

Wpływ redyspergowalnych proszków kopolimeru octan winylu – etylen na hydratację cementu

The influence of ethylene – vinyl acetate copolymer redispersible powders on cement hydration

1. Wstęp

Redyspergowalne proszki polimerowe to dodatki stosowane powszechnie w technologii suchych mieszanek opartych na spoiwach mineralnych. Ich wprowadzenie pod koniec lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia pozwoliło na bardzo dynamiczny rozwój tej gałęzi przemysłu materiałów budowlanych. Zastąpienie niewygodnych w stosowaniu ciekłych emulsji polimerowych suchym proszkiem, który można było mieszać z pozostałymi składnikami w zakładzie produkcyjnym, a następnie pakować w worki lub silosy i używać na placu budowy umożliwiło produkcję zaawansowanych materiałów, których wykonanie na placu budowy byłoby niemożliwe. Obecnie najpowszechniej używanymi proszkami redyspergowalnymi są proszki kopolimeru octan winylu – etylen (EVA) (1).

Celem stosowania redyspergowalnych proszków polimerowych jest modyfikacja matrycy mineralnej kompozytu poprzez wprowadzenie ciągłej sieci połączonych ze sobą błonek polimerowych, tworzących się na powierzchniach faz mineralnych w trakcie procesu wiązania i twardnienia. Powoduje to współistnienie dwóch swoistych podstruktur: mineralnej i polimerowej, wzajemnie się przenikających. Na właściwości takiego kompozytu mają wpływ obie podstruktury. Obecność fazy polimerowej powoduje przede wszystkim poprawę przyczepności i elastyczności kompozytu oraz wzrost odporności na korozję. Poprawa właściwości stwardniałego materiału jest podstawowym celem stosowania polimerowych proszków redyspergowalnych. Redyspergowalne proszki polimerowe tworzą nową fazę, która zmienia właściwości mechaniczne materiału. Wpływ na właściwości stwardniałego materiału ma głównie naturę mechaniczną, nie zaś chemiczną jak w przypadku domieszek modyfikujących reologię, napowietrzających czy też zmieniających szybkość reakcji. Z tego względu przez długi czas traktowano redyspergowane proszki EVA jako dodatki praktycznie inertne chemicznie w stosunku do hydratyzującego zaczynu cementowego. W ostatnich latach pojawiają się jednak badania, które oprócz oczywistego, fizycznego wpływu na hydratację, związanego z tworzeniem się błonek polimerowych na ziarnach mineralnych, zwracają uwagę na chemiczne aspekty oddziaływań w układzie hydratyzujący cement – proszek EVA (2, 3, 4).

1. Introduction

Redispersible polymer powders are a group of modern additives used in dry pre-mixed cement based materials. Redispersible polymer powders appeared in the market at the end of the 1960'. Substitution of liquid polymer latexes by redispersible powders caused the rapid development of dry-mix products. The reason is, that polymer powders can be mixed with other components of dry – mixes in production plant. These products can be stored in silos or on site. Application of dry – mixes on site needs just to add water and mix them according to producers instruction. It became possible to produce advanced materials, which cannot be produced on site. At present, the most commonly used group of redispersible powders are powders based on ethylene – vinyl acetate copolymer (EVA) (1).

The main goal of polymer redispersible powders addition to cementitious materials is to modify mineral matrix of this composites. Polymer films formed on the surfaces of mineral phases in cement paste gives continuous network which is a kind of new, polymer microstructure. Both polymer and mineral microstructures interpenetrates each other. As a result, the properties of polymer modified cementitious materials depends on both microstructures properties. Polymer presence improves adhesive strength and flexibility as well as durability of cement paste. Improvement of physical properties of hardened material is the main reason for the use of redispersible polymer powders. Polymer introduced as a redispersible powder forms a new phase, which alters mechanical properties of material. It's influence on the properties of hardened cement paste is mainly physical, in opposite to chemical action characteristic for the most of admixtures used in cement based materials technology, like plasticizers, retarders or air entraining agents. It was the reason that, for a long period of time EVA redispersible powders were treated as chemically inert in hydrating cement paste environment. In last few years there are however, some results indicating that except the obvious physical influence on cement hydration, caused by polymer films formed on the surfaces of particles and cutting out the mineral phases from the surrounding liquid phase, there

Artykuł omawia badania nad wpływem komercyjnych proszków redyspergowalnych kopolimeru octanu winylu – etylen oraz dla porównania proszku redyspergowalnego homopolimeru octanu winylu (PVAc) na przebieg procesu hydratacji cementu, ze szczególnym uwzględnieniem chemicznych oddziaływań EVA – zaczyn cementowy.

2. Materiały

W badaniach stosowano komercyjne proszki redyspergowalne kopolimeru octanu winylu – etylen (EVA1 i EVA2) różniących się przede wszystkim temperaturą zeszklenia (T_g) oraz rodzajem i ilością dodatku przeciwdziałającego powstawaniu aglomeratów. W obu przypadkach minimalna temperatura tworzenia filmu (MFFT, z ang. Minimum Film Forming Temperature) jest taka sama. Oba proszki są typowymi dodatkami stosowanymi w produkcji suchych mieszanek budowlanych, przede wszystkim zapraw klejowych do płytek ceramicznych, szpachlówek oraz tynków. Dodatkowo badano wpływ proszku homopolimeru octanu winylu (PVAc). Nie jest to typowy proszek używany do produkcji materiałów opartych na cemencie, ze względu na jego małą odporność na zmydlanie. Jest on zwykle używany jako składnik klejów do tapet. Stosowano go jako proszek porównawczy w stosunku do kopolimerów EVA.

W badaniach użyto dwóch cementów. Analiza fazy ciekłej przeprowadzona została dla cementu typ I wg. ASTM C-150 (oznaczony jako cement 1). Charakterystykę tego cementu przedstawiono w tabelicy 2. W pozostałych badaniach stosowano cement CEM I 42,5R (cement 2). Charakterystykę tego cementu podano w tabelicy 3.

3. Metody badań

Fazę ciekłą z hydratyzujących zaczynów uzyskiwano techniką wyciskania za pomocą prasy hydraulicznej w hermetycznym urządzeniu specjalnej konstrukcji (patrz rys. 1). Budowę aparatu

are also some chemical aspects of interactions in the hydrating cement – EVA powder system (2, 3, 4).

The paper presents the results of investigations of the commercial EVA redispersible powders influence on the hydration of cement, with the special emphasis put on the chemical aspects of interactions in this system. Additionally, influence of polyvinyl acetate homopolymer (PVAc) was investigated for comparison.

2. Materials

Commercial redispersible EVA (EVA1 and EVA2) powders with various glass transition temperature (T_g) and anticaking agent were used. In both cases minimum film forming temperature (MMFT) are the same. Both powders are typical additives used for dry pre-mixed cement based materials production, especially ceramic tiles adhesives, fillers and plasters. In addition, the influence of PVAc homopolymer redispersible powder on cement hydration was investigated. Due to its low resistance to saponification, it is not used as a cement based materials modifier. It is used as a component of wallpaper adhesives. It was investigated as a comparative powder for EVA ones.

Two cement were used in experiments. Liquid phase analysis was performed on pastes prepared with cement type I according to ASTM C-150 (designed as cement 1). Cement 1 properties are presented in Table 2. Other experiments were performed with CEM I 42,5R cement (cement 2). The properties of cement 2 are presented in Table 3.

3. Methods

Liquid phase of hydrating pastes was obtained using extraction method with the use of hydraulic press and special hermetic pressure extraction device (see Figure 1). Construction of the apparatus was described by Barneyback et al. (5). Liquid phase was extracted from pastes of water/cement ratio equal 0.4, after

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI KOMERCYJNYCH PROSZKÓW REDYSPERGOWALNYCH STOSOWANYCH W BADANIACH
PROPERTIES OF COMMERCIAL POLYMER REDISPERSIBLE POWDERS USED IN EXPERIMENTS

oznaczenie denotation	baza chemiczna polymer base	dodatek antyzbrylający anticaking agent	MFFT, °C*	T_g , °C*	zawartość popiołu, ash content, %**
EVA1	kopolimer octanu winylu – etylen ethylene – vinyl acetate copolymer (EVA)	kaolinit kaolinite	0	-9	17,2
EVA2	kopolimer octanu winylu – etylen ethylene – vinyl acetate copolymer (EVA)	amorficzna krzemionka amorphous silica	0	6	11,7
PVAc	homopolimer octanu winylu vinylacetate homopolymer (PVAc)	amorficzna krzemionka amorphous silica	18	23	4,7

* dane producenta, manufacturer data

** 30 min w 1000°C, 30 minutes at 1000°C

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU 1 (CEMENT TYP I WG. ASTM C-150)

PROPERTIES OF CEMENT 1 (CEMENT TYPE I ACCORDING TO ASTM C-150)

Skład chemiczny/chemical composition %							Straty prażenia LOI	powierzchnia właściwa wg.Blaine'a specific surface area according to Blaine
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O _e		
20,6	5,2	2,3	65,3	1,2	3,3	0,6		
skład fazowy/phase composition %*								
C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF	%	cm ² /g
61		13		10		7	1,75	3670

*według Bogue'a, according to Bogue

opisał Barneyback i in. (5). Faza ciekła wyciskana była z zaczynów o W/C = 0,4 po 1, 3, 7 i 21 dniach hydratacji w 20°C, w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Próbki przygotowano w próżniowym urządzeniu mieszającym w celu uniknięcia napowietrzenia zaczynów. Badano zaczyn kontrolny oraz zaczyn z 10% dodatkiem proszku EVA1. Uzyskane klarowne roztwory były rozcieńczane i analizowane. Stężenia K⁺ i Na⁺ badano za pomocą spektrofotometru emisyjnego Varian SpectrAA 20. Stężenie grup OH⁻ oznaczono przez miareczkowanie 0,06M HCl, w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika, a stężenie jonów octanowych za pomocą chromatografii jonowej. Chromatografię jonową jonów octanowych wykonano na uniwersalnej kolumnie jonowymiennej Dionex IonPac AS4A z użyciem eluentu boranowego.

Czasy wiązania zmierzono zgodnie z PN-EN 196-3:2006. Badania wykonywano przy stałej zawartości wody, równej wodożądności cementu bez dodatku.

Do badań kalorymetrycznych zastosowano nieadiabatyčno–nieizotermiczny mikrokalorymetr różnicowy BMR konstrukcji IChF PAN. Próbki cementu o masie 5g z dodatkiem różnych ilości proszku (5%, 10% i 20% względem masy cementu) zarabiano wodą destylowaną w strunowym woreczku polietylenowym i niezwłocznie umieszczano w komorze pomiarowej aparatu. Krzywe kalorymetryczne rejestrowane były za pomocą rejestratora połączonego z komputerem.



Rys. 1. Widok urządzenia do wyciskania fazy ciekłej umieszczonego w prasie hydraulicznej

Fig. 1. Special pressure extraction device placed in hydraulic press

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU 2 (CEM I 42,5R)

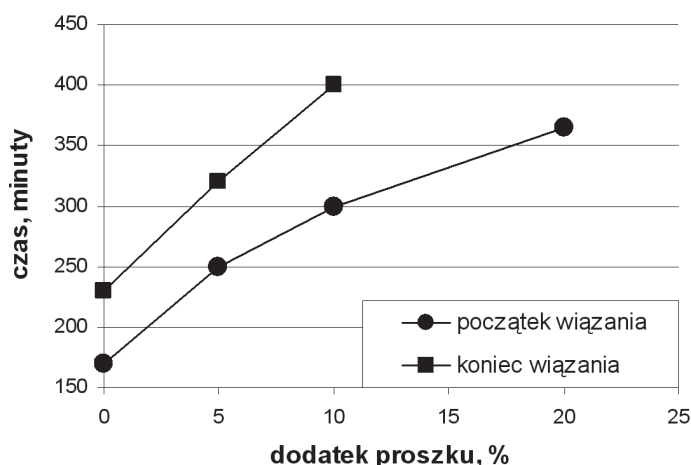
PROPERTIES OF CEMENT 2 (CEM I 42.5R)

Skład chemiczny / Chemical composition, %								Wodo-żądność Water demand	Powierzchnia właściwa wg.Blaine'a Specific surface area according to Blaine	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O _{eq}	Cl ⁻			2 dni days	28 dni days
19,1	5,7	2,9	62,7	1,6	3,3	0,82	0,1				
skład fazowy, %*											
C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		%	cm ² /g	MPa	MPa
58,3		11,1		10,2		8,8		28,6	3370	31,9	58,2

*według Bogue'a, according to Bogue

Badania DSC przeprowadzono w aparacie TA DSC 2010 przy szybkości przyrastania temperatury 10°C/min, w atmosferze azotu (50 cm³/min). Badano zaczyny o W/C = 0,5. Próbkę po zarobieniu przegotowaną i wystudzoną w zamkniętej korkiem zlewce wodą demineralizowaną, umieszczono w polietylenowych woreczkach, następnie w szklanych buteleczkach, w temperaturze 20°C. Po założonych okresach hydratacji próbki rozformowywano, wstępnie rozdrabniano, następnie suszono pod wysoką próżnią przez 1 godzinę, następnie rozdrabniane do rozmiarów ziaren poniżej 0,075mm, po czym ponownie suszono przez 6 godzin pod wysoką próżnią.

Próbki do badań widm w podczerwieni przygotowywano bez użycia rozpuszczalników organicznych. Zaczyny o w/c = 0,5 dojrzewały w temperaturze 25°C. Suszenie zaczynów przeprowadzono według metody p-drying opisanej przez Powersa (6). Widma absorpcyjne mierzone były w zakresie 400 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹, z rozdzielczością 4 cm⁻¹. Pomiarów prowadzono metodą transmisyjną za pomocą spektrofotometru fourierowskiego Bio-Rad FTS 60VM na próbkach zaprasowanych w pastylki z KBr. Jeden pomiar składał się z 256 skanów wykonanych dla każdej pastylki.



Rys. 2. Zmiany czasu wiązania spowodowane różnym dodatkiem proszku redyspersyjnego EVA1

Fig. 2. Changes of initial and final setting time of cement caused by the addition of different amounts of EVA1 redispersible powder

4. Wyniki i dyskusja

Obecność proszków redyspersyjnych powoduje zmiany w szybkości hydratacji cementu. Rysunek 2 pokazuje jak zmienia się czas wiązania cementu pod wpływem dodatku proszku redyspersyjnego EVA1. Proszek EVA1 powoduje znaczne opóźnienie wiązania, zarówno jego początku jak i końca. Opóźnienie to rośnie wraz ze wzrostem ilości proszku EVA1 w układzie. Opóźniające działanie proszku można obserwować również na krzywych kalorymetrycznych (patrz rys. 3).

Analiza krzywych kalorymetrycznych wykazuje, iż dodatek proszku redyspersyjnego EVA1 powoduje wydłużenie okresu indukcji. Podobnie jak w przypadku czasu wiązania wpływ ten rośnie wraz ze wzrostem ilości proszku redyspersyjnego (rys. 4).

1, 3, 7 and 21 days of hydration at 20°C in tightly sealed polypropylene jars. This cement pastes samples were mixed in vacuum mixing device in order to avoid air entrainment during mixing. Two pastes were investigated: control one and paste modified with 10% of EVA1 powder. Clear pore solutions obtained, were diluted and analyzed. K⁺ and Na⁺ ions concentrations were determined using Varian SpectraAA 20 emission spectrophotometer. Hydroxyl group concentration was determined with titration.

Diluted solutions were titrated with 0,06M HCl versus phenolphthalein as an indicator. Acetate ions concentration was measured with ion chromatography. General purpose ion exchange column were used (Dionex IonPac AS4A) together with borate eluent.

Setting times were measured according to PN-EN 196-3:2006 standard. Tests were performed for pastes of constant water/cement ratio, equal to water demand of cement.

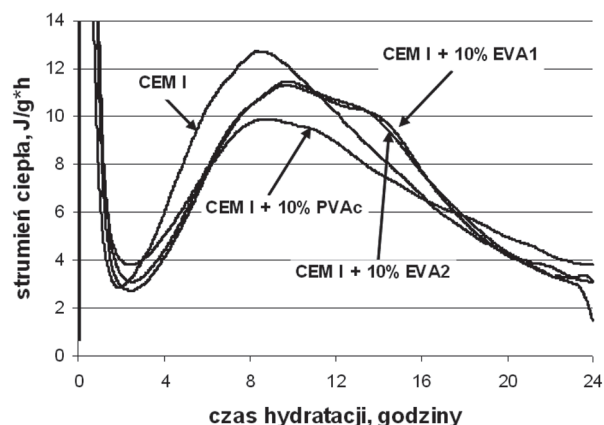
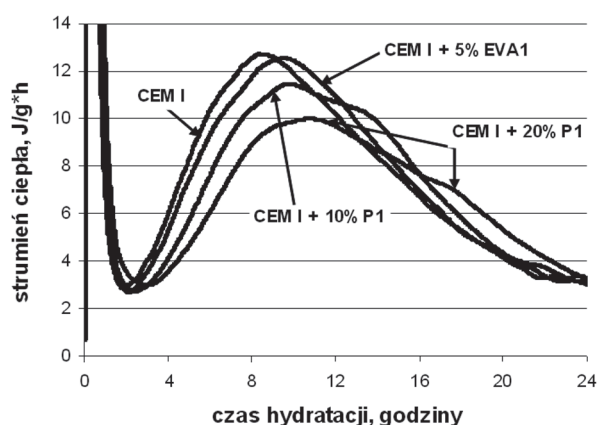
The BMR differential nonisothermal–nonadiabatic calorimeter (developed in the Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science) was used for microcalorimetric measurements. 5.0 g of cement with different amounts of additive (5%, 10% and 20%) were thoroughly mixed and put into small PE zip-bag. Than 2.5 g of distilled water, was added and sample was mixed and immediately placed in the calorimeter. Calorimetric curves were recorded with electronic measuring unit, connected to a personal computer.

DSC investigations were conducted with TA DSC 2010 apparatus. The heating rate was 10°C/min. Experiments were held in the inert atmosphere of nitrogen (50 cm³/min). Pastes of w/c ratio of 0.5 were tested. The samples preparation was as follows: weighted amounts of cement and additives were mixed with freshly boiled deionized water cooled in closed flask. Than samples were cast in small PE zip-bags and placed in small glass jars at 20°C. After a given period of time, samples were demoulded, initially ground with mortar and pestle and dried under high vacuum for 1 hour. Than they were ground to pass 0.075 mm sieve and again dried under high vacuum for 6 hours.

Samples for IR spectra determination, like in case of DSC samples were prepared without the use of organic solvents. Pastes of w/c ratio = 0.5, cured at 25°C were dried using p-drying method described by Powers (6). Than they were mixed with KBr and pressed into pellets. Infrared spectra were measured with transmission technique in the range 400cm⁻¹ – 4000cm⁻¹ with 4cm⁻¹ resolution using Fourier infrared spectrophotometer Bio-Rad FTS 60VM. Each spectra was the result of 256 individual scans.

4. Results and discussion

Addition of redispersible EVA powders alters the rate of hydration of cement. Figure 2 shows the changes of cement initial and final setting time in the presence of EVA1 powder. EVA1 powder markedly lengthen both initial and final setting time of cement. Retardation increases with the increase of powder content in the

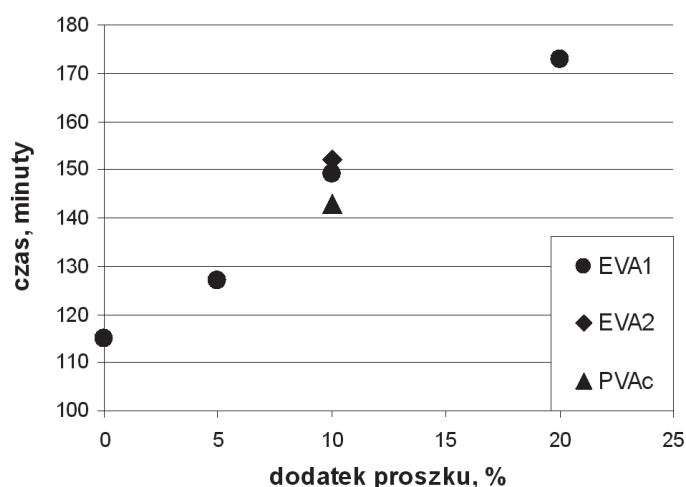


Rys. 3. Krzywe mikrokalorymetryczne zaczynów cementowych z dodatkiem proszków redispersyjnych EVA1, EVA2 oraz PVAc

Fig. 3. Calorimetric curves of cement pastes modified with EVA1, EVA2 and PVAc redispersible powders

Kolejną zmianą związaną z obecnością proszku EVA1, jest zmniejszenie intensywności efektu cieplnego w okresie przyśpieszenia procesu hydratacji. Rosnąca ilość dodatku powoduje zmniejszenie maksymalnego strumienia ciepła w tym okresie. W przypadku próbek z dodatkiem proszku czas wystąpienia tego maksimum również się wydłuża. Porównując krzywe kalorymetryczne na rysunku 3 zauważyć można, iż w przypadku proszków EVA ilość wprowadzonego dodatku ma dużo większe znaczenie w porównaniu z właściwościami samego proszku, o ile jest to proszek EVA. Pokazane na rysunku 3 po prawej stronie krzywe kalorymetryczne zaczynów zawierających 10% EVA1 lub EVA2 są praktycznie takie same, pomimo pewnych różnic we właściwościach polimeru (T_g), a także różnych dodatkach przeciwdziałających powstawaniu aglomeratów. Różnice zauważyć można w przypadku proszku PVAc, którego wpływ na hydratację cementu wyraźnie różni się od wpływu proszków EVA.

Poza zmianami w szybkości reakcji krzywe kalorymetryczne wskazują też na zmiany zachodzące w przebiegu reakcji. W przypadku zaczynów zawierających 10% i 20% EVA widoczny jest dodatkowy efekt egzotermiczny (maksimum w około 850 minut przy dodatku 10% EVA1 lub EVA2 oraz po około 1050 minut w przypadku 20% EVA1). Wskazuje to na zmiany w procesie hydratacji glinianów (7). Podobny efekt zauważyć można w przypadku zaczynu



Rys. 4. Czas wystąpienia minimum strumienia ciepła hydratyjących zaczynów z dodatkiem proszków redispersyjnych EVA i PVAc

Fig. 4. Time of minimum heat evolution of hydrating cement pastes modified with EVA and PVAc redispersible powders

paste. Retarding action of EVA1 powder can be also observed on calorimetric curves (Fig. 3).

Analysis of calorimetric curves indicates, that the addition of EVA1 redispersible powders caused significant retardation of the induction period. Similarly as in the case of setting time, the intensity of this retardation increases with the increase of the powder addition (see Fig. 4). Another change connected with the addition of redispersible powders is the reduction of hydration process rate in the acceleration period. Increasing content of powder in the system causes the reduction of maximum heat flow. Also in the case of samples with the addition of powders, the maximum heat flow is shifted to longer time. From comparison of calorimetric curves in Figure 3 it is evident, that in case of EVA powders, the amount of powder introduced to the system is much more significant than the differences in properties of the powders. Calorimetric curves of pastes containing 10% additions of EVA1 and EVA2 are practically the same, despite that there are some differences in the properties of copolymers and also of anticaking agents. Marked differences can be found between the performance of PVAc powder and EVA powders.

Tablica 4 / Table 4

CIEPŁO EFEKTU TERMICZNEGO ODPOWIADAJĄCEGO ROZKŁADOWI ETTRINGITU

CUMULATIVE HEAT OF THERMAL EFFECT RELATED TO ETTRINGITE DECOMPOSITION

Próbka/Sample	ciepło efektu, heat of the effect, J/g zaczynu/paste
CEM I	11,7
CEM I + 10% PVAc	3,5
CEM I + 20% PVAc	0
CEM I + 10% EVA1	10,3
CEM I + 20% EVA1	6,6

zawierającego PVAc. Taylor (7) podaje iż efekt ten związany jest z ponownym tworzeniem się ettringitu w zaczynie. Zmiany w rocesie hydratacji spowodowane przez obecność proszków EVA i PVAc nie zostały wyjaśnione w publikowanych pracach. Badania DSC zaczynów po 28 dniach hydratacji wykazały znaczne różnice w wartości ciepła odpowiadającego rozkładowi ettringitu (patrz rysunek 5 i tablica 4), co oznacza, że ilość ettringitu w tych próbkach znacznie się różniła.

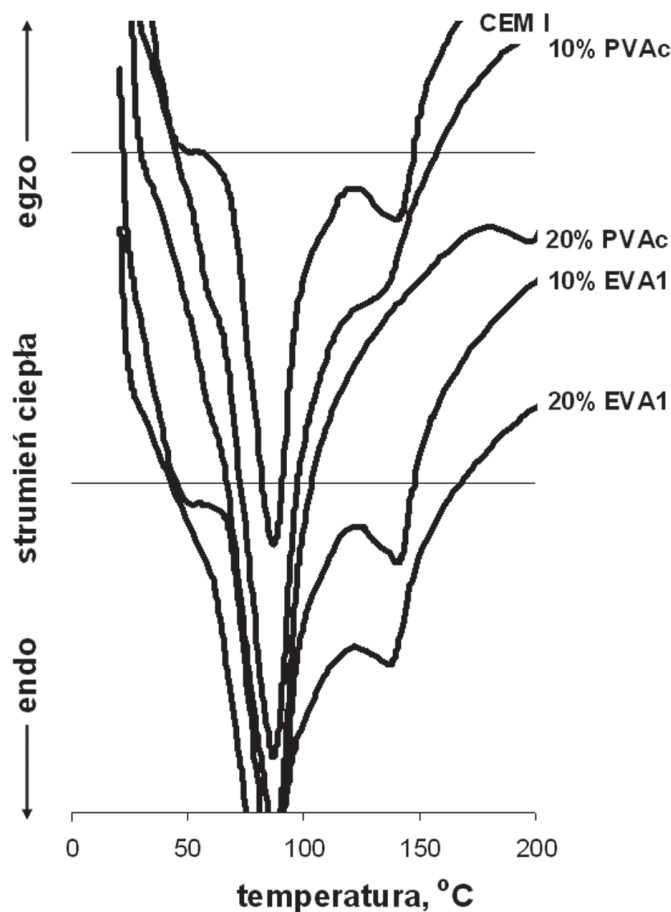
Kolejnym badanym aspektem oddziaływań w układzie proszki redyspergowalne EVA – zaczyn cementowy był wpływ proszków na skład fazy ciekłej hydratyzującego zaczynu cementowego. Badania Silva i in. (3) (obejmujące zmiany w widmach IR zaczynu cementowego zawierającego proszek redyspergowalny EVA) wskazują pośrednio na obecność w fazie ciekłej jonów octanowych pochodzących z hydrolizy kopolimeru.

Przeprowadzone badania składu fazy ciekłej wykazały znaczny wpływ 10% dodatku proszku EVA1 na skład fazy ciekłej hydratyzującego zaczynu cementowego. Na rysunku 6 przedstawiono stężenia anionów w hydratyzującym zaczynie pomiędzy pierwszą a dwudziestą pierwszą dobą hydratacji. Stężenie jonów octanowych w zaczynie z dodatkiem EVA1 rośnie w trakcie postępu hydratacji, aby po 21 dniach osiągnąć poziom około $0,9 \text{ mol/dm}^3$. Jednocześnie obserwuje się znaczny, w porównaniu z zaczynem kontrolnym, spadek stężenia jonów wodorotlenowych w całym badanym okresie. Takie zmiany stężeń jonów powodowane mogą być tylko hydrolizą kopolimeru. W jej trakcie jony octanowe uwalniane są do roztworu, a na ich miejsce do łańcucha kopolimeru przyłączają się grupy wodorotlenowe. Powoduje to przekształcenie się kopolimeru octan winylu – etylen w terpolimer octan winylu – etylen – alkohol winylowy. Duże zmiany zachodzą również w stężeniach występujących w fazie ciekłej kationów. Na rysunku 7 przedstawiono zmiany stężeń kationów potasu i sodu w trakcie procesu hydratacji. Zarówno stężenia potasu jak i sodu w fazie ciekłej są wyższe w zaczynach z dodatkiem proszku EVA1. W związku z tym, roztwór w cieczy w porach zmienia pod wpływem proszku redyspergowalnego EVA1 diametralnie swoją naturę. W zaczynie cementowym ciecz w porach stanowi w zasadzie roztwór wodorotlenków potasu i sodu. Dodatek proszku EVA1 spowodował, iż po 21 dniach hydratacji w zaczynie zawierającym 10% tego dodatku dominują jony octanowe, w związku z czym, zamiast roztworu wodorotlenków potasu i sodu mamy do czynienia przede wszystkim z roztworem octanu potasu i sodu. Dodatkowo wartości stężeń poszczególnych jonów (patrz tablica 5) wykazują również wzrost siły jonowej fazy ciekłej pod wpływem proszku EVA1 (rysunek 8). Wskazuje to na większą rozpuszczalność faz stałych w układzie z proszkiem redyspergowalnym EVA1. Powodem tych zmian wydaje się być zmniejszenie stężenia jonów OH^- w roztworze spowodowane hydrolizą kopolimeru. Zmniejszone pH fazy ciekłej przesunęła równowagę faz stałe – faza ciekła w stronę rozpuszczania faz stałych, co prowadzi do wzrostu siły jonowej fazy ciekłej. Jak wiadomo bowiem hydraty występujące w zaczynie cementowym mają większą rozpuszczalność w roztworze o mniejszym pH, o czym przypomina między innymi Vernet (8).

Except changes in the rate of hydration, from calorimetric curves it is also evident, that there are some changes in the mechanism of the hydration process. In case of pastes containing 10% and 20% of EVA an additional exothermic heat effect can be observed (with a maximum at about 850 minutes for 10% of EVA1 or EVA2 powder and at about 1050 minutes in case of 20% of EVA1 powder). It indicates the changes in the calcium aluminates hydration process (7). Similar effect can be observed in case of PVAc modified paste. According to Taylor, this effect can be associated with renewed formation of ettringite in the system (7). The changes in hydration process caused by the presence of redispersible powders, both EVA and PVAc, is not explained till now. DSC examinations of pastes after 29 days of hydration exhibited significant differences in the thermal effects related to ettringite decomposition (see Figure 5 and Table 4), which means, that the content of this phase in the samples was different.

The influence of the redispersible EVA powder on the pore solutions composition of hydrating cement paste was also determined. Results obtained by Silva et al. (3) (investigations of changes in IR spectra of copolymer present in hydrating cement paste) indirectly indicate on the presence of acetate ions originating from copolymer hydrolysis, in liquid phase of the paste.

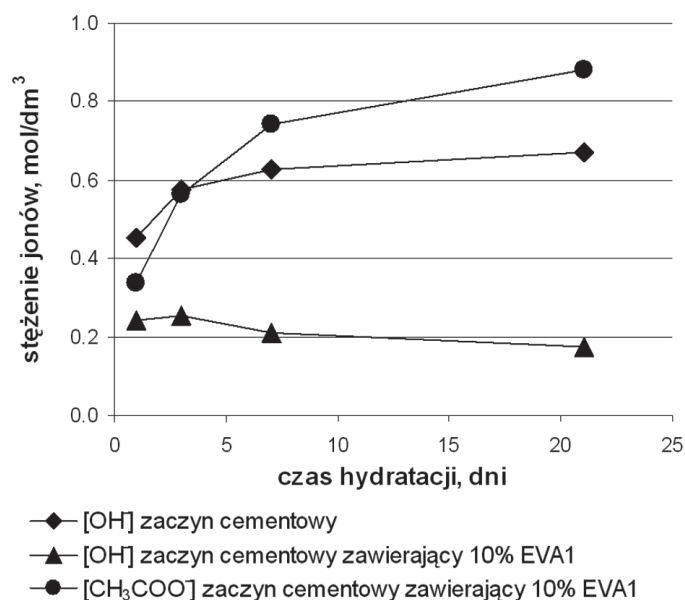
Results of liquid phase analysis revealed significant influence of 10% EVA1 powder addition on the composition of pore solution in



Rys. 5. Krzywe DSC zaczynów cementowych z proszkami EVA1 i PVAc po 29 dniach hydratacji

Fig. 5. DSC curves of cement pastes modified with EVA1 and PVAc powders after 29 days of hydration

Fakt występowania hydrolizy kopolimeru EVA potwierdzają badania struktury polimeru w podczerwieni. Na rysunku 9 pokazano widma IR odpowiednio: proszku redispersyjnego EVA1, cementu użytego w badaniach, zaczynu cementowego po 28 dniach hydratacji zaczynu z dodatkiem 10% dodatkiem EVA1, zaczynu zawierającego 20% EVA1 oraz mieszaniny zhydratyzowanego zaczynu z dodatkiem 20% proszku EVA1, zmieszanych już po hydratacji tego pierwszego. Zauważyć można iż na widmach zaczynów które hydratyzowały z dodatkiem EVA1 pojawia się nowe pasmo z maksimum w około 1580cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania C=O w octanach (9, 10). Świad-



Rys. 6. Stężenia anionów w hydratyzujących zaczynach: cementowym, oraz cementowo polimerowym zawierającym 10% proszku EVA1 względem masy cementu

Fig. 6. Concentrations of anions in pore solution of hydrating cement pastes: neat, and modified with 10% of EVA1 powder in respect to cement mass

Tablica 5 / Table 5

STĘŻENIA JONÓW W FAZIE CIEKŁEJ HYDRATYZUJĄCEGO ZACZYNU CEMENTOWEGO ORAZ CEMENTOWO – POLIMEROWEGO ZAWIERAJĄCEGO 10% EVA1. SIŁA JONOWA OBLICZONA W OPARCIU O STĘŻENIA JONÓW OZNACZANYCH W PRACY

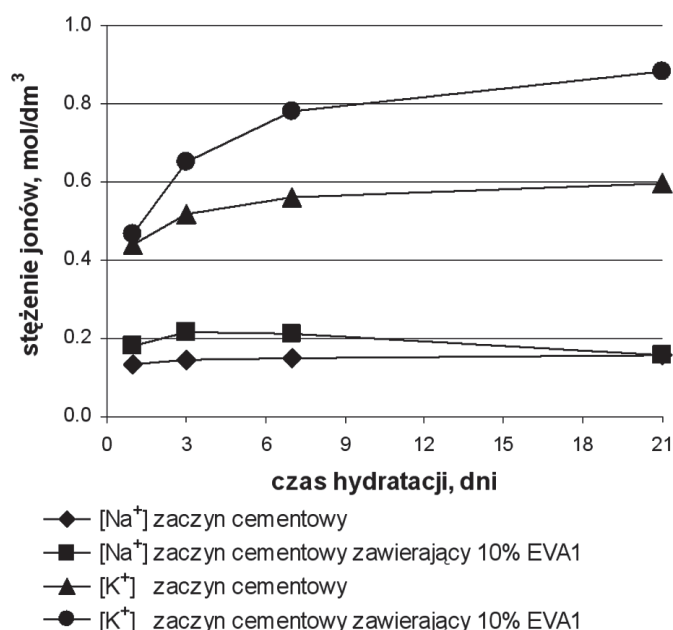
CONCENTRATION OF IONS IN LIQUID PHASE OF HYDRATING CEMENT PASTE AND CEMENT – POLYMER PASTE CONTAINING 10% OF EVA1. IONIC STRENGTH CALCULATED ON THE BASIS OF IONS CONCENTRATIONS DETERMINED IN THIS WORK

Czas hydratacji, dni Time, days	[Na ⁺], mol/dm ³	[K ⁺], mol/dm ³	[OH ⁻], mol/dm ³	[CH ₃ COO ⁻], mol/dm ³	siła jonowa ionic strength, mol/dm ³
zaczyn cementowy/cement paste					
1	0,133	0,441	0,453	-	0,514
3	0,144	0,518	0,574	-	0,618
7	0,150	0,561	0,628	-	0,670
21	0,156	0,595	0,670	-	0,711
zaczyn cementowo – polimerowy/ cement – polymer paste					
1	0,182	0,467	0,242	0,337	0,614
3	0,215	0,652	0,254	0,562	0,842
7	0,213	0,781	0,211	0,743	0,974
21	0,158	0,881	0,175	0,882	1,048

hydrating cement paste. In figure 6, the concentrations of anions in hydrating cement pastes between 1 and 21 days of hydration are shown. Concentration of acetate ions in liquid phase of modified paste increases with the course of hydration. After 21 days it reaches about 0.9 mol/dm^3 . At the same time, in whole investigated period, drop in the concentration of hydroxyl ions can be observed. The reason of those changes can be only the alkaline hydrolysis of EVA copolymer. In the course of hydrolysis, acetate groups are released to the solution. Simultaneously, hydroxyl ions are removed from solution and are attached to the copolymer chain in these sites, which was previously occupied by acetate groups. It results in the transformation of EVA copolymer into ethylene - vinyl acetate – vinyl alcohol terpolymer. There are also significant differences in the concentrations of cations in pore solution of hydrating pastes. On Figure 7 the concentrations of cations between 1 and 21 days of hydration are shown. Both potassium as well as sodium concentrations are higher in modified pastes. Due to observed changes in pore solution composition, it can be stated, that pore solution in the presence of EVA redispersible powder changes its nature drastically. Pore solution of cement paste is in general solution of potassium and sodium hydroxide. In the case of EVA redispersible powder addition, after 21 days of cement hydration, the acetate ions are predominant in pore solution. It means that pore solution in cement paste modified with 10% EVA1 contains mainly potassium and sodium acetate. Additionally, analysis of concentrations of particular ions (see Table 5) shows, that ionic strength of pore solution is higher in case of modified paste (see Figure 8). It means, that the solubility of solid phases within the system containing EVA powder is higher comparing the control paste. The reason for that phenomenon seems to be the decrease in hydroxyl ions concentration in pore solution caused by the copolymer hydrolysis. Decrease in pH shifts the equilibrium towards higher solubility of solid phases, what leads to increase of pore solution ionic strength. It is known that the hydrates in cement paste have a higher solubility in the solu-

tion of lower pH, which is remained among others by Vernet (8).

The occurrence of copolymer hydrolysis was proved by results of infrared examination of copolymer structure. Figure 9 presents IR spectra of: EVA1 redispersible powder, cement 2, cement paste after 28 days of hydration, paste modified with 10% of EVA1, paste modified with 20% of EVA1 and hardened cement paste after 28 days of hydration mixed with 20% of EVA1 after hydration respectively.

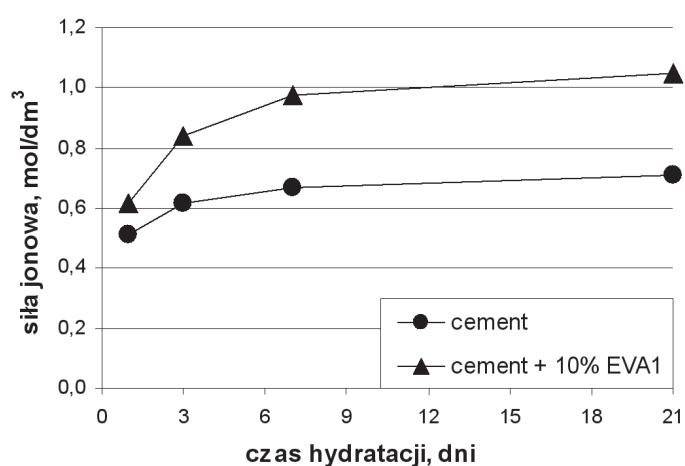


Rys. 7. Stężenia kationów w hydratyzujących zaczynach: cementowym oraz cementowo polimerowym zawierającym 10% proszku EVA1 w stosunku do masy cementu

Fig. 7. Concentrations of cations in pore solution of hydrating cement pastes: neat, and modified with 10% of EVA1 powder in respect to cement mass

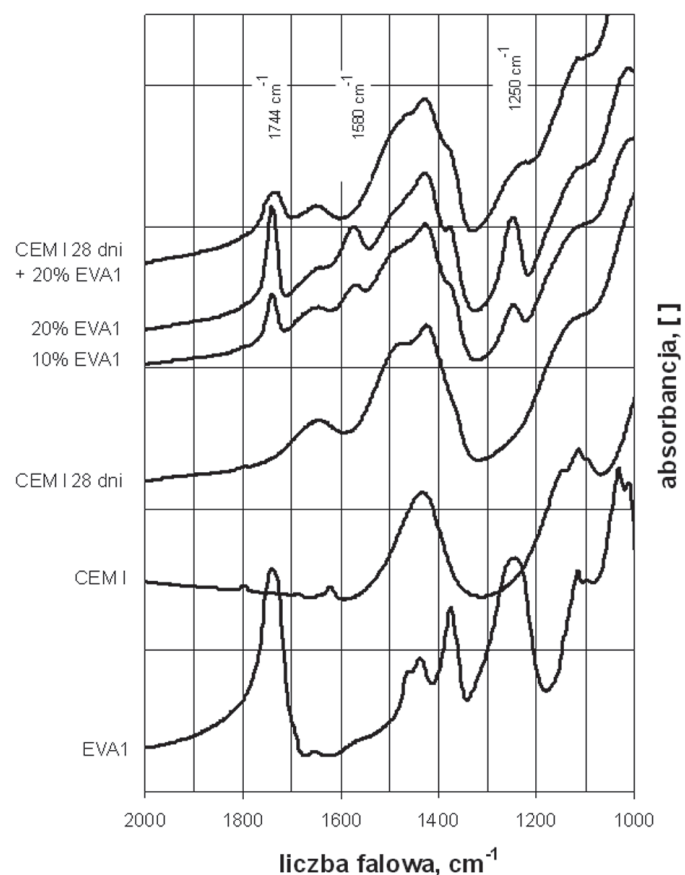
czy to o pojawieniu się w układzie wolnych jonów octanowych, należących najprawdopodobniej do octanów. Poza pojawieniem się nowego pasma na widmach IR zaczynów zawierających EVA1 można zaobserwować również zmniejszenie szerokości połówkowych i wyostrenie pasm z maksimum około 1744 cm^{-1} oraz 1250 cm^{-1} , charakterystycznych dla kopolimeru EVA (11). Takie zmiany w widmach wskazują na porządkowanie się struktury wraz z przechodzeniem od kopolimeru do terpolimeru. Zjawisko porządkowania struktury polimeru i w efekcie wzrostu stopnia jego krystaliczności zostało opisane w literaturze poświęconej polimerom (12-18). W przypadku kopolimerów EVA nie poddawanych hydrolizie zawartość części amorficznej rośnie wraz ze wzrostem udziału grup octanowych w łańcuchu (12).

Proces hydrolizy prowadzi do zamiany grup octanowych na grupy hydroksylowe, czyli zamiany merów octanu winylu w mery alkoholu winylowego, z utworzeniem terpolimeru octan winylu – etylen – alkohol winylowy. Proces ten ma charakter dyfuzyjny i prowadzi do powstania gradientu stężeń grup octanowych i hydroksylowych na grubości filmu polimerowego (13). Hirata i in. (14, 15) wykazali, iż wraz ze wzrostem ilości merów alkoholu winylowego w terpolimerze rośnie jego stopień krystaliczności. Dokładne badania Fonseca i Ania (16) wykazały, że stopień krystaliczności terpolimeru zależy liniowo od udziału grup octanowych pozostałych w strukturze. Dotyczy to zarówno polimerów hydrolizowanych w roztworze, z których potem formowano filmy polimerowe, jak i filmów polimerowych poddanych działaniu środowiska alkalicznego, podlegających stopniowej hydrolizie. O podobnym zachowaniu się terpolimerów powstałych w wyniku hydrolizy EVA donoszą Fan i in. (17). Co ciekawe, na skutek częściowej hydrolizy kopolimeru poprawiają się właściwości mechaniczne filmów polimerowych (17, 18) jak



Rys. 8. Zmiany siły jonowej fazy cieklej hydratyzujących zaczynów: cementowego oraz cementowo – polimerowego zawierającego 10% EVA1. Siła jonowa obliczona w oparciu o stężenia jonów oznaczanych w pracy

Fig. 8. Changes in ionic strength of pore solution in hydrating cement paste and cement paste modified with 10% addition of EVA1 redispersible powder. Ionic strength calculated on the basis of ions concentrations found in this work



Rys. 9. Widma IR następujących próbek: proszek redyspergowalny EVA1, cement 2, zaczyn cementowe zawierające odpowiednio: 0, 10 i 20% EVA1 po 28 dniach hydratacji, mieszanina stwardniały zaczyn cementowy po 28 dniach hydratacji, następnie zmieszany z 20% EVA1

Fig. 9. IR spectra of: EVA1 redispersible powder, cement 2, 28 days old cement pastes modified with 0%, 10% and 20% of EVA1 respectively, 28 days old neat cement paste mixed after hydration with 20% of EVA1

również wzrasta szczelność takich filmów w stosunku do gazów i wody (12, 13, 14).

Poczynione obserwacje związane z hydrolizą kopolimeru i spowodowane przez nią przemiany, każą patrzeć na zaczyn cementowy modyfikowany kopolimerami EVA jako na kompozyt, w którym faza polimerowa zachowuje się w sposób aktywny, nie tylko wpływając na proces hydratacji alitu, ale również sama podlegając zmianom związanym ze środowiskiem, w którym się znajduje.

5. Podsumowanie

Badania hydratacji cementu portlandzkiego z dodatkiem redyspergowalnych proszków EVA wykazały obecność oddziaływań cement – proszek redyspergowalny, których nie można wyjaśnić tylko fizycznym oddziaływaniem tworzących się filmów polimerowych, odcinających hydratyzujące ziarna cementu od otaczającej je fazy ciekłej. Charakter zaobserwowanych zmian w przebiegu procesu hydratacji, jak również w naturze tworzących się produktów wykazuje iż oddziaływania natury chemicznej są ważne, o ile nie dominujące w układzie hydratyzujący cement - proszek redyspergowalny EVA. Przykładem na chemiczne oddziaływanie zachodzące w tym układzie jest hydroliza kopolimeru EVA, powodująca z jednej strony zmiany w składzie fazy ciekłej, z drugiej zaś zmiany w strukturze polimeru. Zmiany składu fazy ciekłej, przede wszystkim zmiana pH roztworu w porach, wpływa na stan równowagi pomiędzy fazą ciekłą a stałymi fazami zaczynu. Widać to choćby na przykładzie różnic w ilości alkaliów które przechodzą do fazy ciekłej. Z kolei zachodzenie zmian w strukturze polimeru pod wpływem alkalicznego środowiska zaczynu cementowego świadczy o tym, że procesy natury chemicznej przebiegające w układzie zaczyn cementowy – proszek EVA mają charakter dwustronny i oba składniki reagują ze sobą. Dodatkowo zmiany właściwości obserwowane w kopolimerach EVA poddanych hydrolizie, opisywane w literaturze, wskazywać mogą, iż błony tworzące się w twardniejącym zaczynie cementowo – polimerowym nabierają korzystniejszych właściwości, właśnie pod wpływem hydrolizy. Oznaczałoby to korzystny wpływ hydrolizy polimeru, o ile jest ona częściowa i kontrolowana składem kopolimeru. Uzyskane wyniki wskazują na potrzebę nowego spojrzenia na kompozyty cementowo – polimerowe z udziałem EVA, z uwzględnieniem znaczenia jakie mają dla ich właściwości oddziaływania chemiczne zachodzące w tym układzie.

Literatura / References

1. "Vinnapas – A Brand Ahead 1957 – 2007" Wacker Polymers, 2007; dokument elektroniczny www.wacker.com
2. D. A. Silva, H. R. Roman, P. J. P. Gleize "Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement" CEM CONCR RES, 32, s. 1383 – 1390 (2002).
3. D. A. Silva, H. R. Roman, V. M. John "Effects of EVA and HEC polymers on the portland cement hydration" Proc. of 11th International Congress on Polymers in Concrete, s. 91 – 98, Berlin 2004.

It can be noticed, that in the case of pastes modified with EVA1, on spectra new band at around 1580 cm^{-1} appeared. This band is characteristic for stretching vibrations of C = O bond in acetates (9, 10). It means, that there are free acetate ions within the system, most probably, as acetates. Except the fact, that the new band has occurred, some changes in shape of the bands at about 1944 cm^{-1} and 1250 cm^{-1} can be observed. Those bands are characteristic for EVA copolymer (11). The half – intensity width of those bands are decreased in spectra of pastes modified with EVA1. The bands at 1944 cm^{-1} and at 1250 cm^{-1} , became more "sharp". Such a change in spectra of modified pastes indicates that the ordering of polymer structure as copolymer changes into terpolymer. It suggest that the ordering of the copolymer structure took place. Ordering of the copolymer structure results in increase of degree of crystallinity. EVA structure ordering phenomenon has been described in polymer literature (12-18). It is connected with EVA hydrolysis. For EVA copolymers which were not subjected to hydrolysis, the content of amorphous fraction increases with the increase of acetate group content (12). Hydrolysis leads to exchange of the acetate groups to hydroxyl ones, i.e. transformation of vinyl acetate monomeric units into vinyl alcohol monomeric units and results in formation of ethylene – vinyl acetate – vinyl alcohol terpolymer. The process has a diffusive nature, and leads to formation of functional group concentration gradient along the thickness of polymer film (13). Hirata et al. (14, 15) showed, that the degree of crystallinity of discussed terpolymer increased with the increase of the amount of vinyl alcohol monomeric units. Detailed investigations of Fonseca and Ania (16) showed, that the degree of crystallinity of terpolymer depends linearly on the fraction of acetate groups left in its structure. It refers to both polymers hydrolyzed in solutions and then used to prepare films, as well as polymer films subjected to alkaline hydrolysis, after film formation process has occurred. Fan et al. (17) reports similar behaviour of terpolymers formed as a result of alkaline hydrolysis of EVA copolymers. What is interesting from the point of view of properties of polymer modified cementitious materials is that partial hydrolysis of copolymer improve mechanical properties of polymeric films (17, 18). Also the tightness of partially hydrolyzed films towards water vapour and other gases increases (12, 13, 14).

Observations made on the basis of copolymer hydrolysis phenomenon and changes in the system caused by it, force to perceive cement paste modified with EVA redispersible powders in new light. It should be treated as a composite, in which polymer phase is an active component. This new polymer behaviour is not only due to its influence on cement hydration, but also because it undergoes chemical changes itself as a response to particular cement paste environment it experience.

5. Conclusions

Investigation of the ordinary Portland cement hydration in the presence of redispersible EVA powders showed that some interactions between the constituents of this system take place,

4. Ł. Kotwica „Wpływ redyspergowalnych proszków polimerowych na proces hydratacji wybranych minerałów klinkierowych cementu”, praca doktorska, AGH Kraków 2009.
5. R. S. Barneyback, S. Diamond, Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars, CEM CONCR RES, 11, s. 279-285 (1981).
6. T. C. Powers “The Nonevaporable Water Content of Hardened Portland-Cement Paste—Its Significance for Concrete Research and Its Method of Determination” ASTM BULL, 158, s. 68 – 76 (1949).
7. H. H. W. Taylor, Chemistry of Cement, Thomas Telford, Londyn 1997.
8. C. Vernet, “Stabilité chimique des hydrates. Mécanismes de défense du béton face aux aggrégations chimiques” w “La Durabilité des bétons” Ed. J. Baron, S.-P. Olivier, Press Ponts et Chaussées, s. 129 – 169, Paryż 1992.
9. NIST Chemistry WebBook NIST Standard Reference Database Number 69 <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
10. N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymański „Spektroskopia w podczerwieni : teoria i praktyka” PWN, Warszawa 1974.
11. D. O. Hummel „Atlas of polymer and plastics analysis. Vol. 1, Polymers : structures and spectra” wyd. 2 poprawione, Carl Hanser Verlag, Monachium Wiedeń 1978.
12. C. Devallencourt, S. Marais, J. M. Saiter, M. Labbe, M. Metayer “Study of transport of small molecules through ethylene-co-vinyl acetate copolymers films. Part A: Water molecules” POLYM TEST, 21), s. 253 – 262 (2002).
13. Y. Hirata, S. Marais, Q. T. Nguyen, M. Metamer, A. Driourich, L. Chevalier “Sorption, Diffusion and Permeation Properties of Oxygen and Water in Copolymer of Ethylene and Polar Monomers” MACROMOL SYMP, 188, s. 143 – 154 (2002).
14. Y. Hirata, S. Marais, Q. T. Nguyen, C. Cabot, J-P. Sauvage “Relationship between the gas and liquid water permeabilities and membrane structure in homogenous and pseudo-bilayer membranes based on partially hydrolyzed poly(ethylene-co-vinyl acetate)” J MEMBRANE SCI, 256), s. 7 – 17 (2005).
15. E. Bureau, Y. Hirata, C. Cabot, S. Marais, J-M. Saiter, A. Hamou “Effect of hydrolysis on the properties of the copolymer of ethylene-co-vinyl-acetate: DSC and permeation” MATER RES INNOV, 7 s. 308 – 313 (2003).
16. C. Fonseca, F. Ania “Influence of hydrolysis on the crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymers” J MACROMOL SCI B, 40, s. 913 – 922 (2001).
17. L-J. Fan, Y-H. Lei, J. W. Xie “Studies on the property of ethylene-vinyl alcohol-vinyl acetate terpolymers” Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao 19, s. 139 – 143 (1998).
18. C. Fonseca “Stress-strain behaviour of copolymers and terpolymers of ethylene with vinyl acetate and vinyl alcohol as comonomers” J MATER SCI LETT, 12, s. 102 – 106 (1993).

which cannot be explained on physical ground, connected with formation of polymer films which sufficiently isolate the clinker and hydrate phases from the surrounding liquid phase. The character of changes observed both in hydration course as well as nature of hydration products clearly show that the chemical aspects of interactions are important if not dominating in the hydrating cement – EVA powder system. Example of chemical interactions in this system is the alkaline hydrolysis of copolymer which causes significant changes in pore solution composition, and on the other hand brings the transformation in copolymer structure. Alteration of liquid phase composition, mainly pH, influence the equilibriums between pore solution and solid phases in the paste. The difference in amount of potassium and sodium which pass from solid to liquid phase is a good example of this phenomena. On the other hand, changes which occur in the structure of copolymer, due to alkaline environment of cement paste, show that the interactions in the system has got a mutual character, and concerning also EVA copolymer. Additionally, changes in the properties of polymer observed in hydrolyzed EVA copolymers, presented in technical literature proof, that polymer films formed in hardening polymer modified cement paste can gain some advantageous properties due to their hydrolysis. It would mean that hydrolysis of EVA copolymer, if limited and controlled is advantageous as matured materials properties are regarded.

The experimental results presented in the paper indicate that there is a need for a new look on EVA copolymer modified cementitious composites. The significance of chemical interactions in this system should be taken into account with a special emphasis on its importance on properties of matured composite material.