of the microcracks propagation during failure.

Significance of substrate's surface roughness for creation of the adhesion is usually considered on a micrometric level. However, the significance of roughness on a nanometric level is also stressed, when, for example, the dimensions and structure of polymers' macromolecules influence the size of the area which contacted with the substrate (7).

Tablica 1 / Table 1

ZALEŻNOŚĆ PRZYCZEPNOŚCI OD CZASU POMIĘDZY ROZPOCZĘCIEM UKŁADANIA ZAPRAWY Z PMMA A ZAKOŃCZENIEM NAKŁADANIA MIESZANKI BETONOWEJ (6)

DEPENDENCE OF PULL-OFF STRENGTH ON THE TIME BETWEEN STARTING PLACING OF PMMA MORTAR AND THE FINISHING TIME OF PLACING THE CEMENT CONCRETE MIXTURE OVER IT (6)

Czas, min	Model strefy kontaktu	Przyczepność, MPa
10		5
20		3,8
30		2,5

chaniczne uszkodzenie (w postaci mikrospeknięć).

Badanie wpływu zastosowanej metody obróbki powierzchni na jej mikrostrukturę prowadzi się wieloma metodami. Wskaźnik SRI (surface roughness index) wyznaczany według PN-EN 1766, wyróżnia zwiększoną szorstkość szlifowanej powierzchni betonu (210 mm), w porównaniu z betonem poddanym piaskowaniu (135 mm) lub bez obróbki (195 mm) (8). Inne metody, jak analiza stereologiczna lub profilometryczna, w sposób bardziej szczegółowy opisują zróżnicowanie geometrii powierzchni. Jednakże korelacja tak otrzymanych parametrów powierzchni z przyczepnością materiału naprawczego, mierzona np. testem pull-off, nie jest jednoznaczna. Wyniki badań nieoczekiwanie (rysunek 2) wskazują na wystąpienie tendencji do spadku przyczepności wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni (9, 11). Natomiast Silfwerbrand (10) w swoich badaniach stwierdził, iż przy zbliżonym poziomie naprężeń zniszczenie w obszarze złącza występowało częściej, gdy powierzchnia betonu była piaskowana, a więc gładka (38% przypadków), niż gdy czyszczenie podłoża wykonano za pomocą strumienia wody pod ciśnieniem (7% przypadków) - powierzchnia bardziej chropowata. W tym drugim przypadku zniszczenie występowało głównie w podłożu, tak więc złącze było lepsze.

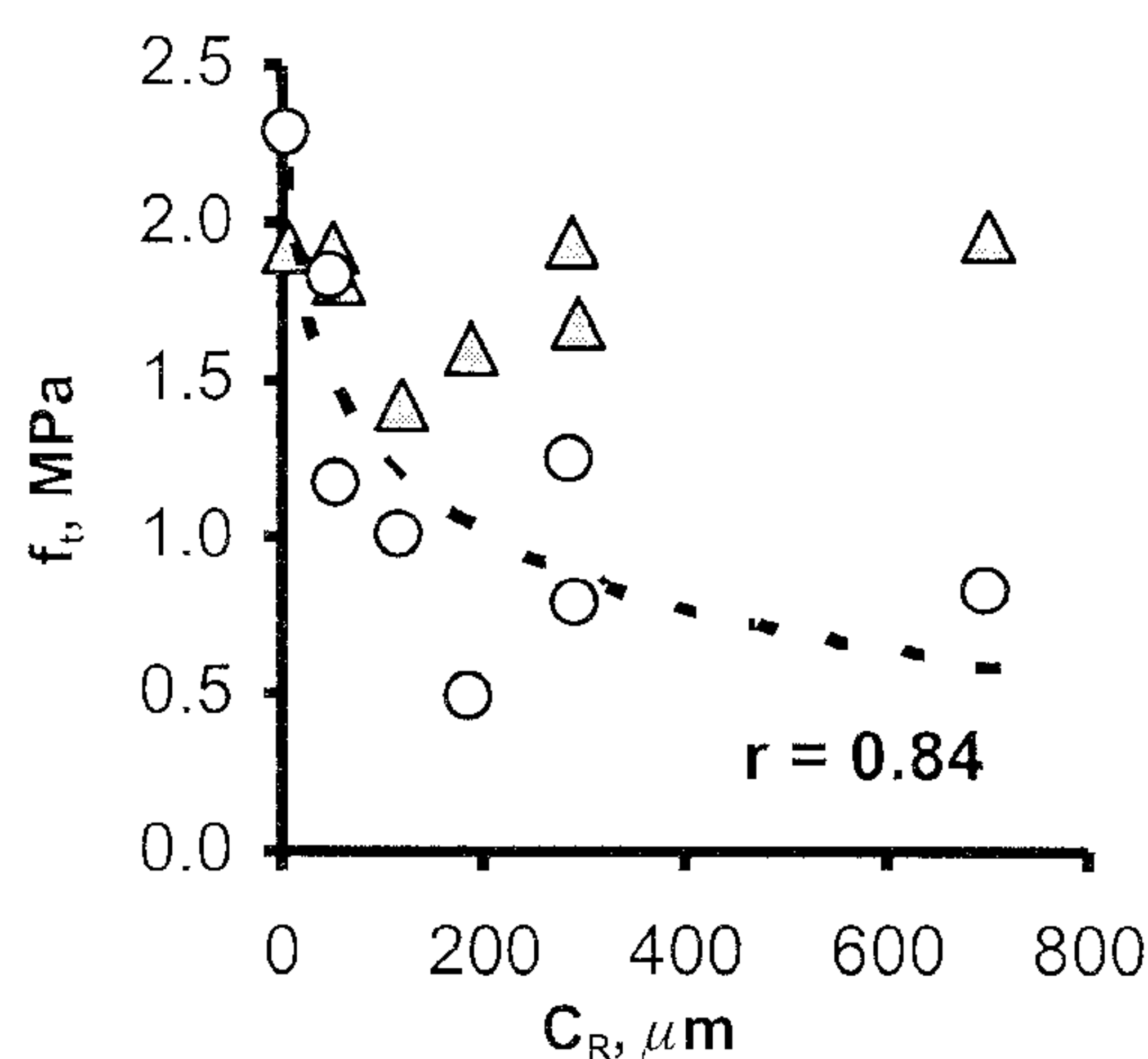
W badaniach, w których wpływ segregacji w wierzchniej warstwie podłoża betonowego został znacznie zmniejszony (11), największe naprężenie odrywające występowało w przypadku podłoża, którego nie poddano obróbce mechanicznej, a mniejsze dla podłoża piaskowanego i szlifowanego (rysunek 3). Największy wpływ można więc prawdopodobnie przypisać mikrorysom powstającym w procesie obróbki powierzchni. Tak więc przygotowanie podłoża powinno uwzględniać wybór metody, która zmniejsza do minimum prawdopodobieństwo powstawania rys. Z tego punktu widzenia istotne znaczenie mają także jakość stosowanego sprzętu i umiejętności pracowników. Wykazano to porównując jakość prac wykonywanych metodą hydrodynamiczną przez pięciu wykonawców (12). Zadanie polegało na oczyszczeniu zbrojonych płyt z betonu B40 z ułożonego na nim betonu B20. Wyniki potwierdziły znaczne zróżnicowanie jakości uzyskanych powierzchni w zależności od użytego sprzętu i umiejętności pracowników.

Cechą podłoża betonowego, która ma duży wpływ na jakość połączenia z układanym materiałem, jest porowatość warstwy powierzchniowej. Metodą przydatną do oceny tej porowatości jest pomiar ilości wody zaabsorbowanej w wyniku podciągania kapilarnego, analizowany w czasie (13). Szybkość podciągania kapi-

In the practice of building construction many methods of the concrete substrate preparation are used, such as polishing, sandblasting, shot-blasting, milling, brushing, burning, chemical etching, water jetting, impact of steam or dry ice under pressure. Their aims are two-fold: on one hand they increase roughness, on the other, they result in their purification. This procedure prevents easy destruction of the bonding in the superficial, thin layer of the concrete which is usually low strength. The reason for lower mechanical strength of that layer is segregation of concrete before setting, chemical contamination or mechanical damages (microcracks).

Many techniques are used to investigate the influence of the type of concrete surface preparation on the microstructure of the surface. The surface roughness index (SRI) measured according to PN-EN 1766 standard, is characterized by heightened roughness of polished surface of the concrete (210 mm) in comparison to sandblasted concrete (135 mm) and the concrete without treatment (195 mm) (8). Other methods, such as a stereological or profilometry analysis, describe the diversity of the surface geometry in a more detailed way. However, a correlation between the surface parameters and adhesion of repair materials, measured for example in a pull-off test, is not univocal. Unexpectedly the results of investigations indicate a tendency to decrease the strength of the adhesion with increased the surface roughness (9, 11). On the other hand, Silfwerbrand (10) stated in his research that at the same level of stresses, the interfacial failure of joint occurred more often when the surface was sandblasted, thus smoother (38% of cases) than when the substrate was treated by waterjetting (7% of cases) – a rougher surface. In the latter case the damage occurred mainly in the substrate, so the joint was stronger.

In the experiments, in which the influence of segregation in the surface layer of concrete substrate was decreased (11), the hi-



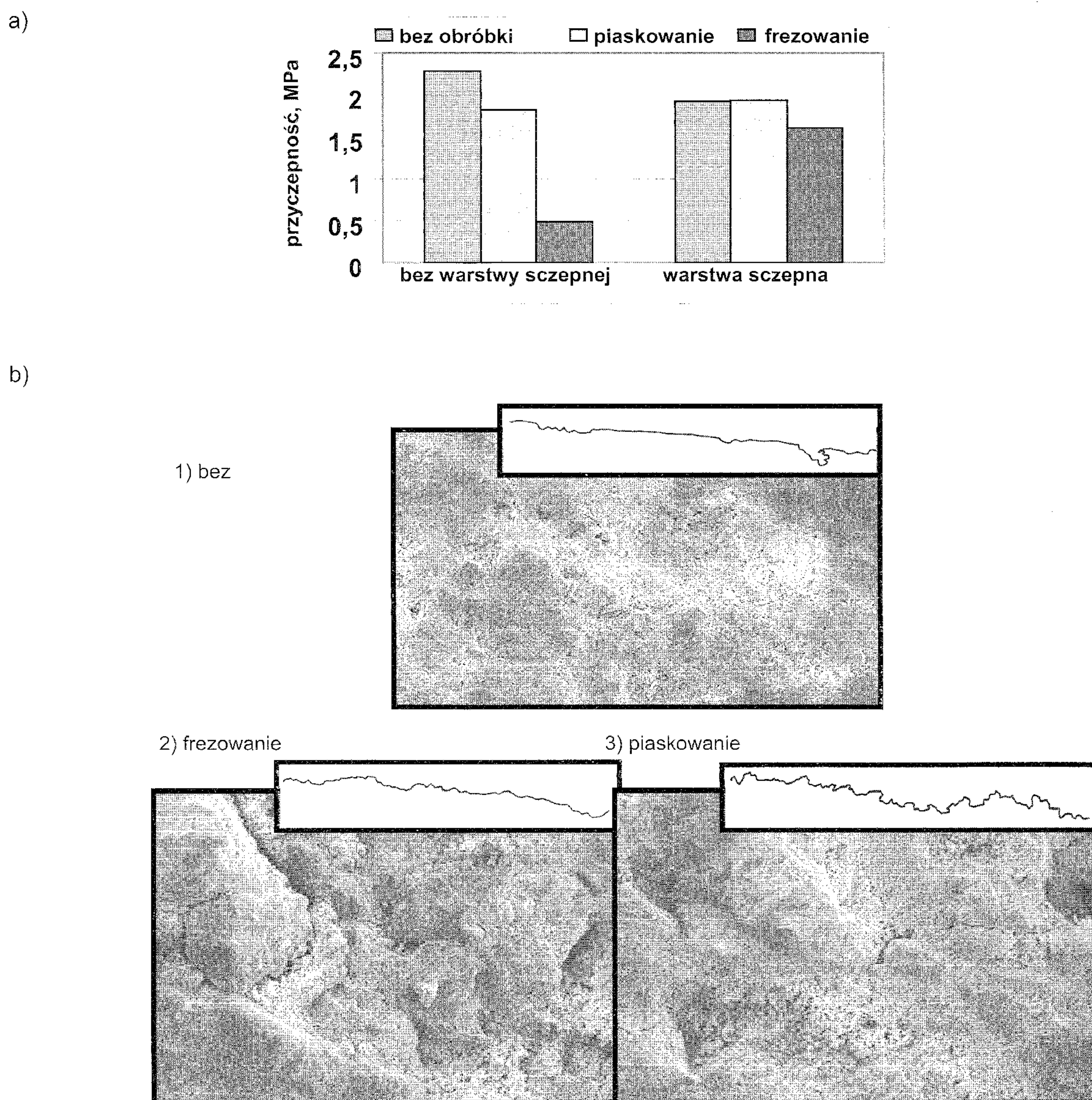
Rys. 2. Zależność wytrzymałości na rozciąganie (f_t) złącza beton-zaprawa PCC, mierzonych metodą pull-off, od jakości powierzchni podłoża betonowego zróżnicowanej rodzajem obróbki mechanicznej; C_R – względna wysokość pików profilu powierzchni; trójkąty dotyczą naprawy z warstwą szcpepną, a koła naprawy bez warstwy szcpepną (9).

Fig. 2. The relationship between tensile strength (f_t) of the joint cement concrete/PCC mortar measured in the pull-off test and the concrete surface quality diversified by the method of mechanical treatment; C_R – relative peak height of the surface profile; triangles refer to the repair with primer and circles the repair without it (9).

larnego, jego głębokość i ilość zaadsorbowanej cieczy zależy od średnicy i kształtu porów, lepkości i napięcia powierzchniowego cieczy, a także zanieczyszczeń podłoża. Badanie to pozwala w pewnym stopniu na prognozowanie przyczepności układanej mieszanki do podłoża. Porowatość ma szczególne znaczenie w początkowym etapie powstawania złącza, gdy układany materiał ma małą lepkość. Woda z mieszanki zaprawy wypełnia kapilary i pory w podłożu, wypychając z nich pęcherzyki powietrza, które migrując do mieszanki zaprawy mogą zwiększać porowatość obszaru złącza. Pory mogą też nie zostać całkowicie wypełnione. Zastosowanie gruntującej warstwy polimerowej w dużej mierze ogranicza to niekorzystne zjawisko (rysunek 4) (14). Ponadto, warstwa taka może związać luźne fragmenty powierzchni podłoża, mostkować rysy podłoża i ujedynolnić właściwości powierzchni, co powoduje wyrównanie poziomu adhezji w całym złączu (rysunek 2) (9). W praktyce jako warstwy gruntujące, stosuje się najczęściej żywice epoksydowe, lateksy lub kompozyty polimerowo-cementowe. Często są jednakże opinie (15), że należy unikać takich rozwiązań gdyż w miejsce jednej strefy kontaktowej wprowadza-

ghest pull-off strength occurred for substrate without mechanical treatment as compared with the substrate after sandblasting or polishing (Fig. 3). So the dominant effect can be probably attributed to the micro cracks which are formed during surface treatment. Thus, the preparation of the substrate should take into account a selection of the method which minimises a probability of crack formation. The qualities of the equipment as well as an operator's qualifications are also very important. It was shown by comparing the workmanship of hydrodynamic performed by five contractors (12). The tests consisted in cleaning the slabs made of B40 cement reinforced concrete from placed on them B20 cement concrete. The results confirmed significant diversification of the quality of the surfaces depending on the type of equipment and qualification of workers.

The surface porosity of the concrete substrate strongly influences the bonding with a placed material. A method which is useful for quantitative evaluation of that porosity is a measurement (with time) of the amount of water absorbed due to a capillary suction



Rys. 3. Wpływ sposobu przygotowania powierzchni podłoża na przyczepność (a) i mikrostrukturę powierzchni (b); w prawym górnym rogu zdjęć widoczne profile powierzchni (11).

Fig. 3. The influence of the type of substrate surface treatment on the adhesion strength of the repair material (a) and microstructure of the substrate surface (b); profiles of surfaces are seen in the upper right corner of the photo (11).

dzane są dwie, przez co zwiększa się prawdopodobieństwo osłabienia połączenia. Szczególnie w przypadku stosowania zapraw cementowych o zwiększonym w/c istnieje duże ryzyko osłabienia kohezji w warstwie gruntującej.

3. Znaczenie napięcia powierzchniowego cieczy

Podczas układania materiałów ciekłych na podłoża mineralne istotne z punktu widzenia uzyskania dobrej przyczepności jest stosowanie materiałów dobrze zwilżających podłoże. Właściwość ta zależy przede wszystkim od napięcia powierzchniowego cieczy i jest odzwierciedleniem fizykochemicznych oddziaływań pomiędzy powierzchniami obu materiałów. Kąt zwilżania (θ) jest równy zero gdy ciecz dobrze zwilża podłoże (rysunek 5), rozlewa się na jego powierzchni i wnika w pory z prędkością zależną od jej lepkości i wymiarów porów. W przypadku jednorodnego podłoża kąt θ jest dobrą miarą zwilżalności, przy czym musi być spełniona zależność (rysunek 5):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Na zwilżalność duży wpływ ma stopień zanieczyszczenia powierzchni, szczególnie jej pokrycie warstewkami innych cieczy. Dla większości cieczy $\theta < 90^\circ$, a w takim przypadku, według Wenzela (16), także wzrost porów kapilarnych w podłożu wpływa na zmniejszenie kąta zwilżania.

Praca pokonania sił adhezji cieczy do ciała stałego (W_a) może być wyrażona wzorem:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Porównując oba powyższe wzory można określić kryterium osiągnięcia najlepszej zwilżalności podłoża i adhezji przy połączeniu dwóch substancji:

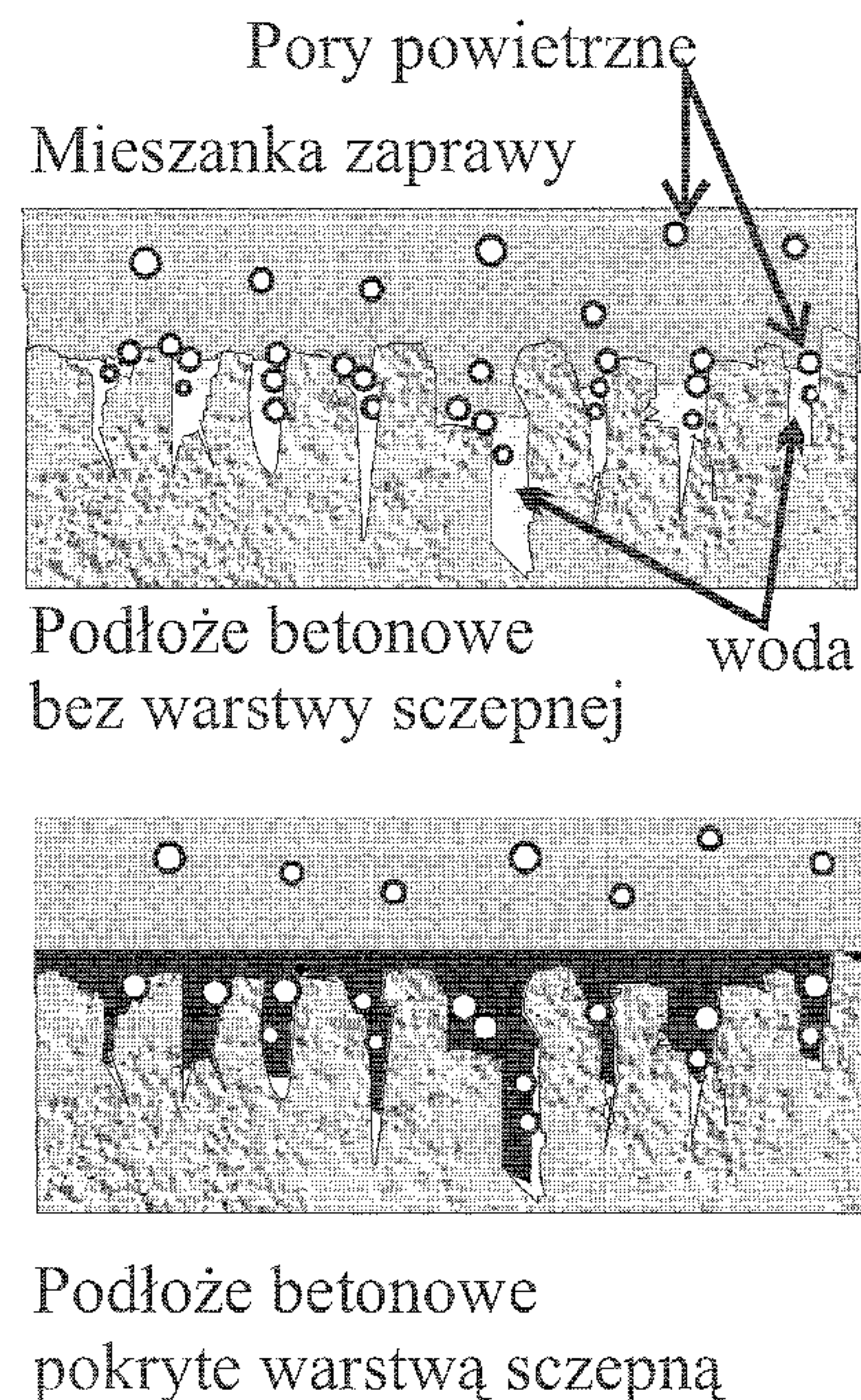
$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$$

Siła adhezji jest tym większa, im mniejszy jest kąt zwilżania i im większe napięcie powierzchniowe cieczy. Ponieważ czynniki te mają przeciwny wpływ na zwilżalność, konieczne jest poszukiwanie pewnego optimum.

Jako kryterium zwilżalności przyjmuje się także współczynnik zwilżania S , definiowany przez Harkinsa jako różnica pracy na pokonanie sił adhezji podłoże/ciecz (W_a) i pokonanie sił kohezji w cieczy (W_c): $S = W_a - W_c$. Praca na pokonanie sił kohezji odpowiada spójności cieczy: $W_c = 2\gamma_{LV}$. Podłoże jest zwilżane wówczas, jeśli $S > 0$.

Zisman, podzielił powierzchnie ciał stałych na powierzchnie o małej i o dużej energii (16). Energia powierzchniowa tworzyw sztucznych jest niska i z reguły nie przekracza 100 mN/m, podczas gdy energia powierzchniowa materiałów twardych, do których należy szkło i metale może być od kilku do kilkudziesięciu razy większa. Ciecze organiczne i większość nieorganicznych charakteryzują się natomiast małą energią powierzchniową, do około 100 mN/m (dla wody 72,75 mN/m (17)). Ciała stałe o większej energii powierzchniowej przyciągają cząsteczki cieczy o mniejszej energii z większą siłą niż przyciągają się one między sobą. Sprzyja to zwilżaniu powierzchni, ciecz się rozplywa. Zaproponowaną przez Zismana wielkością charakteryzującą podłoże jest krytyczne napięcie powierzchniowe (γ_c). Jest to maksymalne napięcie powierzchniowe cieczy, przy którym uzyskuje się na badanej powierzchni kąt zwilżania θ równy zero. Wartość γ_c szacuje się przez ekstrapolację danych doświadczalnych (rysunek 6).

Ciecze o małym napięciu powierzchniowym zwilżają ciała o dużej energii powierzchniowej. Mogą tu jednakże zachodzić szczególne przypadki. Jeśli warstewka zaadsorbowanej cieczy (ewentual-



Rys. 4. Budowa warstw kontaktowych pomiędzy zaprawą a podłożem betonowym, układaną na podłożu pokrytym i nie pokrytym warstwą gruntującą (9).

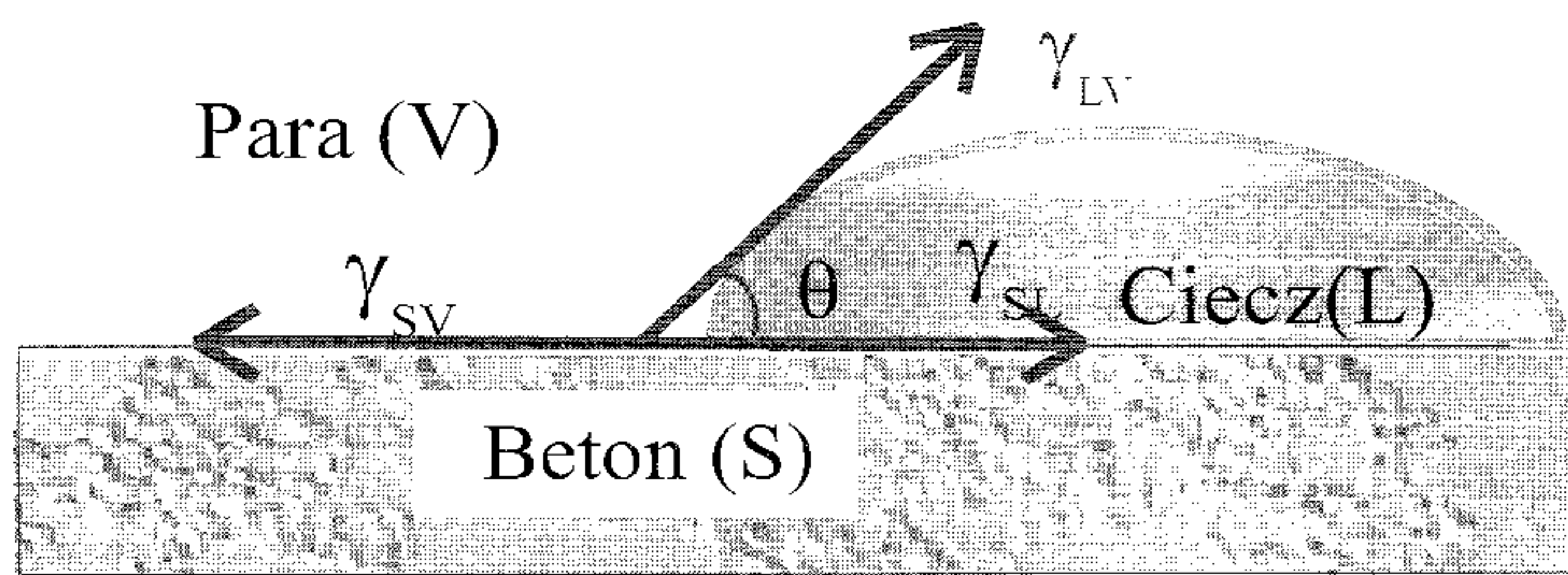
Fig. 4. Structure of the interfacial zones between the mortar and the concrete substrate with and without primer (9).

(13). The speed of capillary suction, its depth and the amount of absorbed liquid depend on the diameter and shape of pores, viscosity and surface tension of the liquid, and also on contamination of the substrate. This test, in some way allows the adhesion strength to be forecast. The porosity is important at the initial step of formation of the joint when the placed mixture has low viscosity. Water from the mixture fills the capillaries and the pores of the concrete substrate. The air bubbles which are pushed out from the pores migrate to the repair mortar and can result in the increase of porosity in the interfacial zone. The pores cannot be filled totally, either. The application of the polymer primer greatly limits this undesirable effect (Fig. 4). Moreover, such a layer can bind the loose parts of the substrate surface which results in unification of the level of the adhesion in the joint (Fig. 2) (9). In practice, epoxy resins, latexes or polymer-cement composites are usually used as primers. However, it is not uncommon to think (15) that such solutions should be avoided because in place of one interfacial zone two are introduced which results in higher probability of weakening of the bonding. Especially, in the case of cement mortars with heighten water/cement ratio, there is a high risk of failure of cohesion of the primer bonding layer.

3. Significance of the liquid surface tension

When placing liquid materials on the mineral substrate, it is important, from the point of view of good adhesion, to apply the materials which wet the substrate well. This property depends mainly on the surface tension of the liquid and reflects the activity of physicochemical interactions between materials surfaces. Wetting angle (θ) is equal to zero when the liquid wets the substrate well (Fig. 5), spreads on the surface and penetrates the pores. The wetting angle for a given homogenous substrate is a good measure of wettability and the following relationship should be fulfilled:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$



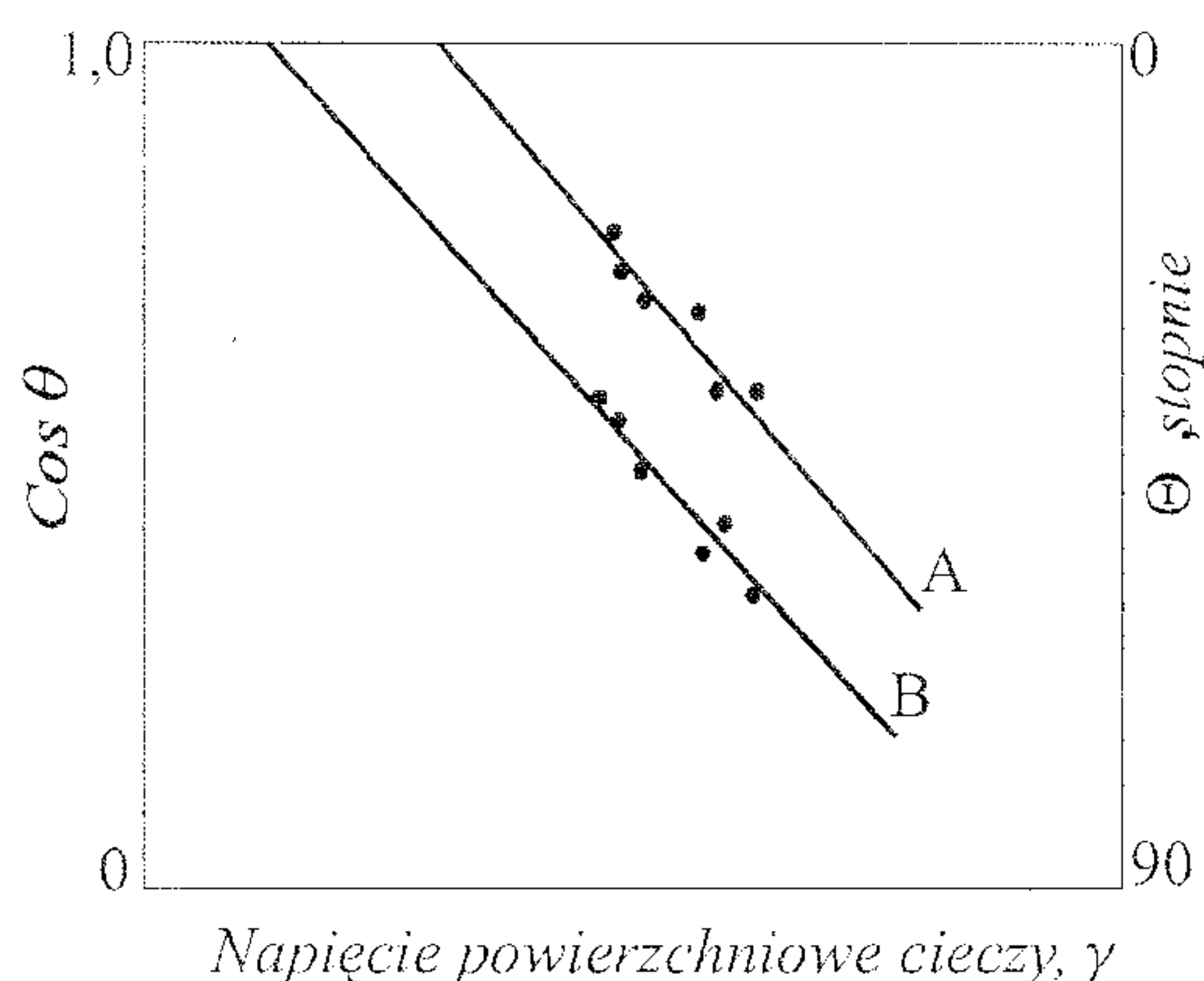
Rys. 5. Równowaga sił prowadząca do powstania kąta θ ; γ – napięcie powierzchniowe na granicy faz odpowiednio: SV – ciało stałe/para, SL – ciało stałe/ciecz, LV – ciecz/para.

Fig. 5. Equilibrium of the forces which leads to creation of the θ angle; γ – surface tension at the interphase respectively: SV – solid/vapour, SL – solid/liquid, LV – liquid/vapour.

nie produktu rozkładu cieczy, hydrolizy itp.) zmniejsza energię powierzchniową, a przez to wartość γ_c , pociąga to za sobą zmniejszenie zdolności zwilżania powierzchni przez tę ciecz. Zjawisko takie zachodzi w przypadku cieczy autofobowych: nie zwilżają one całkowicie własnej monowarstwy zaadsorbowanej i przestrzenie zorientowanej na powierzchni podłoża. Odwrotnie w przypadku polidimetylosiloksanu, warstwa cieczy zaadsorbowana na podłożu ma większą wartość parametru γ_c niż ciecz i dlatego ciecz zawsze zwilża podłoże pokryte jej filmem.

Według oszacowań (tablica 2) (18), wartość napięcia powierzchniowego betonu (γ_s) wynosi około 48 mN/m, a nie związanego zaczynu cementowego od 42 do 71 mN/m, w zależności od rodzaju dodanej domieszki. W efekcie pracę na pokonanie sił adhezji nie związanego zaczynu do podłoża betonowego oszacowano na około 100 mN/m, a napięcie powierzchniowe na granicy faz beton/zaczyn cementowy (γ_{SL}) na około kilkanaście mN/m. Warstwa kontaktowa posiada więc małą energię, co zgodnie z zasadami termodynamiki wskazuje na trwałość powstałego połączenia.

Adsorpcję fizyczną uważa się za wystarczającą do utworzenia wytrzymałego połączenia dwóch materiałów. Powstawanie wiązań chemicznych pierwszego rzędu (kowalencyjne, jonowe) sprzyja wzrostowi odporności na pęknięcie i trwałości połączenia. Substancjami mającymi zdolność do tworzenia takich wiązań, zarówno z podłożem mineralnym jak i układanym materiałem żywicznym, są na przykład silanowe środki sprzęgające (19).



Rys. 6. Zależność kąta zwilżania (θ) i $\cos\theta$ od napięcia powierzchniowego cieczy dla dwóch rodzajów podłoża A i B; proste wyznaczają krytyczne wartości napięcia powierzchniowego γ_c^A i γ_c^B (16).

Fig. 6. Relationship between the wetting angle (θ) and $\cos\theta$ and the surface tension of the liquids for two types of substrate A and B; the lines determine the critical surface tensions γ_c^A and γ_c^B (16).

The wettability is strongly influenced by the presence of the contaminations on the surface, especially the presence of thin layers of other liquids. For most of the liquids $\alpha < 90^\circ$, and in such a case, according to the relationship found by Wenzel, the an increase of the capillary pores in the substrate leads to the decrease of the wetting angle (16).

The action of adhesion (to overcome the forces) of liquid to the substrate (W_a) can be expressed by the equation:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

The comparison of the above equations enables a criterion to be established for the best wettability of the substrate and adhesion of two bonding materials.

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$$

The strength of adhesion is the higher the lower the wetting angle and the higher the surface tension of the liquid. Because these two factors are in some contradiction there is a need to look for some optimum.

Wettability index (S) is also accepted as a criterion of wettability. The index is defined by Harkins as a result of subtraction of the action of adhesion substrate/liquid (W_a) and the action of cohesion (W_c): $S = W_a - W_c$. The action of cohesion relates to cohesion forces of the liquid: $W_c = 2\gamma_{LV}$. The substrate is wetted when $S > 0$.

Zissman classified solids' surfaces as surfaces of low and high surface energy (16). Surface energy of plastics is low and generally does not exceed 100 mN/m, whereas the surface energy of hard materials, such as glass, and metals, is a few or several times higher. Organic and most of inorganic liquids have low surface energy, not more than 100 mN/m (for water 72,75 mN/m (17)). Solids with higher surface energy attract molecules of the low surface energy liquids with higher force than they attract each other. It favours wetting of the surface- the liquid spreads. The quantity, proposed by Zissman to characterise the substrate surface, is a critical surface tension (γ_c). It is a maximal surface tension of the liquid for which, at the given substrate's surface, the wetting angle θ is equal to zero. The value of γ_c is estimated by an extrapolation of experimental data (Fig. 6).

The liquids of low surface tension wetted the solids with the high surface energy. However, there are several special cases. If the layer of the adsorbed liquid (possibly also products of a decomposition of the liquid, hydrolysis and so on) decreases the surface energy and, consequently, the γ_c of the surface, it leads to lowering of the ability of the liquid to wet the surface. This phenomenon arises for autophobobic liquids; they do not wet their own monolayer which is adsorbed and three-dimensionally oriented on the substrate surface. Contrary to that, in the case when polydimethylsiloxane is adsorbed at the substrate, the critical tension γ_c of the surface is higher than the surface tension of the liquid. That liquid always wets the substrate covered by its own film.

The value of the surface tension (γ_s) of the concrete is assessed (18) (Table 2) on 48 mN/m, and the cement slurry in the range 42–71 mN/m, depending on the type of admixture used. As a result the work of adhesion of cement slurry to concrete substrate was evaluated on about 100 mN/m, and a surface tension at the concrete/cement slurry interface (γ_{SL}) from ten to twenty mN/m. So the interfacial layer obtains a minimum energy which indicates durability of the bonding from a thermodynamical point of view.

Physical adsorption is considered to be enough to form the strength bonding of two materials. Chemical bonds formation (covalent, ionic) favours the increase of the mechanical toughness and the

PARAMETRY CHARAKTERYZUJĄCE ADHEZJĘ MIĘDZY ZACZYNEM CEMENTOWYM A BETONEM Z KRUSZYWEM WAPIENNYM (18).

PARAMETERS CHARACTERISING THE ADHESION BETWEEN A CEMENT SLURRY AND A CEMENT CONCRETE WITH A LIME AGGREGATE (18).

Materiały	$\gamma_{SV}^{*)}$	$\gamma_C^{*)}$	$\gamma_{LV}^{*)}$	$\gamma_{SL}^{*)}$	$W_a^{**)}$
	mN/m				mJ/m ²
beton	47,68				
stwardniały zaczyn cementowy	44,34	25,2			
wapień	49,48	42,5			
niezwiązany zaczyn cementowy modyfikowany domieszkami			42,4 ÷ 70,6		
woda			71,1		
beton+ zaczyn cementowy				4,1÷13,2	85,95÷109,61

*) γ – napięcie powierzchniowe na granicy faz odpowiednio: SV ciało stałe-gaz, LV ciecz-gaz, SL ciało stałe-ciecz; γ_C – krytyczne napięcie powierzchniowe

***) W_a – praca adhezji

4. Kompatybilność materiałów

Połączenie adhezyjne jest trwałe, gdy umożliwia przenoszenie obciążeń i zapewnia równomierny rozkład naprężeń. Stan taki można uzyskać dobierając łączone materiały tak, aby ich właściwości spełniały warunki kompatybilności fizykochemicznej oraz zapewniały szczelność połączenia (20). Szczególnie istotne są takie cechy, jak moduł sprężystości, skurcz wiązania, współczynnik rozszerzalności cieplnej, pęczanie.

Naprężenia wynikające ze skurczu wiązania dotyczą układów, które wiążą się ze zmianą objętości. Koncentracja naprężeń występuje głównie w warstwie przejściowej, tworzącej się pomiędzy podłożem mineralnym a materiałem wiążącym. Podobne naprężenia wynikają z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej podłoża i warstwy powierzchniowej. Pojawiają się zarówno w fazie wiązania, jeśli jest ona związana z efektami cieplnymi, jak i w trakcie eksploatacji, gdy występują zmiany temperatury.

Różnice współczynników rozszerzalności cieplnej łączonych materiałów i skurcz wywołany wiązaniem są szczególnie istotne w przypadku stosowania polimerów do ochrony, zabezpieczania i naprawy betonu. Skurcz materiałów polimerowych zależy głównie od rodzaju polimeru i składu mieszanki, w tym stopnia wypełnienia wypełniaczem mineralnym. Nawet w przypadku dużego stopnia wypełnienia kruszywem betonu żywicznego współczynnik rozszerzalności cieplnej tego materiału jest około dwa razy większy ($2 \cdot 10^{-2}$ mm/m°C) niż betonu zwykłego ($1 \cdot 10^{-2}$ mm/m°C). Zmiana temperatury takiego złącza powoduje skurcz lub ekspansję warstwy polimerowej, które są ograniczane mniejszym odkształceniem betonu cementowego. Gdy warstwa polimerowa poddana jest naprężeniom rozciągającym, podłoże betonowe jest poddawane naprężeniom ściskającym (rysunek 7). Analizę zależności wielkości naprężeń ścinających i normalnych, które rozwijają się na granicy beton cementowy/beton żywiczny, przeprowadzono w zależności od grubości warstwy betonu polimerowego oraz różnicy modułów sprężystości obu materiałów (21). Wykazano, że naprężenia maleją wraz ze wzrostem grubości warstwy żywicznej i wartości modułu sprężystości tej warstwy (zmieniano tworzywo tak aby E ulegało zmianom w zakresie 3–28 GPa). Wykazano, iż główny udział mają naprężenia ścinające, które koncentrują się na stosunkowo małym obszarze, w okolicy obu końców analizowanych belek pokrytych materiałem żywicznym, na długości zbliżonej do grubości naprawionej belki.

durability of the joint. Exemplary substances which have the ability to react both with mineral substrate and the composites based on the resin binders are silane coupling agents (19).

4. Materials compatibility

The adhesion joint is durable if it enables the loads transfer and ensures even distribution of stresses. It can be reached if bonding materials meet the conditions of physicochemical compatibility and guarantee tightness of the joint (20). Moduli of elasticity, setting shrinkage, coefficient of thermal expansion and creep are the properties of particular significance.

Stresses induced by setting shrinkage concern the systems which set changes in volume. The stress concentration is located mainly at the interfacial zone which is formed between the mineral surface and the setting material. Similar stresses result from the differentiation in the coefficients of thermal expansion between the substrate and the covering layer. They arise both during the setting when it occurs with thermal effects and during the exploitation when temperature changes.

Differences in the coefficients of thermal expansions of bonding materials and setting shrinkage are of significance when polymers are used for the repair and protection of the cement concrete. Shrinkage of polymer composites depends mainly on the type of polymer and the composite composition

Even when polymer concrete is highly filled with aggregate the coefficient of thermal expansion is about two times higher ($2 \cdot 10^{-5}$ mm/mm/°C) in comparison to cement concrete ($1 \cdot 10^{-5}$ mm/mm/°C). The change of temperature in a such system causes shrinkage or expansion of the polymer layer which are restricted by smaller deflection of the cement concrete. When the polymer layer is under tensile stress, the concrete substrate is compressed (Fig. 7). The relationship between shear and normal stresses which develop at the boundary of cement concrete/polymer concrete phases was analysed taking into account thickness of the polymer concrete layer and the difference in modulus of elasticity of the materials (21). It was demonstrated that stresses decrease when the thickness of the polymer concrete and their modulus of elasticity increase (range of investigation: $E = 3\text{--}28$ GPa). It was found that shear stresses dominate and that they are concentrated at a relatively small area at the end parts of the beam covered by polymer concrete, at the length close to the thickness of repaired beam.

The impact of shrinkage of polyester mortar layer on the magnitude of stresses and strain of the beam made of light autoclaved concrete was analysed experimentally using a mathematical model (22). The biggest deformation and cracks were observed at the bottom of the beam and in the area of bonding of the two materials. The maximum stress measured in compression zone was equal to 3 MPa, after 120 min. At the same time a calculated value of shear stress was higher than 2 MPa. The analytical model indicated that the first cracks were formed in the concrete as a result of the tension during bending, and then the shear stresses in the interfacial zone were exceeded.

Wpływ skurczu wiązania poliestrowej zaprawy naprawczej na wielkość naprężeń i odkształcenia belki z autoklawizowanego betonu lekkiego badano doświadczalnie i za pomocą modelu matematycznego (22). Największe odkształcenia i rysy zaobserwowano na spodniej powierzchni belki i w obszarze kontaktu obu materiałów. Maksymalne naprężenie zmierzone w strefie ściskanej wywołane skurczem wyniosło 3 MPa po 120 min, obliczone naprężenie ścinające przekraczało natomiast 2 MPa. Analiza modelu wykazuje, iż pierwsze pęknięcia powstały w betonie w wyniku rozciągania, a następnie przekroczone zostały naprężenia ścinające w obszarze kontaktu.

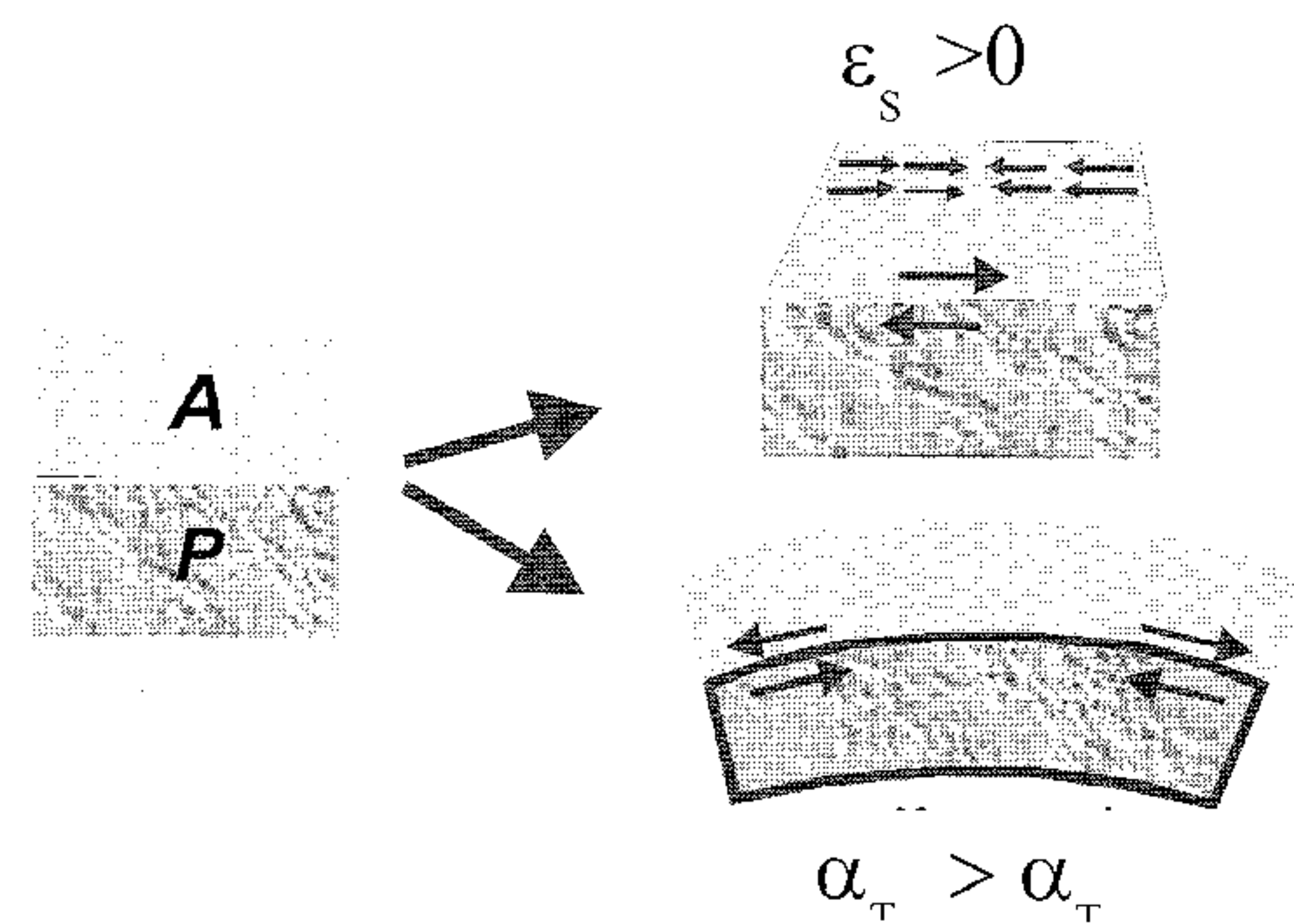
5. Wpływ oddziaływań środowiska na adhezję

Czynnikami zewnętrznymi wpływającymi na wiązanie adhezyjne w złączu są warunki środowiska, w jakim jest ono wykonywane i eksploatowane. Oddziaływanie środowiska, w tym między innymi temperatury, wilgoci jak również zanieczyszczeń wpływa na właściwości układanych materiałów, stan podłoża, a także powoduje starzenie materiałów i związane z tym pogorszenie ich właściwości. Podciąganie kapilarne wody w podłożu betonowym, dyfuzja pary wodnej, a także osmoza są przyczynami występowania dodatkowych naprężeń w złączu i jego rozwarstwienia.

Podciąganie kapilarne w podłożu betonowym jest wynikiem braku lub wadliwego wykonania izolacji lub dużej wilgotności materiału. Z analizy zachowania się cieczy w cienkich kapilarach wiadomo, iż w przypadku cieczy zwilżających podłoże powstaje menisk wklęsły. Ciśnienie cieczy w kapilarze jest w takim przypadku mniejsze od ciśnienia zewnętrznego i większe ciśnienie zewnętrzne wypycha ciecz w górę kapilary aż do osiągnięcia równowagi dzięki ciśnieniu hydrostatycznemu. Szacuje się (23), że w betonie, nad meniskiem kapilar o średnicy około 100 nm, w wyniku sprężenia powietrza w zamkniętej od góry przestrzeni kapilary, ciśnienie może wynieść około 3 MPa, a więc przekroczyć przyczepność materiału do podłoża (rysunek 8). Kapilary o średnicy około 700 nm wywołują wolniejszy wzrost ciśnienia (24) w porównaniu do kapilar szerszych (około 1400 nm), jednakże osiągnięte w nich ciśnienie kapilarne jest wyższe – w tym przypadku oszacowano jego wartość na około 2 MPa. Szybkość narastania ciśnienia kapilarnego zależy też od wilgotności betonu (szybszy przyrost w betonie suchym) jednak bez większego wpływu na jego końcową wartość.

Przyczyną odspajania się powłoki polimerowej pokrywającej beton (posadzka, naprawa i ochrona betonu) może stać się ciśnienie osmotyczne. Rolę błony półprzepuszczalnej spełnia zaczyn cementowy, a roztwór stanowią rozpuszczalne w wodzie substancje organiczne lub sole nieorganiczne. Substancjami organicznymi mogą być utwardzacze, plastyfikatory i produkty zmydlania związków organicznych w środowisku zaczynu cementowego. Roztwór ten wypełniający pory w betonie może wywołać ruch wody i ciśnienie osmotyczne (rysunek 9). Skutkami zjawiska są pęcznienie, miękniecie i odkształcenia powłoki jak również utrata jej pierwotnej przyczepności i powstawanie pęcherzy. Szacuje się, iż ciśnienie osmotyczne może osiągnąć wartości powyżej 3 MPa (25).

Przyczyną odpadania powłok może być również zmienne pole temperatur w podłożu betonowym. Powoduje ono przemieszczanie się wilgoci i zmianę ciśnienia pary wodnej oddziałującego na powłokę. Zmiany te mają duże znaczenie, jeśli przebiegają w sposób dynamiczny. Zjawisko to dotyczy szczególnie podłóg przemysłowych układanych na gruncie.



Rys. 7. Naprężenia ścinające w strefie kontaktu kompozytów wywołane a) skurczem wiązania b) różnicą współczynników rozszerzalności (20).

Fig. 7. Shear stresses in the interfacial zone of a composite as a result of a) setting shrinkage b) difference in coefficients of thermal expansion.

5. Environmental impact on adhesion

The outside conditions which have an impact on the bonding are the parameters of environment in which the bonding is made and exploited. Environmental factors, such as temperature, humidity, contaminants, have an effect on properties of applied materials and the substrate condition. They also cause aging of the materials and worsening of their properties. Capillary water suction in the concrete substrate, diffusion of water vapour and osmosis cause additional stresses in the joint interface and they are a reason of its delamination.

Capillary suction in the concrete substrate is a result of absence or improperly performed waterproofing system or high humidity of the material. It is well known from the analysis of the behaviour of the liquid in thin capillaries, that for liquids wetting the surface of the substrate a concave meniscus is formed. In such cases the liquid pressure in capillaries is lower than the outer pressure, so it pushes the liquid up into the capillary until the equilibrium is established. It is estimated that in the concrete, the pressure above the meniscus of the capillary with the diameter of about 100 nm, can reach about 3 MPa, due to the compression of closed air. It means that the pressure can exceed the strength of the material adhesion to the substrate (Fig. 8). The capillaries with diameter about 700 nm cause a slower increase of pressure in comparison with the wider capillary (about 1400 nm), yet the final pressure in capillary is higher – in this case it was assessed at about 2 MPa. The speed of the pressure increasing depends also on the concrete humidity (faster increase occurs in dry concrete) but it does not influence the final value of the pressure.

Osmotic pressure can also result in delamination of the polymer coatings, covering the concrete (floor, repair, concrete protection). Cement paste play the role of semi permeable membrane, and the solution is composed of organic substances and mineral salts dissolved in water. Organic substances could be hardeners, plasticizers, products of saponification of compounds in the cement paste medium. The solution filling the pores in the concrete can induce a water movement and osmotic pressure (9). Such phenomena result in swelling, softening and deformation of coatings as well as delamination and blistering. It is estimated that osmotic pressure can reach values higher than 3 MPa (25).

Fluctuations of the temperature in the concrete substrate mass can also be the reason of peeling off the coatings. It causes moving of the humidity and changes in the vapour pressure which affects the coating. The changes are of great importance if they

Badania wpływu zarówno temperatury jak i wilgotności na przyczepność powłok epoksydowych do podłoża betonowego wykazały niekorzystny wpływ podłoża mokrego i spadku temperatury (26). Mokre podłoże najczęściej przyczyniało się do zniszczenia adhezji (73% przypadków), znacznie częściej niż kapilarne podciąganie wody przez beton (32% przypadków). Podobnie niekorzystnie wpływa układanie powłoki w temperaturze otoczenia obniżonej do 8°C. W 90% zniszczenie przebiegało w złączu, przy obciążeniach mniejszych o około 50% w porównaniu ze złączem wykonanym w zalecanych warunkach (23°C).

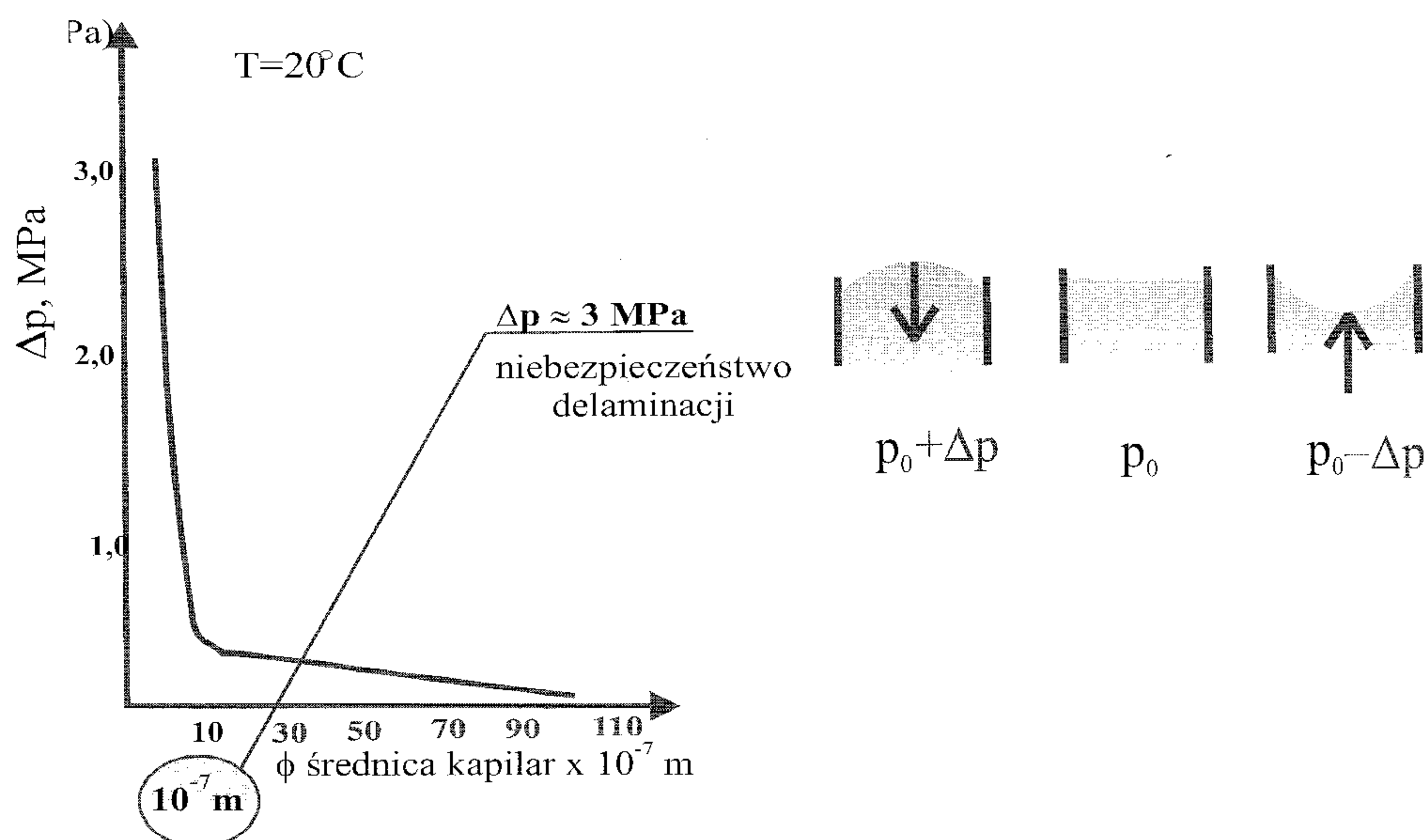
Zmiany właściwości mechanicznych z czasem lub pod wpływem środowiska zewnętrznego są przedmiotem rozważań szczególnie w przypadku polimerów. Wytrzymałość i moduł sprężystości polimeru mogą się zmieniać w związku ze zmianami w strukturze makrocząsteczek, które intensyfikują się ze wzrostem temperatury. Dotyczy to zarówno kompozytów polimerowych jak i polimerowo-cementowych (PCC), mających zwiększoną, w porównaniu z kompozytami cementowymi, adhezję do podłoża mineralnych.

Wpływ temperatury w przypadku plastomerów amorficznych, w tym usieciowanych, ma szczególne znaczenie, gdy osiąga ona wartość zbliżoną do temperatury zeszklenia T_g , a w przypadku polimerów krystalicznych do temperatury krystalizacji T_r . W temperaturach tych następuje przemiana tworzyw ze stanu szklanego lub krystalicznego w stan wysokoelastyczny (tablica 3), co stanowi ograniczenie ich stosowania.

Badania dynamicznego modułu sprężystości przy zginaniu żywicy winyloestrowej stosowanej do produkcji kompozytów budowlanych wykazują (rysunek 10), iż w zależności od warunków wiązania żywicy, maksimum współczynnika stratności $tg\delta$ (stosunek składowej stratności E'' do składowej zachowawczej E' modułu), występowało przy około 70°C (utwardzanie w 20°C) lub przy około 120°C (utwardzanie w 60°C). Temperatury te można uznać za zbliżone do T_g (28). W przypadku termoplastów, szczególnie bezpostaciowych, względne pogorszenie właściwości mechanicznych w odpowiednich temperaturach jest znacznie większe. Dobrą odpornością na podwyższone temperatury charakteryzują się elastomery, które w szerokim zakresie nie zmieniają właściwości mechanicznych. W tym przypadku duże znaczenie ma odporność na niskie temperatury, w których osiągając temperaturę T_g elastomery tracą swoje właściwości elastyczne. Inne polimery w niskich temperaturach osiągają temperaturę kruchości i tracą zdolność elastycznego powrotu łatwo pękają.

Wpływ wzrostu temperatury na właściwości polimerów pociąga za sobą także zmniejszenie adhezji kompozytów polimerowo-cementowych do podłoża betonowego. Kompozyty PCC, zawierające lateksy wykazują ze wzrostem temperatury stosunkowo szybką utratę wytrzymałości i zmniejszenie zdolności do odkształcania. Za maksymalną temperaturę stosowania przyjmuje się 150°C.

Gdy złącze tworzone przez kompozyt polimerowy poddane jest działaniu wody, to główne czynniki powodujące jego degradację są następujące:



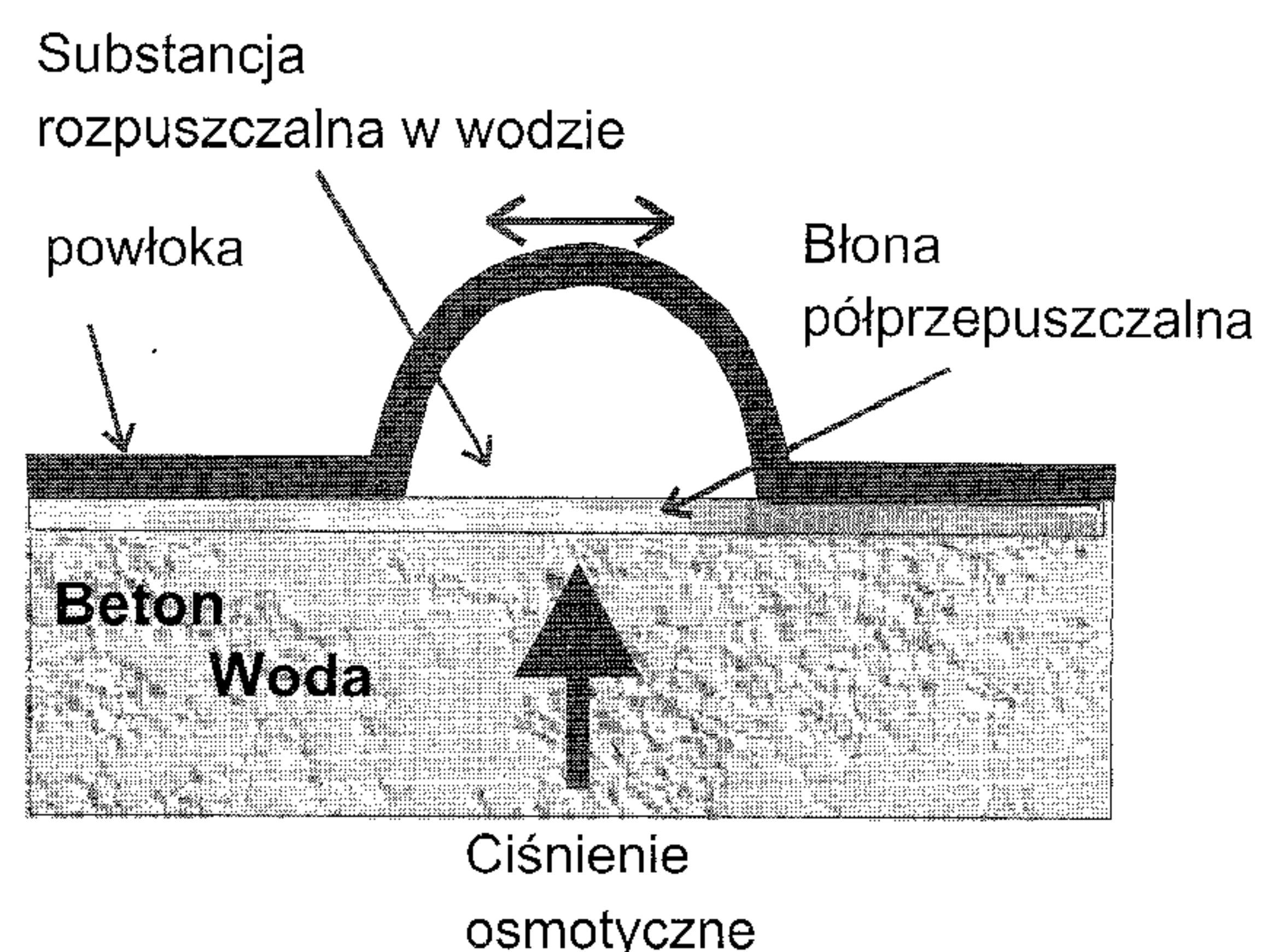
Rys. 8. Zjawisko podciągania kapilarnego; wykres podciśnienia pary wodnej w zależności od średnicy kapilar (23).

Fig. 8. Capillary suction; relationship between under pressure of water vapour and the diameter of capillaries (23).

are of dynamic nature. The phenomena concern especially industrial floors laid on ground.

The investigation into the influence of humidity and temperature into the adhesion of epoxy coatings to the concrete substrate indicates disadvantageous influence of the wet substrate and drops in temperatures (26). In most cases wet substrate contributed to the damage of adhesion (73% of cases); much more often than the capillary suction (32% of cases). Similarly, the application of the coatings in temperature 8°C has an equally disadvantageous result. In 90% of cases the failure occurred at the interface at the load 50% lower in comparison to the joint prepared in proper conditions (23°C).

Changes of mechanical properties resulting from aging or environmental conditions considered mainly polymers. Strength and modulus of elasticity of polymer can be strongly altered as a consequence of structural changes of macromolecules occurring more rapidly at higher temperature. It concerns the both polymer composites as well as polymer-cement composites (PCC), which have better adhesion to the mineral substrates than cement composites.



Rys. 9. Ciśnienie osmotyczne jako przyczyna odspojen i powstawania pęcherzy.

Fig. 9. Osmotic pressure as a reason of delamination and blistering.

- absorpcja wody przez matrycę polimerową (matryca pęcznieje),
- absorpcja wody w obszarze połączenia w wyniku odkształcenia się materiałów,
- korozja powierzchni podłoża.

Stosunkowo dobrze poznany jest wpływ gorącego i wilgotnego środowiska na kompozyty polimerowe z wypełniaczem włóknistym (27). Kompozyt absorbuje wilgoć (intensywniej powyżej T_g), co powoduje pęcznienie matrycy. To jest z kolei przyczyną relaksacji naprężeń rozciągających równoległych do włókien i ściskających na złączu matryca/włókno, które powstały podczas wiązania i skurczu żywicy. Zjawisko ma bezpośredni wpływ na zmniejszenie (od 10 do 50%) wytrzymałości na ścinanie połączenia matryca/włókno.

Ponadto, woda absorbowana przez polimer nawet w mniejszych ilościach (około 1%) ma właściwości plastyfikujące, co wpływa na właściwości mechaniczne, na przykład wzrasta odporność tworzywa na pękanie przy jednoczesnym zmniejszeniu siły kohezji. W celu zapobieżenia tym niekorzystnym zjawiskom kompozyty modyfikuje się tak, aby posiadały bardziej hydrofobowe właściwości. Uzyskuje się to poprzez wysoki stopień usieciowania i ograniczenie liczby grup polarnych w makrocząsteczce do minimum niezbędnego do uzyskania dobrych właściwości adhezyjnych. W przypadku kompozytów stosuje się również domieszki hydrofobizujące.

Dodatek polimeru w kompozytach polimerowo-cementowych powoduje zmniejszenie nasiąkliwości i przepuszczalności kompozytu, co w efekcie, w porównaniu z kompozytem cementowym, wpływa bardzo korzystnie na złącze adhezyjne. Z drugiej strony, kompozyty PCC poddane ciągłemu działaniu środowiska wodnego lub o dużej wilgotności wykazują znaczny spadek przyczepności. Przypuszcza się, iż wynika to z wpływu wody na modyfikator polimerowy i jego ponowną emulgację. Mimo to przyczepność kompozytów PCC do podłoża betonowego jest w większości przypadków lepsza niż kompozytów cementowych.

Do czynników związanych z oddziaływaniem środowiska na materiały tworzące połączenie adhezyjne, a przez to i na złącze można zaliczyć również następujące:

- obciążenia mechaniczne i pełzanie wywołujące zróżnicowanie w koncentracji naprężeń w złączu; ze wzrostem temperatury intensywność zjawiska wzrasta,
- promieniowanie ultrafioletowe; działanie polega głównie na destrukcji wiązań kowalencyjnych w łańcuchach polimerów, powstawaniu wolnych rodników i rozszczepieniu łańcuchów makrocząsteczek oraz reakcjach wtórnych,
- oddziaływanie biologiczne, związane głównie z korozją betonu wywołaną bakteriami (*Thiobacilli Thiooxidans*).

Podsumowanie

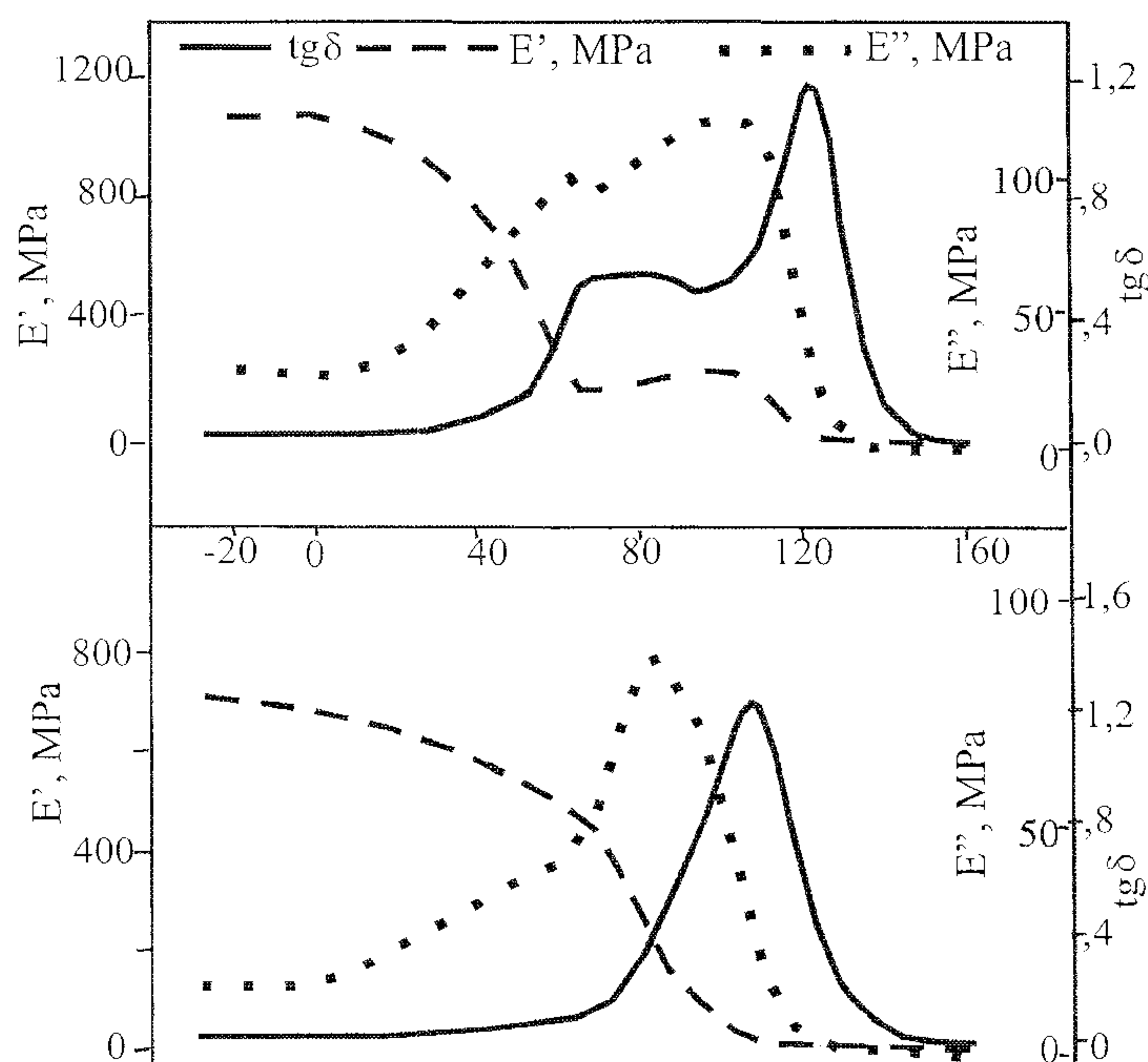
W podsumowaniu stwierdzić można, że adhezja w złączach budowlanych zależy od wielu czynników materiałowych i technologicznych. Założeniem jest osiągnięcie możliwie silnego wiązania adhezyjnego w złączach budowlanych. Omówiono czynniki, jakie należy wziąć pod uwagę w odniesieniu do doboru materiałów, przygotowania podłoża i parametrów technologicznych. Złącze takie w trakcie eksploatacji jest szczególnie narażone na destrukcyjne oddziaływanie środowiska, z reguły w stopniu znacznie większym niż ma to miejsce w odniesieniu do kohezji występującej w poszczególnych tworzywach. Z tego względu złącze wymaga szczególnej ochrony.

Tablica 3 / Table 3

TEMPERATURY ZESZKLENIA WYBRANYCH PLASTOMERÓW I ELASTOMERÓW (29).

GLASS TEMPERATURES OF SELECTED PLASTOMERS AND ELASTOMERS (29).

Polimer	T_g [°C]
kauczuk naturalny	-70
kauczuk polichloroprenowy	-50
kauczuk polipropylenowy	-20
polichlorek winylu	80
polimetakrylan metylu	105
polistyren	100
usieciowane żywice	>60, 120-160



Rys. 10. Zależność składowej zachowawczej (E') i składowej stratności (E'') dynamicznego modułu sprężystości przy zginaniu oraz $\text{tg } \delta = E''/E'$, od temperatury dla spoiwa winyloestrowego utwardzanego w temperaturze a) 20°C b) 60°C.

Fig. 10. Dependence of storage component E' and the loss component E'' of the dynamical modulus in bending on temperature changes, for vinyl ester resin, where the loss factor is defined as $E''/E' = \tan \delta$ and a) curing at 20°C b) curing at 60°C.

The effect of temperature in the case of amorphous plastomers, including the cross-linked or crystalline ones when temperature reaches values close to glass (T_g) or crystallization temperature (T_k), are of particular importance. At these temperatures plastics transform from glassy or crystalline state into rubbery-elastic state (Table 3), which limits their application.

The investigation of dynamical modulus of elasticity in bending of vinyl ester resin, used for building composite production, indicates (Fig. 10) their dependence on curing conditions. The maximum value of a loss factor $\text{tg } \delta$ (ratio of storage component E' to loss component E'') was observed close to 70°C when sample was cured in 20°C or close to 120°C when curing was done in 60°C. These values can be recognized as T_g (28). In the case of thermoplasts, especially amorphous, the worsening of the mechanical

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach grantu KBN 5T07E06622.

Literatura / References

1. RILEM TC 105- C-PC, Concrete-Polymer Composites, Terminology and definitions.
2. K. Kendall, Cracks at adhesive interfaces, Fundamentals of Adhesion and Interfaces, 1995, str. 247-260.
3. L. H. Sharpe, Some fundamental issues in adhesion: a conceptual view, J. Adhesion, 67, 1998, str.277-289.
4. L. Czarnecki, J. Clifton, Technical evaluation system of concrete-polymer composites, Mat. Międzynarodowego Sympozjum RILEM, Oostende, 1995, str.107-114.
5. L. Czarnecki, Mechanisms of industrial floor deterioration - causes, results and preventive means, Materiały V Międzynarodowego Kolokwium Industrial Floors'03, Esslingen 2003, str.65-72.
6. Y. Ohama, K. Demura, Adhesion between fresh polymethylmetacrylate mortar and fresh cement mortar or concrete, Mat. II Międzynarodowego Sympozjum; Adhesion between polymers and concrete ISAP'99, Dresden 1999, str. 47-56.
7. H. R. Sasse, M. Fiebrich, Bonding of polymer materials to concrete, Matériaux et Constructions, 94 (16), 1983, str.293-301.
8. L. Courard, Contribution à l'analyse des paramètres influençant la création de l'interface entre un béton, Praca doktorska, Université de Liège, 1998.
9. A. Garbacz, M. Górka, L. Courard, Effect of concrete surface treatment on adhesion in repair systems, Magazine of Concrete Research, 56, 2004, str.1-12.
10. J. Silfwerbrand, Improving concrete bond in repaired bridge decks, Concrete International, September 1990, str.61-66.
11. A. Garbacz, L. Czarnecki, K. Kostana, The effect of concrete surface roughness on adhesion in industrial floor systems, Materiały V Międzynarodowego Kolokwium Industrial Floors'03, Esslingen 2003, str.169-174.
12. J. Silfwerbrand, Evaluation of tests on water-jet equipment, BHR Group, Jetting Technology, 2000.
13. L. Courard, A. Darimont, Adhesivity and adhesion: analysis of the kinetics of contact between concrete and repairing mortars, Materiały Międzynarodowej Konferencji RILEM Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites, Haifa, 1998, str. 207-215.
14. S. N. Pareek, Y. Ohama, K. Demura, Adhesion mechanism of ordinary cement mortar to mortar substrates by polymer dispersion coatings, Mat. VI Międzynarodowego Kongresu "Polimery w Betonie" ICPI'90, Shanghai, 1990, str. 442-449.
15. J. Silfwerbrand, J. Paulsson, Better Bonding of bridge deck overlays, ACI Concrete International, October 1998.
16. W. A. Zisman, Influence of constitution on adhesion, Industrial and Engineering Chemistry, 10 (55), 1963, str.19-38.
17. P. W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001.
18. L. Courard, How to analyse thermodynamic properties of solids and liquids in relation with adhesion?, Materiały Konferencyjne II Międzynarodowego Sympozjum Adhesion Between Polymers and Concrete, ISAP'99, Drezno 1999, str.9-20.
19. L. Czarnecki, B. Chmielewska, Fracture and fractography of silane modified resin mortars, International Journal for Restoration of Building and Monuments, 6 (9), 2003, 603-618.
20. L. Czarnecki, P. H. Emmons, Naprawa i Ochrona Konstrukcji Betonowych, Polski Cement, Kraków 2002.

properties due to the transition is relatively stronger. Elastomers which have stable mechanical properties in a wide range of temperatures are characterised by good thermal resistance. However, at low temperatures, when their T_g is reached, they lose their elasticity. Other types of polymers reach the temperature of brittleness and lose ability of elastic recovery and they easily fracture in low temperature.

The influence of temperature increase on the properties of polymers results in lowering the adhesion of the polymer-cement composites to concrete substrate. PCC composites, containing latexes, show relatively big drops in strength and an ability to deformation. The temperature up to 150°C is assumed as a maximal for application.

When the joint formed by polymer composite is subjected to water, its degradation can be attributed to the following factors:

- water absorption by polymeric matrix (the matrix swelling),
- water absorption in the interfacial zone as a result of deformation of the materials
- corrosion of the substrate surface.

The results of the influence of hot and humid environment on the polymer composites which contain fibers are relatively well known (27). The composite absorbs moisture (more intensely above T_g) what leads to swelling of the matrix. This causes the relaxation of the tensile stresses along fibers and the compression stresses at the matrix/fiber interface, which were formed during setting and shrinking of the resin. This phenomenon leads directly to decreasing (from 10 to 50%) the shear strength of the matrix/fiber joint. Moreover, even lower quantities of absorbed water (1%) plastify the matrix which influences the mechanical properties of plastics; for example the fracture toughness increase and the cohesion forces decrease. To prevent these disadvantageous phenomena the composites are modified to reach more hydrophobic properties. It can be done by better cross-linking and restriction of the number of polar groups in macro chains to the amount necessary to ensure good adhesion. The hydrophobic admixtures are also used.

The polymer additives in polymer-cement composites cause a reduction of water absorption and permeability of the composite which, in comparison to pure cement composite, has a very positive impact on the joint. On the other hand, long-term exposure of the PCC composites to water or high humidity cause a significant drop in adhesion. It is attributed to water action on polymer modifiers and in the case of latex their re-emulsification. Despite this, the adhesion of PCC to concrete substrate is in many cases better than the adhesion of cement composites.

Among environmental factors affecting materials in adhesion joint and thus affecting the joint following can be mentioned:

- mechanical loads and creep which leads to differentiation of stress concentration in the joint; intensity of the phenomenon increases with temperature,
- ultra violet radiation; its effects include mainly destruction of covalent bonds in polymers chains, free radical forming, splitting the chains and secondary reactions,
- biological interaction consisting mainly in corrosion of concrete induced by Thiobacilli Thiooxidans.

21. D-U. Choi, D. W. Fowler, D. L. Wheat, Thermally-induced interface stresses in polymer concrete-portland cement concrete composite beams, *Materiały II Międzynarodowego Sympozjum; Adhesion between polymers and concrete ISAP'99*, str. 67-81.
22. M. Kawakami, H. Tokushige, H. Todate, Study on the stresses and deformations of concrete members due to setting shrinkage of polymer mortar, *Mat. II Międzynarodowego Sympozjum; Adhesion between polymers and concrete ISAP'99*, Dresden 1999, str. 151-159.
23. M. Krzaczek, S. Kosik, Kapilarność podkładu betonowego a odspojenia posadzek przemysłowych, *Mat. V Konferencji Technicznej; Technologie i Materiały Budowlane*, Sopot 2002, str. 1-10.
24. M. Gunter, H. K. Hilsdorf, Stress due to physical and chemical actions in polymer coatings on a concrete substrate, *Materiały Konferencyjne Międzynarodowego Sympozjum Adhesion Between Polymers and Concrete, ISAP'86*, Francja 1999, str.8-21.
25. O. Vogt, B. Gomm, Reasons of formation of blisters in industrial floor coatings, *TAE*, Esslingen 1987, str. 559-562.
26. K. Littmann, Influences on the adhesion quality of epoxy coatings on concrete, *Mat. II Międzynarodowego Sympozjum; Adhesion between polymers and concrete, ISAP'99*, Dresden 1999, str. 193-203.
27. W. L. Bradley, T.S. Grant, The effect of the moisture absorption on the interfacial strength of polymeric matrix composites, *Journal of Material Science*, 30, 1995, str. 5537-5542.
28. B. Chmielewska, Modyfikacja zapraw żywicznych domieszkami silanowymi, *Praca doktorska*, Politechnika Warszawska, Warszawa 2000.
29. F. M. Ashby, D. R. Jones, *Materiały Inżynierskie*, WNT, Warszawa 1996.