

BETOANE CU LIANȚI MINERALI ȘI COMPUȘI MACROMOLECULARI CONCRETES WITH MINERAL BINDERS AND MACROMOLECULAR COMPOUNDS

MARIN AMĂREANU*

Universitatea Tehnică de Construcții București, B-dul Lacul Tei nr. 124, sector 2, cod 020396, București, România

În lucrare, se prezintă un studiu focalizat asupra comportării în betoanele de ciment a compușilor macromoleculari, respectiv a compușilor macromoleculari împreună cu diferite alte adaosuri minerale, precum și influența acestora în procesele de hidratare-hidroliză cu evidențierea mecanismelor care au loc la priza și întărirea acestor sisteme liante complexe. Studiile sunt circumscrise proceselor aferente întăririi sistemului liant complex: ciment portland – rășina epoxidică – apă, ciment portland – rășină epoxidică + întăritor – apă, ciment portland – poliacetat de vinil – apă, dar și acestor sisteme cu diferite tipuri de adaosuri (pulberi ultrafine): silice ultrafină (SUF), diatomit (D), și cenușă de termocentrală.

The paper presents a study focused on behavior in cement concrete of the macromolecular compounds and of macromolecular compounds associated with various mineral addition materials, and their influence on hydration-hydrolysis processes, emphasizing the mechanisms related to setting and hardening of these complex binding systems. The studies are concerning the complex hardening processes of complex binding systems: Portland cement - epoxy resin - water, Portland cement - epoxy resin + hardening agent - water, Portland cement - polyvinyl acetate - water. To these binding systems, different additions (of ultrafine particles): silica fume (SF), diatomite (D), and fly ash (FA) were added.

Keywords: Polymer concrete, mechanical properties, epoxy resin, vinyl polyacetate, mineral addition materials

1. Introducere

Betonul modern a devenit materialul de construcție cel mai utilizat. Realizarea și folosirea lui, mai cu seamă în ultimele decenii, au cunoscut progrese remarcabile (prin calitate, cantitate și varietate).

Se vorbește tot mai mult de *betone și cimenturi de înaltă performanță*.

Asupra betonului, în timpul perioadei sale de utilizare, pot acționa anumiți factori externi (mediul în care este expus), sau interni (proveniți din masa betonului) care să conducă la scăderea durabilității sale.

Este esențial ca betonul să reziste, în condițiile pentru care a fost proiectat, o perioadă îndelungată de timp, fara ca el să se deterioreze. Un beton care îndeplinește această condiție este *durabil*.

Piatra de ciment prezintă o rezistență la încovoiere și la întindere din tracțiune simplă de aproximativ 5 ori, respectiv 10 ori mai mică decât rezistența la compresiune; deformabilitatea sub sarcină este limitată, ruperea se produce casant. La creșterea sarcinii aplicate are loc o deformare preponderent elastică urmată de o rupere bruscă [1].

Prin armare metalică, proprietățile elastice ale elementelor de construcție sunt îmbunătățite, cu toate acestea performanțele mecanice ale betonului armat reprezintă doar aproximativ 10% din rezistența la tracțiune a armăturii metalice. Lucrurile se prezintă așa pentru că rezistența teoretică, intrinsecă a pietrei de ciment, practic, nu poate fi

1. Introduction

Modern concrete has become the most widely used building material. Making and using it, especially in recent decades have seen remarkable progress (through quality, quantity and variety).

It is to discuss more about *high performance concretes and cements*.

On the concrete, during its period of use, may act external factors (such as the environment in which the concrete is exposed), or internal factors (related to the concrete composition). These influence factors will lead to concrete durability decreasing.

It is essential that the concrete *doesn't be affected, in the design conditions*, for a long time, without deterioration. A concrete meeting this specification *is durable*.

Cement stone shows bending strength and traction strength just about 5, respectively and 10 times lower than compressive strength; the deformability under loading is limited, the brittle breaking may occurs. By increasing the loading, may appear the elastic deformation followed by a sudden breaking [1].

Through metal reinforcement, the elastic properties of building components are improved. However the mechanical performance of reinforced concrete is only about 10% of tensile strength of steel reinforcement. This is due to the fact that the theoretical strength of cement stone cannot be achieved, mainly due to the high porosity.

Only the large pores and microcracks of

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 740 288 255, e-mail: mirel.amareanu@gmail.com

atinsă, în principal, datorită porozității sale importante.

Dintre porii pietrei de ciment numai porii mari și microfisurile influențează proprietățile mecanice, ele reprezentând punctele cele mai vulnerabile de la care se propagă fisurarea în condițiile aplicării unei sarcini exterioare.

Porozitatea pietrei de ciment poate fi diminuată prin diminuarea raportului apă/liant (a/l), în condițiile folosirii de superplastifianți, și prin utilizarea de adaosuri de polimeri solubili în apă sau care pot forma emulsii apoase coloidale stabile. Diminuarea porozității rezultă, în acest din urmă caz, atât prin umplerea porilor cu polimeri cât și printr-un efect plastifiant, determinat de aceștia, care permite scăderea raportului a/l .

Betoanele de ciment cu polimeri se obțin prin adăugarea, la preparare, a unui compus macromolecular, rezultând un beton cu proprietăți modificate față de betoanele obișnuite [2].

În betoanele de ciment cu polimeri *liantul mineral* constituie partea componentă predominantă, iar liantul organic este în cantități mai mici, formând împreună un liant complex. *Componentul organic* contribuie la îmbunătățirea aderenței dintre piatra de ciment și agregat precum și dintre particulele de ciment [3,4].

Dezvoltările din ultimele două decenii, privind realizarea de sisteme liante compozite performante, cu rezistențe mecanice foarte ridicate sau cu alte proprietăți care să le deschidă arii speciale de utilizare, au fost rezultatul unor concepte și proceduri adecvate referitoare îndeosebi la *compoziția și procesarea lor*. Prin modificări compoziționale adecvate și prin dezvoltarea, la întărire, a unor structuri de o cât mai înaltă competitivitate, libere de macrodefecte, cu discontinuități structurale uniform distribuite și de foarte mici dimensiuni al căror efect de concentrare a eforturilor la solicitări mecanice să fie cât mai redus, reprezintă căi de realizare a unor materiale compozite de foarte înaltă rezistență mecanică, cu tenacități îmbunătățite. Unei asemenea motivări îi răspund și sistemele liante complexe: ciment portland – adaosuri hidraulic active – polimer – apă, ceea ce fac obiectul prezentei lucrări, având scopul final de îmbunătățire a performanțelor betoanelor rutiere.

Se urmărește corelarea proprietăților și a modului cum, cei doi componenți - organic și anorganic - se influențează reciproc în procesele de întărire; de exemplu vâscozitatea dispersiilor de polimeri influențează procesele de difuzie care au loc la hidratare-hidroliza cimentului portland, iar în cazul rășinilor epoxidice, mediul bazic, creat de hidratarea-hidroliza cimentului (ionii Ca^{2+}), poate asigura reticularea monomerului, astfel încât să nu fie nevoie de întăritor special (compus aminic) [1].

Pornind de la această premiză – care ar simplifica tehnologia de realizare a betoanelor cu

ciment stone affect the mechanical strength. These pores and microcracks represent the most vulnerable points from which cracks propagate at external loading.

The porosity of cement stone can be diminished by reducing the water/binder ratio (a/l), by using superplastifiants and by adding different amount of polymers. These polymers can be water soluble or can form stable colloidal aqueous emulsions. Porosity is decreasing due to the fact that the pores either are filled with polymer, either by a plasticizer effect, determined by the polymers, which allows the decreasing of a/l ratio.

The cement concretes with polymer are obtained by adding, to the preparation, of a macromolecular compound, forming a concrete with modified properties as compared to ordinary concretes [2].

In the cement concretes with polymer, *the mineral binder* represents the main component, and the organic binder is smaller amounts. Together they form a complex binder. *The organic compound* improves the adhesion between cement stone and aggregate, as well as between cement particles [3,4].

Developments in the last two decades, regarding the development of advanced composite binding systems with high mechanical strength or other properties according to their special usage were the result of concepts and procedures related to their *composition and processing*. Through composition variation and the development of the macrodefect free structures, with small structural discontinuities uniformly distributed (which will not concentrate the stress at mechanical loading) can be obtained composite materials with high mechanical strength and improved toughness. For the same motivation, the complex systems binders: Portland cement - hydraulic active materials - polymer - water, are the subject of the present paper, with the ultimate goal of improving the performance of road concretes.

It is to emphasize the correlation between properties and of how the two compounds - organic and inorganic - are influencing hardening processes, e.g. polymer dispersions viscosity influences the diffusion processes occurring in Portland cement hydration-hydrolysis, and the epoxy resins, due to the alkali medium created by the hydration-hydrolysis of cement (ions Ca^{2+}), can provide cross-linking monomer, so you do not need the hardening agent (amine compound) [1]. Starting from this premise, the technology of concrete with resin will be simplified. Also and taking into account the information regarding the active hydraulic materials, the studies will be limited to hardening processes of complex binding system: Portland cement - epoxy resin - water, Portland cement - epoxy resin + hardening

asemenea rășină, și ținând seama de informațiile referitoare la adaosurile hidraulic active, studiile vor fi circumscrise proceselor aferente întăririi sistemului liant complex: ciment portland – rășină epoxidică – apă, ciment portland – rășină epoxidică + întăritor – apă, ciment portland – poliacetat de vinil – apă, dar și acestor sisteme cu diferite tipuri de adaosuri (pulberi ultrafine): silice ultrafină (SF), diatomit (D), și cenușă de termocentrală (FA).

2. Condiții și proceduri experimentale

Materialele componente ale betoanelor de ciment cu polimeri sunt: liantul mineral, liantul organic (polimerul), apa de amestecare, agregatele și, în anumite cazuri, adaosurile.

Liantul mineral care s-a folosit este cimentul rutier CD 40 (Lafarge), cu caracteristicile fizico-chimice prezentate în tabelul 1.

agent - water, Portland cement – vinyl polyacetate - water, and to these systems will be added various ultrafine particles: silica fume (SF), diatomite (D), and fly ash (FA).

2. Experimental

Constituent materials of polymer cement concrete are: mineral binder, organic binder (polymer), mixing water, aggregates, and in some cases, additions.

The mineral binder is road cement coded CD 40 (Lafarge). The physical and chemical characteristics of used cement are presented in Table 1.

Existing research and information have suggested the decisive role of the active hydraulic additions and macromolecular compounds on the hardening behavior and properties of concrete made with these complex binding systems.

Tabelul 1

Caracteristici fizice și chimice ale cimentului CD40 / Physical and chemical characteristics of cement CD40												
Compoziție chimică (%) / Chemical composition (%)												
CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}	CaO _{liber/free}	PC / LOI	Reziduu insolubil Insoluble Residue	Cl ⁻
62.79	20.57	2.80	4.45	6.11	1.91	0.18	1.10	0.90	0.61	0.46	0.22	0.018
Caracteristici fizice / Physical characteristics												
Suprafața specifică (Blaine), cm ² /g Specific surface area (Blaine), cm ² /g					Stabilitate (mm) Stability (mm)				Timp de priză (Vicat) Vicat setting time			
3022					1.0				Inițial (minute)		Final (minute)	
									190		235	
Rezistențe mecanice la compresiune (N/mm ²) Compressive strength (N/mm ²)												
2 zile / days						7 zile / days						
24.8						35.6						

Cercetările și informațiile existente în domeniu au sugerat rolul potențial hotărâtor al adaosurilor hidraulic active și al compușilor macromoleculari asupra comportării la întărire și a proprietăților betoanelor realizate cu aceste sisteme complexe, rol potențat de natura adaosului realizat.

Pornind de la această premiză, au fost efectuate cercetări pe categorii de betoane, sistematizate în tabelul 2.

În tabelul 3 sunt prezentate compozițiile chimice ale adaosurilor considerate: silicea ultrafină (SF), diatomitul (D) și cenușa de termocentrală (FA).

Cenușa de termocentrală, provenită de la termocentrala Mintia, conține fază vitroasă (predominantă, rezultată prin subrăcirea topiturii din care provine), dar și faze preexistente netopite sau formate prin reacții în fază solidă: cuarțul, mulitul și, într-o mai mică măsură, hematitul [5].

Diatomitul conține faze necristaline constituente – cvasiamorfie sau vitroase, și faze cristaline rezultate din impurificări – nisip cuarțos, minerale argiloase, feldspați și alte minerale sedimentometamorfice. Fazele cristaline frecvente, evidențiate sunt: cuarț, dolomit [5].

Starting from this premise, the considered concrete systems were systematized in Table 2.

In Table 3 are presented the chemical composition of the used additive materials: silica fume (SF), diatomite (D) and fly ash (FA).

Fly ash from thermal plant Mintia contains vitreous phase (predominantly produced by melt fast cooling), and unmelted phases or phases formed by the solid state reaction: quartz, mullite, and hematite in small quantity [5].

Diatomite contains noncrystalline phases – qvasiamorphous or vitreous and crystalline phases from contamination - quartz sand, clay minerals, feldspars and other metamorphic or sediment minerals. Common crystalline phases highlighted are: quartz, dolomite [5].

On the above mentioned systems were made experimental studies concerning binding activity of the complex binder - water systems and their capacity to develop strong hardening structures, assessed by determining the mechanical strength. In order to achieve these objectives, the concretes were prepared with 10%wt macromolecular compounds (reported to cement). The hydraulic active materials were introduced by replacing 5% of the aggregate of 0-1 class.

Tabelul 2

Categoriile de sisteme de betoane considerate
Considered concrete systems

Clase de sisteme Class of systems	Sistem / System	Cod / Code
A	Ciment CD 40 (martor) / <i>Cement CD 40 (reference)</i>	CD 40
	Ciment CD 40 + Rașină / <i>Cement CD 40 + Resin</i>	CD 40+R
	Ciment CD 40 + Rașină + Întăritor / <i>Cement CD 40 + Resin + Hardening agent</i>	CD 40+R+I
	Ciment CD 40 + Poliacetat de vinil / <i>Cement CD 40 + Vinyl polyacetate</i>	CD 40+PAV
B	Ciment CD 40 + Silice ultrafină / <i>Cement CD 40 + silica fume</i>	CD 40+SF
	Ciment CD 40 + Silice ultrafină + Rașină / <i>Cement CD 40 + Silica fume + Resin</i>	CD 40+SF+R
	Ciment CD 40 + Silice ultrafină + Rașină + Întăritor <i>Cement CD 40 + Silica fume + Resin + Hardening agent</i>	CD 40+SF+R+I
	Ciment CD 40 + Silice ultrafină + Poliacetat de vinil <i>Cement CD 40 + Silica fume + Vinyl polyacetate</i>	CD 40+SF+PAV
C	Ciment CD 40 + Cenușă de termocentrală / <i>Cement CD 40 + Fly ash</i>	CD 40+FA
	Ciment CD 40 + Cenușă de termocentrală + Rășină / <i>Cement CD 40 + Fly ash + Resin</i>	CD 40+FA+R
	Ciment CD 40 + Cenușă de termocentrală + Rășină + Întăritor <i>Cement CD 40 + Fly ash + Resin + Hardening agent</i>	CD 40+FA+R+I
	Ciment CD 40 + Cenușă de termocentrală + Poliacetat de vinil <i>Cement CD 40 + Fly ash + Vinyl polyacetate</i>	CD 40+FA+PAV
D	Ciment CD 40 + Diatomit / <i>Cement CD 40 + Diatomite</i>	CD 40+D
	Ciment CD 40 + Diatomit + Rășină / <i>Cement CD 40 + Diatomite + Resin</i>	CD 40+D+R
	Ciment CD 40 + Diatomit + Rășină + Întăritor <i>Cement CD 40 + Diatomite + Resin + Hardening agent</i>	CD 40+D+R+I
	Ciment CD 40 + Diatomit + Poliacetat de vinil <i>Cement CD 40 + Diatomite + Vinyl polyacetate</i>	CD 40+D+PAV
E	CD 40(martor) / <i>Cement CD 40 (reference)</i>	CD 40(martor) (reference)
	CD 40+Silice ultrafină / <i>Cement CD 40 + silica fume</i>	CD 40+SF
	CD 40+Cenușă de termocentrală / <i>Cement CD 40 + Fly ash</i>	CD 40+FA
	CD 40+Diatomit / <i>Cement CD 40 + Diatomite</i>	CD 40+D

Notă: Poliacetatul de vinil a fost utilizat sub formă de emulsie apoasă conținând 50% substanță solidă și 50% apă.
Note : Vinyl Polyacetate was an water emulsion containing 50% solid substance and 50 % water

Tabelul 3

Caracteristicile chimice ale silicei ultrafine, diatomitului și cenușii de termocentrală
Chemical characteristics of silica fume, diatomite and fly ash

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C/S	MnO	TiO ₂	S	SO ₃	PC / LOI
Silice ultrafină <i>Silica fume</i>	84,1	8,0	0,8	1,0	0,8	-	-	1,8 / -	-				3,9
Diatomit <i>Diatomite</i>	79,7 2	2,24	4,71	1,13	0,35	-	-	-	-				8,98
Cenușă de termocentrală <i>Fly ash</i>	53,53	9,33	26,44	4,0	1,94	0,77	2,23			0,91	0,11	0,21	0,80

Pe sistemele menționate s-au făcut studii experimentale privitoare la activitatea sistemului liant complex – apă, precum și disponibilitatea lor de a dezvolta structuri de întărire rezistente - evaluate prin determinări de rezistență. În scopul realizării obiectivelor propuse, la prepararea betoanelor, procentul de compus macromolecular a reprezentat 10% (procente gravimetrice) față de ciment, iar adaosul s-a introdus prin înlocuirea a 5% din agregatul 0-1.

Raportul a/c la toate betoanele obținute, s-a menținut constant, egal cu 0,5, compactarea lor efectuându-se prin vibrare.

Încercările privind obținerea rezistențelor s-au efectuat la termene de 28 zile și de 60 zile (după 28 zile de păstrare în apă, epruvetele s-au păstrat în aer - în condiții de laborator) pe epruvete prismatice, rezistențele la compresiune efectuându-se pe capete de prismă.

In all concrete, a/c ratio was kept constant, equal to 0.5; their compaction was executed by vibration.

Mechanical strength values were determined on prismatic specimens, at 28 days and 60 days (until 28 days the samples were kept in water, after that the samples were stored in air - in laboratory conditions). The compressive strengths were determined on the prismatic samples heads.

3. Results and interpretation

3.1. Results

The mechanical strength values, determined at 28 and 60 days, are presented in Tables 4 and 5.

3.2. Results interpretation

Regarding to 28 days hardened binding

3. Rezultate și interpretări

3.1. Rezultate experimentale

În urma încercărilor fizico-mecanice, la termene de 28 zile și de 60 zile, au fost obținute rezultatele prezentate în tabelele 4 și 5.

systems, kept in water (Table 4), it is to point out:

System A (containing macromolecular compounds, free of mineral additive):

- It is to point out the fact that only system containing resin and hardening agent exceeds the value of compressive and bending

Tabelul 4

Valori ale rezistențelor mecanice (la tracțiune din încovoiere și la compresiune - R_{ti} și R_c), la 28 de zile ale betoanelor studiate
Mechanical strengths values (bending and compressive - R_{ti} and R_c) for 28 days of studied concrete.

Clase de sisteme / Class of systems	Sistem / System	R_{ti} (N/mm ²)	R_c (N/mm ²)	ρ (kg/m ³)
A	CD 40	10.21	48.44	2335
	CD 40+R	9.80	37.01	2248
	CD 40+R+I	11.60	48.58	2265
	CD 40+PAV	9.63	46.77	2280
B	CD 40+SF	12.93	63.47	2335
	CD 40+SF+R	8.94	42.58	2303
	CD 40+SF+R+I	10.77	43.80	2341
	CD 40+SF+PAV	10.91	64.97	2366
C	CD 40+FA	9.51	37.90	2334
	CD 40+FA+R	11.09	38.98	2388
	CD 40+FA+R+I	11.11	43.35	2388
	CD 40+FA+PAV	10.26	57.76	2297
D	CD 40+D	10.51	57.11	2377
	CD 40+D+R	6.66	41.33	2092
	CD 40+D+R+I	5.70	25.05	2259
	CD 40+D+PAV	10.71	58.96	2300
E	CD 40	10.21	48.44	2335
	CD 40+SUF	12.93	63.47	2335
	CD 40+FA	9.51	37.90	2334
	CD 40+D	10.51	57.76	2377

Tabelul 5

Valori ale rezistențelor mecanice (la tracțiune din încovoiere și la compresiune - R_{ti} și R_c), la 60 de zile ale betoanelor studiate
Mechanical strengths values (bending and compressive - R_{ti} and R_c) for 60 days of studied concrete

Clase de sisteme / Class of systems	Sistem / System	R_{ti} (N/mm ²)	R_c (N/mm ²)
A	CD 40	12.42	64.22
	CD 40+R	11.37	48.75
	CD 40+R+I	11.25	45.86
	CD 40+PAV	10.03	68.67
B	CD 40+SF	13.66	67.53
	CD 40+SF+R	11.02	62.84
	CD 40+SF+R+I	11.48	49.69
	CD 40+SF+PAV	10.91	70.94
C	CD 40+FA	9.86	48.75
	CD 40+FA+R	12.19	54.53
	CD 40+FA+R+I	11.48	52.73
	CD 40+FA+PAV	11.06	68.20
D	CD 40+D	10.60	68.44
	CD 40+D+R	7.31	44.84
	CD 40+D+R+I	5.80	27.58
	CD 40+D+PAV	11.06	78.91
E	CD 40	12.42	64.22
	CD 40+SUF	13.66	67.53
	CD 40+FA	9.86	48.75
	CD 40+D	10.60	68.44

3.2. Interpretarea rezultatelor

Referitor la sistemele liante întărite timp de 28 de zile, în apă, se constată următoarele (tabelul 4):

Sistemul A (sistem cu compuși macromoleculari, fără adaos mineral):

- Se poate observa că numai sistemul

strengths of reference system. Strength values close to those of the reference are found also for system containing vinyl polyacetate (PAV).

System B (containing macromolecular compound and silica fume):

- For the complex mineral binding system: cement CD40 + SF, it is to point out that

care conține rășină cu întăritor depășește valoarea rezistențelor la compresiune și întindere din încovoiere a sistemului martor. Valori ale rezistențelor apropiate de cele ale martorului se constată și la sistemul cu poliacetat de vinil (PAV).

Sistemul B (sistem cu compuși macromoleculari, cu adaos de silice ultrafină):

- În sistemul cu liant mineral complex: ciment CD40 – SF, se constată că tot sistemul martor (CD40+SF) se prezintă cel mai bine, din punct de vedere al rezistențelor mecanice, după 28 zile de întărire în apă. Se remarcă sistemul CD 40+SF+PAV la care rezistența la compresiune depășește valoarea sistemului martor.

Sistemul C (sistem cu compuși macromoleculari, cu adaos de cenușă de termocentrală):

- Sistemul cu liant mineral complex, ciment CD40 – FA, se caracterizează printr-o creștere a rezistențelor mecanice, față de martor (sistem cu ciment CD40 – FA) a tuturor sistemelor care conțin polimer. Sistemul PAV prezintă cea mai mare valoare a rezistenței la compresiune. Se evidențiază sistemele cu rășină, ele prezentând cea mai mare valoare a rezistenței la tracțiune din încovoiere.

Creșterile de rezistență sunt puse pe seama creșterii compactității sistemelor cu polimer inclus indiferent de natura acestuia, fapt ce reiese din valorile densităților sistemelor, acestea fiind mai mari în cazul betoanelor cu polimeri.

Creșterea valorilor rezistențelor mecanice ale sistemului cu ciment CD 40, cenușă și rășină (fără întăritor) confirmă ideea ce reprezintă unul din obiectivele lucrării, și anume, faptul că mediul bazic creat de hidratarea-hidroliza cimentului, poate asigura reticularea monomerului, astfel încât să nu mai fie nevoie de întăritorul special.

Sistemul D (sistem cu compuși macromoleculari, cu adaos de diatomit):

- În sistemul cu liant mineral complex, ciment CD40 – D, se observă o creștere a rezistențelor mecanice, față de martor, în cazul sistemului cu PAV. Se pot observa și valorile mai mari ale rezistențelor mecanice în cazul sistemelor cu rășină (fără întăritor) față de cel cu rășină și cu întăritor.

În cazul întăririi în apă a acestor sisteme nu se constată creșteri semnificative de rezistențe în cazul utilizării sistemului liant complex, anorganic – organic, decât în puține cazuri, fapt pus pe seama incompatibilității cu apa a liantului organic, dar și, foarte posibil, pe încetinirea reactivității cimentului față de apă de către liantul organic.

Sistemul E (sistem fără compuși macromoleculari, cu adaosuri minerale):

- În sistemul cu liant mineral, ciment CD40 –

the reference system show the best mechanical strengths, after 28 days of curing in water. The CD 40 + SF + PAV system presents the highest compressive strength.

System C (containing macromolecular compound and fly ash):

- Complex system with mineral binder, cement CD40 - FA is characterized by an increase of mechanical strengths as compared with reference system. System with PAV shows the highest compressive strength. It is to point out that the system containing resin presents the highest value for bending strength.

Strength increases are due to increased compactivity of systems regardless of its nature. This affirmation is sustained by the densities values, which are higher for the concrete with polymer.

The mechanical strengths increasing of the system containing cement CD 40, fly ash and resin (without hardening agent) confirm one of the paper's objectives, namely, that the basic environment created by the cement hydration - hydrolysis, can provide the monomer cross-linking, so the hardening agent is not longer needed.

System D (containing macromolecular compound and diatomite):

- The complex system with mineral binder, cement CD40 - D presents an increase of mechanical strengths, compared to reference, in the case of system with PAV. It is to point out the higher values of mechanical strengths for systems containing resin (without hardening agent) as compared with the one with resin and hardening agent.

When the samples are kept in water, there are not find significant increases in strength for complex inorganic – organic binding systems, except few cases, attributed to incompatibility with water of the organic binder, but also to slowing the reactivity of cement with water by organic substances.

System E (containing mineral additions and free of macromolecular compound):

- Important increasing of mechanical strength is observed for systems containing silica fume and diatomite, as compared with reference.

From Table 5 (where are presented the mechanical strength of concretes for 60 days of hardening) can be pointed out:

- the concretes from system A, the concrete with polymer shows lower values of mechanical strengths than reference, except CD 40 + PAV system which shows the highest value of compressive strength; however, stands out the concrete containing CD40 + resin (without hardening agent), who's mechanical strengths

adaosuri, se observă o creștere importantă a rezistențelor mecanice, față de martor, a sistemelor care conțin silice ultrafină și diatomit.

Din tabelul 5 (valori ale rezistențelor mecanice ale betoanelor studiate testate la 60 de zile) reies următoarele :

- în categoria betoanelor de *clasa A*, betoanele cu polimeri prezintă valori ale rezistențelor mecanice mai mici decât martorul, excepție făcând sistemul CD 40 + PAV care prezintă valoarea rezistenței la compresiune mai mare; *Se evidențiază totuși și betonul cu ciment CD40 + rășină (fără întăritor) care se apropie de betonul martor, având valori ale rezistențelor mecanice mai mari decât betonul cu ciment CD40 + rășină + întăritor.*

- și în categoria betonelor de *clasa B* (cu *silice ultrafină*) se constată că betonul cu polimeri prezintă valori ale rezistențelor mecanice ceva mai scăzute față de martor (fără polimer), excepție făcând sistemul CD 40+SF+PAV care prezintă valoarea rezistenței la compresiune mai mare.

- în categoria betoanelor de *clasa C* (cu *cenușă de termocentrală*) se evidențiază rolul hotărâtor al polimerului asupra rezistenței mecanice. Și în această categorie de betoane se *evidențiază sistemul cu rășină (fără întăritor) acesta, practic, prezentând valorile cele mai mari ale rezistenței la tracțiune din încovoiere, dar și valoarea rezistenței la compresiune fiind mai mare comparativ cu același sistem dar cu întăritor.*

- betoanele din *clasa D* (cu *diatomit*) nu prezintă valori ale rezistențelor mecanice mai mari decât martorul, excepție făcând betonul cu PAV.

- în categoria betoanelor de *clasă E*, atât după 28 de zile cât și după 60 zile (după 28 zile de păstrare în apă epruvetele au fost păstrate în aer până la 60 zile) se obțin rezistențe mecanice mult mai mari în cazul betoanelor cu pulberi ultrafine (silice ultrafină și diatomit) în comparație cu betoanele cu cenușă de termocentrală.

Din valorile comparative ale densităților reiese faptul că s-au obținut betoane mai puțin dense, prin utilizarea lianților de natură organică, comparativ cu betonul martor (obținut numai cu liantul mineral) excepție făcând *categoria C* de sisteme liante (cele cu cenușă de termocentrală). Aceasta deoarece prin utilizarea pulberilor ultrafine și a polimerului, păstrând raportul a/l (a=apă, l=liant) constant, se înrăutățește lucrabilitatea sistemelor liante, producându-se o compactitate redusă față de betoanele fără polimer (martor), aceasta conducând, în final, la valori ale rezistențelor mecanice mai mici decât ale martorului.

Rolul adaosurilor de natură minerală în procesele de întărire ale betoanelor cu compuși macromoleculari studiați poate fi observat în figura 1.

are close to reference concrete, but higher than concrete containing CD 40 cement + resin + hardening agent.

- for concretes belonging to system B (with silica fume) is found that concrete with polymer shows lower values of mechanical strengths as comparing with reference (without polymer), except for CD 40 + SF + PAV concrete which shows higher compressive strength.

- for concretes from system C (with fly ash) it is to point out the important role of polymer on mechanical strength development. It is to highlight the concrete containing resin (without hardening agent) which presents the highest values of bending and compressive strength as compared with same concrete but containing hardening agent.

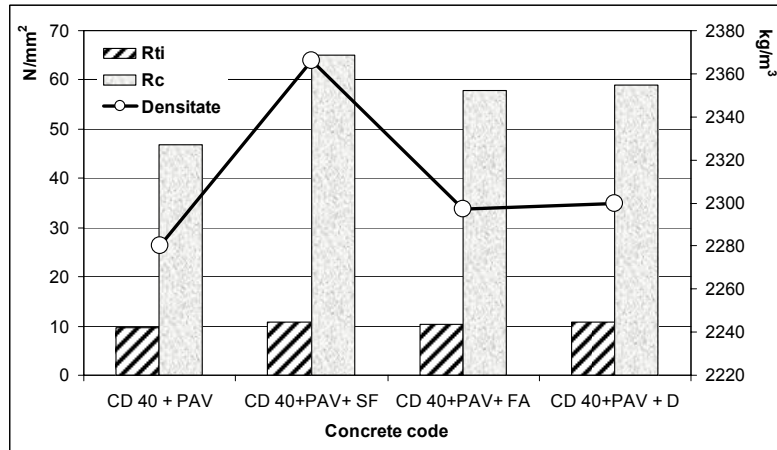
- concretes from system D (with diatomite) shows lower mechanical strength as compared with reference, except the concrete with PAV.

- concretes from system E, after 28 days and after 60 days (up to 28 days, the samples were kept in water and after 28 days and up to 60 days in air) presents higher mechanical strength when concretes contains ultrafine powders (silica fume and diatomite) as compared with concrete containing fly ash.

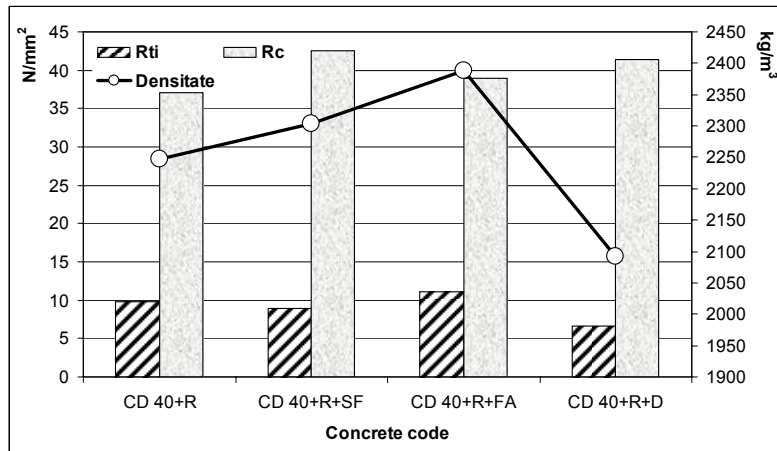
Apparent densities values point out the fact that were obtained less dense concretes by using organic binders, as compared with reference concrete (obtained only with mineral binders), except concretes from system C (with fly ash). This is due to the usage of ultrafine powders and polymer, which reduce binder workability (as compared with reference), when the a (water)/l (binder) ratio is kept constant. This is leading to smaller values of mechanical strengths than the reference.

The role of mineral additions in hardening processes of concrete with macromolecular compound is presented in Figure 1.

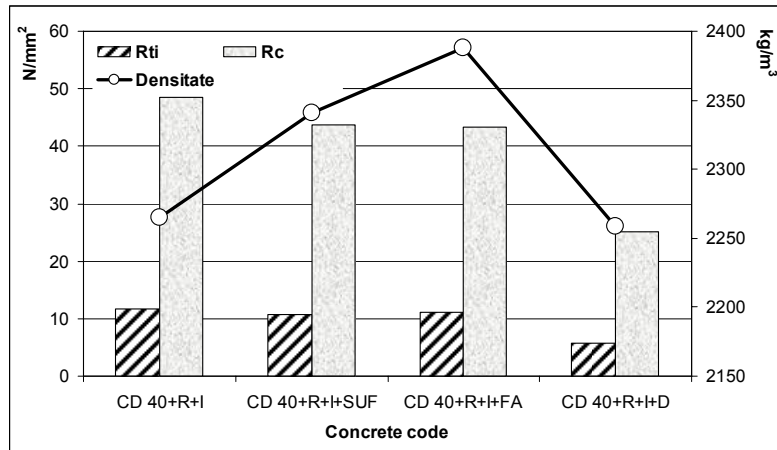
In Figure 1a is highlighted the role of mineral additions in hardening processes of concretes from system CD 40 + PAV. It is noted that for this system, all mineral additives (silica fume, fly ash, and diatomite) have an important role in increasing the mechanical strengths, especially due to ultrafine powders. The explanation is that, by mixing inorganic complex binder with polymer emulsion (PAV) are superpose two effects: dispersion of particles of inorganic complex binder (allowing the obtaining of a more uniform texture) and lubrication effect (allowing solid particles to be close to minimum possible distance), thus favoring close coagulation; all these effects positive influences the structure formation. *Regarding the hydration-hardening mechanism of system* containing cement - vinyl polyacetate - water, by cement hydration-hydrolysis, alkaline environment is created, which allows the hydrolysis the vinyl



a



b



c

Fig. 1 - Influența adaosurilor minerale asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale betoanelor studiate: a. betoane cu PAV; b. betoane cu rășină (fără întăritor); c. betoane cu rășină și întăritor / *Mineral additions influence on physical and mechanical characteristics of studied concrete: a. concretes with PAV; b. concrete with resin (without hardening agent); c. concrete with resin and hardening agent.*

Astfel, în figura 1a este evidențiat rolul adaosurilor de natură minerală în procesele de întărire ale betoanelor din *sistemul cu ciment CD 40 + PAV*. Se constată că, *pentru acest sistem, toate celelalte adaosuri (silicea ultrafină, cenușa de termocentrală, diatomitul) au rol important în creșterea rezistențelor mecanice, evidențându-se în special pulberile ultrafine.*

Explicația constă în faptul că, prin

polyacetate vinyl with formation of polyvinyl alcohol and acetate ions. These last ions react with Ca^{2+} ions, forming calcium acetate. Positive ions from intergranular solution, reacts with HO^- groups of polyvinyl alcohol, forming interconnections between polymer chains, creating reticular structure. Such links can be formed, also, with residual positive valences from surface of anhydrous or hydrated cement grains.

amestecarea liantului complex anorganic cu emulsia de polimer (PAV) se obține suprapunerea a două efecte care concură la densificarea sistemului: un efect de dispersie a particulelor de liant complex anorganic – acesta avantajând formarea unei texturi mai uniforme, și un efect de lubrifiere care permite apropierea particulelor solide la distanțe minim posibile, deci favorizează coagularea apropiată, toate aceste efecte fiind cu influențe pozitive asupra formării structurii de rezistență.

Făcând referire la *mecanismul procesului de hidratare-întărire* a sistemului ciment – poliacetat de vinil – apă, în mediul bazic, creat de hidratarea-hidroliza cimentului, are loc hidroliza poliacetatului de vinil cu formare de alcool polivinilic complet hidrolizat și ioni acetat. Acești ioni reacționează cu ionii Ca^{2+} formând acetat de calciu. Ionii pozitivi din soluția intergranulară, reacționează cu grupările $-\text{HO}^-$ ale alcoolului polivinilic, cu formare de interconexiuni între lanțurile de polimeri, creând reticularea structurii. Asemenea legături se pot forma și cu valențe pozitive reziduale de pe suprafața granulelor anhidre sau hidratate de ciment. Interacțiunile de natură fizică din sistemul liant cu polimer sunt determinate de caracterul tensioactiv al polimerului, determinat de adsorbția grupărilor HO^- pe suprafața particulelor anhidre sau hidratate, modificând prin aceasta viteza proceselor fizice și chimice din sistem reprezentate de hidratarea particulelor anhidre și de transformări ale unor hidrocompuși.

Pentru *sistemul cu ciment CD 40 și rășină (fără întăritor)*, figura 1b, adaosurile de natură minerală influențează pozitiv rezistența la compresiune, obținându-se valori mai mari, față de martor, pentru toate cele trei adaosuri. Rezistența la tracțiune din încovoiere (R_{ti}), însă, prezintă valori mai mici comparativ cu martorul, excepție făcând sistemul cu cenușă. Explicația poate fi pusă pe seama fenomenelor de suprafață care apar la limita de separație adaos-polimer, acestea manifestându-se separat în funcție de suprafața specifică a adaosului utilizat. Se obține, astfel, o compactizare mai mare în cazul sistemului cu cenușă, deci o densificare mai mare a sistemului întărit. Acest fapt este evidențiat și prin valorile densităților obținute.

În cazul *sistemului cu ciment CD40 + rășină + întăritor* (figura 1c), se constată că adaosurile de natură minerală nu produc o îmbunătățire a valorilor R_{ti} , toate sistemele care conțin aceste adaosuri prezintă valori ceva mai mici comparativ cu martorul, iar în sistemul cu diatomit valorile rezistențelor chiar se înjumătățesc. Explicația poate fi pusă pe seama încetinirii procesului de hidratare-hidroliză a sistemului liant compozit datorită formării unei pelicule de polimer la suprafața acestuia. Prezența peliculelor de polimer, adsorbite pe suprafața particulelor, modifică condițiile de formare a noilor compuși, influențând contactele dintre fazele nou

Physical interactions from binding systems containing polymer are influenced by the polymer surfactant effect, determined by HO^- groups adsorption on the anhydrous or hydrated particles surface, thereby altering the rate of physical and chemical processes in the system (particle hydration, hydrocompounds transformation).

For system containing cement CD 40 and resin (without hardening agent), Figure 1b, the mineral additions of increases compressive strengths, being obtained values higher than reference for all three additions. The bending strength (R_{ti}) shows lower values as compared with reference, except system with fly ash. This can be attributed to surface phenomena occurring at the addition and polymer boundary limits, depending on the used addition specific surface. It is obtained a higher compaction for system with fly ash, thus a higher densification of the hardened system (see the values of obtained densities).

For system containing cement CD40 + resin + hardening agent (Figure 1c), it is to point out that mineral additions does not improve R_{ti} values; all systems containing mineral additives shows lower values compared with reference and for system with diatomite the strength values are halves. This can be attributed to slowing the binding system hydration-hydrolysis process due to the formation of a polymer film surface. This film of polymer adsorbed on the particle surface, modify the conditions of formation of new compounds, influencing the contact between newly formed phases. If system alkalinity is reduced, necessary conditions for calcium hydroaluminates and hydrosilicates formation and stability are not fulfilled, being stable SiO_2 and Al_2O_3 gels. These gels are covering the unreacted grains, thus lowering their hydrolysis rate. Hydraulic reactivity of the hydraulic active materials depends on system basicity.

High compressive strengths are obtained, due to the system densification. The density of concretes containing silica fume and fly ash are higher as compared to reference.

It can be considered, that the hardened structure development of system containing polymer, can be split in few stages [1]:

- Following the components mixing, the mixture of particles of anhydrous inorganic binder, and polymer particles and aggregate, are surrounded by water and small air bubbles formed during mixing.

- In the first stage of the interaction process, on anhydrous cement grains surface, gelic hydrocompounds are formed. In same time, polymer particles are deposited on cement grains.

- Later, in interaction stage, these processes continues, and on the solid particles surface (which can be cement covered with

formate. În cazul unei astfel de bazicități reduse în sistem, nu sunt create condițiile necesare formării și stabilității hidrosilicaților și hidroalumiinaților de calciu, fiind stabile gelurile de SiO_2 și Al_2O_3 care acoperă granulele adaosului nereacționat scăzând astfel procesul de hidratare-hidroliză a lor. Reactivitatea substanțelor hidraulic active depinde, în mare măsură, de bazicitatea sistemului.

Se obțin totuși valori relativ mari în cazul rezistențelor la compresiune, fapt pus pe seama densificării sistemului evidențiat de valorile mai mari ale densității acestor sisteme (cu silicea ultrafină și cenușă) comparativ cu mortarul.

Se poate considera, astfel, că formarea structurii de întărire în aceste sisteme liante cu polimeri se desfășoară în mai multe etape [1]:

-În momentul imediat următor amestecării componentelor, amestecul rezultat este format din particule nehidratate de liant anorganic, particule de polimer și agregat, toate fiind înconjurate de apă și bule mici de aer antrenate în timpul amestecării.

-Într-un prim stadiu al procesului de interacție, pe suprafața granulei anhidre de ciment se formează hidrocompuși gelici. Paralel cu aceasta, particulele de polimer se orientează spre granulele de ciment pe care se depun.

-Într-un stadiu mai avansat al interacției, aceste procese progresează, iar pe suprafața particulelor solide, care pot fi ciment acoperit cu hidrocompuși sau particule de agregat, se depun pelicule dense, continue, de polimer.

-În final, rezultă o matrice liantă continuă formată din hidrocompuși acoperiți cu membrane de polimer care înglobează resturile de ciment nehidratat, particulele de agregat și bule mici de aer. În asemenea sistem, matricea liantă organică influențează procesele de nucleație și de creștere a cristalelor, dar și morfologia acestora.

Întărirea sistemului liant de natură anorganică este consecința proceselor chimice care au loc în sistemul respectiv [5]; deci este firesc ca rezistențele sale mecanice să se dezvolte după o cinetică asemănătoare proceselor de hidratare-hidroliză și puzzolanice.

4. Concluzii

- În lucrare sunt realizate investigații comparative, mecanice și structurale, cu evidențierea factorilor de influență – compoziționali și de procesare a betoanelor cu liant complex: organic-anorganic. Acestea le sunt asociate studii particularizate având ca scop obținerea de informații referitoare la procesele care au loc la întărirea acestui tip de liant.

- Este evidențiat rolul pH-ului bazic (ionii Ca^{2+}), rezultat în urma hidratării-hidrolizei cimentului, asupra reticulării monomerului astfel încât să nu mai fie nevoie de întăritor.

- Reactivitatea materialelor hidraulic active

hydrocompounds or aggregate particles) are deposited dense and continuous films of polymer.

- Finally, results a continuous binding matrix formed by hydrocompounds covered by polymer membranes. These membranes include anhydrous cement remains, aggregate particles and small air bubbles. In such system, organic matrix influences the processes of nucleation and crystals growth, and their morphology.

The hardening of inorganic binding system is the result of chemical processes taking place in that system [5], its mechanical strength develops after a similar kinetics of hydration-hydrolysis processes and pozzolanic reactions.

4. Conclusion

- Present paper presents comparative mechanical and structural investigations, emphasizing the influence factors - composition and processing of concrete containing complex organic-inorganic binder. They are associated with specific researches to obtain information about processes taking place at binding system hardening.

- It is pointed out the role of alkaline pH (Ca^{2+} ions), resulted from cement hydration-hydrolysis, on cross-linking monomer process, the presence of hardening agent being no longer needed.

- The reactivity of the hydraulic active materials depends of system basicity. For low alkaline environment, are not created the necessary conditions for calcium hydroaluminates and hydrosilicates formation and stability, being stable Al_2O_3 and SiO_2 gels which are covering unreacted hydraulic active grains, thus the hydration-hydrolysis process are slowed. Increasing the basicity of complex binding systems, by using Portland cement clinker, hydration-hydrolysis processes of constituent additions will be activated.

- Macromolecular compounds are not simply addition; in many cases, they have additional binding role, participating in structure formation and influencing physical and chemical properties of concretes.

Were highlighted the secondary roles of macromolecular compounds, namely: they increase the setting time of cement; they can be plasticizer in the concrete, due to which the water/cement ratio can be reduced.

- Was find out that the concretes with ultrafine powders and polymer shows apparent densities lower than reference concrete (obtained with mineral binder only). It was pointed out that processing conditions have to be improved by using methods such as very good mixing, a mixing time increased as compared to ordinary concrete, but also a pressing of constituent materials to eliminate air bubbles (this conditions

depinde, în mare măsură, de bazicitatea sistemului. În cazul unor bazicități reduse, nu sunt create condițiile necesare formării și stabilității hidrosilicaților și hidroaluminaților de calciu, fiind stabile gelurile de SiO_2 și Al_2O_3 care acoperă granulele adaosului nereacționat, scăzând astfel procesul de hidratare-hidroliză a lor. Creșterea bazicității sistemelor liante complexe, realizată de clincherul de ciment portland, activează și procesele de hidratare-hidroliză ale adaosurilor constituente.

- Compușii macromoleculari nu sunt simple adaosuri, ci, în multe din cazuri, îndeplinesc rol de liant suplimentar, care participă la formarea structurii și influențează proprietățile fizico-chimice ale betoanelor. Au fost evidențiate și roluri secundare ale compușilor macromoleculari și anume: aceștia lungesc într-o anumită măsură timpul de priză al cimentului; se manifestă ca plastifiant în betoane, fapt datorită căruia raportul apă/ciment poate fi redus.

- Se constată că betoanele cu pulberi ultrafine și polimer prezintă valori ale densității aparente mai mici comparativ cu betoanele martor (obținute numai cu liant mineral). Se evidențiază astfel faptul că trebuie îmbunătățite condițiile de procesare cum ar fi utilizarea metodelor de omogenizare foarte energice, cu un timp de amestecare mărit față de betoanele obișnuite, dar și o eventuală presare a materialelor constituente în vederea eliminării bulelor de aer (condiții evidențiate, pentru betoanele cu polimeri, și de literatura de specialitate).

- Se recomandă și utilizarea unor agenți de cuplare (de tip organo-silani) care să formeze o rețea polimeră hidrofobă la interfața liant organic-polimer cu rol de a încetini difuzia apei în materialul compozit.

Trebuie să se țină seama de faptul că cei mai mulți polimeri sunt incompatibili cu betonul hidraulic (numai 5% sunt compatibili [6]), majoritatea dintre ei fiind neionici; este astfel esențial tipul de agent tensioactiv folosit pentru a dispersa și stabiliza polimerul în suspensie.

- Se poate spune că materialele formate din polimeri și lanți minerali sunt materiale noi, în care proprietățile liantului mineral și ale polimerului se completează și se accentuează reciproc, iar la formarea structurii participă ambele componente.

- Un mare avantaj al utilizării betoanelor cu polimeri îl constituie faptul că acestea aderă bine la un strat de beton întărit inferior din punct de vedere calitativ.

Polimerul, prin proprietățile sale elastice, preia tensiunile interne din structură, determinând o relansare parțială a sistemului prin contactele submicroscopice pe care le formează între particulele de hidrocompuși, iar prin efectul de lubrifiere și de dispersie favorizează procesul de coagulare primară apropiată, ceea ce duce la creșterea rezistențelor mecanice.

are outlined for polymer concrete).

- It is recommended the usage of coupling agents (organo-silane type) that form a network of hydrophobic polymers at the interface between organic binder and polymer, slowing the water diffusion in composite material [6].

It must take into account the fact that most polymers are incompatible with hydraulic concrete (only 5% are compatible [6, 7]), the majority of them being non-ionic; thus is essential the surfactant used to disperse and stabilize the polymer in suspension.

- It can be said that the materials consisting of polymer and mineral binders are new materials in which properties of mineral binder and polymer are complement and accentuate each other, both participating in structure forming.

- A big advantage of using polymer concretes is that they adhere well to a layer of reinforced concrete of low quality.

Polymer, with elastic properties, will taking over internal tensions of the structure, causing a partial relaxation of the system by submicroscopic contacts they form between hydrocompounds particles, and by lubricate and dispersion effect will enhance the appropriate coagulation process, thus increasing the mechanical strengths

REFERENCES

1. Annemarie Puri, Special binders Building –Graduate studies (VI) UPB, 1997-1998.
2. In.S.Cervinski, polymer cement concrete, Ed Engineering, Bucharest 1962.
3. Building Materials, 1956, **16** (10).
4. Building Materials, 1957, **17** (7).
5. Ș. Stoleriu, Silicate (alumino silicate) binders with combined activation, PhD thesis, coordinator Prof. Dr. Ion Teoreanu UPB, 2006.
6. T. Chaowasakoo, and N. Sombatsompop, Mechanical and morphological properties of fly ash/epoxy composites using conventional thermal and microwave curing methods, Composites Science and Technology, September 2007, **67**, (11-12), 2282.
7. [http:// Polymer Concrete labyrinth-enterprises.com/polymer.html](http://Polymer Concrete labyrinth-enterprises.com/polymer.html)
