

П.А. Білим, П.М. Фірсов, С.О. Надточій

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

ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СКЛОПЛАСТИКОВОЇ АРМАТУРИ ШЛЯХОМ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРНОГО СПОЛУЧНОГО

В статті розглядається питання підвищення корозійної стійкості композитної арматури на основі скляного волокна та епоксидно-гліцерного сполучного. Встановлено, що для підвищення корозійної стійкості композитної арматури доцільно застосовувати реакційноздатний сірковмісний фенольний модифікатор. Його функціональна дія базується на можливості зберігання монолітності склопластикової арматури у лужному середовищі бетону, її модуля пружності та необхідної міцності.

Ключові слова: композитна полімерна арматура, скловолокно, лужне середовище, модифікатор фенольного типу.

Постановка проблеми

Підвищення надійності та корозійної стійкості залізобетонних конструкцій в агресивних лужних середовищах може бути досягнуто створенням корозійностійких будівельних матеріалів нового покоління [1], а якість та довговічність будівель та споруд можуть бути забезпечені застосуванням корозійностійких конструкцій. У зв'язку з цим дуже актуальним стає питання використання в бетонних конструкціях неметалевої композитної арматури (АНК), що володіє винятковими властивостями.

Використання АНК значно підвищує термін служби таких конструкцій в агресивних середовищах і дозволяє заощадити значні кошти, велику кількість арматурної сталі, а також зберігає якість і зовнішній естетичний вигляд конструкцій у процесі експлуатації.

До недоліків склопластикових виробів слід віднести схильність до корозії під напруженням, релаксації напружень, а також чутливість до вологості та лугів. Це стосується алюмоборосилікатного скловолокна, тому при виготовленні композиту із застосуванням цього волокна до полімерного сполучного пред'являють підвищені вимоги щодо хімічного захисту волокна від впливу агресивних середовищ.

Відомі способи захисту сталевих арматур в залізобетонних конструкціях, які експлуатуються в агресивних по відношенню до металу середовищах, є дорогими і недовговічними, а збільшення захисного шару бетону веде до перевитрати бетону і збільшення вартості будівництва. У зв'язку з цим, з метою підвищення довговічності конструкцій набувають великого значення роботи, спрямовані на отримання корозійностійких неметалевих композитних матеріалів.

Характер ушкоджень склопластиків під впливом вологого середовища визначається, з одного боку, хімією поверхні, з другого – механікою руйнування.

Проведені дослідження допомагають зрозуміти явища, що відбуваються на атомарному та молекулярному рівнях при ушкодженнях під впливом лужного середовища.

Аналіз останніх досліджень у публікаціях

Всі силікатні скломатеріали є сумішшю оксидів металів, дисперсно розподілених у матриці двоокису кремнію у вигляді мікронеоднорідностей розміром 15–200 Å [2], які становлять до 50% маси обсягу скла і займають приблизно таку ж частину всієї поверхні. Навіть у найбільш водостійких виробках, таких як Е-скло (16% CaO , 14,5% Al_2O_3 , 9,5% B_2O_5 , 5% MgO і 55% SiO_2), значну частку несилікатних компонентів складають оксиди лужних чи лужноземельних металів. Ці оксиди гідрофільні, і тому адсорбція води на поверхні скла визначається, в першу чергу, гідратацією вказаних окисних мікронеоднорідностей. На поверхні скла утворюється плівка води досить великої товщини у вигляді полімолекулярного шару, що має лужні властивості.

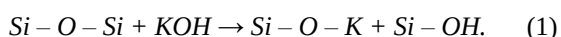
Встановлено, що вода лужних розчинів значною мірою впливає на матрицю (смола) поблизу поверхні розділу. В результаті дифузії води до гідрофільних домішок у смолі на поверхні розділу виникає осмотичний тиск, який призводить до утворення тріщин у смолі навколо волокна, розшарування матеріалу, руйнування волокна. Низька міцність композитів у вологому стані може бути пов'язана з пористістю, що утворилася в результаті попадання повітря в матеріал при його виготовленні. Неоднорідність розподілу сполучного

та армуючого матеріалу, їх недостатній зв'язок між собою збільшує пористість під час роботи під тиском, що призводить до втрати герметичності.

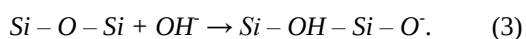
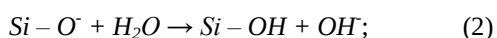
З іншого боку відомо, що водні розчини солей, кислот та лугів погіршують властивості полімерних композитних матеріалів, тобто можуть призводити до їхнього значного старіння. Загальною закономірністю результатів, отриманих авторами роботи [3], є підвищена активність розчинів кислот і лугів у порівнянні з дією дистильованої та морської води як при кімнатній, так і при підвищених температурах. При однакових концентраціях розчинів NaOH більш агресивний для склопластиків, ніж розчини HCl та H_2SO_4 .

Автори роботи [4] досліджували три варіанти дії на композит: в чистій воді, штучній морській воді та лужному розчині, що моделює середовище бетону ($118 \text{ г/л Ca(OH)}_2 + 4 \text{ г/л KOH} + 0,9 \text{ г/л NaOH}$). На приріст маси та зміну межі міцності при згині для всіх варіантів полімерного композита істотно впливав лужний розчин навіть за кімнатної температури. На думку авторів виявлені зміни властивостей викликані пластифікацією полімерної матриці. Ефекти від впливу лужного середовища також значні і катастрофічно знижують показники міцності при будь-яких температурах старіння, що дозволяє припустити домінуючу роль деструкції полімерної матриці хімічними реагентами. Мікроскопічні дослідження показали перетворення початкової гладкої поверхні склопластику в шорстку (нерівномірну) і появу мікротріщин в епоксидній матриці [5].

Крім того встановлено, що луги руйнують армуючі скляні волокна за допомогою реакції [6]:



Молекули води також беруть участь у хімічній взаємодії зі скловолокном у наступних реакціях [7]:



Отже, лужні розчини є дуже агресивними рідкими середовищами як для полімерних матриць, так і для армуючих скляних волокон композитів. Але оскільки початковою стадією корозійного руйнування матеріалу є руйнування полімерної матриці, то основним рішенням завдання по стійкості композиту буде розробка хімічно стійкого сполучного.

Формулювання мети статті

Метою роботи є дослідження корозійної стійкості неметалевої арматури в лужному

середовищі бетону із забезпеченням її тривалої безпеки за рахунок модифікації епоксиполімерного сполучного.

Для досягнення поставленої мети передбачається застосування реакційноздатного олігомерного компонента здатного забезпечити захисну дію полімерного сполучного від лужного середовища при зберіганні умов технології отримання та припустимих характеристик склопластикової арматури.

Матеріали та методики дослідження

Запропоновані зразки композитної арматури були виготовлені за технологією нідлтрузії. Скляні волокна були рівномірно розподілені в каналах і просочувались полімерним сполучником на основі епоксидної смоли при наступному співвідношенні компонентів [8]:

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

Оскільки при проведенні експериментальними випробуваннями встановлено, що дифузійна проникність епоксифенольних смол незалежно від виду напонувача не перевищувала $0,9 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, тому у якості модифікаторів застосовували модифікатори фенольного типу:

- фенолоформальдегідна смола резольного типу СФР 3014 (рідкої консистенції);
- фенолоформальдегідна смола новолачного типу СФР 305 (рідкої консистенції);
- фенолсульфідний олігомер (синтезований за методикою [9]).

Кількість фенольного модифікатора у полімерному сполучному за технологічним режимом отримання композитної арматури було доведено до 5%. При подальшому збільшенні вмісту модифікатора ступінь конверсії епоксидних груп становила не більше 70%, що різко знижувало експлуатаційні характеристики матеріалу. Загальне співвідношення полімерного сполучного та скляної арматури у композиті складало $\sim 60 \div 40$.

Ступінь перетворення (проходження реакції поліприсаднення) епоксидних систем за умовами технології отримання, оцінювали методом гель-золь аналізу. Екстракцію блочних зразків проводили киплячим ацетоном в апараті Сокслета протягом 24 годин.

Значення модуля пружності склопластикової арматури та блочних зразків поліепоксидних сполучних 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.

Міцність на розтяг та необхідний ступінь зміни маси зразків композитної арматури при дії лужного розчину оцінювали за стандартними методиками (ДСТУ Б В.2.7-42-97).

Виклад основного матеріалу

Як видно з експериментальних даних, наведених на рис. 1, натурні зразки склопластику мають досить високі показники модуля пружності та коливаються в межах $1,4 \div 1,6$ ГПа, що свідчить про достатній рівень суцільності матеріалів. Але при дії лужного середовища даний показник знижується. Характер зміни пружної складової при модифікації фенольними олігомерами має певні відмінності. Причому, більш інтенсивно він знижується для композитів що мають модифікатори традиційних типів фенольних смол – резольного та новолачного типу.

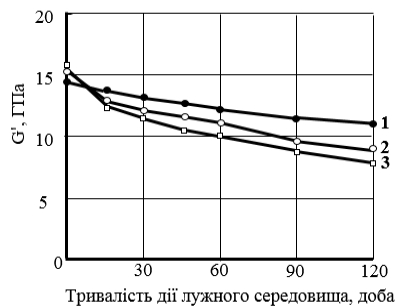


Рис. 1. Залежність зниження динамічного модуля пружності композитної арматури від часу дії лужного середовища. Тип присутнього фенольного модифікатора у полімерній матриці зразка:
1 – фенолсульфідний олігомер; 2 – резольна смола;
3 – новолачна смола

У даному випадку можливо передбачати, що ефект пластифікованої дії лужного середовища більш інтенсивно відбувається за рахунок присутності ефірних груп між бензолними кільцями фенольних модифікаторів.

Пластифікація (набухання) в порах призводить до виникнення механічних напружень і є однією з основних причин тріщиноутворення. Існування таких повітряних порожнин обумовлює виникнення внутрішніх напружень. Ці напруження добре фіксуються навколо бульбашок водного розчину за методом подвійного променезаломлення лінійно поляризованого світла. У загалі це сприяє появі тріщин, і, тим самим, створюється можливість проникнення вологи у матеріал [10].

З іншого боку, у присутності сульфідних містків фенолсульфідного модифікатора відбувається помітне зниження ступеня втрати модуля пружності, що на думку авторів

обумовлюється блокуючою дією арилсульфідних груп і пояснюється посиленням міжмолекулярної взаємодії у полімерної матриці.

Очевидно, що при введенні полімерних модифікаторів можуть одночасно протікати два процеси: звичайна міжмолекулярна пластифікація і хімічне щеплення полімерного модифікатора до реакційноздатних макромолекул, яка, мабуть, для різних типів полімерних модифікаторів надає різний вплив на ці процеси. Виходячи з цього, при малих концентраціях полімерного модифікатора (до 5 мас. ч.) процеси впорядкування та хімічного щеплення призводять до ущільнення молекулярної упаковки в системі, що у нашому випадку характерно для фенольних смол новолачного та резольного типу. В той же час, за умов технології отримання у матеріалах такого типу різко зростають внутрішні напруження, що призводить до утворення поверхневих дефектів (мікротріщин). В кінцевому рахунку це може негативним чином позначатися на міцнісних характеристиках композиту.

Зниження механічних властивостей і процеси дифузії водневих розчинів сприяють ослабленню адгезійної міцності скловолокон з полімерним сполучним, в результаті чого відбувається оголення волокон і верхній тканинний шар доволі легко відшаровується від виробу, оголюючи наступний шар. На поперечному зрізі виробу можна було побачити руйнування верхнього шару арматурного склопластику, відшарування сполучного та уламків скла і утворення тріщин.

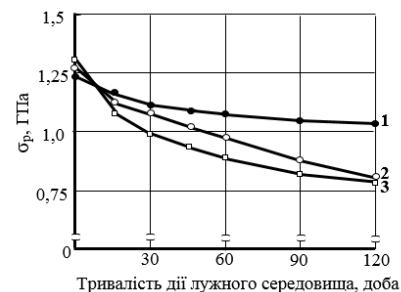


Рис. 2. Залежність зниження міцності при розтязі композитної арматури від часу дії лужного середовища. Тип присутнього фенольного модифікатора у полімерній матриці зразка:
1 – фенолсульфідний олігомер; 2 – резольна смола;
3 – новолачна смола

З експериментальних даних наведених на рис. 2 видно, що в присутності наведених модифікаторів також спостерігається зниження міцності зразків композитної арматури за аналогією до пружних властивостей. При цьому необхідно звернути увагу на той факт, що після чотирьохмісячного впливу лужного середовища криві залежності, де застосовували модифікатори традиційних фенольних смол, сходяться до близьких значень

(~0,76 ГПа). Отримані дані передбачають можливість пошкодження полімерної матриці та армуючих волокон за формулами (1)-(3).

Крім того, вода лужних розчинів адсорбується на поверхні гідрофільних оксидів (SiO_2) у вигляді гідроксильних груп і молекул, які утримуються поверхневими гідроксилами за рахунок водневих зв'язків, про що свідчать дані спектроскопічних досліджень (при частоті смуг поглинання 3750 cm^{-1} та 3650 cm^{-1} [5]). У вершини тріщини або дефекту іони натрію або інші катіони під дією води піддаються гідролізу з утворенням гідроксиду металу, який, у свою чергу, викликає гідроліз силосанових зв'язків, послаблюючи таким чином сітчасту структуру двоокису кремнію. Експериментальна енергія активації ($18,8 \text{ ккал/моль}$) ототожнювалася з енергією активації дифузії іона натрію масі скла ($20\text{--}25 \text{ ккал/моль}$) [6]. Пластична деформація скла в області перед тріщиною дуже мала, і замість рівномірного розподілу напруження відбувається розтріскування матеріалу по ослабленим центрам.

Такий процес деструкції скляних волокон можливий при інтенсивному «вимиванні» матричного сполучного з композиту. Для перевірки цього явища було проведено дослідження по втраті та приросту маси композиту в умовах поглинання лужного середовища і наступного сушіння зразків склопластика (табл. 1).

Таблиця 1
Результати впливу розчинів лугів на зміну маси склопластиків

Модифікатор	Втрата маси, % *	Приріст маси, %
-	0,12	0,15
Фенолсульфідний олігомер	0,03	0,12
Резольна смола	0,09	0,15
Новолачна смола	0,08	0,14

* - втрата маси зразків визначалась після витримки протягом 48 годин над CaCl_2 .

Склопластики при силових впливах мають тенденцію до прогресуючого і незворотного пошкодження. У нашому випадку навантаження при виникненні ушкоджень становить лише 60% відповідної статичної межі міцності. В умовах розтягу перша ознака пошкодженості проявляється у вигляді відшарування волокон від матриці, розшарування до повного руйнування зразка.

При розгляді поведінки матеріалу у водному середовищі необхідно сказати і про кавітацію. Кавітація - одна з основних причин ерозійного руйнування склопластику. Низька кавітаційна стійкість характерна для всіх типів склопластиків.

Отримані дані свідчать про те, що дія лужного середовища обумовлює підвищену втрату маси композиту, як для немодифікованого так і для модифікованого традиційними фенольними смолами. У свою чергу це забезпечують високу ступінь проникнення лугів в об'єм матеріалу, доступ до армованих волокон з наступним їх пошкодженням.

Висновки

Встановлено, що для підвищення корозійної стійкості композитної арматури на основі епоксидногібридного сполучного доцільно застосовувати реакційноздатний сірковмісний фенольний модифікатор. Його функціональна дія базується на можливості зберігання монолітності склопластикової арматури у лужному середовищі бетону, її модуля пружності та необхідної міцності.

Література

1. Kumarasamy S. Influence of Fuel Absorption on the mechanical properties of glass-fiber-reinforced epoxy laminates / S. Kumarasamy, N. Mazlan, M. Abidin, A. Anjang // Journal of King Saud University: Engineering Sciences. – 2020. – Vol. 32(8). – P. 548-554.
2. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник / Б.Ю. Корнілович, О.Р. Андрієвська, М.М. Плем'яніков, Л.М. Спасьонова. – Київ: «Освіта України», 2013. – 178 с.
3. Amaro A. Effects of alkaline and acid solutions on glass/epoxy composites / A. Amaro, P. Reis, M. Neto, C. Louro // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – Vol. 98(4). – P. 853-862.
4. Cabral-Fonseca S. Durability of carbon fibre reinforced polymer laminates used to reinforced concrete structures / S. Cabral-Fonseca, J. Nunes, M. Rodrigues, M. Eusébio // Science and Engineering of Composite Materials. – 2011. – Vol. 18(4). – P. 201-207.
5. Amaro A. Effect of different acid solutions on glass/epoxy composites / A. Amaro, P. Reis, M. Neto, C. Louro // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2013. – Vol. 32(14). – P. 1018-1029.
6. Kattaguri R. Effects of acid, alkaline, and seawater aging on the mechanical and thermomechanical properties of glass fiber/epoxy composites filled with carbon nanofibers / R. Kattaguri, A. Fulmali, R. Prusty, B. Ray // Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – Vol. 137(10). – Art. 48434.
7. Garg M. Carbon nanotube-reinforced glass fiber epoxy composite laminates exposed to hygrothermal conditioning / M. Garg, S. Sharma, R. Mehta // Journal of Materials Science. – 2016. – Vol. 51(18). – P. 8562-8578.
8. Arabi N. Statistical models for the hardened properties of self-compacting concrete / N. Arabi, K. Mustafa, H. Al-Mattarneh, K. Al-Qadi // American Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2009. – Vol. 2(4). – P. 764-770.
9. Kishore K. Polymers containing disulfide, tetrasulfide, diselenide and ditelluride linkages in the main chain in polymer synthesis / K. Kishore, K. Ganesh // Polymer Engineering. – Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1995. – P. 81-121.
10. Фізико-хімія полімерів: навчальний підручник / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – Київ: НАУ, 2009. – 312 с.

References

1. Kumarasamy S., Mazlan N., Abidin M., Anjang A. (2020) Influence of Fuel Absorption on the mechanical properties of glass-fiber-reinforced epoxy laminates. *Journal of King Saud University: Engineering Sciences*. Vol. 32(8). P. 548-554.
2. Kornilovych B.Yu., Andriievskia O.R., Plemiannikov M.M., Spasyonova L.M. (2013) *Fizychna khimiia kremnezemu i nanodispersnykh sylikativ: navchalnyi posibnyk*. Kyiv: «Osvita Ukrainy», 178 s.
3. Amaro A., Reis P., Neto M., Louro C. (2013) Effects of alkaline and acid solutions on glass/epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 98(4). P. 853-862.
4. Cabral-Fonseca S., Nunes J., Rodrigues M., Eusébio M. (2011) Durability of carbon fibre reinforced polymer laminates used to reinforced concrete structures. *Science and Engineering of Composite Materials*. Vol. 18(4). P. 201-207.
5. Amaro A., Reis P., Neto M., Louro C. (2013) Effect of different acid solutions on glass/epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol. 32(14). P. 1018-1029.
6. Kattaguri R., Fulmali A., Prusty R., Ray B. (2020) Effects of acid, alkaline, and seawater aging on the mechanical and thermomechanical properties of glass fiber/epoxy composites filled with carbon nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 137(10). Art. 48434.
7. Garg M., Sharma S., Mehta R. (2016) Carbon nanotube-reinforced glass fiber epoxy composite laminates exposed to hygrothermal conditioning. *Journal of Materials Science*. Vol. 51(18). P. 8562-8578.
8. Arabi N., Mustafa K., Al-Mattarneh H., Al-Qadi K. (2009) Statistical models for the hardened properties of self-compacting concrete. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*. Vol. 2(4). P. 764-770.
9. Kishore K., Ganes K. (1995) Polymers containing disulfide, tetrasulfide, diselenide and ditelluride linkages in the main chain in polymer synthesis. *Polymer Engineering*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, P. 81-121.
10. Maslennikova L.D., Ivanov S.V., Fabuliak F.H., Hrushak Z.V. (2009) *Fizyko-khimiia polimeriv: navchalnyi pidruchnyk*. Kyiv: NAU, 312 s.

Рецензент: доктор технічних наук, професор, проректор з наукової роботи М.К. Сухонос, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна.

Автор: БІЛИМ Павло Анатолійович
кандидат хімічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – pashha56@ukr.net
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9473-4280>

Автор: ФІРСОВ Павло Михайлович
кандидат технічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – pavelfirsov1991@gmail.com
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9119-3968>

Автор: НАДТОЧІЙ Сергій Олександрович
аспірант
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – Snadtochiy0730@gmail.com
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7741-1551>

INCREASING OF THE CORROSION RESISTANCE OF FIBERGLASS PLASTIC REINFORCEMENT THROUGH MODIFICATION OF THE POLYMER BINDER

P. Bilym, P. Firsov, S. Nadtochiy

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

The issue of increasing the corrosion resistance of composite reinforcement, based on glass fiber and epoxy anhydride binder, is considered. The proposed samples of composite reinforcement were manufactured by needle extrusion technology. Glass fibers were evenly distributed in the channels and impregnated with a polymer binder based on epoxy resin. The amount of phenolic modifier in the polymer binder, according to the technological mode of obtaining composite reinforcement, was brought up to 5%. With a further increase in the content of the modifier, the degree of conversion of epoxy groups was no more than 70%, which sharply reduced the operational characteristics of the material. The overall ratio of polymer binder and glass reinforcement in the composite was ~ 60÷40. It was established that at low concentrations of the polymer modifier (up to 5 wt. parts), the processes of ordering and chemical grafting lead to compaction of the molecular grouping in the system, which in our case is characteristic of phenolic resins of the novolach and resol types. At the same time, under the conditions of the production technology, internal stresses in materials of this type increase sharply, which leads to the formation of surface defects (microcracks). At the tip of a crack or defect, sodium ions or other cations under the action of water undergo hydrolysis to form metal hydroxide, which, in turn, causes hydrolysis of siloxane bonds, thus weakening the mesh structure of silicon dioxide. The experimental activation energy was identified with the activation energy of sodium ion diffusion in the glass mass. But the plastic deformation of the glass in the region before the crack is very small, and instead of a uniform distribution of stress, the material cracks along the weakened centers. The obtained data indicate that the action of the alkaline environment causes an increased loss of mass of the composite, both for the unmodified and for those modified with traditional phenolic resins. In turn, this ensures a high degree of penetration of alkalis into the volume of the material, access to reinforced fibers with their subsequent damage. To increase the corrosion resistance of composite reinforcement based on an epoxy anhydride binder, it is advisable to use a reactive sulfur-containing phenolic modifier. Its action is based on the ability to maintain the permissible monolithicity of fiberglass in the alkaline environment of concrete, the modulus of elasticity and necessary strength.

Keywords: composite polymer reinforcement, fiberglass, alkaline environment, phenolic modifier.