

*Gheorghe Croitoru*

## **Studiul influenței mediului alcalin al betonului asupra liantului epoxidic și barelor din compozite polimerice armate cu fibre de sticlă**

### **Abstract**

*The stability of various types of epoxide binders (epoxy-anhydride and epoxy-amine) for polymer-composite reinforcement (PCR) in the alkaline environment of the concrete (simulated with the help of water-cement suspension) at 23 °C and 80 °C has been studied. It is established that the sorption of water solution  $Ca(OH)_2$  is accompanied by destruction of polymers and leads to the plasticization and, as a result, to the decrease in micro-hardness and to the increase in bending resistance. It is also established that epoxy-amine binders are more resistant to the alkaline environment than epoxy-anhydride. Nano-modification of binders increases the stability of the PCR in the concrete and its durability.*

### **Rezumat**

*A fost cercetată rezistența diferitor tipuri de lianți epoxidici (epoxianhidridice și epoxiaminice) pentru armături din compozite polimerice armate cu fibre de sticlă în mediul alcalin al betonului cu ciment (modelat cu ajutorul soluției apoase de ciment) la 23 °C și 80 °C. S-a stabilit, că sorbția soluției apoase de  $Ca(OH)_2$  este însoțită de degradarea polimerilor, care duce la plastifiere, și ca urmare, la scăderea microdurității și creșterea rezistenței la încovoiere. S-a observat, că lianții epoxiaminici sunt mai rezistenți la mediul alcalin al betonului, decât cei epoxianhidridici. Nanomodificarea lianților mărește stabilitatea barelor din compozite polimerice armate cu fibre de sticlă în beton, precum și rezistența acestora.*

### **Резюме**

*Исследована стойкость различных видов эпоксидных связующих (эпоксидангидридных и эпоксидных) для полимеркомпозитной арматуры (ПКА) в щелочной среде бетона (смоделированной с помощью водно-цементной суспензии) при 23 °C и 80 °C. Установлено, что сорбция водного раствора  $Ca(OH)_2$  сопровождается деструкцией полимеров, приводя к пластификации и, как следствие, к снижению микротвердости и повышению прочности при изгибе. Установлено, что эпоксидные связующие более стойки к щелочной среде бетона, чем эпоксидангидридные. Наномодифицирование связующих повышает стойкость ПКА в бетоне и ее прочность.*

## **Introducere**

Barele din compozite polimerice armate cu fibre de sticlă (CPAFS) au început să fie produse la scară industrială cu douăzeci de ani în urmă și au fost utilizate ca armături pentru elemente portante și structuri din beton armat datorită rezistenței la coroziune, raportului favorabil

rezistență/greutate și a neutralității electromagnetice [1]. Aceste bare compozite sunt folosite în mod frecvent ca armături interioare pentru grinzi și plăci din beton [2, 3], precum și ca produse de armare pentru lucrări de reabilitare și consolidare a pereților din zidărie de cărămidă înglobate în șlițuri superficiale [4].

Barele din CPAFS solícitate la întindere nu se plasticizează înainte de rupere [5]. Comportarea la întindere a acestor bare este caracterizată printr-o relație cvasi-liniar elastică între tensiuni și deformații specifice până la cedare. Rezistența la întindere și modulul de elasticitate al barelor din CPAFS depind de o serie de factori care includ: tipul fazelor constituente (fibre și matrice), fracțiunea volumetrică de fibre (având în vedere faptul că fibrele participă în principal în preluarea eforturilor) precum și tehnologia de fabricație utilizată.

Barele din CPAFS se rapoartă la materiale compozite cu structură orientată, în care în calitate de liant se folosesc rășini epoxidice, adeseori dianice sau analoage, întărite cu anhidridă izometiltetahidroftalică (izo-AMTHF). Un mare interes în calitate de întăritor reprezintă și aminele aromatice, care asigură o termorezistență și stabilitate înaltă la mediile agresive [6, 7]. Ca bază a barelor din CPAFS, responsabilă de caracteristicile fizico-mecanice, servesc fibrele din sticlă, bazalt, carbon și aramidice, utilizate în tehnologie sub formă de bobine.

Din considerente economice în producția barelor din CPAFS se utilizează preponderent fibre din sticlă și bazaltice, deși rezistența și modulul de elasticitate a acestora este inferior fibrelor din carbon [8].

### **Condiții experimentale**

Una din cerințele prezentate barelor din CPAFS este stabilitatea barelor la acțiunea alcaliilor, metoda constând în menținerea probelor (timp de 30 zile) în soluție apoasă concentrată de alcalii (NaOH + KOH) la temperatura de 60°C. Însă condițiile reale, în care se află armăturile – piatra de ciment, mediul alcalin al căreia se asigură de Ca(OH)<sub>2</sub> – produsul de hidratare a cimentului.

În acest caz s-a modelat mediul agresiv al betonului cu ciment prin soluția Ca(OH)<sub>2</sub> sau printr-o suspensie de apă-ciment. Trebuie ținut seama și de faptul, că cea mai dură etapă pentru barele din CPAFS din beton este tratamentul termic al prefabricatelor (tratament la T = 80 – 90°C timp de 12-16 h). Pornind de la aceste condiții trebuie modelate mediul alcalin al betonului și condițiile de rezistență la alcalii a barelor din CPAFS, deoarece soluția corozivă de alcalii nu poate substitui soluția Ca(OH)<sub>2</sub> în afară de parametrul pH = 13 (Ca(OH)<sub>2</sub>).

Rezistența barelor din CPAFS la mediile agresive este asigurată de liantul epoxidic (LE), care acoperă fiecare fir și le integrează într-o bară monolit. De aceea, rezistența la alcalii a barelor din CPAFS este asigurată de liantul întărit – matricea polimerului epoxidic. Trebuie menționat faptul, că în procesul de întărire a rășinilor epoxidice cu anhidridi se formează grupări eterice complexe (fig. 1), care nu sunt stabile la mediul alcalin.

Însă în cazul aflării barelor din CPAFS în betonul cu ciment, situația este mult mai favorabilă, decât în soluția alcalină din apă-ciment, deoarece procesul de interacțiune are loc la limita zonei de contact și este controlată prin difuzia moleculelor de apă și a ionilor din porii pietrei de ciment în stratul superficial al liantului epoxidic. Procesul de difuziune și sorbție a soluției de săruri eterice complexe, care se formează în rezultatul reacției de întărire, slăbește parțial interacțiunea intermoleculară în polimer epoxidic, adică îl plastificază, ceea ce are nevoie să ducă la modificarea caracteristicilor fizico-mecanice corespunzătoare.

Scopul acestei lucrări constă în evaluarea comparativă a rezistenței la alcalii în mediul alcalin modelat al betonului a două tipuri de lianți în barelor din CPAFS: epoxianhidridic și epoxiaminic, în ambele cazuri modificate cu nanotuburi de carbon, și a barelor pe baza acestora.

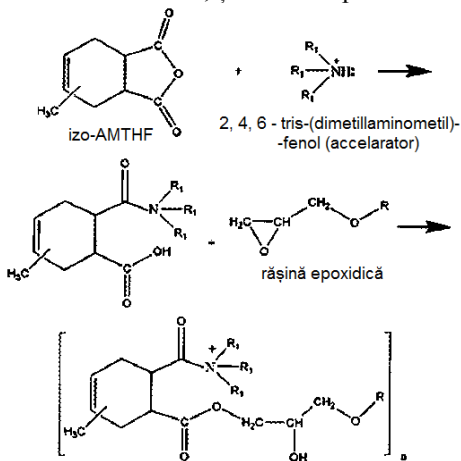


Fig. 1 Procesul de întărire a rășinilor cu anhidridă (izo-AMTHF)

### Rezultate experimentale. Interpretări

În această lucrare s-a studiat:

1. Amestecuri de tip I și de tip II – rășini epoxidice dianice modificate, compuși din doi componenți lichizi:

- rășină epoxidică – componentul A;

- întăritor (amină aromatică) – componentul B.

2. Rășină epoxidică bicomponentă.

3. Întăritor tip izo-AMTHF.

În calitate de modificator s-au utilizat nanotuburi de carbon sub formă de un concentrat solid.

Pentru cercetări s-au preparat câteva soluții (tab. 1).

Tabelul 1

Nr. compoziție	Compoziția liantului	Raportul componentilor, părți de masă
1	Rășină epoxidică bicomponentă + întăritor (componentul A al amestecului de tip I)	100:40
2	Rășină epoxidică bicomponentă + întăritor (componentul B al amestecului de tip II)	100:40
3	Amestecul de tip I + întăritor tip izo-AMTHF	100:42
4	Amestecul de tip II + întăritor tip izo-AMTHF	100:42
5	Rășină epoxidică bicomponentă + întăritor (componentul A al amestecului de tip I) + concentrat de nanotuburi de carbon	100:40
6	Rășină epoxidică bicomponentă + întăritor (componentul B al amestecului de tip II) + concentrat de nanotuburi de carbon	100:40
7	Rășină epoxidică bicomponentă + întăritor tip izo-AMTHF accelerator de întărire	100:80:2
8	Rășină epoxidică bicomponentă + întăritor tip izo-AMTHF accelerator de întărire + concentrat de nanotuburi de carbon	100:80:2

Mediul alcalin a fost preparat din soluție apoasă de ciment ( $\text{pH} = 13$ ). Influența acestui mediu asupra probelor cu compoziția 1 – 8 (tab. 1) s-a evaluat după variația de masă ( $\Delta G$ , %), microduritate ( $H$ ,  $\text{kg/mm}^2$ ) utilizându-se microdurimetru tip HVC-1000), rezistența la încovoiere ( $\sigma_{\text{inc}}$ , MPa) a unor prisme cu dimensiunile  $120 \times 15 \times 10$  mm.

Regimurile de expunere a probelor în soluția apoasă de ciment ( $\text{pH} = 13$ ) au fost:

- 16 h la  $80^\circ\text{C}$ ;

- 7 zile la  $23^\circ\text{C}$ .

În fig. 2 sunt prezentate curbe cinetice care au un caracter extrem cu vârfuri evidențiate de „creștere” peste 3 zile de expunere pentru lianții epoxiaminici (1-4) și peste 2 zile pentru lianții epoxianhidridici (compoziția 7).

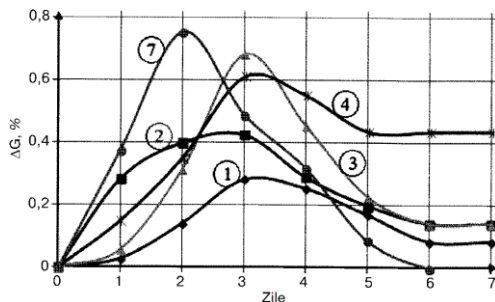


Fig. 2. Cinetica variației de masă a probelor ( $\Delta G$ , %), cu lanți întăritori, expuse în mediu alcalin de soluție apoasă de ciment ( $\text{pH} = 13$ ) la  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  (cifrele de lângă curbe – numerele compozițiilor conform tab. 1)

Compozițiile pe bază de rășină epoxidică bicomponentă, întărite cu amine aromatice, se umflă mai puțin în soluție apoasă de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , decât amestecurile de tip I și II. Dacă comparăm curbele de umflare 1 – 4 (fig. 2) cu curbele cinetice de scădere a microdurității, observăm o rezistență și densitate mai mare a împachetării moleculare a compozițiilor 1 – 2 pe bază de rășină epoxidică bicomponentă în comparație cu amestecurile epoxiaminice de tip I și II cu întăritori analogi.

Probabil că la expunerea polimerilor în soluția apoasă alcalină decurg două procese paralele: umflarea prin difuziune, care duce la creșterea masei probelor și plastifierea superficială a acestora; al doilea – degradarea și extragerea fracției de soluție coloidală primară și din nou formată. Într-o măsură mai mare umflarea și spălarea produselor de degradare se manifestă în polymerul epoxianhidridic (fig. 2, curba 7), ceea ce demonstrează despre o consistență mai mică a matricei moleculare a acestuia și aportul hidrolizei alcaline a grupului eteric complex. Totodată o microduritate mai mică a amestecurilor de tip I și II (fig. 3, curbele 3 și 4), decât liantul pe bază de rășină epoxidică bicomponentă și a componentilor tip B din amestecurile de tip I și II (fig. 3, curbele 1 și 2), indică asupra unei posibile prezențe în primii diluanți organici (plastifianților).

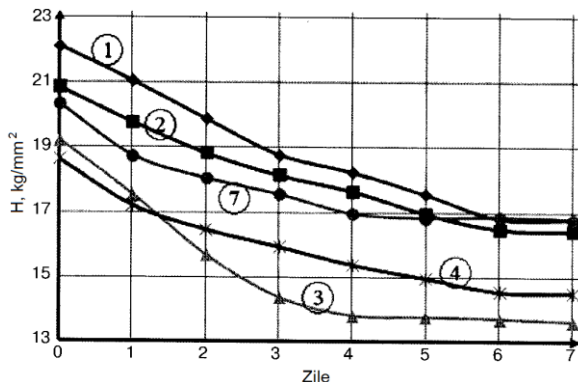


Fig. 3 Cinetica variației microdurității suprafeței probelor ( $H$ ,  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) cu lianți epoxidici, expuse în soluție apoasă alcalină de ciment ( $\text{pH} = 13$ ) la  $23\text{ }^\circ\text{C}$  (cifrele de lângă curbe numerele compozițiilor conform tab. 1)

Nanomodificarea lianților epoxidici cu nanotuburi de carbon a adus la o oarecare creștere a rezistenței lor la mediul alcalin, ceea ce se observă din curbele cinetice de sorbție (fig. 4), și scăderea microdurității (fig. 5) – caracterul de variație a ambilor indicatori în timp ( $\Delta G$ , % și  $H$ ,  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) este analog cu același la polimerii nemodificați.

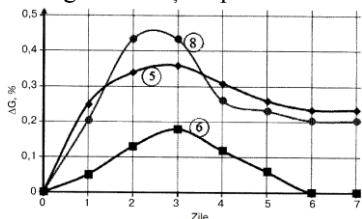


Fig. 4. Cinetica variației de masă a probelor nanomodificate ( $\Delta G$ , %), cu lianți întăritori, expuse în mediu alcalin de soluție apoasă de ciment ( $\text{pH} = 13$ ) la  $23\text{ }^\circ\text{C}$  (cifrele de lângă curbe – numerele compozițiilor conform tab. 1)

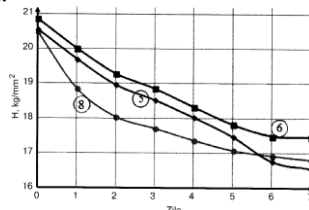


Fig. 5. Cinetica variației microdurității suprafeței probelor nanomodificate ( $H$ ,  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) cu lianți epoxidici, expuse în soluție apoasă alcalină de ciment ( $\text{pH} = 13$ ) la  $23\text{ }^\circ\text{C}$  (cifrele de lângă curbe numerele compozițiilor conform tab. 1)

Un criteriu important de stabilitate a lianților epoxidici la mediile agresive este rezistența la încovoiere, care depinde mult de starea suprafeței probelor și degradarea a acestora. În fig. 6 sunt prezentate histogramele  $\sigma_{\text{inc}}$  a probelor inițiale: probelor, menținute timp de 16 h la  $80\text{ }^\circ\text{C}$  în mediu apos alcalin de soluție de ciment, și după 7 zile de expunere în soluție la  $23\text{ }^\circ\text{C}$ .

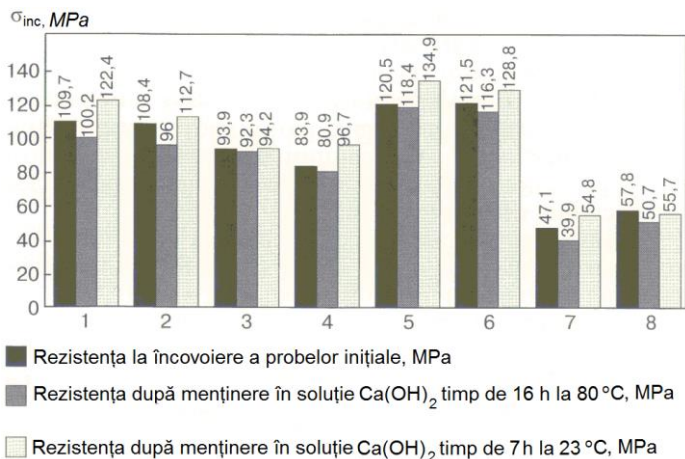


Fig. 6. Rezistența la încovoiere a probelor prismatice cu lianți epoxidici de diferite compoziții (tab. 1)

Rezultatele încercărilor a celor opt compoziții sunt în concordanță cu datele precedente privind variația masei probelor și microdunitatea acestora. Menținerea în mediu lichid, în cazul regimului de 23 °C timp de 7 zile, în cazul plastifierii de absorbție duce la creșterea firească a rezistenței și micșorarea microdunității. La un regim mai dur de expunere în soluție alcalină fierbinte, degradarea superficială decurge mai intens, prevalând asupra întăririi.

Variația masei și microdunității probelor cu lianți epoxidici, după menținerea în soluție alcalină timp de 16 h la 80 °C sunt prezentate în tab. 2.

Tabelul 2

Nr. compoziție	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔG, %	0,35	0,38	0,58	0,67	0,37	0,34	0,42	0,41
Microdunitate, kg/mm <sup>2</sup>	22,2/16,23	20,9/16,03	19,2/12,89	18,7/13,05	21,5/16,56	21,2/16,72	20,4/15,18	20,6/15,68

NOTĂ – înainte de bară – microdunitatea probelor inițiale; după bară – după expunere

Pe baza compozițiilor studiate de lianți epoxidici au fost confecționate în condiții de laborator probe din bare CPAFS cu diametrul de 6 mm, care au fost încercate la încovoiere în condiții de temperatură normală și după menținerea timp de 16 h la 80 °C în soluție apoasă de ciment, care imită condițiile de lucru a barelor din CPAFS la execuția elementelor prefabricate cu utilizarea procesului de tratament termic.

Din rezultatele încercărilor sub formă de histograme, prezentate în fig. 7, se observă că tratamentul termic al prefabricatelor din beton, armate cu bare din CPAFS, duce la scăderea rezistenței barelor ca urmare a degradării liantului polimeric pe suprafața acestora. Acest lucru se poate răsfrânge negativ și asupra rezistenței elementului din beton armat, deoarece

degradarea în zona de contact poate să micșoreze aderența barelor din CPAFS cu betonul.

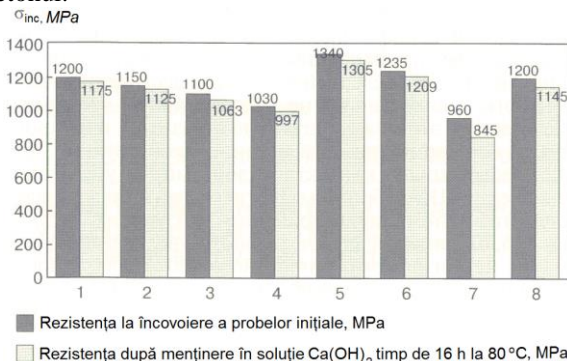


Fig. 7. Rezistența la încovoiere a probelor barelor din CPAFS cu lianți epoxidici de diferite compoziții (tab. 1)

Din histograme rezultă faptul că nanomodificarea lianților (compozițiile 5, 6 și 8) duce la o creștere considerabilă a rezistenței la încovoiere a materialului compozit în raport cu rezistența barelor din CPAFS nemodificate (compozițiile 1, 2 și 7 corespunzător).

## Concluzii

Utilizarea barelor din CPAFS pentru armare necesită o caracterizare detaliată pentru cunoașterea completă a proprietăților necesare proiectării.

Mediul alcalin al betonului cu ciment este agresiv fizic (umflare) și chimic (degradare) în raport cu lianții epoxidici ai barelor din CPAFS. În acest caz polimerii epoxiaminici (rășină epoxidică bicomponentă + amina aromatică) demonstrează nu numai o rezistență mecanică mai mare, dar și o stabilitate la mediul alcalin al betonului cu ciment.

Barele din CPAFS pe bază de rășină epoxidică bicomponentă, întărită cu amine aromatice, au indicatori mecanici mai buni și stabilitate la mediul alcalin, decât barele de armătură pe bază de liant epoxianhidridic (rășină epoxidică bicomponentă + întăritor tip izo-AMTHF) și pe bază de amestecuri de tip I și de tip II, care, probabil, conțin plastifianți sau diluanți.

Introducerea nanotuburilor de carbon în lianții epoxidici de ambele tipuri măresc considerabil rezistența barelor din CPAFS, însă într-o măsură mai mică influențează asupra stabilității lor la mediul alcalin al betonului.

Tratamentul termic al prefabricatelor din beton, armate cu bare din CPAFS, micșorează considerabil rezistența acestora la încovoiere, din



această cauză pentru accelerarea întăririi betonului trebuie folosite regimuri mai moderate de tratament termic sau de utilizat aditivi acceleratori complecși pentru întărirea betonului.

## **Bibliografie**

1. fib FRP reinforcement in RC structures, fib Task Group 9.3, fib Bulletin 14, International Federation for Structural Concrete (fib), Lausanne, 2007.

2. H.Y. Leung and R.V. Balendran, Flexural behavior of concrete beams internally reinforced with GFRP rods and steel rebars, Structural Survey, 2003, 21(4), 146.

3. L. Ombres, T. Alkhrdaji T., A. Nanni, Flexural analysis of one-way concrete slabs reinforced with GFRP rebars, in Crivelli-Visconti, I. (Ed.), International Meeting on Composite Materials, PLAST 2000, Proceedings, Advancing with Composites, Milan, p. 243.

4. D. Tinazzi, C. Modena, and A. Nanni, Strengthening of Masonry Assemblages with FRP Rods and Laminates, International Meeting on Composite Materials, PLAST 2000, Proceedings, Advancing with Composites 2000, Ed. I. Crivelli-Visconti, Milan, Italy, May 9-11, 2000, 411.

5. ACI 440.3R-04 Guide test methods for fiber-reinforced polymers (FRPs) for reinforcing or strengthening concrete structures, American Concrete Institute, Farmington Hills, USA, 2004. 6. I. Biczok, Concrete Corrosion and Protection, Technical Publishing House, Bucharest, 1965.

6. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 92 с.

7. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа, 2006. 200 с.

8. Кербер М.Л., Виноградов В. М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология, Учебное пособие. СПб.: Профессия. 2008. 560 с.