Katarína Šlopková *

TRVANLIVOSŤ POLYMÉRBETÓNOV

DURABILITY OF POLYMER CONCRETES

Článok sa zaoberá vplyvmi zvýšenej teploty, odolnosti voči mrazu, vody a chemických médií na pevnosť polymérbetónov pri rôznom obsahu spojiva.

1. Úvod

Polymérbetóny patria ku kompozitným materiálom, ktorých význam a rozsah použitia vo výrobnej praxi stále narastajú. Viaceré výhodné vlastnosti týchto materiálov, najmä rýchly nárast pevnosti a vysoké konečné pevnosti, ich veľká húževnatosť, vysoká odolnosť proti vonkajším agresívnym vplyvom, predurčujú ich k efektívnemu využitiu pre rozličné špecifické účely a konštrukcie.

V súčasnosti sú už pomerne dobre preskúmané niektoré základné vlastnosti polymérbetónov, vyrobených na báze rôznych druhov živíc. Relatívne málo spoľahlivých informácií je však zatiaľ o dlhodobej trvanlivosti týchto materiálov po ich vystavení účinkom vyšších teplôt, dlhodobom účinku vody alebo opakovanom pôsobení mrazu.

Náš výskum sme zamerali na podrobnejšie preskúmanie vplyvu zvýšenej teploty, opakovaného pôsobenia mrazu a dlhodobého pôsobenia vody a chemických médií na zmeny základných vlastností polymérbetónov s rôznym obsahom spojiva.

2. Použité materiály

Pri výskume sme použili polymérbetóny vyrobené s epoxidovou živcou ChS EPOXI 1505 ako spojivom. Plnivo bolo normový kremičitý piesok troch frakcií PG I, PG II a PG III a andezitová múčka z lokality Badín s $D_{max} = 0,25$ mm v hmotnostných pomeroch miešania vypočítaných na základe Fullerovej krivky zrnitosti, a to

PG I	PG II	PG III	andezitová múčka
32,5 %	14,7 %	34,6 %	18,2 %

Normový kremičitý piesok sa použil pre jeho štandardné vlastnosti a andezitová múčka na vylepšenie granulometrického zloženia plniva.

Decrease of the compressive strength and the flexural strength of polymer concretes based on an epoxy resin as a result of repetitive effect of frost, increased temperatures 40 °C and 80 °C and long-term water effect.

1. Introduction

The polymer concretes belong to composite materials, whose importance and range of application in production are still increasing. These materials are predetermined for their effective application for various specific purposes and constructions by many of their advantageous properties as are fast growth of the strength and high final strength, the great ductility and high resistance against the external aggressive effects.

Nowadays, some of the basic properties of the polymer concretes, which are made on the base of various kind of epoxy resin, are quite well investigated. Nevertheless, there is a relative shortage of reliable information about the long-term durability of these materials after their exposing to effects of increased temperatures, the long-term water effect or the repetitive effects of frost.

The research was oriented on a detailed survey of increasing temperature influence, the repetitive effects of frost of chemical medium and the long-term water effect on changes of basic properties of polymer concretes with various contents of binder.

2. Applied materials and methodologies

Polymer concretes, which were made with epoxy resin ChS EPOXI 1505 as binder, were used in the research. The standard siliceous sand of three size fractions PG I, PG II and PG III and the andesite powder from the locality Badín with $D_{max} = 0.25$ mm were used as a filler. The mix ratio was computed according to the Fuller's grading curve namely

PG I	PG II	PG III	andesite powder
32.5%	14.7%	34.6%	18.2%.

The standard siliceous sand was applied owing to its known standard properties and the andesite powder was applied to upgrade the granulometric composition of filler.

* Doc. Ing. Katarína Šlopková, CSc.

University of Žilina, Faculty of Civil Engineering, Department of Buildings Constructions, Komenského 52, 010 26 Žilina, Tel/Fax: ++421-89-7241868, E-mail: slopkova@fstav.utc.sk

Ako spojivo sa použila epoxidová živica ChS EPOXI 1505 v množstvách 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5 a 25 % z hmotnosti plniva. Na vytvrdzovanie spojiva sa použilo tvrdidlo P-1 v pomere miešania S:T = 10:1, pričom proces vytvrdzovania prebiehal pri teplote 20 °C.

Z čerstvých kompozitných zmesí sa vyrobili sady vzoriek 40 × 40 × 160 mm. Po 7 dňoch tvrdnutia boli porovnávacie vzorky vložené do laboratórneho prostredia s teplotou 20 °C a relatívnou vlhkosťou vzduchu 70 %. Ďalšie sady vzoriek boli vložené do klimatizačnej komory s konštantnou teplotou 40 °C na čas 180 dní a ďalšie sady vzoriek vložené do klimatizačnej komory s konštantnou teplotou 80 °C na čas 180 dní. Pri štádiu opakovaného mrazu pozostával jeden zmrazovací cyklus zo zmrazovania počas 4 hodín pri teplote $-20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ a z 2 hodín rozmrazovania vo vode s teplotou $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Ďalšie sady vzoriek boli vložené do vodného kúpeľa s teplotou $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ na čas 15 rokov.

Chemická odolnosť sa zisťovala po 7, 28 a 90 dňoch pôsobenia média.

Pórovitosť bola zisťovaná porozimetrickou analýzou pomocou porozimetra „carlo erba“.

Priebeh porušovania vzoriek sa určoval zo zmeny pevnosti pri ohybe (trojbodový ohyb) a zmeny pevnosti v tlaku na zostatkoch vzoriek po pevnosti pri ohybe na ploche 225 mm².

3. Výsledky skúšok

Degradácia vlastností polymérbetónov vplyvom pôsobenia vyšších teplôt je uvedená na obr. 1 a 2. Výsledky potvrdzujú negatívny vplyv pôsobenia zvýšených teplôt na pevnosť v tlaku ako aj pevnosť v ťahu pri ohybe. Pokles pevnosti narastá so zvyšujúcou sa teplotou. Pri vzorkách vystavených pôsobeniu teploty 80 °C bol všeobecne o 14 až 40 % väčší ako pri zodpovedajúcich vzorkách vystavených teplote 40 °C.

The epoxy resin ChS EPOXI 1505 was used as a binder. Its content was 7.5; 10; 12.5; 15; 17.5; 20; 22.5 and 25 % from the weight of aggregate. The hardener P-1 was used for hardening of binder. The mix ratio of binder and hardener was B:H = 10:1 and the process of hardening was running over at temperature of 20 °C.

Series of specimens 40 × 40 × 160 mm were made of the young composite mixtures. The comparative specimens were stored in laboratory conditions with temperature of 20 °C and relative humidity of 70 % after 7 days of hardening. The next series of specimens were stored 180 days in a climatic box with temperature of 40 °C and other next series of specimens were stored 180 days in a climatic box with temperature of 80 °C. The specimens were exposed to repetitive effects of frost. One cycle of freezing consisted of 4 hours freezing with temperature $-20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ and 2 hours defrosting in water with temperature $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. The next series of specimens were inserted into a water bath with temperature $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ for time 15 years.

The resistance to chemical effects was found out after 7.28 and 90 days of medium acting.

The porosity was investigated by porosity analysis using porosimeter „carlo erba“.

The process of specimen degradation was observed on the change of flexural strength (three-point bending) and from the change of compressive strength. The change of compressive strength was determined on the remains of specimens after flexural strength testing on the area of 225 mm².

3. Test results

Deterioration of polymer concretes properties, which is influenced by effects of increased temperatures, is shown in the Fig. 1 and Fig. 2. The results confirm negative effects of increased temperatures on the compressive and tensile strength of concrete. Loss of strength increases with increasing of temperature. Loss of strength on the specimens exposed to 80 °C was in general higher by 14 – 40% than on the specimens exposed to 40 °C.

Obr. 1. Odolnosť polymérbetónov voči teplote
Fig. 1. Temperature resistance of polymer concrete

Obr. 2. Odolnosť polymérbetónov voči teplote
Fig.2. Temperature resistance of polymer concrete

Výsledky ďalej preukázali, že pokles pevnosti polymérbetónov vplyvom zvýšených teplôt veľmi závisí od obsahu spojiva v polymérbetóne. So zvyšujúcou sa dávkou spojiva významne narastá. Vzhľadom na uvedené skutočnosti možno degradácie pevnosti pôsobením zvýšených teplôt vysvetliť ako dôsledok ich tepelného starnutia. Prvým príznakom tohto tepelného starnutia je zmena farby polymérbetónu, ktorej intenzita narastá s obsahom spojiva v polymérbetóne.

Výsledky skúšok vyjadrujúce vplyv opakovaného pôsobenia mrazu na pevnosti skúšaných vzoriek sú uvedené na obr. 3 a 4 a jednoznačne preukazujú, že poklesy pevnosti v tlaku a v ťahu pri ohybe významne závisia od obsahu spojiva v polymérbetóne. Zatiaľ čo pri polymérbetóne s obsahom spojiva 7,5 % sa dosiahol pokles pevnosti na približne 50 % pôvodnej hodnoty asi po 150 zmrazovacích cykloch, pri polymérbetóne s obsahom spojiva 25 % sa dosiahol rovnaký relatívny pokles pevnosti až po 500 zmrazovacích cykloch.

Dosiahnuté výsledky vedú k záveru, že nepriaznivý účinok opakovaného pôsobenia mrazu na polymérbetón je predovšetkým funkciou množstva kapilárnej vody v zatvrdnutom polymérbetóne, pričom toto množstvo rozhodujúco závisí od otvorenej pórovitosti kompozitu. Celková a otvorená pórovitosť sú potom predovšet-

Moreover, the results of testing showed that loss of strength of polymer concretes due to increased temperatures depends on the content of binder in polymer concrete. Loss of content strength increases significantly with the increasing content of binder. From the viewpoint of content mentioned facts, deterioration of strength due to increased temperatures can be explained as a consequence of their temperature ageing process. The first sign of this temperature ageing process is a change of polymer concrete color. The intensity of color increases with content of binder in polymer concrete.

The test results, which represent the repetitive effects of frost on the tested specimens strength, are shown in Fig. 3 and Fig. 4. These results indicate definitely, that loss of compressive strength and tensile strength depends significantly on the content of binder in content polymer concrete. Whereas, loss of strength of polymer concrete with the content of binder of 7.5 % was 50 % of the native value after 150 freezing cycles and the same loss of strength of polymer concrete with content of binder of 25 % was even after 500 freezing cycles.

The results lead to conclusion that the negative repetitive effect of frost on polymer concrete is mostly a function of capillary water amount in hardened polymer concrete. This capillary water amount depends critically on the opened porosity of composite. The total and opened porosity are depended mostly on the content

Obr. 3. Odolnosť voči mrazu polymérbetónov
Fig. 3. Frost resistance of polymer concrete

Obr. 4. Odolnosť polymérbetónov voči mrazu

Fig. 4. Frost resistance of polymer concrete

kým závislé od obsahu spojiva. Jednoznačne to preukazujú výsledky znázornené v obr. 5 a 6, ktoré vyjadrujú vzťah medzi celkovou pórovitosťou, objemom pórov a polomerom pórov vzoriek polymérbetónu a ich obsahom spojiva. Najvyššiu otvorenú pórovitosť majú polymérbetóny s najnižším obsahom spojiva. S rastúcim obsahom spojiva otvorená pórovitosť klesá, pričom pri obsahu

of binder. The results, which are shown in Fig. 5 and Fig. 6, definitely indicate this conclusion. These results represent relation among the total porosity, volume of pores and radius of pores of the polymer concrete specimens and their content of binder. The polymer concretes with the least content of binder have the most opened porosity. The opened porosity is decreased with an increas-

Obr. 5. Pórovitosť a objem pórov polymérbetónov

Fig. 5. Porosity and pores volume of polymer concrete

Obr. 6. Polomer pórov polymérbetónov

Fig. 6. Radius of pores of polymer concrete

spojiva 20; 22,5 a 25 % sa prakticky blíži nulovej hodnote, rovnako ako polomer pórov a objem pórov.

Degradácia vlastností polymérbetónov vplyvom dlhodobého pôsobenia vody (vzorky polymérbetónu ponorené vo vode 15 rokov). Po 15 rokoch pôsobenia vody bola zisťovaná pevnosť v ťahu pri ohybe a pevnosť tlaku. Výsledky sú uvedené na obr. 7 a 8. Dosiah-

ing volume of binder and it is closing to zero value with content of binder 20; 22.5 and 25 %. The same conclusion is valid for radius of pores and volume of pores.

Deterioration of polymer concretes properties (specimens dipped in water for 15 years), which is influenced by a long-term water effect, is shown in the Fig. 7 and Fig. 8. The compressive strength and the tensile strength of concrete were observed after 15 years

Obr. 7. Odolnosť voči vode polymérbetónov
Fig. 7. Water resistance of polymer concrete

Obr. 8. Odolnosť voči vode polymérbetónov
Fig. 8. Water resistance of polymer concrete

nuté výsledky vedú k záveru, že nepriaznivý účinok dlhodobého pôsobenia vody na polymérbetón je funkciou množstva spojiva. Zatiaľ čo pri polymérbetóne s obsahom spojiva 7,5 % sa dosiahol pokles pevnosti približne o 50 až 60 %, pri obsahu spojiva 20; 22,5 a 25 % bol pokles pevnosti minimálny.

Pri zisťovaní chemickej odolnosti polymérbetónov sa ako chemické médium použila 10 % H₂SO₄, automobilový olej a motorová nafta. Chemická odolnosť polymérbetónov závisí hlavne od odolnosti jeho zložiek (plniva a spojiva) a tiež od hutnosti kompozitu. Z hľadiska dostatočnej chemickej odolnosti je najvhod-

of water effect. The results lead to a conclusion that the negative long-term water effect on polymer concrete is function of binder amount. Whereas, loss of strength of polymer concrete with content of binder 7.5 % was 50 - 60 % of the native value, the loss of strength of polymer concrete with content of binder 20; 22.5 and 25 % was minimum.

Motor oil, 10 % H₂SO₄ and motor diesel were applied as chemical medium for observing the chemical resistance of polymer concretes. The chemical resistance of polymer concrete depends mostly on the resistance of concrete components (filler and binder) as well as on the composite density. In term of sufficient chemical

nejšie pre polymérbetóny používať inertné plniva s dostatočnou hutnosťou zmesi. Výsledky experimentov sú uvedené na obr. 9 a 10. Z výsledkov vyplýva, že pevnosť v tlaku a pevnosť v ťahu pri ohybe pri obsahu spojiva 10 % pôsobením skúšaných médií vykazuje podstatné zníženie pevnosti. Pri obsahu spojiva 25 % sú poklesy pevnosti v tlaku a v ťahu pri ohybe minimálne, čo vyplýva zo samotnej štruktúry kompozitu.

resistance, the inert fillers with sufficient density of mixture are the most convenient for applying. The results are shown in Fig. 9 and Fig. 10. It follows from the result analysis that the compressive and tensile strength of concrete are considerably reduced in the case of content of binder of 10 % from the aggregate weight. Loss of the compressive and tensile strength of concrete is minimal by the content of binder of 25 %. The conclusion follows from the composite structure.

Obr. 9. Chemická odolnosť polymérbetónov
Fig. 9. Chemical resistance of polymer concrete

Obr. 10. Chemická odolnosť polymérbetónov
Fig. 10. Chemical resistance of polymer concrete

4. Záver

Výsledky experimentálneho výskumu vplyvu zvýšených teplôt do 80 °C, dlhodobého pôsobenia vody, opakovaného mrazu a chemickej odolnosti na základné vlastnosti polymérbetónov, vyrobených s odstupňovaným obsahom živice ChS EPOXI 1505 ako spojivom možno zhrnúť do nasledujúcich záverov:

4. Conclusion

The results of experimental research of effects of increased temperatures up to 80 °C, the long-term water effect, repetitive effects of frost and resistance to chemical effects on a basic properties of polymer concretes (polymer concretes were made of resin ChS EPOXI 1505 as binder with graded content) can be summarized into the following conclusions:

1. Pôsobenie zvýšených teplôt zapríčiňuje zníženie pevnosti uvedených polymérbetónov, pričom dosiahnutý stupeň degradácie uvedených vlastností sa pri rovnakom čase pôsobenia zvýšenej teploty znižuje s obsahom spojiva v polymérbetóne. Pôsobením zvýšených teplôt sa významnejšie nemenia hmotnosť ani objemová hmotnosť polymérbetónu, a preto degradáciu jeho pevnosti možno vysvetliť tepelným starnutím jeho spojivovej fázy.
2. Opakované pôsobenie mrazu zapríčiňuje pokles pevnosti polymérbetónov, ktoré sú pri rovnakom počte zmrazovacích cyklov nepriamo úmerné obsahu spojiva v polymérbetóne, resp. takmer priamo úmerné hodnote celkovej a otvorenej pórovitosti polymérbetónu. Polymérbetóny s obsahom spojiva nad 20 %, ktoré vykazovali iba nepatrnú otvorenú aj celkovú pórovitosť, preukázali až trojnásobne vyššiu mrazuvzdornosť v porovnaní s polymérbetónmi s nízkym obsahom spojiva.
3. Dlhodobé pôsobenie vody zapríčiňuje zníženie pevnosti uvedených polymérbetónov, pričom dosiahnutý stupeň degradácie sa znižuje s obsahom spojiva v polymérbetóne. V prípade polymérbetónov so spojitou pórovitosťou dochádza k fyzikálnemu a fyzikálno-chemickému pôsobeniu vody na štruktúru polymérbetónu, čo spôsobuje zníženie pevnosti v tlaku aj pevnosti v ťahu pri ohybe.
4. Chemická odolnosť polymérbetónov závisí predovšetkým od množstva spojiva, jeho chemickej odolnosti a od druhu použitého média. Difúzia agresívneho chemického média sa prejavuje zvlášť nepriaznivo, ak celý kompozitný systém sa vyznačuje malou hutnosťou a zvýšenou pórovitosťou.
1. The effects of increased temperatures decrease the strength of the observed polymer concretes. The achieved deterioration degree of presented properties decreases with the content of binder in polymer concrete considering the same time of effect of increased temperature. The effects of increased temperatures do not significantly change the weight and bulk density of polymer concrete, therefore, the strength decrease seems to be caused by temperature ageing its binder phase.
2. The repetitive effects of frost decrease strength of presented polymer concretes. The losses of strength are indirectly proportional to the content of binder at the same number of freezing cycles or they are almost proportional to the value of total and opened porosity of polymer concrete respectively. The polymer concretes with content of binder over 20 % had only trivial total and opened porosity and they indicated even a three times higher frost resistance in comparison with polymer concrete with low content of binder.
3. The long-term water effect decreases the strength of the observed polymer concretes and the deterioration degree decreases with the content of binder considering the same time of the long-term water effect. The compressive and tensile strength decrease in the case of polymer concrete with continuous porosity is caused by a physical and physical-chemical water effect on the polymer concrete structure.
4. The chemical resistance of polymer concretes depends mostly on the content of binder, chemical resistance of binder and kind of used medium. The diffusion of aggressive chemical medium is especially negative, if the whole composite system has a low massiveness and increased porosity.

Literatúra – References

- [1] ŠLOPKOVÁ, K.: *Durability of plastic concrete*, Journal building research, 34, No. 9, VEDA Bratislava 1986
- [2] BAREŠ, R. A.: *Composite materials*, SNTL Prague 1982
- [3] ŠLOPKOVÁ, K.: *Properties of polymer concretes*, Studies of VŠDS, Žilina 1987, Vol. 11
- [4] ŠLOPKOVÁ, K.: *Fracture surfaces of polymer concretes*, MATBUD 2000, International conference, Krakow 2000