



PAWEŁ ŁUKOWSKI, *P.Lukowski@il.pw.edu.pl*

GRZEGORZ ADAMCZEWSKI, *G.Adamczewski@il.pw.edu.pl*

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

WSTĘPNA OCENA MOŻLIWOŚCI SAMONAPRAWY KOMPOZYTU EPOKSYDOWO-CEMENTOWEGO

PRELIMINARY EVALUATION OF POSSIBILITIES OF SELF-REPAIR OF EPOXY-CEMENT COMPOSITE

Streszczenie W niniejszej pracy przedstawiono wyniki wstępnych prac dotyczących możliwości nadania kompozytowi epoksydowo-cementowemu zdolności do samonaprawy. Omówiono różne sposoby technicznej realizacji tej koncepcji, w tym zwłaszcza zastosowanie żywicy epoksydowej bez utwardzacza. Przedstawiono opracowaną przez autorów metodykę badawczą, pozwalającą na kontrolowane obniżanie wytrzymałości próbek, co jest niezbędne dla wiarygodnej oceny samonaprawialności materiału. Wyniki badań rozpoznawczych wykazały, że możliwa jest optymalizacja materiału kompozytu; przedstawiono wyniki optymalizacji i ich analizę. Wskazano na konieczność dalszych badań i określono ich najważniejsze cele, w tym minimalizację negatywnego wpływu nieutwardzonej żywicy na niektóre właściwości modyfikowanego kompozytu.

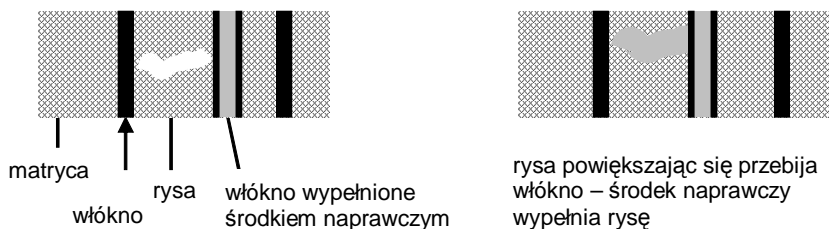
Abstract The paper deals with the preliminary investigations on the self-repairing ability of epoxy-cement composites. Various possibilities of technical realisation of that idea have been described, including the use of the epoxy resin without a hardener. The method developed by the authors for the controllable decreasing of the strength of the samples has been presented as a necessary tool for reliable evaluation of self-repairing ability. The results of the first tests have showed that the material optimisation of the composite is possible; the results of optimisation and their discussion are presented. The needs of further test are formulated, including the limitation of the negative effect of non-hardened resin on some properties of the composite.

1. Wprowadzenie; koncepcja samonaprawialności materiału budowlanego

Naprawa konstrukcji jest często procesem trudnym technicznie, a zarazem kosztownym. Jednym z zadań współczesnej inżynierii materiałów budowlanych jest opracowanie materiałów budowlanych o zwiększonej trwałości, co pozwoliłoby na zmniejszenie częstotliwości napraw. Z drugiej strony, poszukiwane są takie rozwiązania materiałowo-technologiczne, które stanowiłyby ułatwienie samego procesu naprawczego. Perspektywę połączenia obu tych kierunków badawczych stwarza koncepcja betonów i zapraw samonaprawialnych [1]. W sprzyjających warunkach na skutek karbonatyzacji w betonie może zachodzić zjawisko „samozaleczania” rys, to znaczy ich wypełniania produktem karbonatyzacji – węglanem wapnia [2]. Samonaprawa natomiast polega na działaniu materiału naprawczego specjalnie wprowadzonego w trakcie wytwarzania mieszanki betonowej, które to działanie następuje w przewidziany sposób i w założonych okolicznościach.

Jednym ze sposobów nadania betonowi zdolności do samonaprawy jest umieszczenie materiału naprawczego, zwykle żywicy i, osobno, utwardzacza, w mieszance betonowej

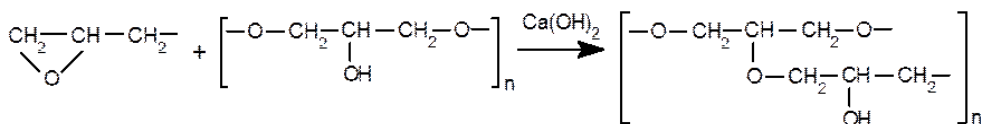
w specjalnych mini-kapsułkach. Po przekroczeniu założonego, krytycznego poziomu naprężeń kapsułki pękają, uwalniając żywicę i utwardzacz, które powinny się wymieszać, wnikać do powstałej mikrorysy i utwardzając się powstrzymać jej propagację. Środek naprawczy może także być umieszczany w kruchych włóknach, które następnie dodaje się do mieszanki betonowej jako składnik zbrojenia rozproszonego. Rozwiązanie takie zaproponowała C.M. Dry w latach osiemdziesiątych XX w. [3]. Innym wariantem tej metody jest dodawanie do mieszanki betonowej ciekłej żywicy, zawierającej utwardzacz w rozproszonych w niej kapsułkach (rys. 1).



Rys. 1. Mechanizm samonaprawiania rys wewnątrz betonu wg metody C.M. Dry

2. Spoiwa epoksydowo-cementowe stosowane bez utwardzacza

Duża reaktywność grup epoksydowych w łańcuchach nieutwardzonej żywicy epoksydowej powoduje, że w pewnych warunkach i w pewnym zakresie możliwe jest sieciowanie polimeru bez udziału utwardzacza, pod wpływem czynnika katalitycznego (rys. 2); rolę tę może spełniać obecny w zaczynie cementowym wodorotlenek wapnia [4]. Badania Y. Ohamy wstępnie potwierdziły taką możliwość [5]. Badania prowadzone w Katedrze Inżynierii Materiałów Budowlanych Politechniki Warszawskiej wykazały jednak, że nadmiar żywicy może przy większych zawartościach (powyżej 20% masy cementu) powodować pogorszenie niektórych właściwości tworzywa [6].



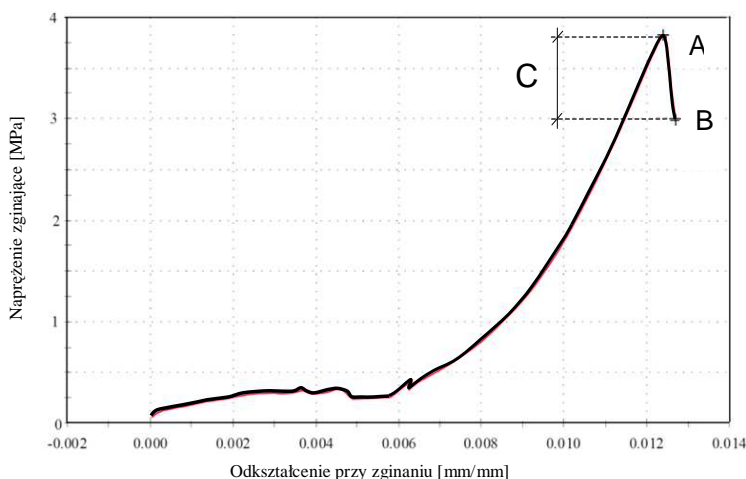
Rys. 2. Sieciowanie żywicy epoksydowej pod wpływem wodorotlenku wapnia

Modyfikacja spoiw cementowych żywicą epoksydową bez utwardzacza stanowi jeden z nowych, a przy tym najbardziej obiecujących ze względów praktycznych, kierunków rozwoju technologii kompozytów polimerowo-cementowych. Oprócz względów technologicznych, szczególnie atrakcyjna jest tu możliwość wykorzystania tego rodzaju materiałów jako samonaprawialnych. Przy zawartości polimeru w spoiwie wynoszącej 20% i więcej, stopień usieciowania żywicy epoksydowej stosowanej bez utwardzacza szacuje się na około 50% [7]; nadmiar nieutwardzonej żywicy pozostaje początkowo zamknięty w porach stwardniałego zaczynu. W miarę występowania obciążeń żywica zostaje uwolniona i wypełnia powstające mikrorysy w strukturze tworzywa, gdzie wchodząc w kontakt z wodorotlenkiem wapnia ulega usieciowaniu i utwardzeniu. Mikrorysy zostają uszczelnione i scalone.

3. Metodyka badań i oceny zdolności do samonaprawy

W przypadku typowych badań wytrzymałościowych pomiarowi podlegają wartości maksymalnych naprężeń przenoszonych przez dany materiał. W celu określenia efektywności samonaprawy konieczna jest istotna zmiana w metodyce badania. Ocena ilościowa jest możliwa jedynie w sytuacji, w której znana jest wartość badanej cechy w chwili rozpoczęcia procesu samonaprawy. Takie podejście wymusza konieczność obniżenia, w kontrolowany sposób, wartości badanej cechy do poziomu odniesienia.

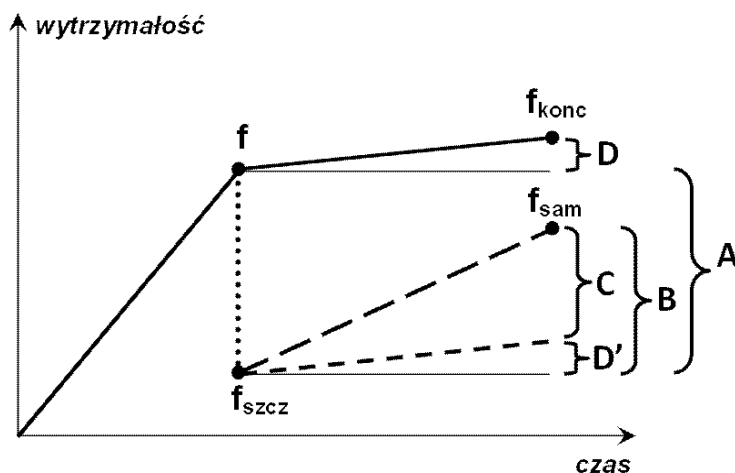
W prezentowanych badaniach zastosowano jednorazowe obciążenie zginające o charakterze statycznym, przeprowadzane na próbkach prostokątnych o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm. Kontrolowany proces osłabiania próbek realizowano przez precyzyjne określenie chwili, w której siła zginająca wywołuje zarysowanie próbki (wykorzystano sterowaną komputerowo maszynę wytrzymałościową o dużej precyzji). Rozwarcie rysy jest związane ze spadkiem wartości siły zginającej, co wynika z osłabienia zarysowanej struktury materiału (rys. 3). Punkt A na rys. 3 odpowiada wytrzymałości próbki na zginanie. Jest to wartość naprężenia powodującego zarysowanie, przy którym próbka nie może już przenosić działającego obciążenia. Punkt B oznacza wartość naprężenia w chwili zakończenia próby zginania. Odcinek C, odpowiadający różnicy naprężeń w punktach A i B, wyznacza spadek naprężenia wywołanego propagacją rysy w próbce. Dobierając odpowiednio wartość C można kontrolować rozwartość rysy. Taki sposób badania pozwala na uzyskanie oczekiwanego osłabienia próbek, które następnie będą podlegać procesowi samonaprawy.



Rys. 3. Zależność naprężenie-odkształcenie uzyskana w trakcie próby zginania [8]

Wykonane próbki podzielono na trzy grupy, z których każda liczyła 6 próbek zaprawy epoksydowo-cementowej. Dla pierwszej oraz drugiej grupy próbek przeprowadzono kontrolowane osłabienie struktury, działając siłą zginającą (obciążanie jednopunktowe) w wyżej opisany sposób; uzyskano w ten sposób wartość wytrzymałości na zginanie (f). Następnie, określono wytrzymałość szcztątkową (f_{szcz}) grupy pierwszej, przeprowadzając ponownie próbę zginania na osłabionych przez zarysowanie próbkach. Grupę drugą próbek pozostawiono na pewien czas w celu umożliwienia samonaprawy, po czym określono ich wytrzymałość na zginanie (f_{sam}). Trzecią grupą próbek (nieosłabianych) dojrzywała przez czas równy sumie czasu dojrzewania oraz samonaprawy grupy drugiej, po którym określono ich końcową (f_{kone}) wytrzymałość na zginanie (rys. 4).

Czas dojrzewania próbek zaprawy epoksydowo-cementowej ustalono na 28 dni w warunkach zalecanych przez normy europejskie dla betonów i zapraw polimerowo-cementowych [9], tzn. 1 dzień pod folią + 2 dni szczelnego owinięcia w folię + do czasu badania przechowywanie w $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C} / 60\% \pm 5\%$ wilgotności względnej. Okres ten jest z jednej strony typowym czasem dojrzewania próbek zapraw i betonów do badań normowych, a z drugiej strony stanowi kompromis między dwiema przeciwstawnymi przesłankami determinującymi czas badania: potrzebą zachowania jak najdłuższej zdolności do samonaprawy oraz faktu, że wiele uszkodzeń struktury materiału ma miejsce w początkowym okresie użytkowania obiektu [10, 11]. W celu umożliwienia procesu samonaprawy próbki osłabione pozostawiono na kolejne 28 dni w warunkach laboratoryjnych ($21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C} / 60\% \pm 5\%$ wilgotności względnej).



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie rozwoju wytrzymałości kompozytu epoksydowo-cementowego podczas badania zdolności do samonaprawy; A – kontrolowane osłabienie próbki, B – wzrost wytrzymałości w czasie samonaprawy, C – samonaprawa, D' – wzrost wytrzymałości w czasie samonaprawy przez „naturalne” dojrzewanie próbki ($D' = D$) (wg autorów)

Jako miarę efektywności samonaprawy przyjęto dwie wielkości, stopień powrotu (STP) i stopień samonaprawy (STS).

Stopień powrotu zdefiniowano jako stosunek całkowitego wzrostu wytrzymałości w czasie samonaprawy (B) do spadku wytrzymałości na skutek kontrolowanego osłabienia materiału (A). Stopień powrotu obejmuje także „naturalne” dojrzewanie próbki w czasie samonaprawy ($D' = D$):

$$STP = \frac{B}{A} = \frac{f_{sam} - f_{szcz}}{f - f_{szcz}} \quad (1)$$

Stopień samonaprawy (STS) zdefiniowano jako stosunek wzrostu wytrzymałości spowodowanego samą tylko samonaprawą (B – D') do spadku wytrzymałości na skutek kontrolowanego osłabienia materiału (A):

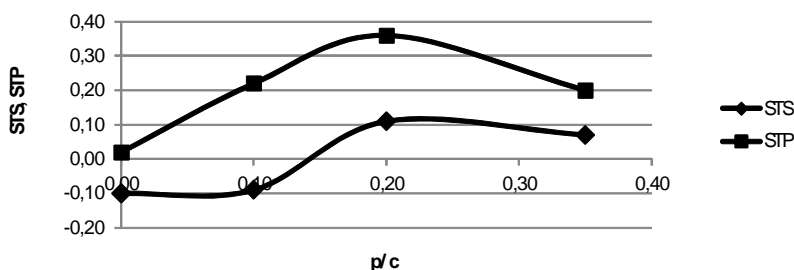
$$STS = \frac{B - D'}{A} = \frac{B - D}{A} = \frac{(f_{sam} - f_{szcz}) - (f_{konc} - f)}{f - f_{szcz}} \quad (2)$$

Przyrost wytrzymałości nieuszkodzonej próbki, który nie jest związany z samonaprawą struktury, można określić jako różnicę wartości wytrzymałości końcowej f_{konc} i wytrzymałości f po 28 dniach. Oszacowanie efektu dojrzewania w próbce uszkodzonej jest trudniejsze, ponieważ dotyczy jedynie tej części przekroju próbki, który nie został naruszony przez zarysowanie. Można przypuszczać, że wpływ ten w próbce zarysowanej będzie mniejszy niż w przypadku próbki nieuszkodzonej; z tego względu przyjęcie wzrostu wytrzymałości próbki uszkodzonej (D') równego wzrostowi wytrzymałości próbki niezarysowanej (D) (por. rys. 4) wiąże się raczej z niedoszacowaniem niż przeszacowaniem stopnia samonaprawy.

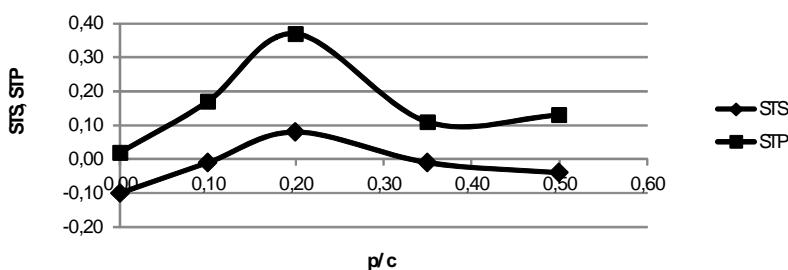
4. Wyniki badań i dyskusja

W ramach badań wstępnych określono stopień powrotu i stopień samonaprawy kompozytów epoksydowo-cementowych bez utwardzacza przy różnej zawartości modyfikatora polimerowego (rys. 5 i 6). Polimer wprowadzano do mieszanki w postaci emulsji wodnej i w postaci ciekłej żywicy. Stosowano cement portlandzki CEM I 32,5 R i piasek normowy; stosunek spoiwo/kruszywo wynosił 1:3 masowo, przy zachowaniu stałego współczynnika woda/cement równego 0,5.

Rysy powstające w trakcie kontrolowanego osłabiania próbek miały rozwarłość 25÷50 μm . Współczynnik zmienności w odniesieniu do stopnia samonaprawy oraz stopnia powrotu wynosił, przy różnych składach kompozytu, od 5 do 25%.



Rys. 5. Stopień powrotu (STP) i stopień samonaprawy (STS) zaprawy epoksydowo-cementowej przy różnych zawartościach żywicy (p/c); żywica w postaci emulsji wodnej, stosowana bez utwardzacza



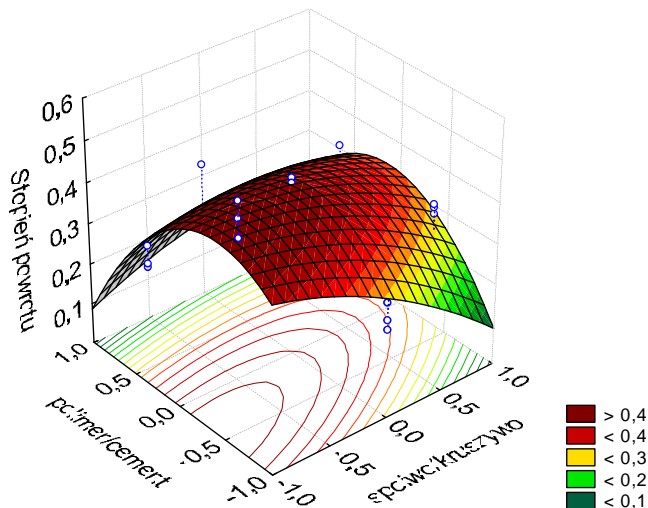
Rys. 6. Stopień powrotu (STP) i stopień samonaprawy (STS) zaprawy epoksydowo-cementowej przy różnych zawartościach żywicy (p/c); żywica w postaci żywicy ciekłej, stosowana bez utwardzacza

Wyniki badań wykazały, że istnieje taka zawartość żywicy epoksydowej, stosowanej bez utwardzacza, przy której skuteczność samonaprawy modyfikowanego kompozytu jest największa. Mniejsza ilość polimeru jest niewystarczająca do efektywnej samonaprawy, natomiast przy większych ilościach przeważa efekt osłabienia wytrzymałości przez nieutwardzoną żywicę.

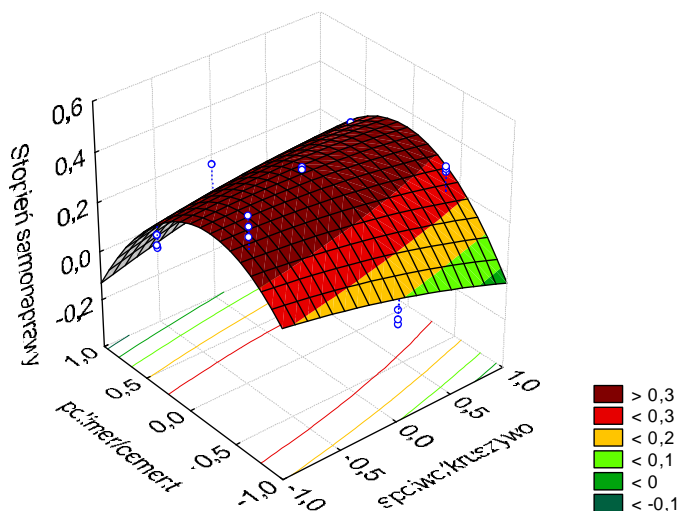
Powyższe wnioski stanowiły przesłankę optymalizacji materiałowej zaprawy epoksydowo-cementowej ze względu na zdolność do samonaprawy. Badano zaprawę modyfikowaną żywicą epoksydową w postaci emulsji wodnej. Jako zmienne materiałowe przyjęto:

- zawartość polimeru w stosunku do cementu (masowo), p/c , zakres zmienności 0,10-0,35;
- zawartość spoiwa (cement + polimer) w stosunku do kruszywa (masowo), s/k , zakres zmienności 0,33÷0,60.

Na podstawie badań przeprowadzonych z zastosowaniem statystycznego planu eksperymentu Boxa-Behnkena (7 punktów pomiarowych) sformułowano model materiałowy kompozytu ze względu na stopień powrotu i stopień samonaprawy (rys. 7 i 8).



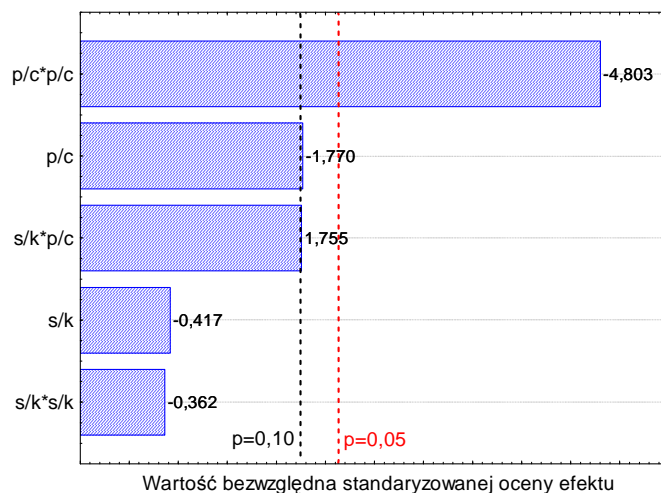
Rys. 7. Zależność stopnia powrotu, STP, zaprawy epoksydowo-cementowej bez utwardzacza od stosunku polimer/cement, p/c i spoiwo/kruszywo, s/k (zmienne kodowane)



Rys. 8. Zależność stopnia samonaprawy, STS, zaprawy epoksydowo-cementowej bez utwardzacza od stosunku polimer/cement, p/c i spoiwo/kruszywo, s/k (zmienne kodowane)

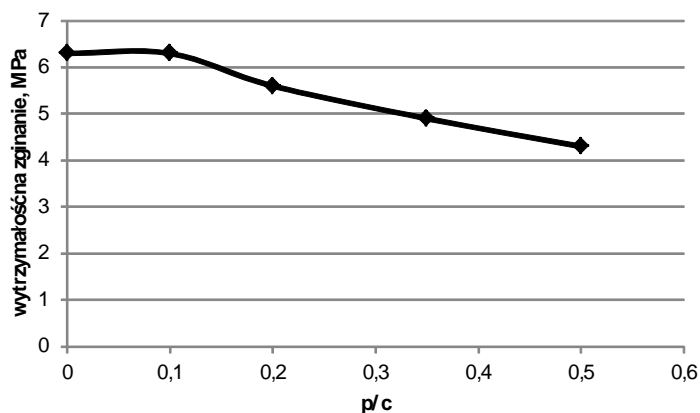
Współczynniki determinacji R^2 w obu przypadkach przekraczały 0,70, zatem jakość modelu jest wystarczająca do celów optymalizacji. Wartości zmiennych materiałowych, optymalne ze względu na stopień samonaprawy kompozytu, wyznaczono metodą siatki oraz metodą algorytmu genetycznego, uzyskując w obu przypadkach zgodne wyniki: $p/c_{opt} = 0,19$ i $s/k_{opt} = 0,34$.

Analiza istotności statystycznej składników kompozytu metodą Pareto wykazała (rys. 9), że efektywność samonaprawy zależy w decydującej mierze od zawartości polimeru, a w mniejszej od spoiwa mineralnego.



Rys. 9. Statystyczna istotność składników modelu materiałowego kompozytu epoksydowo-cementowego przy poziomie istotności $p = 0,05$ i $0,10$

Wstępne badania weryfikacyjne potwierdzają poprawność optymalizacji. Obecnie realizowane są prace badawcze, których celem jest uzyskanie szerszej charakterystyki technicznej zoptymalizowanego kompozytu, a także ograniczenie niekorzystnego wpływu nieutwardzonej żywicy na niektóre właściwości tworzywa (rys. 10).



Rys. 10. Wytrzymałość na zginanie zapraw epoksydowo-cementowych o różnej zawartości żywicy stosowanej bez utwardzacza

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazują, że istnieje możliwość nadania betonowi i zaprawie cementowej zdolności do samonaprawy przez jego modyfikację żywicą epoksydową stosowaną bez utwardzacza. Zdaniem autorów, osiągnięte w badaniach wstępnych wartości stopnia powrotu, ok. 40%, i stopnia samonaprawy, ok. 10%, są obiecujące, jednak powinny wzrosnąć w wyniku optymalizacji materiałowej kompozytu. Ponadto, dalsze potrzeby badawcze obejmują określenie czasu, w jakim możliwa jest samonaprawa oraz ewentualnej możliwości powtórzenia tego procesu. Ponieważ nadmiar nieutwardzonej żywicy negatywnie wpływa na niektóre właściwości kompozytu epoksydowo-cementowego, niezbędne jest określenie warunków technologicznych, które pozwolą na zminimalizowanie tego wpływu.

Literatura

1. Czarnecki L., Łukowski P.: *Betony i zaprawy samonaprawialne – krok ku inteligentnym materiałom naprawczym*. Materiały Budowlane, 2, 2008, 2÷4.
2. Reinhardt H.-W., Jooss M.: Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. *Cement and Concrete Research*, 7, 2003, 981÷985.
3. Dry C.M.: US Patent No. 19900540191: Self-Repairing, Reinforced Matrix Materials.
4. Kakiuchi H.: *New epoxy resins*. Shokodo, Tokio, 1985.
5. Ohama Y., Demura K.: Superior properties of epoxy-modified mortars and concretes without hardener. 3rd Southern African Conference on Polymers in Concrete, Johannesburg, 1997, 240÷249.
6. Łukowski P., *Rola polimerów w kształtowaniu właściwości spoiw i kompozytów polimerowo-cementowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2008.
7. Katsuhata T., Ohama Y., Demura K.: Investigation of microcracks self-repair function of polymer-modified mortars using epoxy resins without hardeners. 10th International Congress on Polymers in Concrete, 2001, Hawaii (CD).
8. Łukowski P., Adamczewski G.: Samonaprawa kompozytu epoksydowo-cementowego; ocena możliwości. *Przegląd Budowlany*, 6, 2010, 56÷59.
9. PN-EN 12190:2000 *Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych – Metody badań – Oznaczanie wytrzymałości na ściskanie zaprawy naprawczej*.
10. Van der Zwaag S.: An introduction to material design principles: damage prevention versus damage management. In: "Self Healing Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science", Springer Verlag, 2007, 1–18.
11. Salet T., Shlangen E.: Early-age crack control in tunnels. *Proceedings of Euromat Conference '97*, vol. 4, Maastricht, 1997, 367÷377.

Niniejszy artykuł opracowano w ramach realizacji projektu badawczego MNiSW nrN506 257637.