

**Prof. dr hab. inż. Lech Czarnecki**

Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Warszawska

## Betony polimerowe

## Polymer concretes

### 1. Wprowadzenie

W wielowiekowej historii betonu od zawsze towarzyszyła mu modyfikacja (1) polimerami naturalnymi. W ciągu ostatnich pięćdziesięciu lat do modyfikacji (betony polimerowo-cementowe, betony impregnowane polimerami), a nawet do wytwarzania betonów (betony żywiczne) stosuje się polimery syntetyczne. Oczywistym celem wprowadzania polimerów do betonu był zawsze „lepszy beton”. Koncepcja wykorzystania betonów polimerowych zmieniała się z upływem czasu, w miarę rozpoznawania naukowych podstaw kształtowania mikrostruktury, a w konsekwencji właściwości tych materiałów. W latach 1950-1970 wprowadzanie polimeru do betonu stanowiło przejaw „postępu” i „nowoczesności”. Towarzyszyła mu fascynacja spotkaniem wielowiekowej technologii betonu z najnowocześniejszym wówczas materiałem – polimerem, a także nieuzasadnione i niepotwierdzone kolejnymi doświadczeniami przeświadczenie, że dodatek polimeru może tylko poprawić właściwości betonu. W miarę uzyskiwania wiedzy o mechanizmach oddziaływania polimeru w betonie, a także w wyniku kolejnych (1973, 1979, 2008) kryzysów naftowych, następowała reorientacja funkcji celu rozwoju betonów polimerowych. Stało się oczywiste, że ceny polimerów nie tylko nie będą spadać, ale że polimery już nigdy więcej nie będą tanimi materiałami.

Rozwój technologii innych odmian betonu (betony o wysokiej wytrzymałości, HSC<sup>1</sup>; betony wysokiej użyteczności, HPC<sup>2</sup>) umożliwił uzyskiwanie (również bez udziału polimeru) szczególnych cech

<sup>1</sup> HSC – High Strength Concrete.

<sup>2</sup> HPC – High Performance Concrete; w literaturze polskiej określane również, niefortunnie, jako BWW – betony wysokowartościowe.

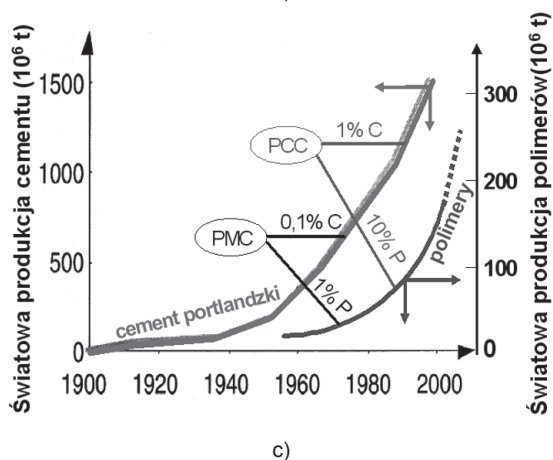
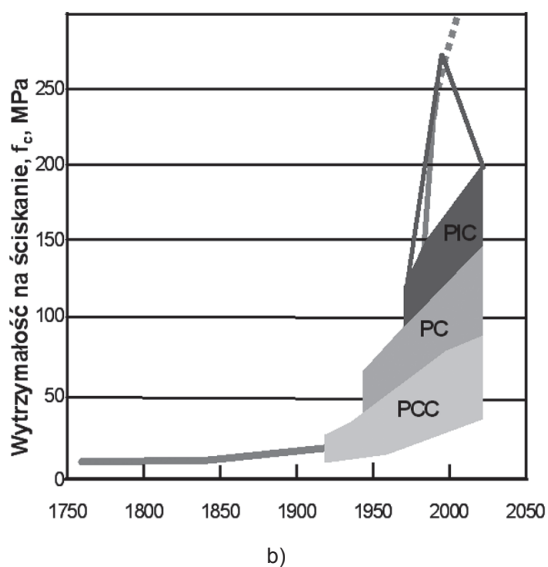
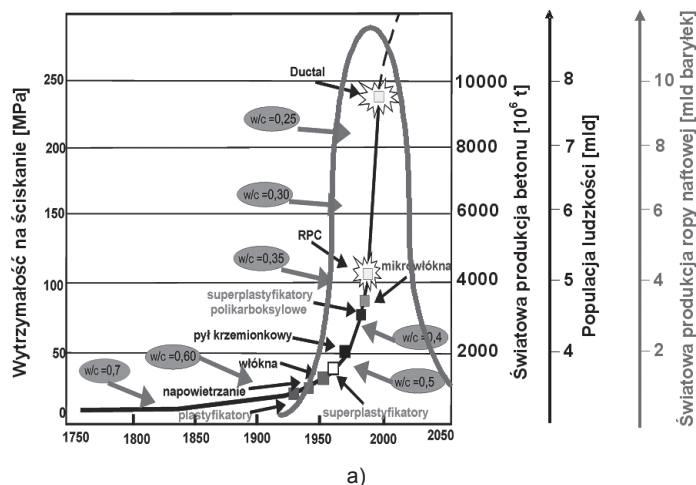
### 1. Introduction

During centuries of using concrete, it was often modified using natural polymers (1). Within the last fifty years, synthetic polymers have been employed to the modification of concrete (polymer-cement concretes, polymer impregnated concretes), and even to the production of concrete (resin concretes). The obvious aim was always “better concrete”. The concept of using polymer concretes was changing with time, as the scientific bases of the microstructure formation have been recognised and, thus, also the formation of the properties of those materials has got better known. In 1950-1970, introduction of polymer into the concrete was the evidence of “progress” and “modernity”. This was accompanied by the fascination of the meeting of very old, traditional material – concrete, with the most modern one – a polymer. Also, there was opinion, not justified and not verified, that any addition of polymer should improve the properties of concrete. The aims of development of polymer concretes have been re-oriented as the result of better understanding of the mechanisms of concrete modification by polymer, and after the consecutive oil crises (1973, 1979, 2008). It became obvious that the prices of the polymers will not fall down, and that polymers will never be cheap again.

Development of the other types of concrete (High Strength Concrete, HSC; High Performance Concrete, HPC) made possible to obtain (also without polymer) the specific features, up to now attributed solely to the presence of the polymers in the concrete. This contributed to the rationalisation of using polymers in concrete. The polymer concretes have been introduced mainly due to their high mechanical strength as well as high chemical resistance and

dotychczas przypisywanych wyłącznie obecności polimerów w betonie. Wszystko to przyczyniło się do racjonalizacji stosowania polimerów w betonie. Betony polimerowe wprowadzano pod hasłem wysokiej wytrzymałości mechanicznej, dużej odporności

tightness, what ensured the improved durability of the composite. In 1980, K.L. Saucier et al. (2) have found out that 80 MPa of compressive strength seems to be the upper limit, practically available for the Portland cement concrete. The concretes of the strength above 100 MPa have been categorised as „exotic concretes”. In the same time, the compressive strength equal to 100 MPa and more was nothing extraordinary for the polymer concretes (3). At now, the European Standard EN 206 covers also the high strength concretes. The same Standard deals with the material designing considering durability aspects (4). Regarding to both of those issues: high strength and durability, the polymer is not mentioned at all. In the Standards of the series EN 1504, however, the polymer and polymer concretes are mentioned more than 70 times. This shows the characteristic shift of the accents towards such properties, like adhesion to old concrete and short time to exploitation readiness (resin concretes). In this area – repair concretes – polymer seems to be irreplaceable (5). This refers also to the protective coatings on the large surfaces, including industrial floors (6), and the precast elements for using in particularly difficult environment, e.g. pipes.



Rys. 1. Krzywa życia betonu: a) uogólniona krzywa życia betonu na tle piku naftowego, b) betony polimerowe na krzywej życia betonu, c) światowa produkcja polimerów a ich wykorzystanie w betonie (w odniesieniu do produkcji cementu)

Fig. 1. The life-curve of concrete: a) the overall life-curve of concrete and the oil peak, b) polymer concretes on the life-curve of concrete, c) world production of polymers and their use in concrete (regarding to the Portland cement production)

The present and also the next decade are characterised by the fact that the continuously increasing production of concrete is accompanied by the „oil peak”<sup>1</sup> (Fig. 1). The world production of polymers is about 200 mln t (7), of which about 20% is consumed by construction industry. The share of polymers in the set of the European construction materials is only 1%<sup>2</sup>, and by value 10%. There are about 500 thous. t of polymers used annually in Europe for production of concretes. This means that the share of polymer in formation of concrete is approximately 1% of the cement mass. Increase of this share by more than 50% is expected within the next ten years (8). The interesting illustration of the above considerations can be taken from the analysis of the information stream (9) available by Google machine along the timeline (Fig. 2). The data for 1820-2005 are available for concrete and polymer, what means almost 200 years, while for the polymer concretes the data are available for the last 45 years (1960-2005). Since 1824, the year of patenting of the Portland cement by Joseph Aspdin, the volume of information on concrete is still increasing, and it reaches maximum in the period 1900-1920. This maximum can be attributed to the developments in technology – introduction of reinforcement, first applications of reinforced concrete – as well as the tragic construction catastrophes. After that period, the intensity of information is maintained on the level of about half of the maximum 1910, with slight increasing tendency at the beginning of the present Century.

Information on polymers are very irregular in 1820-1920. In 1922 Staudinger has been awarded Nobel Prize for explaining the chain structure of polymers, and in 1926 Carothers invented the synthetic polyamide fibres (“nylon”). Since that year a constant, intensive inflow of information is observed, with an apogee in forties. The big contribution had the establishing of the Polymer Research Institute

<sup>1</sup> Polymers used in concretes are the products of oil processing

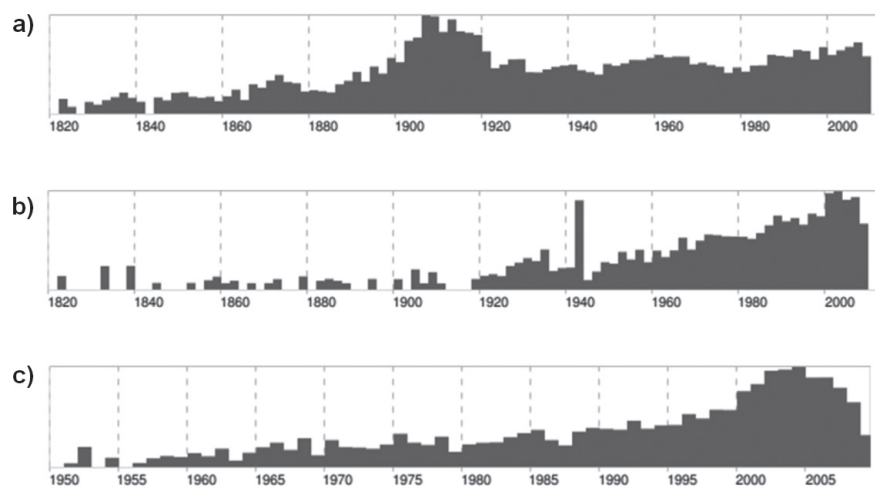
<sup>2</sup> For comparison, the share of steel is 3%, and aluminum 0.1%

chemicznej i dużej szczelności, co łącznie zapewniało podwyższoną trwałość. W roku 1980 K. L. Saucier i wsp. (2) stwierdzili, że 80 MPa wytrzymałości na ściskanie wydaje się górną granicą praktycznie osiągalną dla betonów cementowych. Betony o wytrzymałości powyżej 100 MPa zakwalifikowano jako „betony egzotyczne”. W tym samym czasie wytrzymałość na ściskanie 100 MPa i więcej nie była niczym niezwykłym w odniesieniu do betonów polimerowych (3). Obecnie Norma Europejska o statusie Normy Polskiej PN-EN 206 obejmuje także betony o wysokiej wytrzymałości. Ta sama norma przewiduje projektowanie materiałowe z uwzględnieniem trwałości (4). W odniesieniu do obu tych zagadnień ani razu w normie nie wspomina się o polimerze. W normach z serii PN-EN 1504 polimer i betony polimerowe są natomiast wymienione ponad 70 razy. Świadczy to o charakterystycznym przesunięciu akcentów w kierunku takich cech, jak przyczepność do starego betonu i krótki czas do osiągnięcia sprawności eksploatacyjnej (betony żywiczne). W tym obszarze użyteczności – betony naprawcze – polimer wydaje się niezastąpiony (5). Dotyczy to również powłok ochronnych na dużych powierzchniach, w tym posadzek przemysłowych (6), oraz elementów prefabrykowanych przewidzianych do użytkowania w szczególnie trudnych warunkach, np. rury.

Obecne, jak i przyszłe, dziesięciolecie jest znamienne tym, że stale dotychczas rosnącej produkcji betonu odpowiada „pik petrochemiczny”<sup>3</sup> (rys. 1). Światowa produkcja polimerów wynosi ok. 200 mln ton (7), z czego budownictwo konsumuje ok. 20%. Udział polimerów w zbiorze europejskich materiałów budowlanych to jednakże tylko 1%<sup>4</sup>, a wartościowo 10%. Do wytwarzania betonów ogółem (łącznie z domieszkami) spożytkowuje się rocznie w Europie ok. 500 tys. ton polimerów. Oznacza to, że udział polimeru w kształtowaniu betonu wynosi przeciętnie 1% masy cementu. W ciągu najbliższych dziesięciu lat oczekuje się zwiększenia tego udziału o ponad 50% (8). Interesującą ilustrację tych rozważań przynosi analiza strumienia informacji (9) dostępnych w wyszukiwarce Google na osi czasu (rys. 2). Dla betonu i polimeru dostępne są dane za okres 1820-2005, a więc blisko 200 lat; dla betonów polimerowych za ostatnie 45 lat (1960-2005). Począwszy od 1824, a więc roku uzyskania patentu na cement portlandzki przez Josepha Aspdina, liczba informacji o betonie stale rośnie, aby w latach 1900-1920 osiągnąć maksimum. To maksimum można przypisać zarówno osiągnięciom w technologii – wprowadzenie zbrojenia do betonu, początki żelbetu – jak i tragicznym katastrofom budowlanym. Po tym okresie intensywność informacji kształtuje się na poziomie ok. połowy maksimum z roku 1910, z niewielką tendencją wzrostową na początku obecnego stulecia.

<sup>3</sup> Polimery stosowane w betonach są pochodnymi przetwórstwa ropy naftowej.

<sup>4</sup> Dla porównania udział stali to 3%, a aluminium 0,1%.



Rys. 2. Strumień informacji o: a) betonach, b) polimerach, c) betonach polimerowych, wg Google Archives (10)

Fig. 2. The stream of information on: a) concretes, b) polymers, c) polymer concretes, acc. to Google Archives (10)

by H. Mark in 1942 (and war needs as well). At the beginning of 21<sup>st</sup> Century the intensity of information about polymers reached the maximum level of forties.

The intensity of information on polymer concretes was on the relatively low level till nineties. Since the 5<sup>th</sup> International Congress on Polymers in Concrete (1987, Brighton) the stream of information is intensively increasing.

The cost of polymer is 10 to 100 times higher (dependently on the type) than the cost of Portland cement, considering the mass units, and 5 to 25 times considering the volume units. This is significant limitation, in spite of the fact that the share of polymers in the building composite is usually not higher than 10% by volume. Because of synergic action of polymers in concrete, their influence on the properties of the product is much higher than one could deduct from their mass share (11). The recognition and using of the synergic effects – the results of co-operation of polymers with other components of the concrete – is the main direction of research works and rationalisation of using polymers in concrete.

## 2. The essence of polymer concretes

The general material concept of the polymer concretes covers – from the technological point of view – the process during which the monomers, oligomers, pre-polymers or polymers<sup>3</sup> are introduced into the concrete mix and, if chemically active, undergo to polymerisation or polycondensation, usually initiated by catalysts (Fig. 3).

Various types of the granular composites containing polymers are counted into the group of the polymer concretes (Fig. 4).

– **resin concretes (PC)**, cementless, obtained by mixing the synthetic resins, pre-polymers or monomers with suitably selec-

<sup>3</sup> The mentioned substances are varied by increasing degree of polymerisation; from monomer – simple substance able to poly-reaction, to fully formed polymers

Informacje dotyczące polimerów są w latach 1820-1920 bardzo nieregularne. W 1922 roku została przyznana H. Staudingerowi Nagroda Nobla za wyjaśnienie budowy łańcuchowej polimerów, a w 1926 roku Carothers wynalazł syntetyczne włókna poliamidowe („nylon”). Od tego roku obserwuje się stały, intensywny dopływ informacji, który swoje apogeum osiąga w latach czterdziestych. Walnie przyczyniło się do tego powołanie w 1942 Instytutu Badań Polimerów w USA przez H. Marka (a także potrzeby wojny). Dopiero z początkiem XXI wieku intensywność informacji o polimerze osiągnęła poziom z lat czterdziestych ubiegłego stulecia.

Natężenie informacji o betonie polimerowym aż do lat dziewięćdziesiątych utrzymywało się na względnie niskim poziomie. Począwszy od 5. Międzynarodowego Kongresu Polimery w Betonie (1987, Brighton) strumień informacji jest intensywnie rosnący.

Koszt polimerów jest 10 do 100 razy (zależnie od rodzaju) wyższy od kosztu cementu w przeliczeniu na jednostkę masy, a 5 do 25 razy w przeliczeniu na jednostkę objętości. Stanowi to istotne ograniczenie, mimo że udział polimerów w kompozycie budowlanym z reguły nie przekracza 10% objętościowo. Z racji synergicznego działania polimerów w betonie, ich wpływ na kształtowanie właściwości wyrobu jest znacznie większy niż wynikałoby to z ich udziału masowego (11). Rozpoznanie i wykorzystanie efektów synergicznych – skutków współdziałania polimeru z innymi składnikami betonu – wytycza główny wysiłek badawczy i ukierunkowuje racjonalizację stosowania polimeru w betonie.

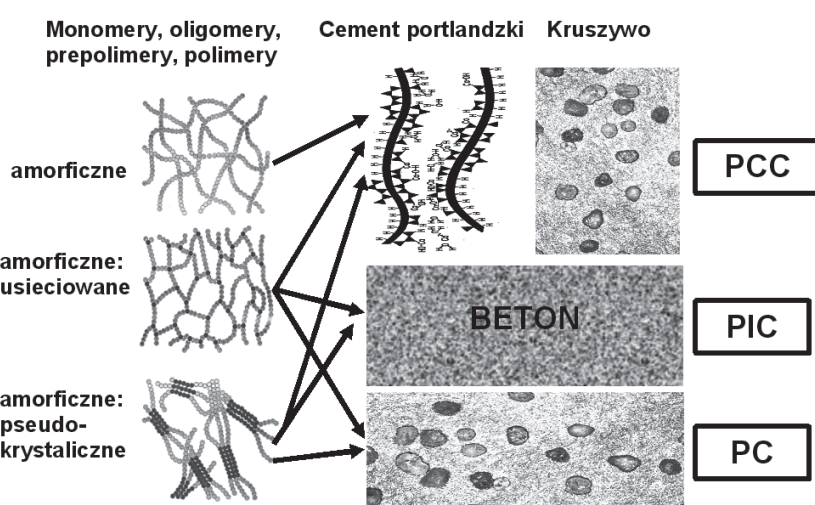
## 2. Istota betonów polimerowych

Ogólna koncepcja materiałowa betonów polimerowych obejmuje – z technicznego punktu widzenia – proces, w trakcie którego monomery, oligomery, prepolimery lub polimery<sup>5</sup> zostają wprowadzone do mieszanki betonowej i, jeśli są chemicznie aktywne, ulegają polimeryzacji lub polikondensacji, inicjowanej najczęściej katalitycznie (rys. 3).

Do grupy betonów polimerowych zalicza się różne rodzaje kompozytów ziarnistych zawierających polimery (rys. 4).

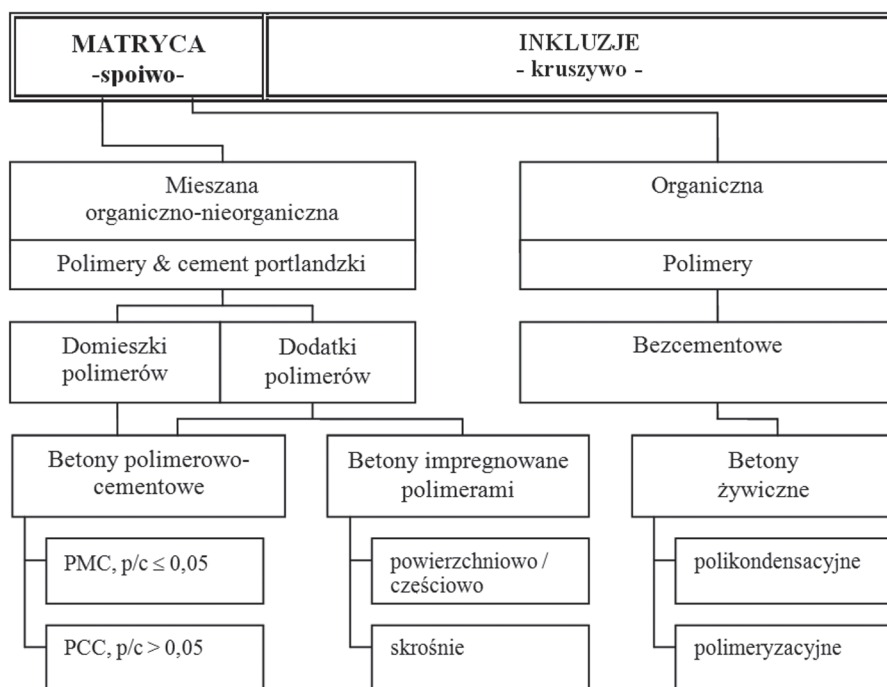
– **betony żywiczne (PC)**, bezcementowe, otrzymywane przez zmieszanie syntetycznych żywic, prepolimerów lub monomerów

<sup>5</sup> Wymienione substancje różnią się wzrastającym stopniem spolimeryzowania – rozwinięcia łańcucha polimeru; od monomeru – prostej substancji zdolnej do polireakcji, do w pełni ukształtowanego polimeru.



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie koncepcji materiałowej betonów polimerowych: PCC – betony polimerowo-cementowe, PIC – betony impregnowane polimerami, PC – betony żywiczne

Fig. 3. Schematic representation of the material concept of polymer concretes: PCC – Polymer-Cement Concretes, PIC – Polymer Impregnated Concretes, PC – resin concretes



Rys. 4. Ogólny podział betonów zawierających polimery

Fig. 4. General classification of concretes with polymers

ted aggregates and, then, hardening of the resin binder; there are resin concretes with the binders hardened by polycondensation (e.g. phenol-formaldehyde resins), accompanied by release of the by-product (e.g. water), or by polymerisation – with no by-products (e.g. epoxy, polyester, vinyl ester and acrylic resin); the resin concretes have very good chemical resistance and high mechanical strength (compressive strength above 100 MPa), as well as short time to exploitation readiness and good adhesion to the various building materials,

– **polymer-cement concretes (PCC)**, obtained by adding polymer, oligomer or monomer to the concrete mix; they are

z odpowiednio dobranym kruszywem i następnie utwardzenie spoiwa żywicznego; rozróżnić tu można betony żywiczne na spoiwie utwardzanym według reakcji polikondensacji (np. żywice fenolowo-formaldehadowe) z wydzieleniem produktu ubocznego (np. wody) lub według reakcji polimeryzacji - bez wydzielenia produktu ubocznego (np. żywice epoksydowe, poliestrowe, winyloestrowe i akrylowe); betony żywiczne wykazują bardzo dobrą odporność chemiczną i dużą wytrzymałość mechaniczną (wytrzymałość na ściskanie powyżej 100 MPa), a ponadto krótki czas do osiągnięcia sprawności użytkowej i dobrą przyczepność do różnych materiałów budowlanych,

– **betony polimerowo-cementowe (PCC)**, otrzymywane przez dodanie polimeru lub oligomeru, ewentualnie monomeru, do mieszanki betonowej; stanowią różnorodny zbiór betonów, z reguły o lepszej urabialności mieszanki betonowej i zwiększonej – w porównaniu z betonem zwykłym – wytrzymałości na rozciąganie, a także o zmienionych wielu innych cechach. Ze względu na chemiczną reaktywność modyfikatora wyróżnia się:

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

Do betonów polimerowo-cementowych należą betony z domieszkami i dodatkami polimerowymi; kryterium podziału stanowi ilość dodawanego modyfikatora (12). Betony z domieszkami polimerowymi często wyróżnia się pod odrębną nazwą „betony modyfikowane polimerami” (PMC)<sup>6</sup>. Uważa się, że zawartość domieszki polimerowej ( $\leq 5\%$  masy cementu) jest z reguły niewystarczająca do utworzenia w twardniejącej mieszance betonowej odrębnej fazy ciągłej (7), natomiast dodatki polimerowe ( $> 5\%$  masy cementu) są zdolne do utworzenia dodatkowej, ciągłej struktury przestrzennej. Z tego względu przyjęto, że domieszki polimerów, stosowane przede wszystkim jako plastyfikatory i superplastyfikatory, wpływają w zasadzie – przy zachowaniu stałego współczynnika wodno-cementowego – jedynie na właściwości mieszanki betonowej; nie ma zatem potrzeby uwzględniania ich w procesie projektowania betonu. W praktyce jednak, jak wskazują wyniki różnych badań, również domieszki polimerów mogą modyfikować cechy techniczne betonu stwardniałego.

<sup>6</sup> W publikacjach American Concrete Institute, ACI, nazwę Polymer-Modified Concrete (PMC) stosuje się w znaczeniu PCC. Zamiennie stosuje się nazwę Polymer-Portland Cement Concrete, PPCC, a także Latex-Modified Concrete, LMC.

a diverse set of composites, usually with better consistency of the concrete mix and increased – as compared to the ordinary concrete – tensile strength, as well as many other modified properties. According to the chemical reactivity of the modifier, the PCC can be categorised as follows:

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

The concretes with additives and admixtures of polymers are counted into the polymer-cement concretes; the content of polymer is a criterion here (12). The concretes with polymer admixtures are often named as “polymer-modified concretes” (PMC)<sup>4</sup>. The amount of the polymer admixture ( $\leq 5\%$  of the cement mass) is usually insufficient for creation the separate continuous phase in the hardened concrete mix (7), while the polymer additives ( $> 5\%$  of the cement mass) can form such additional, continuous network. It was assumed that the polymer admixtures, used mainly as plasticizers and superplasticizers, modify – at constant water-cement ratio – only the properties of the concrete mix; therefore, there is no need to consider them when designing the concrete. In practice, however, the polymer admixtures can also modify the technical properties of the hardened concrete.

The Portland cement concretes reinforced with polymer fibres, e.g. polypropylene or, rarely, polyethylene ones, can also be counted to the group of polymer-cement concretes.

– **polymer impregnated concretes (PIC)**, obtained by impregnation of the hardened concrete by monomer or pre-polymer and further polymerisation of the modifier inside the concrete; these composites have very high mechanical strength (compressive strength above 150 MPa) and good chemical resistance. The impregnation can be superficial (partial) or through.

The polymers are often used for injection of cracks in the concrete substrate; the obtained composites can also be counted into the group of polymer impregnated concretes. Such concrete has specific „secondary heterogeneity” (a local impregnation).

The polymer can be introduced into the concrete together with the mixing water (PCC), added to the concrete mix (PCC i PC), or, as the result of the specific technological operations, “forced” into the hardened concrete (PIC). The polymer concretes are also varied by the degree of substitution of the Portland ce-

<sup>4</sup> In the publications by American Concrete Institute, ACI, the name Polymer-Modified Concrete (PMC) is used in the meaning of PCC. Also, the names Polymer-Portland Cement Concrete, PPCC, and Latex-Modified Concrete, LMC, are used

Do grupy betonów polimerowo-cementowych można także zaliczyć betony cementowe zbrojone włóknami polimerowymi, np. polipropylenowymi lub rzadziej polietylenowymi.

- **betony impregnowane polimerem (PIC)**, otrzymywane przez impregnację stwardniałego betonu monomerem lub prepolimerem i następnie jego polimeryzację wewnątrz betonu; kompozyty te odznaczają się bardzo dużą wytrzymałością mechaniczną (wytrzymałość na ściskanie powyżej 150 MPa) i dobrą odpornością chemiczną. Wyróżniamy betony impregnowane powierzchniowo (częściowo) i skrośnie.

ment: cementless in the case of PC; in PMC the content of polymer does not exceed 5% of the cement mass; in PCC the content of polymer may reach up to 30% of the cement mass (however, most often not more than 10%). Due to the high cost of the polymer, the material solutions with the minimum content of polymer are usually selected. In this context, the polymer concretes can be categorized as follows:

- PMC – polymer content < 1% of the concrete mass,
- PCC – polymer content from 1% to 3% of the concrete mass,

Tablica 1 / Table 1

POLIMERY TERMOPLASTYCZNE NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANE W BETONACH POLIMEROWYCH

THERMOPLASTIC POLYMERS MOST OFTEN USED IN POLYMER CONCRETES

Polimer / rodzaj betonu polimerowego Polymer / type of polymer concrete	Wzór chemiczny Chemical formula
Sulfonowana żywica melaminowo-formaldehdowa Sulfonated melamine-formaldehyde resin / PMC	$\text{NaSO}_3\text{CH}_2 - \text{HN} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$
Kauczuk naturalny / Natural rubber PCC	$\left[ -\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_n$
Kauczuk butadienowo-styrenowy Styrene-butadiene rubber / PCC	$\left[ -\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_b - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \right]_n$
Poliakrylan butylu /Butyl polyacrylate PCC	$\left[ -\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}} - \right]_n$
Kopolimer etylen-octan winylu Polyvinyl acetate-ethylene co-polymer / PCC	$\left[ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \right]_n$
Kopolimer styrenowo-akrylowy Styrene-acrylic co-polymer / PCC	$\left[ -\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{COCH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \right]_n$
Polialkohol winylowy Polyvinyl alcohol / PCC	$\left[ -\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \right]_n$
Metyloceluloza Methylcellulose / PCC	



Tablica 3 / Table 3

## PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW POLIMEROWO-CEMENTOWYCH, IMPREGNOWANYCH POLIMEREM, ŻYWICZNYCH I ZWYKŁYCH (14)

## COMPARISON OF THE PROPERTIES OF POLYMER-CEMENT CONCRETES, POLYMER IMPREGNATED CONCRETES, RESIN CONCRETES AND PORTLAND CEMENT CONCRETES (14)

Właściwości Properties	Beton cementowy Cement concrete	PCC	PIC	PC
Gęstość / Density, kg/m <sup>3</sup>	2200-2400	1800-2200	2300-2400	1850-2400
Liniowy skurcz utwardzania Linear setting shrinkage, %	0,2 – 2,0	0,2 – 2,4	–	0,03 – 3,0
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	15 – 60	20 – 75	100 – 200	40 – 150
Wytrzymałość na zginanie Flexural strength, MPa	1,1 - 7,2	2,5 – 20	7,5 – 35	4 – 55
Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength, MPa	0,6 – 3,0	4 – 9	4 – 17	4 – 20
Moduł sprężystości Modulus of elasticity, GPa	15 – 30	10 – 25	35 – 50	7 – 45
Wydłużenie przy zerwaniu / Elongation at rupture, %	2,0 – 3,5	3,5 – 6,0	3,5 – 5,0	≤ 12
Współczynnik Poisson'a Poisson's coefficient	0,11 – 0,21	0,23 – 0,33	0,20 – 0,25	0,16 – 0,33
Zakres proporcjonalności krzywej $\sigma$ - $\epsilon$ przy ściskaniu Range of proportionality of $\sigma$ - $\epsilon$ curve at compression	0,3 – 0,4	0,35	0,75 – 0,90	0,6 – 0,8
Ścieralność na tarczy Boehmego Abrasion on Bohme disc, cm	2 – 8	–	–	0,10 – 0,35
Współczynnik pełzania Creep coefficient	1,0 – 4,0	1,7 – 6,2	–	0,65 – 4,2
Przyczepność do stali Adhesion to steel, MPa	1,4 – 1,6	4,0 – 4,9	4	3 – 12
Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej Coefficient of linear thermal expansion, 10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup>	10 – 12	11 – 15	10 – 17	10 – 35
Maksymalna temp. użytkowania Maximum use temperature, °C	250	50 – 80	125 – 150	60 – 150
Nasiąkliwość wodą Water absorbability, %	4 – 10	1 – 15	0,25 – 1,1	0,03 – 3,0
Odporność korozyjna Corrosion resistance	słaba lub średnia poor or average	słaba, średnia lub dobra poor, average or good	dobra lub bardzo dobra good or very good	dobra lub znakomita good, very good or excellent
Zawartość polimeru, % masy betonu Polymer content, % of concrete mass	–	< 3	< 8	< 15

W grupie betonów impregnowanych polimerem można dodatkowo wyróżnić kompozyty powstałe na skutek iniekcji preparatem polimerowym rys w podłożu z betonu cementowego; beton taki wykazuje specyficzną „wtórną niejednorodność” (lokalna impregnacja).

Betony polimerowe z definicji różnią się sposobem wprowadzania polimeru; polimer może być wprowadzany z wodą zarobową (PCC), dodawany do mieszanki betonowej (PCC i PC), lub w wyniku specjalnych zabiegów technologicznych

- PIC – polymer content from 3% to 8% of the concrete mass,
- PC – polymer content from 8% to 12% of the concrete mass.

Polymer can be introduced into the concrete mix in the various forms (Fig. 5), as:

- dispersion – two-phase system, in which the solid particles of very small size (200-1000 nm) are dispersed in the liquid phase. The water dispersions of polymers are often called



„wciskany” do utwardzonego betonu (PIC). Betony polimerowe różnią się także stopniem substytucji spoiwa cementowego: bezcementowe w przypadku PC; w PMC zawartość polimeru nie przekracza 5% masy spoiwa cementowego; w PCC zawartość polimeru może sięgać 30% masy spoiwa cementowego (najczęściej jednak nie więcej niż 10%). Ze względu na wysoki koszt polimeru dąży się do wyboru rozwiązań materiałowych o minimalnej zawartości polimeru. W tym aspekcie betony polimerowe można uszeregować następująco:

- PMC zawartość polimeru < 1% masy betonu,
- PCC – zawartość polimeru od 1% do 3% masy betonu,
- PIC – zawartość polimeru od 3% do 8% masy betonu,
- PC – zawartość polimeru od 8% do 12% masy betonu.

Polimer może być wprowadzany do mieszanki betonowej pod różnymi postaciami (rys. 5), jako:

- dyspersja – układ dwufazowy, w którym cząstki ciała stałego o dużym stopniu rozdrobnienia (200-1000 nm) są rozproszone w fazie ciekłej. Dyspersje wodne polimerów często określa się mianem lateksów<sup>7</sup>. Jest to obecnie najczęstsza postać dodatku polimerowego; w tej formie dostępne są zwłaszcza lateksy kauczuków syntetycznych, np. kauczuku butadienowo-styrenowego, estry poliakrylowe, kopolimery octanu winylu z etylenem i kopolimery styrenowo-akrylowe;
- emulsja - układ złożony z dwóch niemieszających się cieczy, w których fazę rozproszoną stanowią mikrokropelki (1000-5000 nm) ciekłych związków wielkocząsteczkowych (żywic). W tej postaci stosuje się zwłaszcza żywice epoksydowe;
- proszek redyspergowalny – proszek uzyskany przez odparowanie wody z dyspersji, który po wymieszaniu z wodą ponownie tworzy dyspersję; wymiar cząstek polimeru jest w tym przypadku nieco większy i wynosi zwykle 1-10 µm. W postaci proszków dostępne są m.in. kopolimery octanu winylu z etylenem, kopolimery styrenowo-akrylowe i karboksylowany polioctan winylu, a ostatnio także poliakrylany;
- wodne roztwory polimerów; spośród dodatków polimerowych do spoiwa cementowego rozpuszczalne w wodzie są polialkohol winylowy, pochodne celulozy, na przykład metyloceluloza, poliakryloamid i niektóre estry poliakrylowe;
- ciekłe żywice syntetyczne – zazwyczaj układy dwuskładnikowe: jako polimery chemoutwardzalne wymagają do utwardzenia obecności specjalnych utwardzaczy. W tej postaci stosuje się żywice epoksydowe.

W zależności od zachowania polimeru w podwyższonej temperaturze rozróżnia się (tablice 1 i 2) polimery termoplastyczne (np. poliakrylany oraz kopolimery styrenowo-butadienowe i styrenowo-akrylowe, silikon) i polimery utwardzalne (żywice epoksydowe, poliestrowe i winyloestrowe, poliuretany).

<sup>7</sup> Tradycyjnie lateksami nazywano dyspersje naturalnego lub syntetycznego kauczuku. Obecnie terminem tym obejmuje się coraz częściej wszelkie dyspersje stałych polimerów w wodzie.

latexes<sup>5</sup>. This is the most often used form of the polymer additive; particularly, the latexes of the synthetic rubbers, e.g. the styrene-butadiene rubber, are available in this form, as well as polyacrylic esters, vinyl acetate-ethylene co-polymers and styrene-acrylic co-polymers;

- emulsion – a system consisting of two non-mixing liquids, in which the dispersed phase is formed by micro-droplets (1000-5000 nm) of the liquid resins. Especially, the epoxy resins are used in this form;
- re-dispersible powder – a powder obtained by evaporation of the water from the dispersion; after mixing with water, the powder forms the dispersion again; the size of the polymer particles is usually larger and equal to 1-10 µm. Vinyl acetate-ethylene co-polymers, styrene-acrylic co-polymers and carboxylated polyvinyl acetate, as well as polyacrylates, are available in this form;
- water solutions of polymers; from among the polymer additives to the concrete, the polyvinyl alcohol and derivatives of cellulose, like methylcellulose, polyacrylamide and some polyacrylic esters, are soluble in water;
- liquid synthetic resins – usually two-component systems: as the chemosetting polymers, they require special hardeners for setting. The epoxy resins are used in this form.

According to the behaviour of the polymer at increased temperature, the polymers are categorized as thermoplastics (e.g. polyacrylates, styrene-butadiene co-polymers, styrene-acrylic co-polymers, silicones) and setting (thermosetting or chemosetting) polymers (epoxy, polyester and vinylester resins, polyurethanes) (Tables 1 and 2).

In the case of PCC-postmix and PC, and in some cases also PIC, the introduced monomer or pre-polymer (synthetic resin) should be chemically active towards its hardening, i.e. further polymerisation, preferably in three dimensions (crosslinking). According to the mechanism of that reaction, the polymer binders can be classified as *polymerising binders* (polyester, epoxy, vinylester, acrylic, polyurethane, styrene and silicone binders) and *polycondensating binders* (furane, phenolic, carbamide binders).

Various types of polymers, in various amounts, can be used for polymer concretes, and even the polymers of the same type can be differentiated by the structure of the polymer chain (length, branching). This creates, particularly for PCC, practically unlimited number of combinations and ensures the desirable “elasticity” of the material solutions. In the past – before development of the proper material model – this was also the reason for a number of failures and disappointments. Different results were obtained in apparently the same conditions. It should be noted here that the curing conditions of the polymer concretes affect them significantly, and in different way than in the case of the ordinary concretes.

<sup>5</sup> Traditionally, the latex was a name for dispersion of the natural or synthetic rubber. At present, the name is often used for every type of water dispersions containing the solid particles of polymers

Tablica 4 / Table 4

KIERUNKI ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI PCC I PIC W STOSUNKU DO CECH BETONU ZWYKŁEGO (↑↑ Z REGUŁY, > 90% PRZYPADKÓW; ↑ RZADZIEJ, > 50% PRZYPADKÓW) (16)

DIRECTIONS OF CHANGES IN PROPERTIES OF PCC AND PIC AS COMPARED TO THE ORDINARY CONCRETE (↑↑ AS A RULE, > MOSTLY, 90% CASES; ↑ SOME RARELY, > 50% CASES) (16)

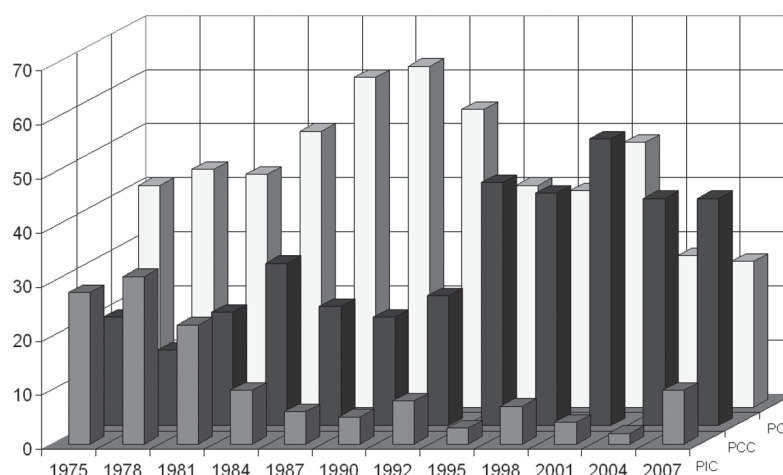
Właściwości Properties	Materiał / Material		
	PIC	pre-mix PCC	post-mix PCC
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength	↑↑	↓↓	↑
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength	↑↑	↑↑	↑↑
Moduł sprężystości / Modulus of elasticity	↑↑	↓↓	↓↓
Odporność na uderzenie / Impact resistance	↑↑	↑	↑↑
Odporność na pełzanie / Creep resistance	↑↑	↓↓	↑
Odporność na ścieranie / Abrasion resistance	↑↑	↑↑	↑
Skurcz utwardzania / Setting shrinkage	–	↓	↑
Nasiąkliwość / Absorbability	↓↓	↓↓	↓↓
Odporność cieplna / Thermal resistance	↓↓	↓↓	↓↓
Mrozoodporność / Frost resistance	↑↑	↑↑	↑
Chemoodporność / Chemical resistance	↑↑	↑	↑
Odporność na starzenie / Ageing resistance	↑	↑	↑

W przypadku betonów typu PCC-postmix i PC, a w niektórych przypadkach także PIC, wprowadzany do mieszanki betonowej lub betonu (PIC) monomer lub prepolimer małowcząsteczkowy (żywica syntetyczna) powinien odznaczać się aktywnością chemiczną warunkującą utwardzanie, tzn. dalszą polimeryzację, korzystnie przestrzenną (usieciowanie). W zależności od mechanizmu reakcji, według której to utwardzanie przebiega, spoiwa polimerowe można podzielić na *spoiwa polimeryzacyjne* (poliestrowe, epoksydowe, winyloestrowe, akrylowe, poliuretanowe, styrenowe i silikonowe) oraz *spoiwa polikondensacyjne* (furanowe, fenolowe, mocznikowe).

Do betonów polimerowych można stosować różne rodzaje polimerów, w różnej ilości, przy czym nawet ta sama odmiana polimeru może się różnić strukturą łańcuchów polimeru (długość, rozgałęzienia). Stwarza to, zwłaszcza w odniesieniu do PCC, praktycznie nieograniczoną liczbę kombinacji. Zapewnia to pożądaną „elastyczność” rozwiązań materiałowych. W przeszłości – przed opracowaniem właściwego modelu materiałowego – było to również przyczyną szeregu niepowodzeń i rozczarowań. W pozornie tych samych warunkach otrzymywano odmienne rezultaty. Należy przy tym zauważyć, że warunki pielęgnacji, w odniesieniu do betonów polimerowych, mają wpływ decydujący i odmienny niż ma to miejsce w przypadku betonów zwykłych.

Wprowadzenie polimeru do betonu powoduje istotną zmianę właściwości technicznych w porównaniu do betonu niemodyfikowanego (tablice 3 i 4). W przypadku PCC poprawę właściwości można określić jako umiar-

Introduction of the polymer into the concrete causes significant change of the technical properties, as compared to unmodified concrete (Tables 3 and 4). In the case of PCC, the improvement may be evaluated as moderate; however, the possibility of shaping the technical features and their various combinations, e.g.  $f_c/f_t$ ,  $E \cdot \alpha_T$ ,  $f_c/E$ , is large. In the case of PIC, the maximum change of the technical properties is observed, often many times as compared to unmodified concrete. The changes, usually favourable ones, are involved with many properties. However, the monitoring of the values of the selected properties is most often impossible. The resin concretes, PC, are characterised by the technical features



Rys. 6. Liczba publikacji dotyczących, odpowiednio, PIC, PCC i PC na kolejnych Międzynarodowych Kongresach „Polimery w Betonie” (ICPIC)

Fig. 6. Number of publications involved with PIC, PCC and PC on the consecutive International Congresses „Polymers in Concrete” (ICPIC)

kowaną; możliwość kształtowania poziomu cech technicznych i różnych ich kombinacji, np.  $f_c/f_{ct}$ ,  $E \cdot \alpha_T$ ,  $f_c/E$ , jest duża. W odniesieniu do PIC obserwuje się maksymalną zmianę cech technicznych, często wielokrotną w stosunku do cech betonu niemodyfikowanego. Zmiany te, z reguły korzystne, dotyczą zbioru wielu cech technicznych. Monitorowanie wartości wybranych cech jest z reguły niemożliwe. Betony żywiczne, PC, charakteryzują się cechami technicznymi odpowiadającymi betonom wysokiej wytrzymałości, a ponadto dobrą lub znakomitą chemoodpornością, bardzo dobrą przyczepnością do różnych materiałów, w tym do betonu i stali, oraz estetycznym wyglądem zewnętrznym (możliwość barwienia). W odniesieniu do wszystkich odmian betonu, wraz ze wzrostem zawartości polimeru zmniejsza się odporność na ogień (13).

Betony polimerowe, zwłaszcza PC, a także PCC, ze względu na swoje właściwości mechaniczne są często stosowane w elementach cienkościennych. W konsekwencji, ze względu na małą grubość elementu/warstwy, stosuje się kruszywo o niewielkiej maksymalnej średnicy ziarna. W tej sytuacji rozgraniczenie między betonem a zaprawą polimerową, w tym również w opisach, jest często nieostre.

Zainteresowania badaczy w dziedzinie betonów polimerowych zmieniały się w czasie (rys. 6). W latach siedemdziesiątych i na początku lat osiemdziesiątych obserwuje się względną równowagę, mierzoną liczbą publikacji: PCC – 30%, PIC – 20% i PC – 50%. Lata dziewięćdziesiąte to okres dominacji PC i rozczarowania PCC – wobec braku przewidywalności skutków wprowadzania polimeru do mieszanki betonowej, oraz malejącego zainteresowania PIC – wobec skomplikowania procesu technologicznego: PCC – 20%, PIC – 10%, PC – 70%. Koniec ubiegłego i początek obecnego wieku, w wyniku opracowania modelu materiałowego PCC (15), przyniósł renesans betonów polimerowo-cementowych; obecnie: PCC – 55%, PIC – 5%, PC – 40%.

### 3. Podstawy technologiczne wytwarzania i stosowania betonów polimerowych

Właściwości betonów polimerowych zależą przede wszystkim od rodzaju i zawartości polimeru (14). Zawartość polimeru dobiera się w zależności od przewidywanego zagrożenia chemicznego, stosując zasady optymalizacji wielokryterialnej (17). W praktyce zagadnienie to dotyczy przede wszystkim wyrobów prefabrykowanych z betonów żywicznych. Na placu budowy betony i zaprawy polimerowe, jeśli są stosowane, dostarczane są zazwyczaj w postaci gotowych zestawów, najczęściej dwukomponentowych (wiązanie i twardnienie następuje w wyniku reakcji żywicy z utwardzaczem), wymagających jedynie starannego wymieszania. Do betonów żywicznych stosuje się najczęściej żywice epoksydowe, winyloestrowe i poliestrowe, a także (zwłaszcza w USA) akrylowe. Żywice poliestrowe z uwagi na brak odporności na alkaliczne środowisko betonu są w zasadzie stosowane jedynie do wytwarzania wyrobów prefabrykowanych. Wprowadzenie polimerów w postaci redyspersyjnego proszku pozwala stosować suche mieszanki PCC, gdzie jedynym składnikiem dodawanym w miejscu zastoso-

corresponding to those of high strength concretes, and additionally good or excellent chemical resistance, very high adhesion to the various materials, including concrete and steel, and aesthetic appearance (possibility of colouring). The fire resistance is diminishing along with increase of the polymer content, for all types of the polymer concretes (13).

The polymer concretes, particularly PC, and also PCC, are often used in the thin-section elements, due to the improved mechanical properties. As a consequence, due to the small thickness of the element/layer, the aggregate of small grain size is used. In this situation, the difference between polymer concrete and mortar is often not sharp, also in the descriptions.

The interest of the researchers in the field of polymer concretes was changing with time (Fig. 6). In seventies and at the beginning of eighties, the relative balance was kept referring to the number of the papers: PCC – 30%, PIC – 20% and PC – 50%. In the period of nineties, the domination of PC and disappointment with PCC – caused by lack of predictability of the results of implementation of polymer into the concrete mix – has been observed, as well as the constant diminishing of the interest in PIC, what was a result of complicated technological process: PCC – 20%, PIC – 10%, PC – 70%. The end of the last Century and beginning of the present one has brought a renaissance of the polymer-cement concretes, as a consequence of development of the material model of PCC (15); at present: PCC – 55%, PIC – 5%, PC – 40%.

### 3. Technological bases of production and using of polymer concretes

The properties of the polymer concretes depend, first of all, on the type and content of polymer (14). The content of polymer is selected according to the expected chemical aggression, using the methods of multi-criteria optimisation (17). In practice, the problem refers mainly to the precast elements from the resin concretes. The polymer concretes and mortars used on site are usually delivered as ready-to-use products, most often two-components sets (the setting and hardening is the result of the reaction of resin with hardener), needing only a careful mixing. Epoxy, polyester and vinylester resins as well as acrylic resins (mainly in the USA) are usually used for the production of the resin concretes. The polyester resins are not resistant to alkaline environment of concrete and are used only for production of the precast elements. The introduction of the polymers in the form of re-dispersible powder allows for use of the dry PCC mixes, where only component added on site is water. In the case of use of the polymer in the form of the aqueous solution or dispersion, the water-cement coefficient should be suitably corrected.

The aggregates used for production of the resin concretes and mortars are durable and clean, basically the same as for the ordinary concretes – usually the quartzite ones. The aggregate for the resin concretes should be dried. The maximum size of the aggregate grain should be less than 1/3 of the minimum section

wania jest woda. W przypadku stosowania polimeru w postaci wodnych roztworów lub dyspersji należy odpowiednio skorygować współczynnik wodno-cementowy.

Do wytwarzania betonów i zapraw żywicznych stosuje się trwałe i czyste kruszywa, zasadniczo takie same jak dla betonów zwykłych – najczęściej kwarcowe. Kruszywo do betonów żywicznych powinno być wysuszone. Maksymalna wielkość kruszywa powinna być mniejsza od 1/3 najmniejszego wymiaru przekroju elementu. Duża wytrzymałość betonów polimerowych powoduje, że na ogół wykorzystuje się betony drobnoziarniste lub zaprawy.

W przypadku mieszanki polimerowo-cementowej typu premix, proces wytwarzania i warunki transportu nie różnią się od postępowania w przypadku betonów zwykłych. Dla mieszanek typu postmix, zwłaszcza jeśli występują w postaci trójskładnikowej, ważny jest sposób i kolejność dozowania.

W przypadku betonów żywicznych istotną różnicą jest konieczność zachowania suchych warunków podczas mieszania (wilgotność względna poniżej 65%) i układania (zawilgocenie podkładu poniżej 4%) oraz stosowania mieszadła typu „ramy” lub „spirali” o prędkości ok. 350 obr./min. Z reguły najpierw miesza się żywicę z kruszywem, a utwardzacz wprowadza się jako ostatni składnik. W prefabrykacji stosuje się automatyczne mieszarki ślimakowe. Czas urabialności można w pewnym stopniu regulować w zależności od rodzaju układu utwardzającego, a także warunków zewnętrznych (temperatura); na ogół jest to 30-80 minut.

Betony żywiczne nie wymagają specjalnej pielęgnacji i w temperaturze powyżej 15°C na ogół po 1 dobie osiągają co najmniej 60%, a po 3 dobach powyżej 80% wytrzymałości maksymalnej (rys. 7). Szybkość narastania wytrzymałości betonów polimerowo-cementowych jest zbliżona do betonów zwykłych.

Czas urabialności mieszanek PCC zależy, przede wszystkim, nie od przebiegu procesów hydratacji i koalescencji, lecz od powierzchniowego wysychania. W odniesieniu do tych mieszanek nie występuje, bądź jest znacznie ograniczone, zjawisko „mleczka powierzchniowego”. Ogólnie przyjmuje się, że czas urabialności – w tej sytuacji – wynosi 15-30 minut.

Spoiwa polimerowe i cementowe wymagają odmiennych, a nawet przeciwstawnych warunków dojrzewania do osiągnięcia właściwego poziomu cech użytkowych: hydratacja cementu – warunki wilgotne, a formowanie błony polimerowej oraz reakcje utwardzania żywic syntetycznych – warunki suche. W tej sytuacji zaleca się przyjęcie mieszanego cyklu pielęgnacji PCC: początkowo pod

Tablica 5 / Table 5

PRZYKŁADY ZALECANYCH WARUNKÓW DOJRZEWANIA PCC (18)

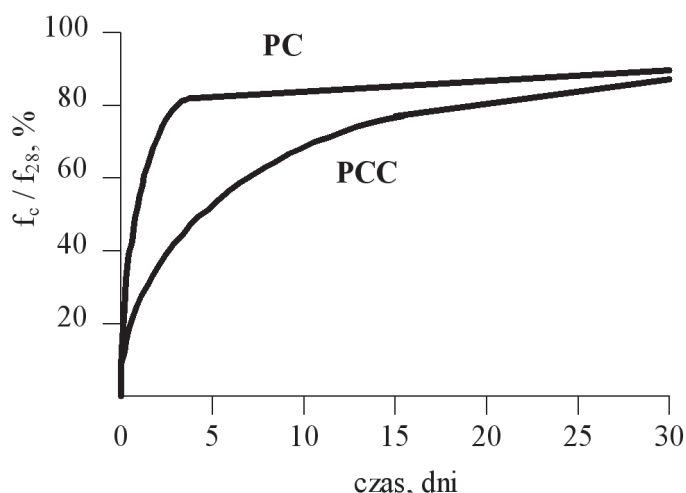
EXAMPLES OF RECOMMENDED CURING CONDITIONS FOR PCC (18)

Nr No	Warunki dojrzewania / Curing conditions
1	5 dni pielęgnacji z nawilżaniem + warunki otoczenia 5 days of curing with wetting + ambient conditions
2	1 dzień pielęgnacji z nawilżaniem lub w wodzie + warunki powietrzno-suche 1 day of curing with wetting or in water + air-dry conditions
3	1 dzień 20°C / 80% RH + 1 dzień w wodzie 70°C + 5 dni 20°C / 50% lub 60% RH + warunki powietrzno-suche 1 day at 20°C / 80% RH + 1 day in water at 70°C + 5 days at 20°C / 50% or 60% RH + air-dry conditions
4	2 dni 20-22°C / 99% RH + do czasu badania 20-22°C / 60% RH 2 days at 20-22°C / 99% RH + 20-22°C / 60% RH until tested
5	5 dni w wodzie 20°C + warunki powietrzno suche 5 days in water at 20°C + air-dry conditions
6	7 dni pielęgnacja z nawilżaniem + warunki powietrzno-suche, lub 2 dni pielęgnacja z nawilżaniem + 5 dni w wodzie temp. pokojowa + warunki powietrzno-suche 7 days of curing with wetting + air-dry conditions, or 2 days of curing with wetting + 5 days in water at room temperature + air-dry conditions
7	1 lub 2 dni pielęgnacji z nawilżaniem + warunki powietrzno-suche 1 or 2 days of curing with wetting + air dry conditions
8	1 dzień pod folią + 2 dni owinięcia w folię + do czasu badania 21°C / 60% RH 1 day under the plastic sheet + 2 days of wrapping with plastic sheet + 21°C / 60% RH until tested

of the element. Due to the high strength of the polymer concretes, the fine-grained concretes or mortars are usually applied.

In the case of the polymer-cement mix of the pre-mix type, the process of production and conditions of transportation do not differ from those for the ordinary concretes. For the mixes of the post-mix type, particularly in the three-component form, the way and sequence of adding play an important role.

The significant difference in the case of the resin concrete is the necessity of maintaining the dry conditions during mixing (relative humidity



Rys. 7. Względny wzrost wytrzymałości na ściskanie betonów żywiczych i betonów polimerowo-cementowych w zależności od czasu

Fig. 7. Relative increase of compressive strength of resin concretes and polymer-cement concretes with time

wodą lub w powietrzu o bardzo dużej wilgotności, następnie w warunkach powietrzno-suchych (tablica 5). Z tego względu betony PCC nie są rekomendowane do betonowania pod wodą.

W praktyce często zdarza się, że betony polimerowo-cementowe są tak samo pielęgnowane, jak betony zwykłe. Jest to przyczyną, dla której często nie osiągają one zakładanej użyteczności (rys. 8), jakkolwiek wytrzymałość na rozciąganie jest z reguły, jeśli nie zawsze, większa niż takiego samego zestawu materiałowego bez polimeru. Na skali wytrzymałości na ściskanie betony polimerowe lokują się w zakresie górnych wartości betonów cementowych lub wyżej (betony żywicze), przy wyższych wartościach wytrzymałości na rozciąganie i zginanie. Wytrzymałość na zginanie betonów polimerowych w porównaniu z cementowymi jest większa, co najmniej:

PCC	PC	PIC
2x	3x	5x

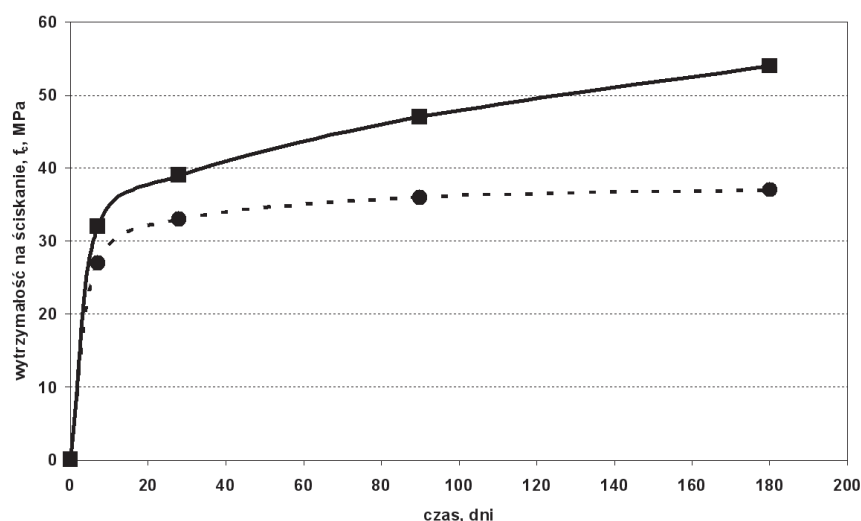
Krzywe  $\sigma$ - $\epsilon$  podczas ściskania mogą się istotnie różnić od krzywej ściskania betonu zwykłego (rys. 9). Znaczące jest przy tym zróżnicowanie odporności chemicznej, która jest zawsze korzystniejsza niż betonu zwykłego. Podatność na pęcznienie jest w przypadku betonów żywiczych większa niż betonów zwykłych, a w odniesieniu do betonów polimerowo-cementowych trudno o uogólnienie – w niektórych przypadkach obserwuje się mniejsze pęcznienie niż betonów zwykłych (rys. 10).

Wśród cech technicznych (tablica 1) między innymi zwraca uwagę korzystnie wysoka adhezja betonów polimerowych do stali, betonu i ceramiki budowlanej. Zdecydowanie niekorzystny jest wpływ polimeru na odporność ogniową i zachowanie elementów zawierających polimer w warunkach oddziaływania nadzwyczaj-

below 65%) and placing (moisture content in the substrate below 4%) as well as using of the "frame" or "spiral" mixer with the rate about 350 rpm. Usually, the resin is first mixed with the aggregate and the hardener is added as the last component. The automatic „snail” mixers are used in prefabrication. The workability time can be controlled to some extent, dependently on the type of the hardening system and the ambient conditions (temperature); normally, this is 30-80 minutes.

The resin concretes do not require any special curing. At the temperature higher than 15°C, they usually reach after 1 day at least 60%, and after 3 days above 80% of the maximum strength (Fig. 7). The rate of increasing of the strength of the polymer-cement concretes is similar to that of the ordinary concretes.

Workability time of PCC mixes does not depend on the hydration and coalescence, but mainly on the surface drying. The phenomenon of bleeding does not occur in these mixes or is significantly limited. The workability time is usually equal to 15-30 minutes.

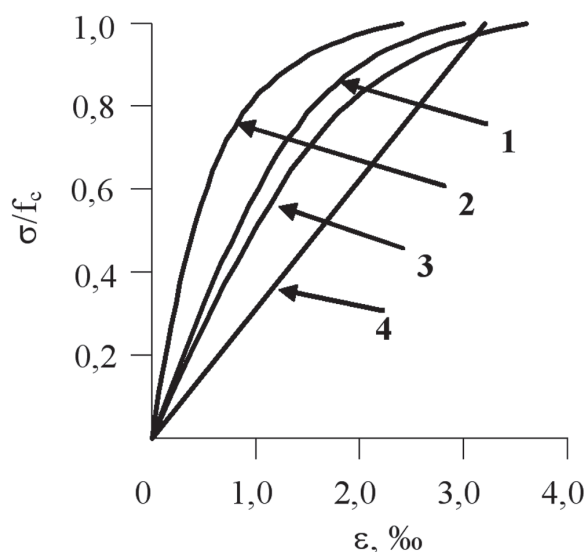


Rys. 8. Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw polimerowo-cementowych (dodatek: dyspersja poliakrylanów, PAE, p/c = 0,10) dojrzewających w różnych warunkach: ■ warunki zmienne, ● warunki suche; wg (19)

Fig. 8. Increase of compressive strength of the polymer-cement mortar (additive: polyacrylates dispersion, PAE, p/c = 0.10) cured in various conditions: ■ mixed conditions, ● dry conditions; according to (19)

The polymer and cement binders require different and even opposite curing conditions for achieving the proper level of the use properties: wet conditions for the Portland cement hydration and dry conditions for creation of the polymer film and reactions of hardening of the synthetic resins. Therefore, a mixed cycle of curing is recommended for PCC: first immersion in water or very high humidity conditions, then the air-dry conditions (Table 5). For that reason, the polymer-cement concretes are not recommended for concreting under water.

In practice, the polymer-cement concretes are often cured in the same way as the ordinary concretes. For this reason, they often do not achieve the expected usability (Fig. 8), however, their tensile strength is almost always higher than that of the unmodified material. Regarding to the compressive strength, the polymer



Rys. 9. Krzywa  $\sigma$ - $\epsilon$ : 1 – beton zwykły wg CEB, 2 – beton poliestrowy, 3 – beton epoksydowy, 4 – beton impregnowany PMMA

Fig. 9.  $\sigma$ - $\epsilon$  curve: 1 – ordinary concrete according to CEB, 2 – polyester concrete, 3 – epoxy concrete, 4 – concrete impregnated with PMMA

nego, jakim jest pożar. Zgodnie z przepisami, w przypadku zawartości polimeru powyżej 1% konieczne jest uzyskanie klasyfikacji ogniowej. W zakresie zawartości polimeru do 5% (PMC) można oczekiwać, że nie nastąpi istotne pogorszenie odporności ogniowej i jest możliwe uzyskanie klasyfikacji „niepalne”. Bezcementowe betony żywiczne klasyfikowane są z reguły jako „łatwozapalne”. W temperaturze ok. 200°C ujawniają się pierwsze oznaki rozkładu żywicy; przy ok. 400°C występuje dymienie. Obniżenie stopnia palności i zaliczenie do klasy „trudnozapalne” można uzyskać wprowadzając specjalne domieszki (20).

Betony polimerowe (PCC i PC) są szeroko i z powodzeniem stosowane w naprawach konstrukcji żelbetowych i w ich ochronie powierzchniowej, a odpowiednie zaprawy polimerowe są wykorzystywane do wykonywania posadzek przemysłowych. Główne zalety, które są tu wykorzystywane, to doskonała przyczepność do różnych materiałów, szczelność i mrozoodporność, a w przypadku betonów żywicznych, także krótki czas do osiągnięcia sprawności montażowej i użytkowej. Ograniczeniem natomiast może być stosunkowo duży skurcz utwardzania, a także niektóre różnice pomiędzy cechami betonu naprawianego i naprawczego – w szczególności duża rozszerzalność cieplna, podatność na pęcznienie, a w niektórych przypadkach także ograniczona odporność cieplna i podatność na starzenie betonów polimerowych. W tej sytuacji ważny jest dobór betonów polimerowych do napraw i ochrony według reguły kompatybilności – istnieją odpowiednie programy komputerowe, które pozwalają wyznaczyć warunki dostateczne powodzenia w tym zakresie (21).

W obszarze zastosowań praktycznych poszczególne odmiany betonów polimerowych konkurują ze sobą. Zawsze jednak, jeśli można uzyskać ekwiwalentne rozwiązanie pod względem cech technicznych, to należy wybierać PCC ze względów ekonomicznych, a także ze względu na łatwość technologiczną. Poza operacją wprowadzenia polimeru do mieszanki betonowej lub do wody

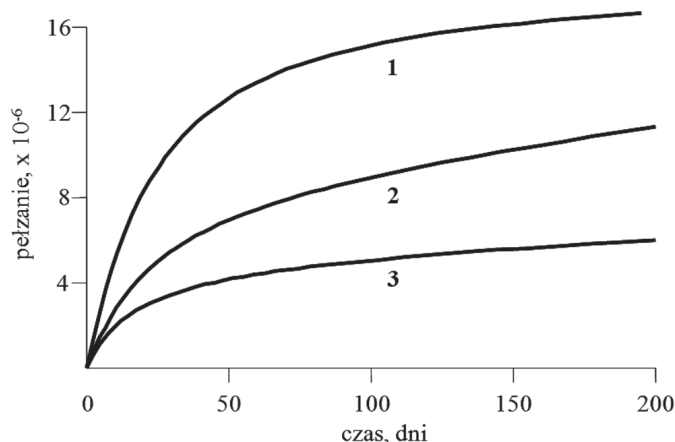
concretes are situated in the range of the upper values for the Portland cement concretes or higher (resin concretes), with higher values of flexural and tensile strength. The flexural strength of the polymer concretes is higher than that of the cement concretes by at least:

PCC	PC	PIC
2x	3x	5x

The  $\sigma$ - $\epsilon$  curves at compression can be significantly different from the compression curve for the ordinary concrete (Fig. 9). Also important is differentiation of the chemical resistance, which is always better than in the case of the ordinary concrete. Creep of the resin concretes is higher than that of the ordinary concretes, while the creep of the polymer-cement concretes can be hardly generalised – sometimes lower creep is observed in PCC than in Portland cement concrete (Fig. 10).

Polymer concretes show favourably high adhesion to steel, concrete and building ceramics. Definitely unfavourable, however, is the effect of the polymer on the fire resistance and behaviour of the elements under fire. According to the legal rules, fire-resistance classification is required for the materials containing more than 1% of the polymer. In the range of polymer content up to 5% (PMC), one can expect no significant worsening of the fire resistance; obtaining of category “not combustible” is possible. The cementless resin concretes are usually treated as „flammable”. First symptoms of the resin decomposition reveal at the temperature about 200°C; smoking starts at about 400°C. Lowering of the combustibility degree is possible by using special admixtures (20).

Polymer concretes (PCC and PC) are widely and successfully used in the repairs of the reinforced concrete structures as well as in their surface protection. Polymer mortars are used for making industrial floors. The main advantages are here excellent adhesion to the various materials, tightness and frost resistance, and in the case of the resin concretes also short time to exploitation



Rys. 10. Przykładowe krzywe pelzania: 1 – beton epoksydowy; 2 – beton zwykły; 3 – beton polimerowo-cementowy (modyfikator: kopolimer SB)

Fig. 10. Examples of creep curves: 1 – epoxy concrete; 2 – ordinary concrete; 3 – polymer-cement concrete (modifier: styrene-butadiene copolymer)

zarobowej, proces technologiczny otrzymywania betonu się nie zmienia; różnice mogą dotyczyć warunków pielęgnacji. Impregnację polimerem stosuje się najrzadziej ze względu na stopień skomplikowania technologicznego, trudny do realizacji zwłaszcza na budowie. Można jednakże wskazać obszary, gdzie dana odmiana C-PC jest bezkonkurencyjna:

- PCC w typowych naprawach konstrukcji betonowych,
- PC w naprawach, w których jest wymagane szybkie przywrócenie warunków użytkowania (dni, a nawet godziny); w naprawach przeprowadzanych w warunkach zagrożenia agresją chemiczną; w naprawach konstrukcji z betonów o podwyższonej wytrzymałości oraz wszędzie tam, gdzie wymagana jest trwałość w środowisku o wysokiej agresji chemicznej, np. wanny elektrolityczne w przemyśle miedziowym, a także rury z betonu poliestrowego, winyloestrowego, rzadziej epoksydowego, w tym rury wykorzystywane w mikrotunelowaniu – bezwypowym układaniu podziemnych sieci wodociagowych. W tej grupie należy też wymienić elementy prefabrykowane z tzw. syntetycznego marmuru (odpowiednio barwiona mikrozaprawa poliestrowa) o wysokich walorach estetycznych, służące jako elementy wyposażenia wnętrz (podokienniki, płytki, elementy sanitarne), a także krawężniki, płyty, itp.,
- PIC jako sposób zachowania pomników i starych budowli. Sposób ten jest stosowany, jeśli inne metody są niemożliwe do wykorzystania i oczywiście wymaga uzgodnień konserwatorskich.

#### 4. Betony impregnowane polimerem

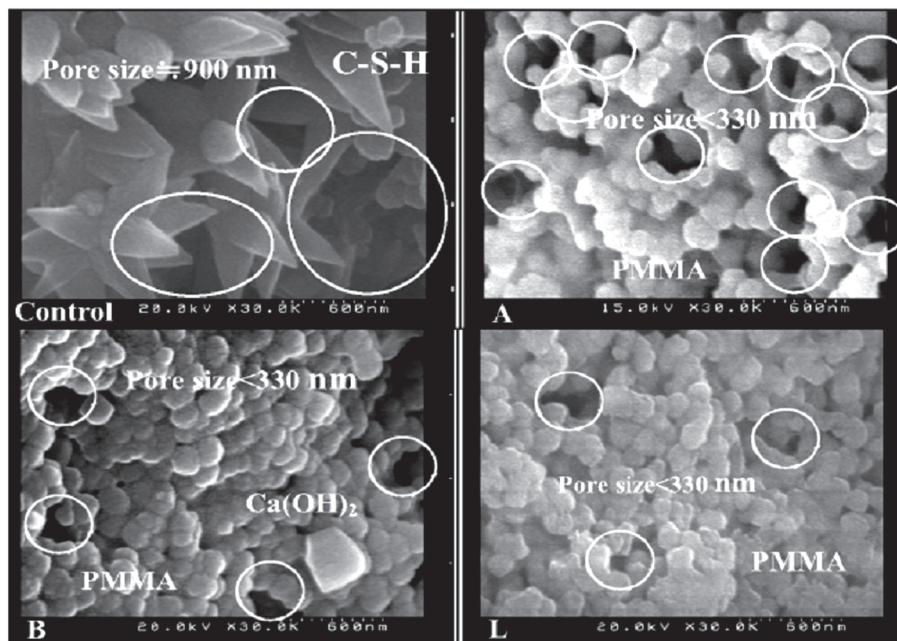
Betony impregnowane polimerem – Polymer Impregnated Concrete, PIC – różnią się zasadniczo od wszystkich pozostałych betonów polimerowych. Polimer w tym przypadku jest wprowadzany do stwardniałego betonu cementowego. Skutkiem tej operacji jest nadzwyczajny wzrost szczelności betonu (rys. 11), przejawiający się w dziesięciokrotnym, a nawet dwudziestokrotnym spadku nasiąkliwości, z 4% w przypadku betonu niemodyfikowanego do 0,30%-0,16% w odniesieniu do betonów impregnowanych (22). Konsekwencją takiego wypełnienia porów polimerem jest dwukrotny do czterokrotnego wzrost wytrzymałości na ściskanie, dwukrotny do trzykrotnego wzrost wytrzymałości na rozciąganie, czterokrotne zmniejszenie współczynnika dyfuzji. PIC odznaczają się ponad trzykrotnie mniejszą podatnością na pęcznienie (rys. 12).

PIC odznaczają się wysoką chemoodpornością, istotnie zmniejszoną penetracją jonów chlorkowych i zwiększoną mrozodpornością. Praktycznie za jedyną wadę PIC można poczytać gwałtowny charakter zniszczenia; moduł sprężystości może sięgać wartości 45

readiness. The limitation can be relatively high setting shrinkage, a well as some differences between the properties of the repaired concrete and repair material – particularly high thermal expansion, creep, sometimes limited thermal resistance and ageing resistance. Therefore, the selection of the polymer materials for the repairs and protection according to the compatibility rule is key issue. There are suitable computer programs enabling to select the necessary conditions in that range (21).

The particular types of the polymer concretes compete on the field of practical applications. However, if more than one equivalent solution is available, PCC should be selected due to the economical and technological reasons. Except the implementation of the polymer into the concrete mix or mixing water, the technological process of the concrete production in the case of PCC is not changed as compared to the ordinary concrete; the differences can refer to the curing conditions. The polymer impregnation is seldom used due to complicated technology, particularly difficult to perform on site. However, there are areas of the particular usefulness of the given C-PC type:

- PCC in typical repairs of the concrete structures;
- PC in the repairs, where quick restoration of usability is required (days or even hours); in the repairs performed under chemical aggression; in the repairs of the concretes of high strength and in every situation where durability in the highly aggressive environment is required, e.g. electrolytic cells in the copper industry, or the pipes made of polyester, vinylester or, seldom, epoxy concrete, used in microtunnelling. Precast elements made of so called synthetic marble (coloured polyester mortar) should also be mentioned here, characterised by particular aesthetic appearance and used as the window-sills, plates, sanitary wares, etc.;



Rys. 11. Mikrostruktura betonów impregnowanych metakrylanem metylu z różnymi inicjatorami (A, B, L) i próbka kontrolna betonu nieimpregnowanego (22)

Fig. 11. Microstructure of the concretes impregnated with methyl methacrylate with various initiators (A, B, L) and sample of not impregnated concrete (22)

GPa. Niedogodność tę można w pewnym stopniu łagodzić wprowadzając odpowiednie kopolimery impregnacyjne (rys. 13).

Można by zatem zakładać, że w postaci PIC dysponujemy betonem doskonałym, to znaczy trwałym i o świetnych cechach technicznych. Betony impregnowane polimerami są znane od ponad 40 lat, a mimo to nie doczekały się wdrożenia na szerszą skalę. W Japonii istnieje wytwórnia elementów prefabrykowanych z PIC, wytwarzająca rury i elementy infrastruktury podziemnej. W Niemczech jest zakład świadczący usługi impregnacyjne, mający na celu konserwację obiektów kamiennych. W latach siedemdziesiątych XX wieku w USA były prowadzone naprawy nawierzchni mostowych i powierzchni zlewnych zapór wodnych (zapora Dvorshak w Idaho), polegające na impregnacji powierzchniowej na głębokość kilku cm uprzednio wysuszonego betonu. Beton okresowo zraszano obficie monomerem i przysypywano drobnoziarnistym piaskiem celem ograniczenia parowania monomeru. Na mostach użyto prototypowego agregatu z przysawkami, który z wysuszonego betonu odsysał powietrze, a następnie właczał pod ciśnieniem monomer.

Do impregnacji zasadniczo stosowane są trzy monomery:

- metakrylan metylu, MMA, jako podstawowy monomer, mający jedną grupę funkcyjną, co zapewnia polimeryzację liniową,
- etylenoglikol dimetakrylanu, EGDMA, o dwóch grupach funkcyjnych, umożliwiających usieciowanie 2D,
- trimetylopropionian trimetakrylanu, TMPTMA, o trzech grupach funkcyjnych, umożliwiających usieciowanie przestrzenne (3D).

Na ogół metakrylan metylu jest stosowany w kombinacji z jednym z dwóch pozostałych monomerów w ilości do 30%. Monomery te różnią się lepkością:

	MMA	EGDMA	TMPTMA
cPs	0,66	3,20	5,70

Ma to podstawowe znaczenie ze względu na zdolności impregnacyjne.

Rozwinięty proces technologiczny impregnacji obejmuje:

- suszenie betonu,
- odsysanie powietrza („próżniowanie”),
- impregnację właściwą: pod ciśnieniem włączana jest mieszanka monomeru(-ów) z inicjatorem (na ogół nadtlenuk benzoilu),
- polimeryzację w porach betonu. Zewnętrzne powierzchnie betonu są zabezpieczane folią, aby zapobiec odparowaniu polimeru. Impregnacja jest zapoczątkowana cieplnie, bądź przez naparzenie lub zanurzenie w gorącej wodzie o temperaturze powyżej 80°C na kilka godzin.

Jedną z niedogodności tej metody jest fakt, że mieszanka monomerów zawiera inicjator i niewykorzystany impregnat spolimeruje, tworząc kosztowny odpad. Można temu na pewien czas

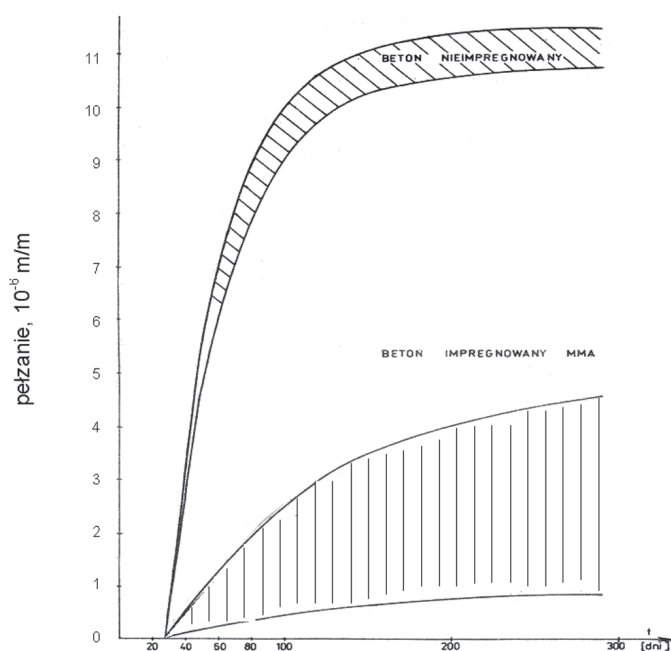
- PIC as the way of preserving the monuments and old buildings. The method is used if other ways cannot be employed and requires the conservation agreement.

#### 4. Polymer impregnated concretes

The Polymer Impregnated Concretes, PIC are basically different from all other types of polymer concretes. In this case, the polymer is introduced into the hardened cement concrete. The result is an extraordinary increase of the tightness (Fig. 11), manifesting itself by tenfold or even twentyfold downfall of the absorbability, from 4% for unmodified concrete to 0.30%-0.16% for impregnated concrete (22). The consequence of filling of the pores with polymer is also twofold to fourfold increase of compressive strength, twofold to threefold increase of tensile strength and fourfold decrease of the diffusion coefficient. PIC show more than three times lower creep (Fig. 12).

PIC have very high chemical resistance, significantly decreased penetration of chloride ions and improved frost resistance. Practically, the only disadvantage of PIC is the sudden mode of failure; modulus of elasticity can reach 45 GPa. This inconvenience can be eased, to some extent, by introduction of the suitable impregnating co-polymers (Fig. 13).

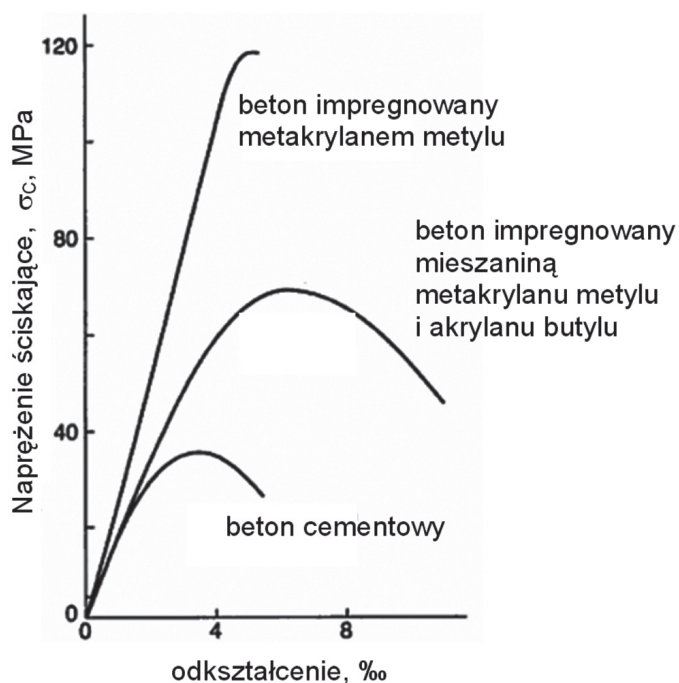
We can assume, therefore, that we have in disposal the perfect concrete, durable and with excellent technical features. The polymer impregnated concretes are known for 40 years, yet they are not widely implemented. There is a factory producing precast elements



Rys. 12. Zbiór krzywych pelzania betonów na kruszywie otoczkowym i granitowym pod obciążeniem 40%, 60% i 80% obciążenia niszczonego w przypadku betonów impregnowanych metakrylanem metylu i betonów nieimpregnowanych (23)

Fig. 12. Creep curves of the concretes with boulder and granite aggregates under 40%, 60% and 80% of the destructive load in the case of the





Rys. 13. Krzywa ściskania betonu impregnowanego MMA oraz mieszaniną MMA z akrylanem butylu, w porównaniu do betonu cementowego nieimpregnowanego (24)

Fig. 13. Compression curve for the concrete impregnated with MMA and concrete impregnated with the mixture of MMA and buthyl acrylate, as compared to unmodified cement concrete (24)

zapobiegać, chłodząc nieużyty impregnat. Innym sposobem jest radiacyjne zapoczątkowanie polimeryzacji w miejsce wyżej opisanego ciepłno-katalitycznego.

Prace badawcze (obecnie nieliczne) dotyczą uproszczenia procesu technologicznego. Dąży się do wyeliminowania odsysania powietrza, tak aby można było ograniczyć się do suszenia betonu, a proces ciśnieniowy zastąpić impregnacją grawitacyjną. Można w ten sposób zaimpregnować skrośnie elementy o grubości do 10 cm (22). Proces można zintensyfikować do 30 cm, a być może nawet do 50 cm, wprowadzając do elementu impregnowanego odpowiednio rozmieszczone kanaliki odpowietrzające (25). Jest też koncepcja, aby w procesie prefabrykacji odpowiednio kształtować mikrostrukturę betonu, zwiększając podatność na impregnację (26). Ta droga jest racjonalna w ograniczonym stopniu; byłaby niecelowa, jeśli powodowałaby wzrost zużycia kosztownego impregnatu.

Powyższe rozważania dowodzą, że koncepcja PIC jest ogromnie atrakcyjna z punktu widzenia cech technicznych wyrobu. Bariere stanowi skomplikowany proces technologiczny, prawie niemożliwy do realizacji na istniejących obiektach. W odniesieniu do elementów prefabrykowanych, najbardziej obiecująca i celowa wydaje się impregnacja rur betonowych. Jednakże, dopóki można będzie otrzymywać wyroby o zbliżonych właściwościach w mniej skomplikowany sposób, prognozy rozwoju tej metody są bardzo umiarkowane.

of PIC in Japan, manufacturing the pipes and other elements of the underground infrastructure. There is also a company offering the impregnation services in Germany, aimed at conservation of the stone objects. Repairs of the bridge pavements and surfaces of the water dams have been performed in the USA in seventies (Dvorshak Dam in Idaho). The repairs consisted in the superficial impregnation of the previously dried concrete to the depth of several cm. The concrete was periodically heavily sprinkled with the monomer and spilled with fine-grained sand for limiting the monomer evaporation. The prototype machine with suckers was employed on the bridges; the machine sucked out the air from the dried concrete and then force the monomer into the concrete under pressure.

Basically, three monomers are used for impregnation:

- methyl methacrylate, MMA, the basic monomer with one functional group, what ensures the linear polymerisation,
- ethylene-glycol dimethacrylate, EGDMA, with two functional groups enabling 2D crosslinking,
- trimethyl propionate trimethacrylate, TMPTMA, with three functional groups making possible a spatial crosslinking (3D).

Methyl methacrylate is usually applied in combination with 30% of one of two remained monomers. The monomers have various viscosity:

	MMA	EGDMA	TMPTMA
cPs	0,66	3,20	5,70

what is essential for the impregnating ability.

The advanced technological process of impregnation covers:

- drying the concrete,
- sucking the air ("vacuuming"),
- proper impregnation: the mix of monomer(s) with an initiator (usually benzoin peroxide) is forced into concrete under pressure,
- polymerisation in the concrete pores. The external surfaces of the concrete are protected with the plastic sheet for avoid the polymer evaporation. The impregnation is initiated thermally, by steam or immersion in hot water at the temperature above 80°C for several hours.

One of disadvantages in this method is the fact that the mix of monomers contains the initiator and unused impregnating material polymerises, creating expensive waste. This can be partially avoided by cooling the unused impregnant. Another method is radiation initiation of polymerisation instead of the above described hot-catalytic process.

The research works (not numerous presently) are involved with simplification of the technological process. They are aimed at elimination of air sucking, with only necessary preparation by concrete drying and with replacement of the pressure impregnation by gravitational one. The through impregnation of the elements of the thickness up to 10 cm is possible this way (22). The process can be

## 5. Betony żywiczne

W bezcementowych betonach żywicznych jako spoiwa są stosowane żywice syntetyczne. W ciągu ponad 50-letniej historii betonów żywicznych, używane były różne żywice syntetyczne, zarówno utwardzalne, jak i termoplastyczne (rys. 14). Obecnie jako spoiwo znaczenie praktyczne mają trzy rodzaje żywic: nienasycone poliestrowe (NP), epoksydowe (E) i akrylowe (modyfikowany polimetakrylan metylu, PMMA). Dwie pierwsze to typowe żywice utwardzalne. Polimetakrylan metylu to polimer termoplastyczny. W technologii betonów żywicznych stosuje się jednak monomer mieszany MMA/TMPTM; otrzymywany wówczas kopolimer jest w dużym stopniu usieciowany.

**Bezcementowe** betony żywiczne reprezentują w największym stopniu zalety i wady betonów polimerowych.

Do zalet można zaliczyć:

- krótki czas do osiągnięcia sprawności montażowej i eksploatacyjnej,
- doskonała przyczepność do różnych materiałów,
- duża szczelność,
- bardzo mała ścieralność,
- dobre właściwości wytrzymałościowe,
- duża odporność chemiczna,
- duża mrozoodporność,
- odporność na zarysowanie,
- minimalne wymagania pielęgnacyjne,
- zdolność tłumienia drgań,
- możliwość uzyskiwania gładkich powierzchni,
- łatwość otrzymywania kolorowych wybarwień.

Jako wady należy wymienić:

- ograniczona odporność cieplna i ognio-wa,
- duża rozszerzalność cieplna,
- stosunkowo duży skurcz utwardzania,
- konieczność przestrzegania specjalnych warunków wykonania (dokładne dozowanie składników, suche kruszywo i podłoża, odpowiednia temperatura w czasie mieszania i układania),
- konieczność przestrzegania specjalnych zaleceń dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy z uwagi na szkodliwość w stanie nieutwardzonym żywic i układów utwardzających, w tym również emisję toksycznych oparów,
- wysoki koszt materiałowy.

Dodatkowo należy podkreślić, że spoiwa poliestrowe w kontakcie z silnie zasadowym

intensified to 30 cm and perhaps even 50 cm by introduction into the impregnated element the suitably distributed venting ducts (25). There is also conception of forming the concrete microstructure during prefabrication, increasing the impregnation susceptibility (26). This way is rational to some extent; it would be totally aimless if makes increase of using of the expensive impregnant.

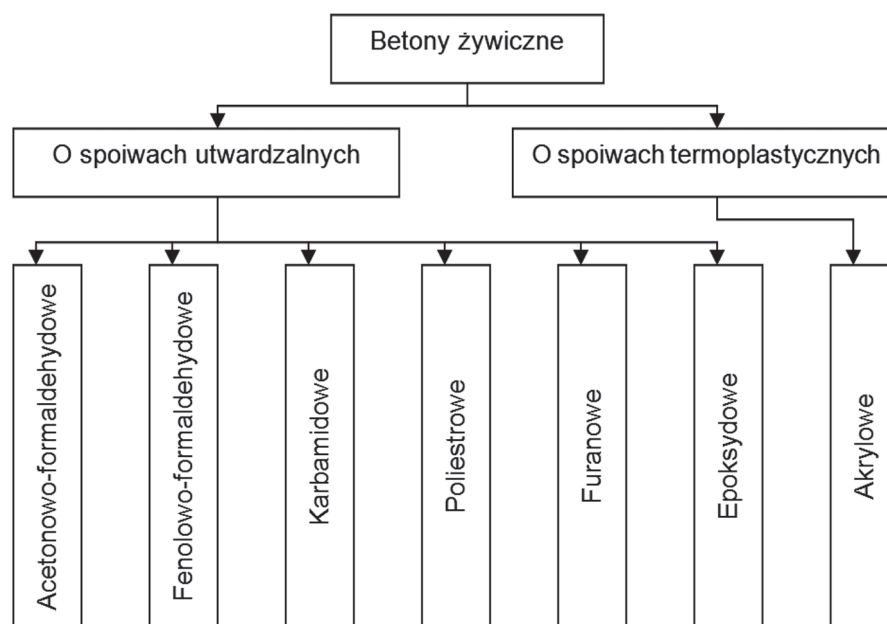
The above considerations show that the concept of PIC is very attractive regarding to the technical properties of the product. The barrier is complicated technological process, almost impossible to perform on the existing objects. The impregnation of precast concrete pipes seems to be the most promising and purposeful. However, as long as the products with similar properties will be available using less complicated method, the prognosis of PIC development are rather moderate.

## 5. Resin concretes

Synthetic resins are used as the binders in the cementless resin concretes. Various synthetic resins, both setting and thermoplastic, were used during fifty years of resin concretes history (Fig. 14). Presently, three types of resins have practical meaning: unsaturated polyester resins (UP), epoxy resins (E) and acrylic resins (modified polymethyl methacrylate, PMMA). First two of them are typical chemosetting resins, while PMMA is thermoplastic polymer. The mixed monomer MMA/TMPTM is used in the resin concretes technology; the obtained co-polymer is highly crosslinked.

Cementless resin concretes show in maximum degree the advantages and disadvantages of the polymer concretes. The following properties can be counted into advantages:

- short time to exploitation readiness,
- excellent adhesion to the various materials,



Rys. 14. Podstawowe rodzaje betonów żywicznych

Fig. 14. Basic types of the resin concretes

podkładem betonowym mogą ulegać hydrolizie – z tego względu są stosowane prawie wyłącznie do wytwarzania elementów prefabrykowanych. Betony epoksydowe z kolei są stosowane prawie wyłącznie w naprawach i ochronie konstrukcji, a także jako wykładziny mostowe, garażowe i posadzki przemysłowe.

Betony akrylowe są stosowane przede wszystkim w USA, rzadko w Europie, zarówno do wytwarzania elementów prefabrykowanych, jak i wykładzin i nawierzchni. W Europie i USA z betonów akrylowych wytwarza się części maszyn – postumenty obrabiarek, z uwagi na dużą zdolność tłumienia drgań, siedmiokrotnie większą niż elementów metalowych. Monomery akrylowe o niskiej lepkości, 1÷50 cP, pozwalają na uzyskiwanie betonów żywicznych o wysokim stopniu wypełnienia – zawartość żywicy ok. 7% masy betonu. W innych betonach żywicznych zawartość ta wynosi 10-15% (górne wartości dotyczą zwłaszcza betonów epoksydowych). Utrudnieniem podczas wytwarzania betonów akrylowych jest przykry zapach nieutwardzonego spoiwa oraz zagrożenie spowodowane niską temperaturą zapłonu monomeru ( $T_z = 2^\circ\text{C}$ ).

W USA do wytwarzania powłok ochronnych – nawierzchni mostowych, są używane również, w niewielkim stopniu, betony poliuretanowe. Betony poliuretanowe są stosowane również w Europie do wykonywania posadzek przemysłowych.

Cechy techniczne betonów żywicznych (tablica 6), jakkolwiek zróżnicowane, nie przesądzają o szczególnie preferowanych kierunkach zastosowania.

Generalnie, elementy prefabrykowane z betonów żywicznych można podzielić na takie, w których dominujący jest aspekt estetyczny, np. podokienniki, elementy okładzinowe, elementy sanitarne, oraz takie, gdzie wiodące są cechy techniczne, jak wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna, np. rury, łupiny kanałowe, studzienki, wanny elektrolityczne, obudowy kanałów ściekowych, itp. Jako przykłady nowych zastosowań można, w ślad za D.W. Fowlerem (27), wymienić: fundamenty pod turbiny wiatrowe, obudowy stacji transformatorowych, podkłady kolejowe (rys. 15).

Dalszego rozwoju należy upatrywać w wyrobach i systemach naprawczych, oraz powłokach ochronnych, w szczególności: posadzki przemysłowe, garażowe i wykładziny mostowe.

## 6. Podsumowanie; badania i rozwój

Przedstawiona analiza stanu wiedzy i techniki w obszarze betonów polimerowych pokazuje, jak ta dziedzina jest skomplikowana w aspekcie materiałowym, a zarazem jaki dystans dzieli betony polimerowe od cementowych pod względem stopnia znormalizowania, sformalizowanych wytycznych wykonywania i zaleceń stosowania. Określa to potrzeby dalszych prac.

Symptomatyczne pominięcie betonów polimerowych w Normie Europejskiej na beton EN 206-1, a zarazem kilkudziesięciokrotne ich przywołanie w serii norm dotyczących napraw i ochrony konstrukcji betonowych EN 1504-1÷10, wskazuje, gdzie te materiały są

- good tightness,
- very small grindability,
- good strength,
- chemical resistance,
- frost resistance,
- cracking resistance,
- minimum curing requirements,
- ability to vibration damping,
- possibility of obtaining the smooth surfaces,
- easy colouring.

As the disadvantages, the following properties can be listed:

- limited thermal and fire resistance,
- high thermal expansion,
- relatively high setting shrinkage,
- special conditions of production (careful dosage of the components, dry aggregates and substrates, proper temperature during mixing and placing),
- special requirements regarding to the safety and hygiene, considering harmful action of unhardened resins and hardening systems, including emission of the toxic vapours,
- high material cost.

It should also be stressed that the polyester binders can hydrolyse when in contact with highly alkaline concrete substrate, and for that reason they are used almost solely to produce the precast elements. The use of epoxy concretes, in turn, is practically limited to the repairing and protection of the structures, as well as to bridge and parking overlays and industrial floors.

The acrylic concretes are used mainly in the USA and seldom in Europe, for production of precast elements, claddings and overlays. The parts of machineries (pedestals) are also manufactured of the acrylic concretes, due to the very good ability to the vibrations damping, much better than that of the metal elements. The acrylic monomers of the low viscosity, 1÷50 cP, enable for obtaining the resin concretes of the high filling degree – with the content of the resin about 7% of the concrete mass, while in the other resin concretes this content is 10-15% (the upper values regard particularly to the epoxy concretes). A hindrance during production of the acrylic concretes is unpleasant odour of unhardened binder and some hazard caused by low ignition temperature of the monomer ( $T_{ig} = 2^\circ\text{C}$ ).

The polyurethane concretes are used in the USA, however not often, for making the protective bridge pavements. In Europe, they are used for industrial floors.

The technical properties of the resin concretes (Table 6) are differentiated, but do not decide about the preferred directions of use.

Generally, the precast elements from the resin concretes can be categorized as those with dominant aesthetic aspect, e.g.

Tablica 6 / Table 6

## PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW ŻYWICZNYCH

## BASIC PROPERTIES OF THE RESIN CONCRETES

Właściwości Properties	Beton epoksydowy Epoxy concrete	Beton poliestrowy Polyester concrete	Beton metakrylowy Methacrylic concrete	Beton poliuretanowy Polyurethane concrete
Gęstość Density, kg/m <sup>3</sup>	1950-2400	2000-2400	2200-2400	1900-2100
Skurcz liniowy Linear shrinkage, %	0,003-0,05	0,01-0,03	0,003-0,02	0,005-0,03
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	50-150	50-150	70-90	60-75
Wytrzymałość na zginanie Flexural strength, MPa	15-50	15-45	30-35	20-35
Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength, MPa	8-25	8-25	10-13	8-25
Moduł sprężystości przy ściskaniu Modulus of elasticity at compression, GPa	20-40	20-40	10-15	10-20
Moduł sprężystości przy rozciąganiu Modulus of elasticity at tension, GPa	12-25	11-14	-	-
Twardość Brinella Brinell's hardness, MPa	250-400	160-250	-	-
Ścieralność Grindability, cm	0,1-0,3	0,1-0,3	-	0,2-0,35
Odporność na zużycie abrazyjne Abrasion resistance, kg/m <sup>2</sup>	0,05-0,1	0,15-0,25	-	-
Współczynnik Poissona Poisson's coefficient	0,3	0,16-0,30	0,22-0,33	-
Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej Coefficient of linear thermal expansion, 1/K · 10 <sup>-6</sup>	10-35	10-30	10-20	20-30
Odporność cieplna Thermal resistance, °C	120-130	80	60	-
Mrozoodporność, liczba cykli Frost resistance, number of cycles	500	300	500	-
Twardość właściwa Specific hardness, J/cm <sup>2</sup>	3-10	0,2-0,25	-	-
Przyczepność do stali Adhesion to steel, MPa	5-14	4-12	-	-
Przyczepność do betonu Adhesion to concrete, MPa	4-6	4-5	-	2-4
Nasiąkliwość wodą Water absorbability, %	0,02-1	0,03-1	0,01	0,05-1

szczególnie potrzebne i jaki będzie kierunek ich dalszego rozwoju. Krotkość występowania terminu „polimer” w poszczególnych częściach normy o naprawie konstrukcji betonowych (tabl. 7) w sposób niewymagający dalszego komentarza wskazuje pole szczególnej ważności polimeru w naprawach.

Wskazanie w normie EN 1504-4, że „połączenie konstrukcyjne” betonu naprawianego z betonem naprawczym powinno być tak dobrane, aby ewentualne uszkodzenia występowały w naprawianym podkładzie betonowym, pozwala przeprowadzić klasyfikację

window stools, cladding elements, sanitary wares, and those with dominant technical features, like mechanical strength and chemical resistance, e.g. pipes, channel elements, wells, electrolytic cells, etc. According to D.W. Fowler (27), the following can be listed as the examples of new applications: foundations of wind power units, housings of transformer stations or sleepers (Fig. 15).

The further development can be expected in the repair products and systems, protective coatings, industrial floors and bridge pavements.

(28) przydatności materiałów naprawczych w zależności od klasy wytrzymałościowej naprawianego betonu (rys. 16):

beton naprawiany	beton naprawczy
< C25/30	PMC
< C40/50	PCC
< C60/75	PC
≥ C60/75	HARM

Powyższe zestawienie wskazuje, że do naprawy betonów wysokiej wytrzymałości potrzebne są materiały nowej generacji High Adhesive Repair Material (HARM). Prace w tym zakresie są w toku (29).

Polimer jest najdroższym składnikiem betonów polimerowych – dlatego należy się spodziewać rozwoju metod projektowania materiałowego umożliwiających minimalizację jego zużycia przy równoczesnej optymalizacji właściwości (30) według kryteriów określających przydatność do danego zastosowania. Celem nadrzędnym będzie tu uzyskiwanie – zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju – betonów o dobrze zdefiniowanej użyteczności, WDPPC (Well Defined Performance Polymer Concrete) (31). Będzie to możliwe, między innymi, dzięki wprowadzeniu metod nanotechnologii (32). Należy też spodziewać się w obszarze betonów polimerowych rozwoju betonów „samoobsługowych”, np. betonów samonaprawialne (33).

## Literatura / References

1. S. Chandra, 8th International Congress on Polymers in Concrete, 3-11, Ostenda 1995.
2. K. L. Saucier, Concrete International, 6, 46-50 (1980).
3. L. Czarnecki, Concrete International, 7, 47-53 (1985).
4. Praca zbiorowa pod kierunkiem L. Czarneckiego, Beton według normy PN-EN 206-1 – komentarz, Polski Cement, Kraków 2004.
5. L. Czarnecki, P. H. Emmons, Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych, Polski Cement, Kraków 2002.
6. L. Czarnecki, Materiały Budowlane 9, 2-6 (2002).
7. S. Akihama, American Concrete Institute Special Publication SP-40, 319-338, Detroit 1973.
8. J. Alexanderson, 3rd International Congress on Polymers in Concrete, 360-373, Koriyama 1981.
9. D. Van Gemert, L. Czarnecki, H. Schorn, A. Beeldens, P. Łukowski, E. Knapen, III Konferencja „Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność”, 295-307, Wisła 2004.
10. [news.google.com/archivesearch](https://news.google.com/archivesearch)
11. A. Lashewsky, [www.chem.uni-potsdam.de/apc/polymer\\_toppage.html](http://www.chem.uni-potsdam.de/apc/polymer_toppage.html)

## 6. Summary; research and development

The presented State-of-the-Art in the area of the polymer concretes shows the material complexity of the subject and the gap between polymer concretes and Portland cement concretes regarding to standardization, formal guidelines for production and recommendation for use. This determines the needs for the further works.

The polymer concretes are neglected in the European Standard on concrete EN 206-1, and simultaneously they are mentioned a dozens times in the series of the standards on repair and protection of the concrete structures EN 1504-1÷10. This shows, where these materials are particularly needed and what will be the direction of their further development. The multiplication of appearing of the term „polymer” in the particular parts of the standard on concrete structures repair (Table 7) obviously point to the field of particular importance of the polymers in repairing.

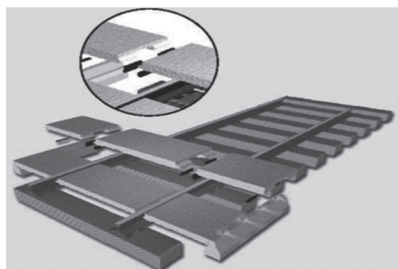
The European Standard EN 1504-4 states that the „structural bonding” of the repaired concrete with the repair material should ensure the occurrence of the possibly failures in the repaired concrete substrate. This makes possible to categorize (28) the



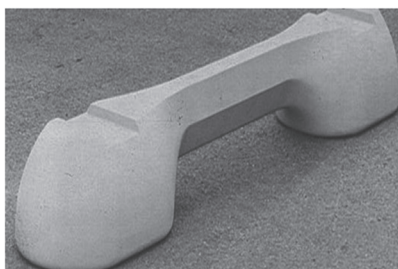
Obudowa stacji transformatorowej  
Housing of transformer station



Fundamenty pod turbinę wiatrową  
Foundations of wind power unit



Elementy przejazdu przez tory kolejowe  
Elements of railroad crossing



Podkłady kolejowe  
Sleepers



Rys. 15. Przykłady nowych zastosowań betonów żywicznych wg D.W. Fowlera (27)

Fig. 15. Examples of new applications of the resin concretes according to D.W. Fowler (27)

Tablica 7 / Table 7

KROTNOŚĆ WYSTĘPOWANIA KATEGORII „POLIMER” W NORMACH Z SERII PN-EN 1504 „WYROBY I SYSTEMY DO OCHRONY I NAPRAW KONSTRUKCJI Z BETONU”

MULTIPLICATION OF APPEARING OF THE CATEGORY „POLYMER” IN THE STANDARDS OF THE SERIES EN 1504 „PRODUCTS AND SYSTEMS FOR PROTECTION AND REPAIRING OF THE CONCRETE STRUCTURES”

Nr normy No. of standard	Tytuł / Title	Krotność Multiplication factor
PN-EN 1504-1	Definicje, wymagania, kontrola jakości i ocena zgodności Definitions	15
PN-EN 1504-2	Systemy ochrony powierzchniowej betonu Surface protection systems for concrete	7
PN-EN 1504-3	Naprawy konstrukcyjne i niekonstrukcyjne Structural and non structural repair	2
PN-EN 1504-4	Łączenie konstrukcyjne / Structural bonding	7
PN-EN 1504-5	Iniekcja betonu / Concrete injection	20
PN-EN 1504-6	Kotwienie stalowych prętów zbrojeniowych Anchoring of reinforcing steel bar	2
PN-EN 1504-7	Ochrona zbrojenia przed korozją Reinforcement corrosion protection	1
PN-EN 1504-8	Sterowanie jakością i ocena zgodności Quality control and evaluation of conformity	–
PN-EN 1504-9	Ogólne zasady stosowania wyrobów i systemów General principles for the use of products and systems	–
PN-EN 1504-10	Stosowanie wyrobów i systemów na placu budowy oraz kontrola jakości prac Site application of products and systems and quality control of the works	19

12. M. K. Hubert, Spring Meeting of the Southern District, Division of Production, American Petroleum Institute, 22-27, San Antonio 2008.

13. K.-S. Yeon, L. Youn-Su, B. Lee, C. Kim, 10th International Congress on Polymers in Concrete, Hawaii, USA 2001.

14. L. Czarnecki, International Symposium “Polymers in Concrete”, 13-32, University of Minho, Guimaraes, Portugal 2006.

15. A. Beeldens, D. Van Gemert, H. Schorn, Y. Ohama, L. Czarnecki, RILEM International Journal Materials and Structures, 280, 601-607 (2005).

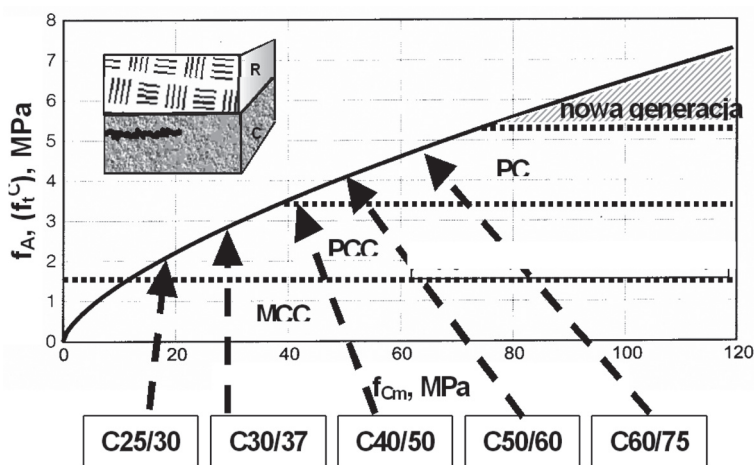
16. L. Czarnecki, P. Łukowski, 3rd International Conference on Construction Materials – Performance, Innovations and Structural Implications. Vancouver 2005.

17. L. Czarnecki, P. Łukowski, Optimization of polymer-cement concretes, w: “Optimization methods for material design of cement-based composites” (ed. A.M. Brandt), Modern Concrete Technology 7, E & FN Spon, 231-250, London and New York 1998.

18. P. Łukowski P., Rola polimerów w kształtowaniu właściwości spoiw i kompozytów polimerowo-cementowych, Politechnika Warszawska, Prace Naukowe – Budownictwo, z.148, Warszawa 2008.

19. Y. Kasai, I. Matsui, Y. Fukushima, 3rd International Congress on Polymers in Concrete, 178-192, Koriyama 1981.

20. A. Wiąckowska, Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1991.



Rys. 16. Wymagany poziom adhezji w zależności od klasy wytrzymałości naprawianego betonu (28); możliwość przeprowadzenia naprawy przy użyciu: MCC – modyfikowanych betonów/ zapraw cementowych, PCC – betonów/zapraw polimerowo-cementowych, PC – betonów/zapraw polimerowych

Fig. 16. Required level of adhesion dependently on the strength class of the repaired concrete (28); possibility of repair using: MCC – modified cement concretes/mortars, PCC – polymer-cement concretes/mortars, PC – resin concretes/mortars

usability of the repair materials according to the strength class of the repaired concrete (Fig. 16):

21. L. Czarnecki, XX Konferencja Naukowo-Techniczna „Awarie Budowlane”, 145-169, Szczecin-Międzyzdroje 2001.
22. C. H. Chen, R. Huang, J. K. Wu, Journal of Chinese Institute of Engineers, 1, 163-168 (2007).
23. M. Andreasik, Z. Jamroży, B. Ulrych, Seminarium „Betony Impregnowane Polimerami”, Politechnika Krakowska, 91-104, Kraków 1980.
24. M. L. Gambhir, Concrete Technology, Tata McGraw-Hill, New Delhi 2008.
25. T. Broniewski, J. Olek, Seminarium „Betony Impregnowane Polimerami”, Politechnika Krakowska, 85-90, Kraków 1980.
26. T. Broniewski, J. Śliwiński, Seminarium „Betony Impregnowane Polimerami”, Politechnika Krakowska, 53-64, Kraków 1980.
27. D. W. Fowler, Odczyt wygłoszony w Politechnice Warszawskiej, Warszawa 2009.
28. L. Czarnecki, 2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, Cape Town, RPA 2008.
29. P. Łukowski, Cement Wapno Beton, 3, 142-147 (2005).
30. L. Czarnecki, A. Garbacz, P. Łukowski, J. R. Clifton, Optimization of Polymer Concrete Composites, Final Report (NISTIR 6361), United States Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 1999.
31. L. Czarnecki, W. Kurdowski, S. Mindess, Future developments in concrete, w: „Developments in the formulation and reinforcement of concrete”, Woodhead Publishers Ltd., 270-284, Abington, Cambridge 2008.
32. L. Czarnecki, 12th International Congress on Polymers in Concrete, 17-27, Chuncheon, Korea 2007.
33. L. Czarnecki, P. Łukowski, Materiały Budowlane 2, 2-4 (2008).

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

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

repaired concrete	repair material
< C25/30	PMC
< C40/50	PCC
< C60/75	PC
≥ C60/75	HARM

The above list shows that for repairing of the high strength concretes we need the new generation of materials, High Adhesive Repair Materials (HARM). The works in this area are in pending (29).

Polymer is the most expensive component of the polymer concretes, therefore, a development of the methods of material designing can be expected towards decreasing its usage with simultaneous optimisation of the properties (30) according to the criteria involved with usability in the given application. The superior aim shall be obtaining – according to the rules of sustainable development – Well Defined Performance Polymer Concretes, WDPPC (31). This will be possible thanks to implementation of the nano-technology methods (32). Also, the development of “self-servicing” concretes, e.g. self-repairing composites (33), can be expected in the field of polymer concretes.

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

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

## Erratum

### Erratum to „The effect of sea water on the properties of concrete with silica fume admixture”

[Cement-Wapno-Beton, 77, (1), 2010, p. 22]

The authors: İlhami Demir, Hasbi Yaprak, Osman Şimşek

The Publisher regrets that in the above article the first author's name İlhami Demir and names of town and university: Kırıkkale were spelt incorrectly. This is now correctly reproduced above.

The Publisher would like to apologize sincerely for any inconvenience caused.