

mgr inż. Mateusz Łukasik^{1),2)*}

ORCID: 0000-0003-1257-6069

dr hab. inż. Anna Masek, prof. PŁ¹⁾

ORCID: 0000-0003-3785-1995

dr inż. Bartosz Michałowski²⁾

ORCID: 0000-0002-3955-2924

dr inż. Marcin Kulesza²⁾

Wpływ redyspergowalnych proszków polimerowych na przyczepność zapraw klejących na bazie cementu wapniowo-siarczanoglinianowego

Influence of redispersible polymer powders on the adhesion of adhesives mortars based on calcium sulphoaluminate cement

DOI: 10.15199/33.2023.08.02

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wpływ pięciu różnych redyspergowalnych proszków polimerowych (RPP) na wytrzymałość na rozciąganie (przyczepność w układzie wielowarstwowym) zapraw klejących do płytek ceramicznych (CTA), zawierających jako spoiwo wyłącznie cement wapniowo-siarczanoglinianowy (CSA). Wyniki badań wskazują, że dodatek RPP do zaprawy na bazie CSA powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie oznaczanej jako przyczepność początkowa oraz po starzeniu termicznym. W przypadku wytrzymałości na rozciąganie próbek, badanych po zanurzeniu w wodzie, zaobserwowano różny wpływ w zależności od zastosowanego redyspergowalnego proszku polimerowego. Niezależnie od rodzaju RPP stwierdzono zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie próbek badanych po cyklach zamrażania i rozmrażania. Przeprowadzone badania wykazały, że istnieje możliwość opracowania zapraw klejących na bazie CSA, zawierających redyspergowalne proszki polimerowe, do stosowania wewnątrz pomieszczeń. Wyzwaniem badawczym, związanym z odpornością na zamrażanie, jest opracowanie CTA do zastosowania na zewnątrz obiektów.

Słowa kluczowe: zaprawy klejące do płytek ceramicznych (CTA); cement CSA; przyczepność; redyspergowalne proszki polimerowe (RPP); wytrzymałość na rozciąganie.

Abstract. The purpose of this study was to investigate the effects of five different redispersible polymer powders (RDPs) on the tensile strength (adhesion in a multi-layer system) of ceramic tile adhesive mortars (CTAs) containing only calcium sulphoaluminate cement (CSA) as a binder. The results show that the addition of RDPs to CSA-based mortar results in an increase in tensile strength determined as initial adhesion and as adhesion after thermal aging. In the case of tensile strength tested after immersion of the samples in water, different effects were observed depending on the RDPs used. Regardless of the redispersible polymer powder used, a reduction in tensile strength was noticeable for samples tested after freeze-thaw cycles. The study showed that it is possible to develop a CSA-based ceramic tile adhesive using redispersible polymer powders for indoor use. The research challenge, related to freeze-thaw resistance, is to develop a CTA for outdoor applications.

Keywords: ceramic tile adhesive (CTA); CSA cement; adhesion; redispersible polymer powders (RDPs); tensile strength.

Z szacunkowych danych dotyczących globalnej produkcji materiałów budowlanych w 2021 r. wynika, że ich produkcja i stosowanie spowodowały ok. 37% globalnej emisji dwutlenku węgla do atmosfery [1]. Biorąc pod uwagę wielkość rynku zapraw klejących do płytek ceramicznych (CTA), szacowanego na ok. 65 mln ton rocznie [2] oraz emisyjność sektora budowlanego, należy podkreślić, że istnieje ogromny potencjał technologiczny w wytwarzaniu tych zapraw o obniżonym oddziaływaniu na środowisko naturalne w całym cyklu życia.

CTA stosowane do mocowania płytek ceramicznych wewnątrz i na zewnątrz budynków wykorzystywane są również powszechnie jako składnik złożonych systemów izolacji ciepł-

nej (ETICS). Zaprawy klejące do płytek ceramicznych, w odróżnieniu od zapraw murarskich i tynkarskich, to zaprawy cienkowarstwowe o grubości do 10 mm. Współcześnie są to układy wieloskładnikowe, opracowane w taki sposób, aby umożliwić spełnienie przez obiekt budowlany wymagań podstawowych oraz wymagań stawianych przez użytkowników, głównie w aspekcie łatwości aplikacji i stosowania do różnego rodzaju materiałów okładzinowych. Zasadniczym składnikiem tych zapraw jest spoiwo hydrauliczne, zazwyczaj cement portlandzki oraz jego odmiany, a także cementy specjalne jako dodatek, m.in. wapniowo-siarczanoglinianowe (CSA). Kolejnym istotnym składnikiem zapraw cienkowarstwowych, szczególnie pod względem udziału procentowego w mieszance, są wypełniacze. Stanowią one niekiedy ponad 60% wag. suchej zaprawy budowlanej. Z tego względu jakość surowców stosowanych jako wypełniacze ma duży wpływ na właściwo-

¹⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny

²⁾ Centrum Badawczo-Rozwojowe, Atlas sp. z o.o.

^{*)} Adres do korespondencji: mlukasik@atlas.com.pl

ści końcowe wyrobu. Najczęściej stosowane są wypełniacze kwarcowe oraz węglanowe [3]. Odrębną grupę wypełniaczy do suchych zapraw budowlanych stanowią surowce odpadowe – glinokrzemiany, takie jak popioły lotne czy żużle wielkopieczowe, które ze względu na zawartość fazy szklistej (amorficznej) pełnią, oprócz funkcji wypełniacza, swoistą rolę spoiwa [4]. W celu modyfikacji właściwości fizykochemicznych wyrobów chemii budowlanej powszechnie stosuje się dodatki, takie jak pochodne eterów celulozy, które regulują gospodarkę wodną w układach wiążących [5 – 6], dodatki modyfikujące reologię, zwilżające, regulatory czasu wiązania, upłynniacze czy włókna naturalne i syntetyczne [7].

Szczególną grupę dodatków stosowanych w produkcji suchych zapraw budowlanych stanowią **redyspersyjne proszki polimerowe (RPP)**. Obecnie są one powszechnie wykorzystywane w zaprawach do spoinowania i naprawczych, podkładach podłogowych, powłokach hydroizolacyjnych, zaprawach klejących do płytek ceramicznych oraz zaprawach stosowanych do montażu i zbrojenia płyt termoizolacyjnych w systemach ETICS. Umożliwiają one wytwarzanie wyrobów o lepszych właściwościach mechanicznych ze względu na synergię pomiędzy spoiwem polimerowym i mineralnym. Do tych parametrów należą m.in.: wytrzymałość na zginanie, ściskanie oraz rozciąganie; odkształcalność poprzeczna; zdolność do absorpcji wody. Redyspersyjne proszki polimerowe mają również wyraźny wpływ na reologię, która odpowiada za właściwości podczas aplikacji wyrobu [8 – 11].

Polimery stosowane w produkcji wyrobów budowlanych dzielą się w zależności od ich budowy chemicznej. Na rynku dostępne są homopolimery i kopolimery akrylanów, butadienu, chlorku winylu, octanu winylu, etylenu, pochodnych kwasu wersenowego i wielu innych związków organicznych [10, 12]. Pomimo licznych badań nie zdefiniowano jednoznacznie rodzaju oddziaływań pomiędzy składnikami mineralnymi w zaczynie a fazą polimerową. Powstało wiele prac opisujących oddziaływanie fizyczne oraz chemiczne RPP, ale nadal prowadzone są rozważania w środowisku naukowym, jaki udział mają poszczególne mechanizmy w kształtowaniu specyficznych właściwości modyfikowanych układów [13, 14]. Rozwój suchych zapraw cementowych jest możliwy głównie dzięki postępowi technologicznemu w wytwarzaniu nowych dodatków modyfikujących ich właściwości, w tym redyspersyjnych proszków polimerowych.

Najczęściej stosowanym spoiwem hydraulicznym w zaprawach klejących do płytek ceramicznych jest cement portlandzki [OPC]. Cement portlandzki czysty (CEM I) składa się z klinkieru portlandzkiego zmielonego z niewielką ilością pochodnych siarczanu wapnia jako regulatora czasu wiązania. Podstawowymi składnikami mineralnymi klinkieru portlandzkiego są: alit (C_3S); belit (C_2S); glinian trójwapniowy (C_3A) oraz brownmilleryt (C_4AF). Wymagania normowe pozwalają na stosowanie w cementach, oprócz klinkieru portlandzkiego, również innych składników, dzięki czemu uzyskuje się cementy żużlowe, krzemionkowe, popiołowe, wapienne i inne [15]. Produkcja cementu ma niekorzystny wpływ na środowisko naturalne, dlatego też od kilku lat zauważalny jest wzrost zainteresowania cementami o małej zawartości klinkieru oraz wykorzystywaniem ich do produkcji zapraw i betonów. Różnica

w wpływie na środowisko między CEM II, III, IV, V i CEM I jest znaczna, np. potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (GWP) w przypadku CEM I wynosi 0,889 kg ekwiwalentu CO_2 , CEM II – 0,704, CEM III – 0,482; CEM IV – 0,568, a CEM V – 0,518 kg ekwiwalentu CO_2 [16, 17]. Innym rozwiązaniem jest zastąpienie cementu portlandzkiego cementem CSA. Jak wykazali Aranda i Torr, emisja CO_2 podczas produkcji cementów tego typu jest mniejsza o 49% niż w przypadku cementu portlandzkiego [18]. Ponadto klinkier do produkcji CSA wypala się w niższej o ok. 200°C temperaturze [19], a ze względu na jego porowatą strukturę, do procesu mielenia zużywa się mniej energii w porównaniu z OPC [20]. Wymienione czynniki powodują więc dalsze obniżenie emisji CO_2 . W efekcie cementy wapniowo-siarczanoglinianowe mają mniejszy wpływ na obciążenie środowiska naturalnego niż portlandzkie, co jest interesujące z punktu widzenia ich przyszłego zastosowania w wyrobach budowlanych, w tym szybkowiązających zaprawach klejących do płytek ceramicznych.

Cementy CSA to mineralne spoiwa hydrauliczne charakteryzujące się ekspansją podczas hydratacji, szybkim wiązaniem i twardzeniem, dużą wytrzymałością wczesną oraz trwałością, w tym odpornością na korozję siarczanową. Głównymi składnikami tych cementów są: bezwodny siarczanoglinian wapnia – ye'elimit ($C_4A_3\hat{S}$); belit (C_2S); ferryt (C_4AF) oraz anhydryt ($C\hat{S}$). Zgodnie z przyjętą nomenklaturą do cementów wapniowo-siarczanoglinianowych zalicza się cementy, w których zawartość pierwszego z wymienionych składników wynosi co najmniej 50% [18]. Cementy te są stosowane w produkcji wyrobów do szybkiej naprawy powierzchni betonowych, stabilizacji gruntów czy technologii druku 3D [21 – 23], ale najczęściej jako dodatek do cementów portlandzkich. W literaturze dostępnych jest wiele pozycji opisujących wpływ mieszania tych spoiw oraz ich właściwości fizykochemicznych na proces hydratacji cementu portlandzkiego [24 – 26].

Niezależnie od zastosowanego cementu, zaprawy klejące do płytek ceramicznych muszą spełniać swoje funkcje i wymagania opisane w normie zharmonizowanej EN 12004:2007+A1:2012 [27] lub serii norm ISO 13007 [28]. Norma wyróżnia dwie zasadnicze klasy klejów cementowych: o podstawowych właściwościach – C1 oraz o podwyższonych właściwościach – C2. Podstawowym wymaganiem w przypadku obu klas CTA jest przyczepność wyznaczana przez oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie po przechowywaniu próbki w różnych warunkach pomiarowych symulujących rzeczywiste warunki eksploatacji. W przypadku klejów klasy C1 wartość przyczepności w każdym z badanych warunków pomiarowych nie może być mniejsza niż 0,5 N/mm², a klejów klasy C2 mniejsza niż 1,0 N/mm². W związku z tym w składzie obecnie stosowanych zapraw cienkowarstwowych znajdują się nie tylko cementy portlandzkie jako spoiwo mineralne, ale także spoiwo polimerowe w postaci redyspersyjnych proszków polimerowych. Nie ma jednak danych źródłowych opisujących stosowanie cementów CSA jako spoiwa do przygotowania zapraw cienkowarstwowych, w tym zapraw klejących do płytek ceramicznych. Przeprowadzono więc badania możliwości wykorzystania cementu wapniowo-siarczanoglinianowego jako jedynego spoiwa w klejach cementowych oraz wpływu redy-

spergowalnych proszków polimerowych na przyczepność zapraw klejących do płytek ceramicznych do podłoża betonowego w różnych warunkach kondycjonowania.

Materiały do badań

Do przygotowania zapraw klejących do płytek ceramicznych zastosowano cement wapieniowo-siarczanogliniany o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1. Pozostałe składniki cementowych zapraw klejących do płytek ceramicznych stanowił płukany piasek kwarcowy o granulacji 0,1–0,5 mm, a także niemodyfikowana hydroksypropylo-metyloceluloza (HPMC) o lepkości 70000 mPa·s wg Brookfielda, zmierzonej w przypadku roztworu wodnego o stężeniu 2% w temperaturze 20°C. Pochodna metylocelulozy została zastosowana w celu modyfikacji właściwości reologicznych CTA oraz regulacji ilości wody podczas procesu wiązania i dojrzewania zaprawy,

Tabela 1. Skład chemiczny cementu CSA wykorzystanego do przygotowania cementowych zapraw klejących do płytek ceramicznych
Table 1. Chemical composition of CSA cement used in the preparation of cementitious adhesives for ceramic tiles

Składnik	Udział wagowy [%]
CaO	40,52
SiO ₂	7,92
Al ₂ O ₃	29,46
Fe ₂ O ₃	1,58
SO ₃	12,33
MgO	3,33

ograniczając migrację wody z zaprawy do podłoża.

Do modyfikacji właściwości fizykochemicznych zapraw na bazie cementu CSA zastosowano 5 redyspergowalnych proszków polimerowych różniących się: charakterystyką polimeru; minimalną temperaturą tworzenia filmu (MFFT) oraz twardością filmu polimerowego. Szczegółową charakterystykę redyspergowalnych proszków polimerowych zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Redyspergowalne proszki polimerowe wykorzystane do modyfikacji właściwości fizykochemicznych zapraw klejących do płytek ceramicznych na bazie CSA

Table 2. Redispersible polymer powders used to modify the physical and chemical properties of CSA-based adhesives for ceramic tiles

Sym-bol	Rodzaj polimeru	Skrót	MFFT [°C]	Film poli-merowy
SA-1	kopolimer styrenowo-akrylowy	St-Ac	0	elastyczny
SA-2	kopolimer styrenowo-akrylowy	St-Ac	5	twardy
VAE-1	kopolimer octanu winylu i etylenu	Vac-Et	0	elastyczny
VAE-2	kopolimer octanu winylu i etylenu	Vac-Et	4	twardy
VAVeo	kopolimer octanu winylu i estru winylowego kwasu wersenowego	Vac-VeoVA	6	twardy

Do badań przygotowano 26 mieszanek o różnym składzie, w tym referencyjną niezawierającą redyspergowalnego proszku polimerowego oraz po 5 mieszanek w przypadku każdego rodzaju badanego RPP o zawartości 1–5% wag. w odniesieniu do całkowitej masy mieszanki. W zależności od ilości zastosowanego dodatku pozostałą część mieszanki uzupełniano piaskiem kwarcowym. Skład przygotowanych suchych mieszanek do badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład mieszanek zapraw klejących przygotowanych do badań

Table 3. Composition of adhesive mortar mixtures prepared for testing

Surowiec	Udział wagowy [%]
Cement CSA	20
Piasek kwarcowy	74,85 ÷ 79,85
HMPc	0,15
RPP	0 ÷ 5

Ilość dodatku redyspergowalnego proszku polimerowego w stosunku wagowym do cementu wynosiła od 0,05 do 0,25. Próbkę do badań otrzymano przez wymieszanie suchej mieszanki z wodą w ilości 20% w stosunku do masy suchej mieszanki. Proces mieszania wykonano zgodnie z opisem pochodzącym z rozdziału 7 normy EN 1348:2007 [29]. Zastosowano pięciominutowy czas dojrzewania.

Metody badania i analiza statystyczna

Próbki do oznaczania przyczepności przygotowano zgodnie z EN 1348:2008 [29]. Po czasie kondycjonowania próbek do płytek przyklejono zaczepy o wymiarach 50 × 50 mm za pomocą kleju dwuskładnikowego. Następnie wykonano badanie przyczepności z wykorzystaniem urządzenia Pull-of DY-206, przykładając siłę rosnącą ze stałą prędkością, zgodnie z zapisami rozdziału 9 normy EN 1348:2008 [29].

Wynik badania przyczepności, mierzonej przez określenie wytrzymałości na rozciąganie, przedstawiono w formie średniej (μ) z dziesięciu indywidualnych pomiarów oraz niepewności pomiaru stanowiącej dwukrotność odchylenia standardowego (±2s_D), określonej przy poziomie ufności 95% i współczynnika rozszerzenia k = 2

Do porównania dwóch średnich o różnej wariancji wykorzystano dwustronny test t-Studenta, w którym jako hipotezę zerową (H₀) przyjęto, że badane średnie są sobie równe μ = μ₀ z prawdopodobieństwem określonym przez zadany poziom ufności. W prezentowanej pracy średnia odniesienia (μ₀) była za każdym razem średnia dotycząca próbki niezawierającej RPP.

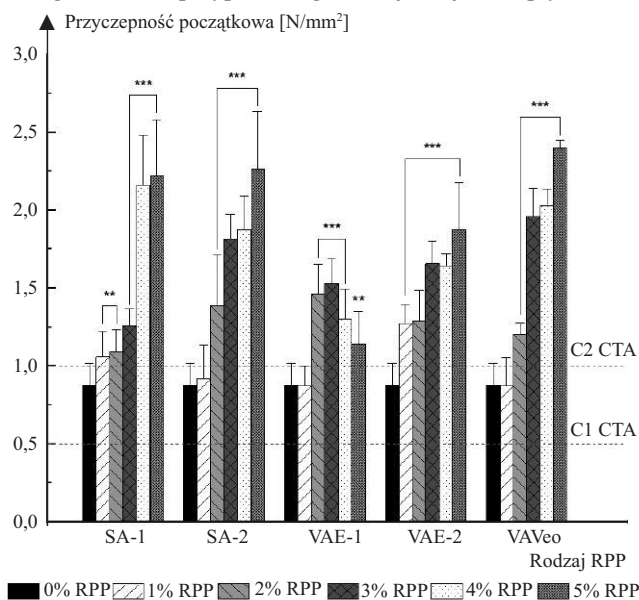
Omówienie wyników

Zbadano przyczepność zapraw klejących na bazie cementu wapieniowo-siarczanoglinianowego, modyfikowanych redyspergowalnymi proszkami polimerowymi w układzie warstw podłoża betonowe – zaprawa do płytek ceramicznych (CTA) – płytka ceramiczna (CT), zgodnie z wymaganiem norm EN 12004:2007+A1:2012 [27] oraz EN 1348:2007 [29]. Przyczepność określono przez zbadanie wytrzymałości na rozciąganie metodą pull-off w czterech wariantach kondycjonowania próbek przed badaniem: (1) warunki normalne – przyczepność początkowa, (2) po starzeniu termicznym, (3) po zanurzeniu w wodzie oraz (4) po cyklach zamrażania i rozmrażania. Zniszczenie kohezyjne w warstwie zaprawy naniesionej na podłożu dotyczyło wszystkich badanych próbek. Oznacza to, że rzeczywista ich przyczepność do podłoża była większa niż maksymalna wartość siły wyznaczonej w badaniu i mniejsza niż siły spójności zaprawy. W związku z charakterem zniszczenia w układzie wielowarstwowym, płytka ceramiczna – zaprawa klejąca – płyta betonowa, terminy przyczepności oraz wytrzymałości na rozciąganie stosowane są zamiennie. Wpływ poszczególnych redyspergowalnych proszków polimerowych oraz ich stężenia porównano w odniesieniu do zaprawy niemodyfikowanej.

Zbadana przyczepność początkowa zaprawy klejącej niemodyfikowanej RPP w warunkach normowych, tj. w temperaturze 23±2°C i wilgotności względnej 50±5% wyniosła 0,9±0,1 N/mm². Zaprawa klejąca spełniła wymagania dotyczące klasy C1, osiągając przyczepność większą niż 0,5 N/mm².

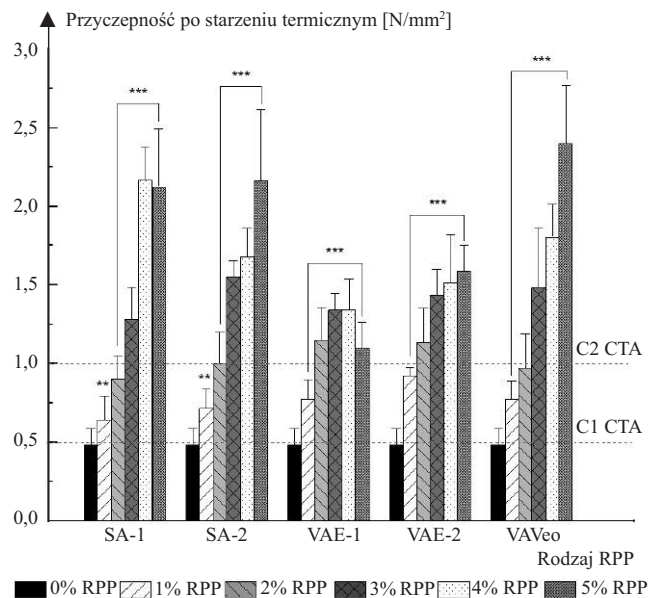
Jak wynika z wykonanych badań, dodatek 1% redyspersyjnego proszku polimerowego oznaczonego symbolami SA-2, VAE-1 oraz VAVeo do zapraw nie wpłynął w istotny sposób na zmianę ich przyczepności początkowej w warunkach normalnych (rysunek 1). Inaczej było w przypadku dodatku RPP oznaczonego SA-1 oraz VAE-2, ponieważ zmianę przyczepności zaobserwowano po dodaniu go w ilości 1% wag. Dalszy wzrost przyczepności początkowej był wprost proporcjonalny do stężenia badanych redyspersyjnych proszków polimerowych. Wyjątek stanowił RPP na bazie octanu winylu i etylenu (VAE-1), charakteryzujący się małą elastycznością utworzonego filmu polimerowego podczas wysychania. W przypadku tego dodatku polimerowego maksymalną przyczepność wyznaczono przy 3% wag. Dalsze zwiększanie ilości VAE-1 prowadziło do obniżenia przyczepności mierzonej przez określenie wytrzymałości na rozciąganie. W badanym zakresie stężenia RPP oznaczona przyczepność nie osiągnęła wartości mniejszej niż w przypadku próbki niemodyfikowanej. Należy podkreślić, że zastosowanie redyspersyjnych proszków polimerowych w zaprawach klejących do płytek ceramicznych, wykonanych na bazie cementu CSA, w ilości 2% pozwoliło spełnić wymagania klasy C2 wg normy EN 12004:2007+A1:2012 [27]. Średnia przyczepność w przypadku dodatku RPP 2% wag. wynosiła $1,3 \pm 0,3$ N/mm², a przy 5% wag. osiągnęła wartość $2,2 \pm 0,4$ N/mm² (bez uwzględnienia dodatku VAE-1).

Po starzeniu termicznym zaprawa niemodyfikowana RPP spełniała wymagania normy EN 12004:2007+A1:2012 [27] dotyczące klasy C1, a oznaczona przyczepność do podłoża wyniosła $0,5 \pm 0,1$ N/mm² (rysunek 2). Jest to jednak przyczepność graniczna w przypadku tego rodzaju klejów do płytek ce-



Rys. 1. Przyczepność początkowa klejów cementowych na bazie cementu CSA modyfikowanych RPP w ilości 1 – 5% wag. Poziom istotności: * ($p \leq 0,05$), ** ($p \leq 0,01$), * ($p \leq 0,001$) względem próbki niemodyfikowanej**

Fig 1. Initial adhesion of CSA cement-based adhesives modified with RDPs at concentrations ranging from 1 to 5% by weight. Level of significance: * ($p \leq 0.05$), ** ($p \leq 0.01$), *** ($p \leq 0.001$) relative to the unmodified sample

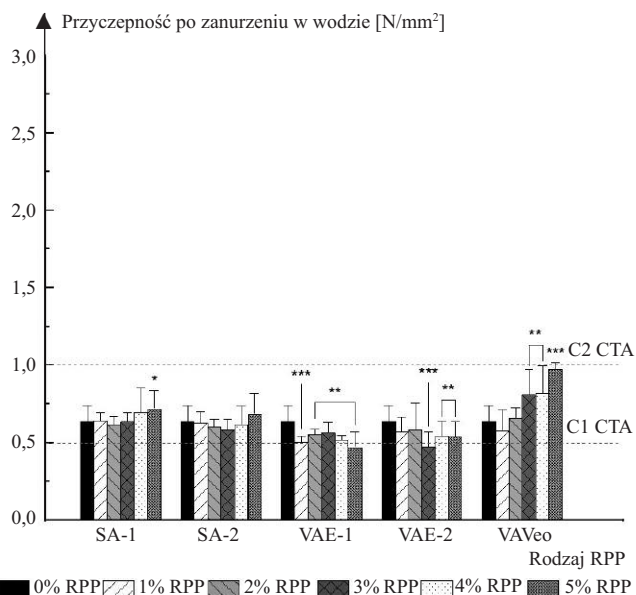


Rys. 2. Przyczepność po starzeniu termicznym klejów cementowych na bazie cementu CSA, modyfikowanych RPP w ilości 1 – 5% wag. Poziom istotności: * ($p \leq 0,05$), ** ($p \leq 0,01$), * ($p \leq 0,001$) względem próbki niemodyfikowanej**

Fig 2. Adhesion after thermal aging of CSA cement-based adhesives modified with RDPs at a concentration of 1 to 5% by weight. Level of significance: * ($p \leq 0.05$), ** ($p \leq 0.01$), *** ($p \leq 0.001$) relative to the unmodified sample

ramicznych, co stwarza ryzyko, że zaprawa klejąca niemodyfikowana polimerem może nie spełnić wymagań ze względu na zmienność wynikającą z niepewności pomiarowej [30]. W przypadku przyczepności po starzeniu termicznym istotny jej wzrost obserwuje się już po dodaniu 1% redyspersyjnego proszku polimerowego, niezależnie od jego struktury chemicznej i rodzaju tworzonego filmu. Obserwowany wzrost przyczepności jest wprost proporcjonalny do ilości zastosowanego polimeru. Ponownie, tak jak w przypadku przyczepności w warunkach normalnych, RPP na bazie octanu winylu i etylenu zachowują się nieco inaczej niż pozostałe. Po zastosowaniu VAE-1 maksymalną wartość przyczepności zarejestrowano w przypadku 3 – 4% wag. tego dodatku. Po przekroczeniu tego stężenia następuje spadek przyczepności. Należy jednak podkreślić, że badana próbka zawierająca 5% wag. badanego polimeru nadal ma przyczepność większą niż $1,0$ N/mm², co odpowiada klejom klasy C2. W przypadku dodatku VAE-2 również obserwuje się osiągnięcie maksymalnej przyczepności po starzeniu termicznym po zastosowaniu 3% wag. dodatku. Przyczepność wyznaczona po wprowadzeniu większej ilości tego dodatku nie uległa istotnemu zwiększeniu. Średnia przyczepność wszystkich badanych zapraw modyfikowanych 2% redyspersyjnego proszku polimerowego wynosiła po starzeniu termicznym $1,0 \pm 0,2$ N/mm², a w przypadku dodatku 5% RPP – $2,1 \pm 0,7$ N/mm² (bez uwzględnienia dodatku VAE-2).

Próbki zaprawy niemodyfikowanej po zanurzeniu w wodzie spełniają wymagania EN 12004:2007+A1:2012 [27] dotyczące klasy C1, a ich przyczepność do podłoża wynosi $0,6 \pm 0,1$ N/mm² (rysunek 3). W przypadku modyfikacji zapraw klejących redyspersyjnym proszkiem polimerowym



Rys. 3. Przyczepność po zanurzeniu w wodzie klejów cementowych na bazie cementu CSA modyfikowanych RPP w ilości 1–5% wag. Poziom istotności: * ($p \leq 0,05$), ** ($p \leq 0,01$), * ($p \leq 0,001$) względem próbki niemodyfikowanej**

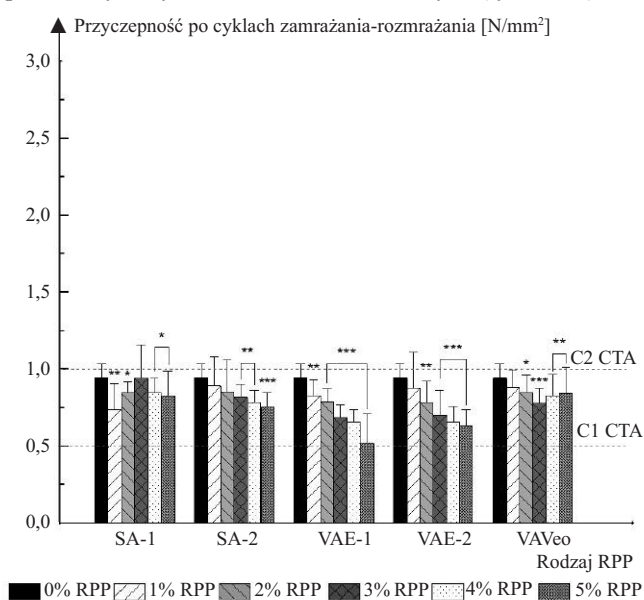
Fig. 3. Adhesion after water immersion of CSA cement-based adhesives modified with RPPs at a concentration of 1 to 5% by weight. Level of significance: * ($p \leq 0.05$), ** ($p \leq 0.01$), *** ($p \leq 0.001$) relative to the unmodified sample

na bazie kopolimerów styrenowo-akrylowych (próbki SA-1 oraz SA-2) nie zaobserwowano istotnego wpływu polimeru na przyczepność kleju. Zmianę przyczepności obserwowano dopiero przy stężeniu 5% wag. (próbka SA-1). W przypadku RPP na bazie kopolimerów octanu winylu i etylenu (VAE-1) zarejestrowano istotne zmniejszenie przyczepności po dodaniu 1% wag. polimeru. Stężenie zastosowanego redyspergowalnego proszku polimerowego nie miało większego wpływu na dalsze pogorszenie przyczepności modyfikowanych klejów. Średnia wytrzymałość na rozciąganie próbek modyfikowanych VAE-1 oraz VAE-2 wynosiła $0,6 \pm 0,2$ N/mm², ale w przypadku niektórych z badanych próbek znajdowała się poniżej granicy dopuszczającej klej do stosowania wg normy zharmonizowanej EN 12004:2007+A1:2012 [27]. Spośród badanych RPP zdecydowanie inaczej zachowywał się kopolimer na bazie octanu winylu i estru winylowego kwasu wersenowego (VAVeo), w przypadku którego nie zaobserwowano istotnego wpływu na wartość przyczepności, jeśli dodano go mniej niż 2% wag. Zwiększanie stężenia VAVeo prowadziło do zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie badanych próbek. Średnia przyczepność próbki modyfikowanej redyspergowalnym proszkiem polimerowym w ilości 5% wag. była o niemal 65% większa niż próbki niemodyfikowanej.

Podczas mieszania i procesu wiązania redyspergowalne proszki polimerowe konkurują w układach cementowych o wodę z cementem i jego składnikami, co może wpływać w istotny sposób na ilość wody potrzebnej do całkowitej hydratacji cementu. W warunkach suchych, gdy zostanie zużyta woda i następuje proces dojrzewania oraz suszenia zaprawy klejącej, na powierzchni produktów hydratacji cementu wytwarza się ciągły film polimerowy, który w sposób fizyczny oddziałując

z matrycą nieorganiczną zwiększa jej elastyczność. Dodatkowo fizyczne oddziaływanie polimeru w warstwach podłoża – zaprawa klejąca oraz zaprawa klejąca – płytka ceramiczna prowadzi do zwiększenia przyczepności zaprawy w badanym układzie warstw. W momencie, gdy w trakcie dojrzewania występuje w nim nadmiar wody, to tworzenie filmu polimerowego jest zaburzone. Nie obserwuje się wówczas powstawania oddziaływań fizycznych pomiędzy matrycą mineralną a polimerem, a wpływ RPP na proces dojrzewania związany jest wyłącznie z zaburzeniem procesu hydratacji cementu [13].

Nie zaobserwowano wpływu cykli zamrażania i rozmrażania na przyczepność zapraw klejących na bazie cementu wapniowo-siarczanoglinianowego, niemodyfikowanych redyspergowalnymi proszkami polimerowymi z tymi samymi próbkami przechowywanymi w warunkach normalnych (rysunek 4).



Rys. 4. Przyczepność po cyklach zamrażania i rozmrażania klejów cementowych na bazie cementu CSA modyfikowanych RPP w ilości 1–5% wag. Poziom istotności: * ($p \leq 0,05$), ** ($p \leq 0,01$), * ($p \leq 0,001$) względem próbki niemodyfikowanej**

Fig. 4. Adhesion after freeze-thaw cycles of cement-based adhesives CSA modified with RPPs at a concentration of 1 to 5% by weight. Level of significance: * ($p \leq 0.05$), ** ($p \leq 0.01$), *** ($p \leq 0.001$) relative to the unmodified sample

Analizując wpływ dodatku polimerów stwierdzono, że niezależnie od rodzaju redyspergowalnego proszku polimerowego dodanego do zaprawy klejącej, zawierającej cement CSA, następuje zmniejszenie jej przyczepności wraz ze wzrostem ilości dodanego RPP na bazie octanu winylu i etylenu. Dodatek 3% wag. polimeru doprowadził do zmniejszenia przyczepności o niemal 25%, a 5% polimeru o ponad 50%. Próbkami niemodyfikowanymi poddane procesowi cyklicznego zamrażania i rozmrażania wykazały większą przyczepność niż próbki z dodatkiem redyspergowalnych proszków polimerowych.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono wykorzystanie układu wiążącego bazującego wyłącznie na cemencie wapniowo-siarczanoglinianowym (CSA) do przygotowania zaprawy klejącej do

plytek ceramicznych. Zaprawa niemodyfikowana redyspergowalnymi proszkami polimerowymi (RPP) spełniała podstawowe wymagania stawiane klejom klasy C1 wg normy EN 12004:2007+A1:2012 [27], tj. charakteryzowała ją przyczepność $\geq 0,5$ N/mm² po kondycjonowaniu w różnych warunkach. Krytycznym parametrem próbek niemodyfikowanych była przyczepność po starzeniu termicznym. Część z nich osiągnęła parametry poniżej granicy wyznaczonej przez normę, dlatego też konieczna była modyfikacja badanego układu za pomocą RPP. Dodatek polimerów do zapraw klejących badanych w warunkach normalnych miał taki sam wpływ na wartość przyczepności w przypadku zapraw na bazie cementu CSA, jak tradycyjnych zapraw klejących na cemencie portlandzkim. Nie zarejestrowano zmniejszenia przyczepności próbek modyfikowanych RPP po starzeniu termicznym w porównaniu z próbkami przechowywanymi w warunkach normalnych, co często obserwowane jest w przypadku zapraw klejących na bazie cementu portlandzkiego. Głównym powodem może być szybkość procesu wiązania cementu wapniowo-siarczanoglinianowego w porównaniu z cementami portlandzkimi. Krytycznym parametrem klejów do płytek na bazie cementów portlandzkich jest przyczepność po zanurzeniu w wodzie, kiedy zauważalne jest zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem stężenia RPP w mieszance. Tak samo jest w przypadku klejów na bazie cementu CSA. Po procesie zamrażania-rozmrażania klejów do płytek na bazie cementu wapniowo-siarczanoglinianowego obserwowano częsty wzrost przyczepności próbek modyfikowanych w porównaniu z warunkami normalnymi. Odporność na działanie niskiej temperatury zapraw klejących na bazie CSA, modyfikowanych redyspergowalnymi proszkami polimerowymi (RPP), może być kluczowym parametrem decydującym o możliwości ich zastosowania w budownictwie.

Literatura

- [1] 2022 Global Status Report for Buildings and Construction <https://www.unep.org/resources/publication/2022-global-status-report-buildings-and-construction> [dostęp 28.06.2023].
- [2] Stancu C, Dębski D, Michalak J. Construction Products between Testing Laboratory and Market Surveillance: Case study of Cementitious Ceramic Tile Adhesives. *Materials*. 2022; <https://doi.org/10.3390/ma15176167>.
- [3] Michalak J. Ceramic Tile Adhesives from the Producer's Perspective: A Literature Review. *Ceramics*. 2021; <https://doi.org/10.3390/ceramics4030027>.
- [4] Cho YK, Jung SH, Choi YC. Effects of chemical composition of flyash on compressive strength of flyash cement mortar. *Constr. Build. Mater.* 2019; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.208>.
- [5] Zhang Y, Zhao Q, Liu C, Zhou M. Properties comparison of mortars with welangum or cellulose ether. *Constr. Build. Mater.* 2016; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.116>.
- [6] Jumate E, Manea DL, Aciu C, Molnar L, Fecete R. Innovative Materials Made by Adding Cellulose Ethers to Cement Mortars. *Procedia Technol.* 2015; <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2015.02.042>.
- [7] Lutz H, Bayer R. Dry Mortars. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley Online Library: Hoboken, NJ, USA, 2015.
- [8] Łukasik M, Michałowski B, Michalak J. Assessment of the constancy of performance of cementitious adhesives for ceramic tiles: Analysis of the test results Commissioned by Polish Market Surveillance Authorities. *Appl. Sci.* 2020; <https://doi.org/10.3390/app10186561>.
- [9] Schulze J. The use of redispersible powders in cement mortars. *Ton Industrie Zeitung*. 1985; 9
- [10] Kulesza M, Dębski D, Fangrat J, Michalak J. Effect of redispersible polymer powders on selected mechanical properties of thin-bed cementitious mortars. *Cem. Wapno. Bet.* 2020; <https://doi.org/10.32047/CWB.2020.25.3.1>.
- [11] Niu L, Lei L, Xia Z. Redispersible polymer powder functionalized with NMA and its adhesive properties in dry-mixed coatings. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2013; <https://doi.org/10.1080/01694243.2012.742401>.
- [12] Ohama Y. Polymer-based admixtures. *Cem. Concr. Compos.* 1998. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00065-6).
- [13] Baaldens A, Van Gemert D, Schorn H, Ohama Y, Czarniecki L. From microstructure to macrostructure: an integral model of structure formation in polymer modified concrete. In *Proceedings of the RILEM Materials and Structures*. 2005; <https://doi.org/10.1617/14215>.
- [14] Silva DA, Roman HR, Gleize PJP. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 2002; [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00805-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00805-0).
- [15] PN-EN 197-1:2012 – Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku; 2012.
- [16] Deklaracja Środowiskowa III typu – EPD. Cementy CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV, CEM V Produkowane w Polsce. Stowarzyszenie Producentów Cementu. ITB: Warsaw, Poland, 2020.
- [17] Michalak J. Sustainability Assessment of Cementitious Ceramic Tile Adhesives. *Buildings*. 2023; <https://doi.org/10.3390/buildings13051326>.
- [18] Aranda MAG, De la Torre AG. Sulfoaluminate cement, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. 2013; <https://doi.org/10.1533/9780857098993.4.488>.
- [19] Pacheco-Torgal F, Jalali S, Labrincha J, John VM. *Eco-Efficient Concrete*, Woodhead Publishing, 2013.
- [20] Winnefeld F, Lothenbach B. Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cements – Experimental Findings and Thermodynamic Modelling. *Cem. Concr. Res.* 2010; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>.
- [21] Guan Y, Gao Y, Sun R. et al. Experimental study and field application of calcium sulfoaluminate cement for rapid repair of concrete pavements. *Front. Struct. Civ. Eng.* 2017. <https://doi.org/10.1007/s11709-017-0411-0>.
- [22] Pooni J, Robert D, Giustozzi F, Setunge S, Xie YM, Xia J. Novel use of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement for treating. *Problematic Soils. Constr. Build. Mater.* 2020; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120433>.
- [23] Mohan MK, Rahul AV, De Schutter G, Van Tittelboom K. Early age hydration, rheology and pumping characteristics of CSA cement-based 3D printable concrete. *Constr. Build. Mater.* 2021; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122136>.
- [24] Pelletier-Chaignat L, Winnefeld F, Lothenbach B, Saout GL, Müller CJ, Famy C. Influence of the calcium sulfate source on the hydration mechanism of Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–calcium sulfate binders. *Cem. Concr. Compos.* 2011; <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.005>.
- [25] Chaunsali P, Mondal P. Influence of Mineral Admixtures on Early-Age Behavior of Calcium Sulfoaluminate Cement. *ACI Mater. J.* 2015; <https://doi.org/10.14359/51687240>.
- [26] Le Saoût G, Lothenbach B, Hori A, Higuchi T, Winnefeld F. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. *Cem. Concr. Res.* 2013; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>.
- [27] EN 12004:2007+A1:2012; Adhesives for Tiles – Requirements, Evaluation of Conformity, Classification and Designation. European Committee for Standardization (CEN): Brussels, Belgium, 2012.
- [28] ISO 13007-1:2014; Ceramic Tiles – Grouts and Adhesive – Part. 1: Terms, Definitions and Specifications for Adhesives. International Organization for Standardization (ISO): Geneva, Switzerland, 2014.
- [29] EN 1348:2007; Adhesives for Tiles – Determination of Tensile Adhesion Strength for Cementitious Adhesives. European Committee for Standardization (CEN): Brussels, Belgium, 2007.
- [30] Michalak J, Ziomek R. Assessment of Cementitious Ceramic Tile Adhesives in the Light of Repeatability and Reproducibility of the Tensile Adhesion Strength Measurements. *Materials*. 2023; <https://doi.org/10.3390/ma16124245>.

Przyjęto do druku: 13.07.2023 r.