

УДК 691.175.3

Халикова Р.А. – аспирант

E-mail: rizida.khalikova@yandex.ru

Старовойтова И.А. – кандидат технических наук

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Сулейманов А.М. – доктор технических наук, профессор

E-mail: sulejmanov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Изучение адгезионного взаимодействия в системе «базальтовое волокно – гибридное связующее»¹

Аннотация

В работе изучено адгезионное взаимодействие в системе «волоконистый наполнитель – гибридное связующее» и оценен его вклад в увеличении механических характеристик базальтопластиковой арматуры. Установлено, что введение в состав связующего углеродных нанотрубок приводит к увеличению адгезионной прочности на 27,7 % и росту физико-механических характеристик арматуры. По комплексу механических свойств базальтопластиковая арматура разработанных составов не уступает промышленным аналогам, а её предельная температура эксплуатации выше на 100-180 °С.

Ключевые слова: адгезионная прочность, гибридное связующее, базальтовое волокно, углеродные нанотрубки, система «волокно-связующее», базальтопластиковая арматура.

Прочность полимерных композиционных материалов (ПКМ) зависит от целого ряда физико-химических и технологических факторов, тесно связанных друг с другом. Ключевую роль в обеспечении прочности таких материалов играет адгезионная прочность соединения «волокно-матрица» (τ_0) в элементарной ячейке композита. От нее зависит и то, насколько полно будет реализован вклад прочностных характеристик волокон в прочность ПКМ, и то, по какому механизму будет происходить разрушение материала. Поэтому поверхность раздела «волокно-связующее» следует изучать отдельно.

Переходная зона, возникающая между адгезивом (связующим) и субстратом (волокном), является одним из важных элементов адгезионного соединения. Она отражает состояние поверхности субстрата, способность компонентов к взаимопроникновению, химическому и межмолекулярному взаимодействию и т.д. Именно в ней создаются дефекты, а ее структура и надмолекулярная прочность определяют механизм деформации, появление трещин и характер разрушения [1, 2].

Наиболее эффективным способом регулирования адгезионной прочности является модифицирование полимерного связующего. Модифицирование позволит уменьшить остаточные напряжения на границе раздела, улучшить смачивание связующим поверхности волокна и регулировать механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы.

Определение адгезионной прочности соединений «волокно-связующее» представляет собой достаточно сложную задачу с точки зрения стандартизации экспериментальных образцов и условий измерений.

Целью данной работы явилось изучение адгезионной прочности в системе «базальтовое волокно – связующее» и определение физико-механических характеристик базальтопластиковой арматуры на гибридных связующих.

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности на выполнение НИР (проектная часть) «Разработка научно-технологических основ малотоннажной строительной химии – как отрасли строительной индустрии России (эффективной отрасли национальной экономики России)», Задание № 7.1955.2014/К.

Существующие методы определения адгезионной прочности можно условно разделить на макро- и микромеханические. Объектами исследования макромеханических методов являются реальные ПКМ – слоистые пластики, механические испытания которых проводят при различных видах нагружения. Если адгезив и субстрат находятся в твердом состоянии, адгезионная прочность определяется напряжением (сдвиг, отрыв, кручение), необходимым для разрушения адгезионного соединения. Если компоненты соединения находятся в высокоэластическом состоянии, то определяется усилием отслаивания адгезива от субстрата.

Образцы для микромеханических испытаний отличаются от других адгезионных соединений формой и размерами (рис.) [3].

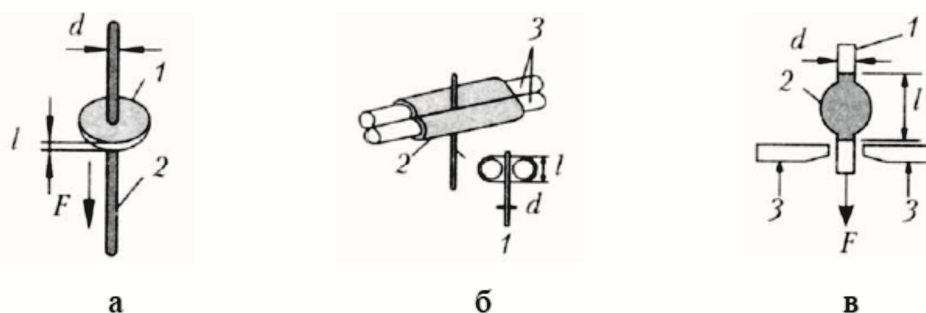


Рис. Схемы образцов для микромеханических испытаний методом выдергивания:
а) классический метод pull-out: 1 – волокно диаметром d , 2 – слой полимера толщиной l ;
б) метод трех волокон: 1 – «тонкое волокно», адгезия к которому определяется, 2 – слой полимера, 3 – два «толстых волокна», на которые наносится адгезив;
в) метод microbond: 1 – волокно, 2 – капля связующего, 3 – лезвия бритвы

В нашей работе для испытаний адгезии «волокно-связующее» был использован классический метод pull-out. Измерение проводили на модельных образцах по предлагаемой методики Горбаткиной Ю.А. [4]. В качестве субстрата использовали комплексную нить базальтового ровинга диаметром около 150 мкм. Образцы готовили в чашечках из алюминиевой фольги: глубина чашечки – 3 мм, диаметр – 8 мм; в центр чашечек вставляли волокно, а затем заливали связующее (высота слоя связующего составляла около 1 мм). В качестве связующего использовали 2 системы:

- гибридное связующее на основе полиизоцианата и полисиликата натрия (при массовом соотношении компонентов 80:20);
- гибридное связующее, модифицированное концентратом углеродных нанотрубок в КМЦ (содержание УНТ – 0,1 масс. %).

Измерение адгезии в каждой из систем проводили на 30 образцах. Для испытаний использовали разрывную машину РМИ-250, скорость нагружения составляла 40 мм/мин. При испытаниях определяли усилие F , необходимое для сдвига волокна относительно слоя отвержденного связующего (табл. 1). Адгезионную прочность каждого i -го испытанного образца рассчитывали по формуле 1:

$$\tau_i = \frac{F_i}{S_i}, \quad (1)$$

где F_i – нагрузка, необходимая для выдергивания волокна из слоя отвержденного адгезива; S_i – площадь соединения, $S = \pi \times d \times l$, где d – диаметр волокна (проволоки), l – длина адгезионного соединения.

Для оценки разброса значений экспериментальных данных испытаний оценены среднее арифметическое, среднеквадратическое отклонение, стандартное отклонение и коэффициент вариации.

Сначала рассчитывали $\bar{x}$ – среднее арифметическое значение по формуле 2:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + \dots + x_n), \quad (2)$$

Среднеквадратическое отклонение [5] рассчитывали по формуле 3:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (3)$$

Стандартное отклонение – оценка среднеквадратического отклонения случайной величины x относительно её математического ожидания на основе несмещённой оценки её дисперсии рассчитывали по формуле 4:

$$s = \sqrt{\frac{n}{n-1} \sigma^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (4)$$

где σ^2 – дисперсия; x_i – i -й элемент выборки; n – объём выборки.

Коэффициент вариации характеризует относительную меру отклонения измеренных значений от среднеарифметического (формула 5):

$$V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где σ – среднеквадратическое отклонение, $\bar{x}$ – среднее арифметическое.

Коэффициент вариации испытаний составляет менее 10 %, что характеризует изменчивость вариационного ряда незначительной.

Таблица 1

Результаты испытаний системы «волокну-гибридное связующее» на адгезию

№ обр.	Диаметр субстрата d, мм	Длина адгезион- ного соединения l, мм	Площадь соединения S, мм ²	Нагрузка F, кгс	Адгезионная прочность τ , МПа	Среднеквадратическое / стандартное отклонение / дисперсия
«Базальтовое волокно – гибридное связующее»						
1	0,15	0,93	0,44	7,2	16,4	2,4/2,44/5,76
2	0,15	0,97	0,46	7,5	16,3	2,5/2,54/6,25
3	0,15	0,87	0,41	8,0	19,5	0,7/0,71/0,49
4	0,15	0,85	0,40	8,3	20,8	2,0/2,03/4,00
5	0,15	0,87	0,41	6,9	16,8	2,0/2,03/4,00
6	0,15	0,82	0,39	8,8	22,6	3,8/3,86/14,44
7	0,15	0,87	0,41	8,6	21,0	2,2/2,24/4,84
8	0,15	0,90	0,42	7,8	18,6	0,2/0,2/0,04
9	0,15	0,85	0,40	7,5	18,7	0,1/0,1/0,01
10	0,15	0,83	0,39	9,2	23,6	4,8/4,88/23,04
11	0,15	0,97	0,46	7,8	17,0	1,8/1,83/3,24
12	0,15	0,92	0,43	8,6	20,0	1,2/1,22/1,44
13	0,15	0,93	0,44	9,1	20,7	1,9/1,93/3,61
14	0,15	0,95	0,45	8,1	18,0	0,8/0,81/0,64
15	0,15	0,92	0,43	8,2	19,1	0,3/0,31/0,09
16	0,15	0,93	0,44	7,9	18,0	0,8/0,81/0,64
17	0,15	0,9	0,42	7,7	18,3	0,5/0,51/0,25
18	0,15	0,95	0,45	7,2	16,0	2,8/2,85/7,84
19	0,15	0,88	0,41	6,4	15,6	3,2/3,25/10,24
20	0,15	0,90	0,42	5,3	12,6	6,2/6,31/38,44
21	0,15	0,92	0,43	9,3	21,6	2,8/2,85/7,84
22	0,15	0,93	0,44	8,5	19,3	0,5/0,51/0,25
23	0,15	0,93	0,44	8,8	20,0	1,2/1,22/1,44
24	0,15	0,93	0,44	8,5	19,3	0,5/0,51/0,25
25	0,15	0,90	0,42	8,7	20,7	1,9/1,93/3,61
26	0,15	0,92	0,43	9,3	21,6	2,8/2,85/7,84
27	0,15	0,93	0,44	7,9	18,0	0,8/0,81/0,64
28	0,15	0,95	0,45	8,0	17,8	1,0/1,02/1,00

Продолжение таблицы 1

29	0,15	0,97	0,46	7,8	17,0	1,8/1,83/2,34
30	0,15	0,95	0,45	9,1	20,2	1,4/1,42/1,96
Среднее значение					18,8	1,8/1,86/5,25
<i>«Базальтовое волокно – модифицированное гибридное связующее (0,1 масс. % УНТ)»</i>						
1	0,15	0,96	0,45	11,0	24,4	0,4/0,41/0,16
2	0,15	0,94	0,44	10,3	23,4	0,6/0,61/0,36
3	0,15	0,93	0,44	10,9	24,8	0,8/0,81/0,64
4	0,15	0,95	0,45	11,4	25,3	1,3/1,32/1,69
5	0,15	0,97	0,46	10,7	23,3	0,7/0,71/0,49
6	0,15	0,95	0,45	10,3	22,9	1,1/1,12/1,21
7	0,15	0,96	0,45	10,5	23,3	0,7/0,71/0,49
8	0,15	0,93	0,44	10,7	24,3	0,3/0,31/0,09
9	0,15	0,90	0,42	11,3	26,9	2,9/2,95/8,41
10	0,15	0,92	0,43	10,7	24,9	0,9/0,92/0,81
11	0,15	0,94	0,44	10,9	24,8	0,8/0,81/0,64
12	0,15	0,99	0,47	10,9	23,2	0,8/0,81/0,64
13	0,15	0,96	0,45	10,6	23,6	0,4/0,41/0,16
14	0,15	0,93	0,44	11,2	25,5	1,5/1,53/2,25
15	0,15	0,96	0,45	10,4	23,1	0,9/0,92/0,81
16	0,15	0,97	0,46	10,2	22,2	1,8/1,83/3,24
17	0,15	0,92	0,43	10,6	24,7	0,7/0,71/0,49
18	0,15	0,95	0,45	10,9	24,2	0,2/0,2/0,04
19	0,15	0,99	0,47	10,6	22,6	1,4/1,42/1,96
20	0,15	0,97	0,46	11,2	24,3	0,3/0,31/0,09
21	0,15	0,98	0,46	10,5	22,8	1,2/1,22/1,44
22	0,15	0,98	0,46	11,2	24,3	0,3/0,31/0,09
23	0,15	0,97	0,46	10,4	22,6	1,4/1,42/1,96
24	0,15	0,99	0,47	10,5	22,3	1,7/1,73/2,89
25	0,15	0,94	0,44	10,1	23,0	1,0/1,02/1,00
26	0,15	0,96	0,45	11,0	24,4	0,4/0,41/0,16
27	0,15	0,97	0,46	11,0	23,9	0,1/0,1/0,01
28	0,15	0,95	0,45	10,3	22,9	1,1/1,12/1,21
29	0,15	0,97	0,46	10,9	23,7	0,3/0,31/0,09
30	0,15	0,98	0,46	11,4	24,8	0,8/0,81/0,64
Среднее значение					24	0,9/0,91/1,14

В качестве модифицирующей добавки для гибридного связующего был выбран твердый концентрат УНТ марки С W2-45 (фирмы Arkema, Франция). Graphistrength С W2-45 представляет собой многослойные углеродные нанотрубки, диспергированные в карбоксиметилцеллюлозе (содержание УНТ – 45 масс. %) [6-8].

Из представленных данных видно, что введение УНТ приводит к увеличению адгезионной прочности с 18,8 МПа (для немодифицированных связующих) до 24 МПа (для связующих, модифицированных 0,1 масс. % УНТ). В случае испытания системы «базальтовое волокно – гибридное связующее» – 12 образцов имеют смешанный – адгезионно-когезионный характер разрушения, в системе «базальтовое волокно – модифицированное гибридное связующее» – 23 образца. Увеличение адгезионной прочности при введении УНТ обуславливается тем, что нанодисперсные частицы концентрируются на границе раздела фаз в системе «волокно-связующее» и заполняют дефектные зоны с меньшей плотностью. Вполне закономерно, что это должно привести также к увеличению физико-механических характеристик полимеркомпозитной арматуры.

Образцы базальтопластиковой арматуры на разработанном гибридном связующем подвергали механическим испытаниям согласно ГОСТ 31938-2012 «Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия». Были определены:

1. Предел прочности при осевом растяжении. Предел прочности $\sigma_{\text{в}}$, МПа, определяли по формуле (6):

$$\sigma_{\text{в}} = \frac{P}{A}, \quad (6)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; A – площадь поперечного сечения стержня $A = \frac{\pi d^2}{4}$, мм².

2. Модуль упругости. Значение начального модуля упругости E_f , МПа, рассчитывали как отношение приращений нагрузок при растяжении в интервале от 0,2Р до 0,5Р и деформаций по формуле (7):

$$E_f = \frac{P_1 - P_2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)A} \quad (7)$$

где P_1 – нагрузка, составляющая (50 ± 2) % разрушающей нагрузки, Н; P_2 – нагрузка, составляющая (20 ± 2) % разрушающей нагрузки, Н; ε_1 – деформация, соответствующая нагрузке P_1 ; ε_2 – деформация, соответствующая нагрузке P_2 .

3. Предел прочности при сжатии. Предел прочности ε_{sc} , МПа, рассчитывали по формуле (8):

$$\varepsilon_{sc} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (8)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; d – номинальный диаметр, мм.

4. Предел прочности при поперечном срезе. Предельное напряжение при поперечном срезе τ_{sh} , МПа, рассчитывали по формуле (9):

$$\tau_{sh} = \frac{P}{2A} \quad (9)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; A – площадь поперечного сечения образца, $A = \frac{\pi d^2}{4}$, мм².

5. Устойчивость к щелочам. Метод предусматривает испытания по двум схемам:

- схема А – система, при которой образцы погружаются в щелочной раствор с последующим растяжением до полного разрушения. Контролируемые параметры – уровень pH, температура щелочного раствора, время выдержки;

- схема Б – система, при которой образцы, один конец которых снабжен испытательной муфтой для крепления его в испытательной машине, а другой, находившийся в щелочном растворе, соединен с бетоном, с последующим выдергиванием из бетона.

Контролируемые параметры – уровень pH, температура щелочного раствора, время выдержки. Щелочной раствор моделирует жидкую фазу бетона и имеет состав: 8,0 г NaOH и 22,4 г КОН на 1 л дистиллированной воды. Значение pH щелочного раствора находится в пределах от 12,6 до 13. В нашей работе испытания проводили по схеме А.

6. Предельная температура эксплуатации. Метод основан на анализе термомеханической диаграммы, полученной при испытании образца на поперечный трехточечный изгиб до заданного значения прогиба и нагреве изогнутого образца в нагревательной камере, регистрации изменения нагрузки по мере роста температуры.

Длина образцов для испытаний составляла 12d – 60 мм. Длина рабочего участка этих образцов находилась в пределах 9d – 45 мм.

В табл. 2 представлены результаты испытаний в сравнении с промышленными аналогами.

Таблица 2

Результаты испытания базальтопластиковой арматур с промышленными аналогами

Наименование показателя	Требования ГОСТ 31938-2012	БПА на гибридном связующем	БПА на модифицированном гибридном связующем	Аналоги
Предел прочности при растяжении, МПа	> 800	838	1050	900-1100
Модуль упругости при растяжении, ГПа	> 50	53,5	52	45-55
Предел прочности при сжатии, МПа	> 500	600	805	600-800
Предел прочности при поперечном срезе, МПа	> 150	313	438	250-300
Устойчивость к щелочам: снижение предела прочности при растяжении после выдержки в щелочной среде $\Delta\sigma$, %	не более 25	18	19	15-18
Предельная температура эксплуатации, °С	> 60	220-230	270-280	100-120

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При введении в гибридное связующее концентрата УНТ адгезионная прочность соединения «базальтовое волокно – связующее» возрастает на 27,7 %, что вносит свой вклад в увеличении механических характеристик БПА.

2. Механические параметры БПА возрастают при введении в состав связующего УНТ:

- прочность при осевом растяжении – на 25,7 %;

- прочность при сжатии – на 34,2 %;

- прочность при поперечном срезе – на 40 %.

3. Сравнительный анализ комплекса свойств БПА на модифицированных гибридных связующих и промышленных аналогов выявил, что по механическим характеристикам и щелочестойкости разработанные композиции практически не уступают аналогам, а по предельной температуре эксплуатации значительно их превосходят.

4. Экономическая эффективность применения модифицированных гибридных связующих в составах БПА при расчёте сырьевой себестоимости составляет 37,8 %, это обусловлено заменой части дорогостоящих органических компонентов на доступное неорганическое сырьё.

Список библиографических ссылок

1. Чалых А.Е., Щербина А.А. Адгезия полимеров // Клеи. Герметики. Технологии, 2007, № 11. – С. 2-15.
2. Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Щербина А.А., Балашова Е.Г. Адгезионные свойства сополимеров этилена и винилацетата // Клеи. Герметики. Технологии, 2008, № 7. – С. 2-10.
3. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов – М.: МГУ, 2010. – 68 с.
4. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезионная способность саженнаполненных эпоксидов // Клеи. Герметики. Технологии, 2008, № 11. – С. 2-5.
5. Фихтенгольц Г.М. Основы математического анализа. 4-е изд., стер. – М.: Лань, Ч. 1, 2002. – 440 с.
6. Хозин В.Г., Старовойтова И.А., Майсурадзе Н.В., Зыкова Е.С., Халикова Р.А., Корженко А.А., Тринеева В.В., Яковлев Г.И. Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композитов // Строительные материалы, 2013, № 2. – С. 4-10.
7. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Корженко А.А., Халикова Р.А., Зыкова Е.С. Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок // Строительные материалы, 2014, № 1. – С. 12-20.
8. Старовойтова И.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Халикова Р.А. Особенности процессов структурообразования при модифицировании гибридных связующих // Материалы научных трудов Четвертых Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве». – Казань, 2014. – С. 89-90.

Khalikova R.A. – post-graduate student

E-mail: rizida.khalikova@yandex.ru

Starovoitova I.A. – candidate of technical sciences

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Sulejmanov A.M. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: sulejmanov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Studying of adhesive interaction in system «basalt fiber – hybrid binder»

Resume

In the development and manufacture of basalt reinforcement on the hybrid binders, considerable attention was paid to research and improve the mechanical properties, chemical resistance. Adhesive strength in the «fiber – hybrid binders» has not been studied previously.

Although the transition zone occurs between the adhesive (binder) and substrate (fiber), is one of the important elements of the adhesive joint. It reflects the state of the surface of the substrate, the phase state of the system, the ability of components to the interpenetration, chemical and intermolecular interactions, etc. It is there are defects, and its phase structure and supramolecular strength determine the mechanism of deformation, cracking and fracture.

The most effective way to regulate the adhesive strength is a modification of the polymeric binder. The modification will reduce the residual stresses at the interface to improve the wetting of the surface of the binder fiber and to regulate the mechanism of destruction of surface layers of the polymeric matrix.

Definition adhesive strength of connections «fiber-binder» is a rather difficult task in terms of standardization of experimental samples and measurement conditions.

In our work to test the adhesion of «fiber-binder» was used by the classical method of pull-out. The measurement was conducted on model samples by the proposed method Gorbatkina Y.A.

Introduction CNT into the hybrid binder increases the adhesive strength on 27,7 %. This is because a nanoparticulate particle concentrating at the phase interface fill the defect area with a lower density. Quite naturally, it has also led to an increase in physical and mechanical characteristics of polymer composite reinforcement.

Keywords: adhesion strength, hybrid binders, basalt fiber, carbon nanotubes, the system «binder-fiber», basalt fiber reinforced.

Reference list

1. Chalykh A.E., Shcherbina A.A. Adhesion of polymers // Adhesives. Sealants. Technology, 2007, № 11. – P. 2-15.
2. Chalykh A.E., Stepanenko V.Iu., Shcherbina A.A., Balashova E.G. Adhesive properties of copolymers of ethylene and vinyl-acetic ester // Adhesives. Sealants. Technology, 2008, № 7. – P. 2-10.
3. Bogdanova Iu.G. Adhesion and its role in ensuring durability of polymeric composites – M.: MSU, 2010. – 68 p.
4. Gorbatkina Iu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G. Adhesive ability of the epoxides filled with soot // Adhesives. Sealants. Technology, 2008, № 11. – P. 2-5.
5. Fikhtengol'ts G.M. Bases of the mathematical analysis // 4 ed. – M.: Lan'. Part 1, 2002. – 440 p.
6. Khozin V.G., Starovoitova I.A., Maisuradze N.V., Zykova E.S., Khalikova R.A., Korzhenko A.A., Trineeva V.V., Yakovlev G.I. Nanomodification of polymer binders for constructional composites // Construction Materials, 2013, № 2. – P. 4-10.
7. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Korzhenko A.A., Khalikova R.A., Zykova E.S. Structure formation in organic-inorganic multiwall carbon nanotubes modified binders // Construction Materials, 2014, № 1. – P. 12-20.
8. Starovoitova I.A., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Khalikova R.A. Features of structure formation processes in the modification of hybrid binders // Materials science Proceedings of the Fourth Resurrection readings «Polymers in construction». – Kazan, 2014. – P. 89-90.