

П.М. Фірсов, П.А. Білим, Каафарані Башар Алі

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

РОЗРОБКА ЕПОКСИПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ ДЛЯ КОМПОЗИТНОЇ АРМАТУРИ З ПІДВИЩЕНИМ МОДУЛЕМ ПРУЖНОСТІ

Пропоноване рішення з підвищення модуля пружності композитної полімерної арматури яка створенна на основі низькомодульних та високомодульних волокон, просочених епоксиполімерним сполучником. Досягнення поставленої мети дозволило встановити тенденції для підвищення модуля пружності композитної арматури на основі скляних і вуглецевих волокон із застосуванням епоксиполімерної матриці шляхом знаходження оптимальних співвідношень компонентів епоксидного зв'язуючого в рамках відомої технології безфільтрального способу виготовлення.

Ключові слова: композитна полімерна арматура, скло- та вуглецеве волокно, модуль пружності, адгезійна міцність.

Постановка проблеми

Розробка полімерних матриць для полімерних композитних матеріалів (ПКМ) - серйозна і важлива проблема, оскільки багато властивостей ПКМ визначаються роботою саме даної матриці. Насамперед, ця матриця зв'язує волокна один з одним, створюючи монолітний конструкційний матеріал. Ступінь реалізації високих механічних властивостей волокон залежить від таких властивостей матриці, як міцність, жорсткість, пластичність, в'язкість руйнування, ударна в'язкість.

Модуль пружності, ударна міцність, водо- та атмосферостійкість, хімічна стійкість, трансверсальні механічні властивості ПКМ (поперек волокон) вирішальним чином характеризуються полімерною матрицею та властивостями межі розділу фаз [1, 2].

Пропоноване рішення з підвищення модуля пружності композитної полімерної арматури - це створення комбінованої арматури на основі низькомодульних та високомодульних волокон, просочених епоксиполімерним сполучником.

Аналіз останніх досліджень у публікацій

В даний час розроблено різні технології виготовлення скло-, базальто-, вуглекомполімерної арматури та достатньо детально досліджено властивості цих матеріалів. Вивчено вплив виду профілю композитної арматури на спільну роботу з бетоном. Є роботи з комбінування різних типів волокон в єдиному стрижні композитної арматури, що дозволяє підвищити характеристики міцності ПКМ [3-5]. Однак питання підвищення експлуатаційних властивостей, і, насамперед, модуля пружності, композитної арматури за рахунок

комбінації скляних та вуглецевих волокон та дослідження її спільної роботи з бетоном потребує подальшого вивчення.

Комбінування скляних і вуглецевих волокон, просочених і з'єднаних між собою в єдиний стрижень багатокомпонентним епоксидним зв'язуючим, і крайове розташування вуглецевих волокон по перерізу між скляними волокнами при виробництві, дозволить підвищити модуль пружності композитної армії та її експлуатаційні характеристики (у тому числі конструктивну надійність та довговічність). У якості полімерної матриці для ПКМ в даний час широко використовують епоксидну модифіковану смолу, яка відноситься до термореактивних смол, що мають високі пружно-міцнісні характеристики, гарну технологічність і термостійкість [6].

Формулювання мети статті

Метою роботи є розробка комбінованої композитної арматури з підвищеними експлуатаційними характеристиками, на основі скляних та вуглецевих волокон.

Досягнення поставленої мети передбачає встановити тенденції для підвищення модуля пружності композитної арматури, на основі скляних і вуглецевих волокон, із застосуванням епоксиполімерної матриці шляхом знаходження оптимальних співвідношень компонентів епоксидного зв'язуючого в рамках відомої технології безфільтрального способу виготовлення СКА.

Виклад основного матеріалу

Запропоновані зразки композитної арматури виготовляли шляхом просочування та протягування

волокон несучого стрижня через роздільні канали з подальшою обмоткою намотувальним джгутом (рис.1).



Рис. 1. Блок промислового просочування склопластикової арматури

Скляна арматура використовувалась у якості склоровінга, набраного зі скляних лужностійких ниток, відформованих з волокон алюмоборосилікатного скла. Для підвищення модуля пружності полімерної арматури застосовувалось поліакрильне волокно марки ВМН, яке проходило попередню обробку шляхом випалювання в азотному струмі.

Сирий відформований стрижень надходив до електричних печей для полімеризації сполучника. По довжині тракту лінії (10 метрів) температура плавно підвищувалась від 120°C до 200°C з часом протяжки 2 хвилини. Після горячого формування температура знижувалася до 50-60°C. На виході з протягувального пристрою був встановлений вузол змотування і різки арматури.

Оптимальне збільшення початкового модуля пружності було зафіксовано для стрижнів з об'ємною часткою 15% та 44%, для вуглецевих та скляних волокон відповідно. Низькомодульні (скляні) і високомодульні (вуглецеві) волокна були рівномірно розподілені в каналах і просочувались полімерним сполучником на основі епоксидної смоли при наступному співвідношенні компонентів [7]:

- епоксидний олігомер ЕД-20 - 100 м.ч.;
- затвердзувач - ізометилтетрагідрофталевий ангідрид - 80 м.ч.;
- прискорювач - (три)діметиламінометилфенол (УП-606/2) - 1,5 в.ч.

У якості модифікаторів полімерного сполучника використовувались:

- смола Е-181 - дігліцидиловий ефір гомоолігомеру епіхлоргідрину (вміст епоксидних груп – 25,2% за методом титриметричного аналізу);
- смола ЕХД - продукт взаємодії епіхлоргідрину та хлоровмісного ароматичного діаміну (вміст епоксидних груп – 27,8%);
- смола УП-631 – продукт взаємодії епіхлоргідрину з тетрабромбісфенолом А (вміст епоксидних груп – 11,7%).

Під час експерименту, вибір модифікаторів був заснований на екологічній доцільності процесів отримання та переробки напівфабрикатів у вигляді просочених сполучників джгутів та виробів з ПКМ: виключення застосовуваних легколетких розчинників та неактивних або слабоактивних (монофункціональних) розріджувачів.

Ступінь перетворення (проходження реакції поліприседнання) епоксидних систем, схильних до теплового впливу за умовами технології, оцінювали методом гель-золь аналізу. Екстракцію блокових зразків проводили киплячим ацетоном в апараті Сокслета протягом 24 годин.

Значення модуля пружності гібридної арматури та блокових зразків поліангідридних сполучників оцінювали за величиною динамічного модуля зсуву в режимі вимушених резонансних коливань на зворотному крутильному маятнику консольно закріпленого зразка на частотах 20-200 Гц при кімнатній температурі.

Величину адгезійного контакту “полімер-волокно” визначали на однопорожнинному адгезиметрі за нормальних умов.

Як видно з даних, наведених на рисунку 2, введення представлених модифікаторів призводить до монотонного зниження виходу гелю для епоксидних сполучників. Незважаючи на те, що екстрагована гель-фракція додатково не аналізувалась спектральними методами, ступінь перетворення епоксидних груп для всіх представлених реакційних систем не досягає високих значень. Даний факт свідчить про те, що для композиції при різних ступенях затвердіння можна отримати відомості про структуру відповідних гелеподібних систем, починаючи з пухких сіток. великою часткою розчинних фракцій. У даному випадку к таким відносяться системи які містять модифікатор більше 5 мас. частин на 100 мас. частин епоксидіанового олігомеру ЕД-20.

Однак, в першу чергу, слід мати на увазі, що при введенні модифікаторів спостерігається відхилення еквімолярних відношень реагентів у бік нестачі реакційних груп затвердзувача. Тому навіть

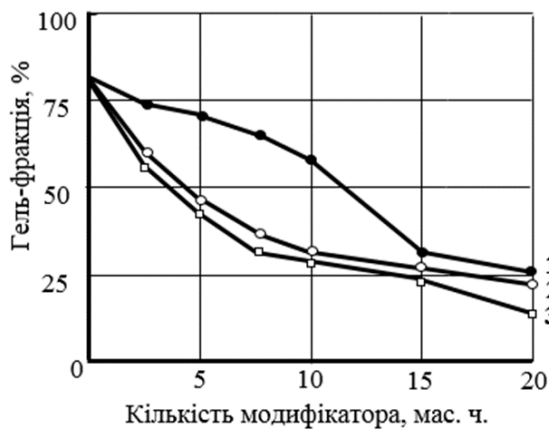


Рис. 2. Залежність виходу гель-фракції для епоксидного сполучного від кількості модифікатора.
1 – смола Е-181; 2 – ЕХД; 3 – УП-631

при мінімальній введеній дозі відбувається суттєве падіння виходу відсотка гелю, із досягненням його критичного рівня, що характерно для систем модифікованих хлорвмісною смолою ЕХД і бромованим олігомером УП-631. У разі полігліцидилового модифікатора (смола Е-181) спостерігається падіння виходу гелю до значень 70%, що на думку авторів допускає утворення сітчатого поліепоксиду з достатнім ступенем гомогенності і здатністю виконувати роль матричного сполучника для композитної арматури.

З даних, представлених на рисунку 3 видно, що найбільш ефективним модифікатором є смола Е-181. У присутності останньої спостерігається аномальна залежність динамічного модуля пружності від вмісту. Так, при вмісті модифікатора до 5 мас.ч. модуль пружності в середньому зростає на 10%, що наближає значення до 50 ГПа для композитної арматури (значення величини модуля Юнга взяті з розрахунку $E \approx 3G'$).

Наведені відомості свідчать, що введення смоли Е-181 сприяє збільшенню відстані між кінетичними елементами сусідніх ланцюгів, збільшуючи тим самим ефективність міжмолекулярної взаємодії в склоподібному стані. В результаті цього має місце аномальне підвищення динамічного модуля пружності в склоподібному стані (рисунок 3, крива 1). З іншого боку, при модифікації тетрафункціональними смолами (ЕХД і УП-613) підвищення модуля пружності не спостерігається, оскільки ефективна щільність зшивки підвищується, а ступінь молекулярної взаємодії між міжвузловими фрагментами знижується. Відповідно знижується й рівень молекулярної упаковки в полімері.

Відомо, що пружно-в'язкі властивості композитів значною мірою визначаються спільною

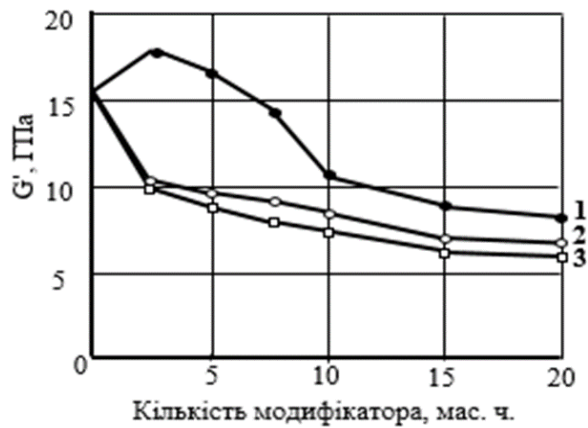


Рис. 3. Залежність динамічного модуля пружності композитної арматури від кількості модифікатора в епоксидному сполучному: 1 – смола Е-181; 2 – ЕХД; 3 – УП-631

роботою армуючих волокон та прошарку полімерного сполучника. В основі методів визначення пружних характеристик матеріалу та розрахунків на міцність лежить уявлення про те, що армовані пластики на всіх стадіях навантаження ведуть себе як суцільний монолітний матеріал, а механізм передачі зусиль у системі “полімер-волокну” не залежить ні від способу докладання навантаження, ні від її відносної величини. Тому гіпотеза про суцільність армованих пластиків постійно потребує експериментальної та теоретичної перевірки. Особливо це стосується композиційних полімерних матеріалів, що виконують роль несучих конструкцій, які по ряду виникаючих екстремальних умов експлуатаційного характеру повинні відповідати вимогам по пружності і деформованості без втрати цілісності.

У зв'язку з цим, у цій роботі була докладно досліджена адгезійна здатність епоксидного сполучника до скляного та вуглецевого волокна. Залежність величини адгезійної міцності кількості модифікатора в сполучнику представлена на рисунку 4. Ці дані показують, що величина адгезійного контакту для скловолокна значно вище ніж для вуглеволокна. Слід зазначити, що за величиною міцності зчеплення з волокном зв'язуюче, що містить до 5 мас.ч., модифікатора має істотні переваги. З цього випливає, що збільшення модуля пружності композиту може бути забезпечене завдяки підвищеній адгезійній міцності сполучника до скляного і високомодульного вуглецевого волокна.

Досліджуваній матриці у композиційних матеріалах відводиться важлива роль ще й тому, що вона забезпечує монолітність композиту, фіксує форму виробу і взаєморозташування армуючих волокон, розподіляє напруження, що діють, за

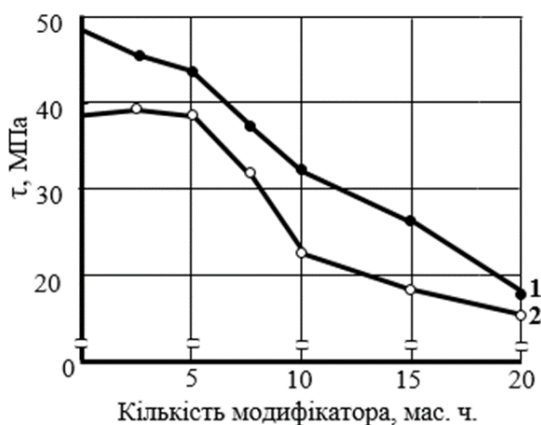


Рис. 4. Залежність величини адгезійної міцності (τ) до скловолокна (1) та вуглеволокна (2) від кількості модифікатора – смоли E-181

обсягом матеріалу, забезпечуючи рівномірне навантаження на волокно та його перерозподіл при руйнуванні частини волокон. Тому механічні властивості матриці повинні забезпечувати ефективну спільну роботу волокон за різних видів навантажень.

Визначивши величини $\tau_{адг}$ (рисунок 5) і розглядаючи їх як константи матеріалу, можна провести перевірку однієї з умов монолітності армованого пластику. У композиті в якому міцність армуючих волокон використовується найповніше, необхідно, зокрема, досягти значень адгезійної міцності за умови: $\tau_{адг} / \sigma_{вол} \geq 0,015$. Міцність досліджуваного алюмоборосилікатного та вуглеволокна складає $\sigma_{вол} \approx 2500$ МПа, $\sigma_{вол} \approx 2100$ МПа, відповідно [8].



Рис. 5. Залежність величини співвідношення $\tau_{адг} / \sigma_{вол}$ для композиту при контакті до скловолокна (1) та вуглеволокна (2) від кількості модифікатора – смоли E-181

Як видно з даних, представлених на рисунку 5, для досягнення необхідної монолітності композиту на основі полімерної системи, що розглядається, кількість модифікатора повинна складати не більше

5 мас.ч. При такій кількості, як для скловолокна, так і вуглеволокна, виконується умова монолітності гібридного композиту, що на думку авторів і дає можливість підтримувати величину його модуля пружності на рівні не менше 50 ГПа [9, 10].

Висновки

Встановлено, що одним із способів підвищення модуля пружності композитної арматури є модифікація термореактивного полімерного сполучника реакційноздатним розріджувачем - дигліцидиловим ефіром гомоолігомеру епіхлоргідрину. Дія останнього заснована на його здатності при малих кількостях впливати на структуру сітки матричного епоксидного сполучника, забезпечуючи порівняно високий вихід золь-фракції в умовах скороченого періоду часу затвердіння, передбаченого технологією отримання композитної арматури.

Показано, що у присутності гібридної арматури та оптимальної кількості модифікатора можливе досягнення модуля пружності значень 50 ГПа, що, на нашу думку, відбувається завдяки реалізації підвищеного адгезійного контакту до скляних та вуглецевих волокон та забезпечення для цього необхідної монолітності полімерного композиту.

Література

1. American Concrete Institute (ACI), "State-of-the-art report on fiber reinforced plastic (FRP) reinforcement for concrete structures," ACI 440R-96 ACI Committee 440 (1996), 68.
2. M. Baena, L. Torres, A. Turon, C. Barris (2009) Experimental study of bond behavior between concrete and FRP bars using a pull-out test. *Composites. Part B.* 40, 784-797.
3. Xue P., Cao J., Chen J. (2005) Integrated micro/macro-mechanical model of woven fabric composites under large deformation. *Composite Structures*, 70, 69-80.
4. Kretsis G. (1987) A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics. *Composites*, 18(1), 13-23.
5. Bakis CE, Nanni A, Terosky JA, Koehler SW. (2001) Self-monitoring, pseudo-ductile, hybrid FRP reinforcement rods for concrete applications. *Compos Sci Technol*, 61(6), 815-23.
6. Young-Jun You, Hwan Park, Hyeong-Yeol Kim, Ji-Sun Park (2007) Hybrid effect on tensile properties of FRP rods with various material compositions. *Composite Structures*, 80, 1, 117-122.
7. Польский П.П. Композитные материалы - как основа эффективности в строительстве и реконструкции зданий и сооружений [Текст] / Польский П.П., Майлян Д.Р. // Инженерный вестник Дона. 2012. - №4-2. - С.162.
8. Handbook of Technical Textiles. 2nd ed. (2016) / ed. Horrocks A.R., Anand S.C. Elsevier.
9. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст] : уч. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008 – 560 с.
10. Билым П.А. Несущая способность стеклопластиков в условиях одностороннего нагрева в режиме медленно развивающегося пожара [Текст] / Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А. // Проблемы пожарной

безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2010. – Вып. 28. – С. 47–53.

References

1. American Concrete Institute (ACI), “State-of-the-art report on fiber reinforced plastic (FRP) reinforcement for concrete structures,” ACI 440R-96 ACI Committee 440 (1996), 68.
2. M. Baena, L. Torres, A. Turon, C. Barris (2009) Experimental study of bond behavior between concrete and FRP bars using a pull-out test. *Composites. Part B*, 40, 784–797.
3. Xue P., Cao J., Chen J. (2005) Integrated micro/macromechanical model of woven fabric composites under large deformation. *Composite Structures*, 70, 69–80.
4. Kretsis G. (1987) A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics. *Composites*, 18(1), 13–23.
5. Bakis CE, Nanni A, Terosky JA, Koehler SW. (2001) Self-monitoring, pseudo-ductile, hybrid FRP reinforcement rods for concrete applications. *Compos Sci Technol*, 61(6), 815–23.
6. Young-Jun You, Hwan Park, Hyeong-Yeol Kim, Ji-Sun Park (2007) Hybrid effect on tensile properties of FRP rods with various material compositions. *Composite Structures*, 80, 1, 117–122.
7. Polsky P.P., Maylyan D.R. (2012) Composite materials - as a basis for efficiency in the construction and reconstruction of buildings and structures. *Engineering Bulletin of the Don*, 4-2, 162.
8. Handbook of Technical Textiles. 2nd ed. (2016) / ed. Horrocks A.R., Anand S.C. Elsevier.
9. M.L. Kerber, V.M. Vinogradov, G.S. Golovkin and others; ed. A.A. Berlin (2008) Polymer composite materials: structure, properties, technology: account. Allowance. St. Petersburg: Profession, 560.
10. Bilym P.A., Mikhailyuk A.P., Afanasenko K.A. (2010) Load-bearing capacity of glass-reinforced plastics under conditions of one-sided heating in the mode of slowly developing fire. *Problems of fire safety: Sat. scientific tr. - Kharkov: UGZU*, 28, 47 – 53.

Рецензент: д-р техн. наук, проф., В.С. Шмуклер, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

Автор: ФІРСОВ Павло Михайлович
кандидат технічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – pavelfirsov1991@gmail.com

Автор: БІЛИМ Павло Анатолійович
кандидат хімічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – pashha56@ukr.net

Автор: КААФАРАНІ Башар Алі
аспірант
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – kaafaranibachar@gmail.com

DEVELOPMENT OF EPOXY POLYMER MATRICES FOR COMPOSITE REINFORCEMENT WITH INCREASED MODULUS OF ELASTICITY

P. Firsov, P. Bilym, Kaafarani Bachar Ali

O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

Composite polymer reinforcement (CPA) is increasingly applied in modern building industry. The areas of application of CPA are determined by the special properties of this material, such as stability in aggressive environments, magnetic inertness, low thermal conductivity. Glass composite reinforcement (GCR) are in the greatest demand, due to the availability of chemically resistant fiberglass and wide industrial elaboration of the GCR manufacturing technology. However, the relatively low modulus of elasticity, which does not exceed 50 GPa, is an obstacle to its application in concrete structures, that operate on bending.

Proposed solution for increasing of modulus of elasticity of composite polymer reinforcement is the creation of combined reinforcement based on low-modulus and high-modulus fibers impregnated with epoxy polymer binder. Achieving the goal made it possible to establish trends for increasing the modulus of elasticity of composite reinforcement based on glass and carbon fibers with the use of an epoxy polymer matrix by evaluating the optimal ratio of the components of the epoxy binder within the framework of the well-known technology of the fillerless manufacturing method.

It has been established that one of the methods of increasing the modulus of elasticity of composite reinforcement is the modification of the thermosetting polymer binder with a reactive diluent - diglycidyl ether of the epichlorohydrin homo-oligomer. The action of the latter is based on its ability, in small quantities, to influence the structure of the matrix epoxy anhydride binder net, ensuring a relatively high yield of the sol fraction under the conditions of a shortened period of hardening time, provided for by the technology of obtaining composite reinforcement.

It is shown that in the presence of hybrid reinforcement and the optimal amount of the modifier, it is possible to achieve an elastic modulus of 50 GPa, which, in our opinion, is due to the implementation of increased adhesive contact with glass and carbon fibers and ensuring the necessary monolithicity of the polymer composite.

Keywords: composite polymer reinforcement, glass and carbon fiber, modulus of elasticity, adhesive strength.