Odborná skupina Mechanika kompozitních materiálů a konstrukcí
České společnosti pro mechaniku
s podporou firmy Letov letecká výroba, s. r. o.
a Ústavu teoretické a aplikované mechaniky AV ČR v. v. i.

Seminář

KOMPOZITY – ŠIROKÝ POJEM

9.11. 2011

POLYMERNÍ BETONY

Jiří Minster
Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i.

Motivem pro přípravu přednášky a tohoto textu byla snaha o vypracování přehledu současného stavu znalostí problematiky spojené s vlastnostmi a použitím polymerních betonů.
Vedle obecných informací a známých postupů analýzy vlastností sledovaných materiálů jsou s příslušnými odkazy uvedeny i novější postupy hodnocení jejích časově-závislého chování a některé nedávné příklady použití. Text si v žádném ohledu neklade nároky na úplnost.

■ Úvod

Polymerní betony jsou částí skupiny betonů, které namísto cementu využívají jako pojivo polymery. Obecně zahrnují i polymery impregnované betony a betony se smíšenými typy pojiv, jejichž jednu složku tvoří polymer.
Polymerní impregnace zahrnuje zušlechťování celého objemu (0.1 – 10% hm.), případně jen úpravy povrchu (penetrací, injektáží).

■ Složení polymerních betonů

Polymerbeton: vytvrditelná organická matrice + anorganické plnivo (+ další složky)
Matrice: obvykle dvou-komponentní – pryskyřice a tvrdidlo. Nejčastěji: epoxid, nenasycený polyester, metacrylát, fenol a další podle nároků na použití.
Plnivo: až 80% objemu. Přírodní (převážně minerální) i umělé materiály různé zrnitosti. Mezi plnivem a matricí nedochází k chemické reakci.
Přísady: Redukující cenu (plnivo jako náhrada pojiva)
Ovlivňující výrobní proces (tvorba trhlinek, rozměrová stálost)
Ovlivňující funkce (pigmenty, retardéry hoření)
Neměly by pod únosnou mez zhoršovat mech. vlastnosti

■ Základní technické a materiálové parametry

Mechanické: pružnost, pevnost, houževnatost – únava, rázové zatížení, tečení
Fyzikální: odolnost vnějším vlivům – teplota, vlhkost, záření, el. vodivost
Chemické: reakční kinetika
Technologické

Tab. 1: Porovnání základních materiálových charakteristik polymerbetonu, betonu, šedé litiny a oceli

Porovnání materiálových charakteristik polymerbetonu, betonu, šedé litiny a oceli					
-	**JEDNOTKY**	**POLYMERBETON**	**BETON**	**ŠEDÁ LITINA**	**OCEL**
hustota	kg/dm^3	2,3	2,5	7,15	7,85
E-modul	kN/mm^3	30 - 40	35 - 45	80 - 140	210
pevnost v tahu	N/mm^2	10 - 15	0,8 - 5	150 - 400	400 - 1600
pevnost v tlaku	N/mm^2	110 - 125	10 - 35	600 - 1000	250 - 1200
pevnost v tahu při ohybu	N/mm^2	25 - 35	0,8 - 5	250 - 490	-
tlumení - log. dekrement	-	0,02 - 0,03	-	0,003	0,002
tepelná vodivost	W/mK	1,3 - 2	1,28 - 1,54	50	50
specifická tepelná kapacita	kJ/kgK	1	-	0,5	0,5
koeficient teplotní roztažnosti	K^{-1}	14 - 16	-	11	12

■ Výhody

Vysoká statická i dynamická tuhost
Vysoká schopnost tlumení rázů
Nízká teplotní vodivost
Odolnost proti abrasivním a agresivním mediím
Chemická stálost při působení obvyklých chladicích a mazacích kapalin
Odolnost proti korozi
Konstrukční variabilita
Integrace funkčních částí do odlitku
Rozměrová přesnost
Likvidace / Recyklace – nezatěžující životní prostředí

- **a nevýhody**

Monomery mohou být těkavé, hořlavé nebo toxické. Totéž platí o přísadách - katalyzátorech a urychlovačích tuhnutí, ředidlech, pigmentech a tvrdidlech.
Teplotní odolnost nižší než u kovových materiálů v závislosti na konkrétní pryskyřici a způsobu vytvrzení.
Polymerní betony jsou podstatně dražší než klasický beton (300-2000 USd/m^3 proti 50-80 USd/m^3).

■ **Časově závislé vlastnosti**

Polymerní kompozity jsou složité systémy, jejichž jednotlivé části (zejména matrice) jsou vlivem probíhajících procesů degradace, stárnutí a reakce na nejrůznější zatížení permanentně v nerovnovážném stavu.

Agresivita prostředí, záření, teplo a tepelné změny, změny vlhkosti, prach, biologická koroze a další faktory mohou působit synergicky na materiál pod napětím, který degraduje a stárne.

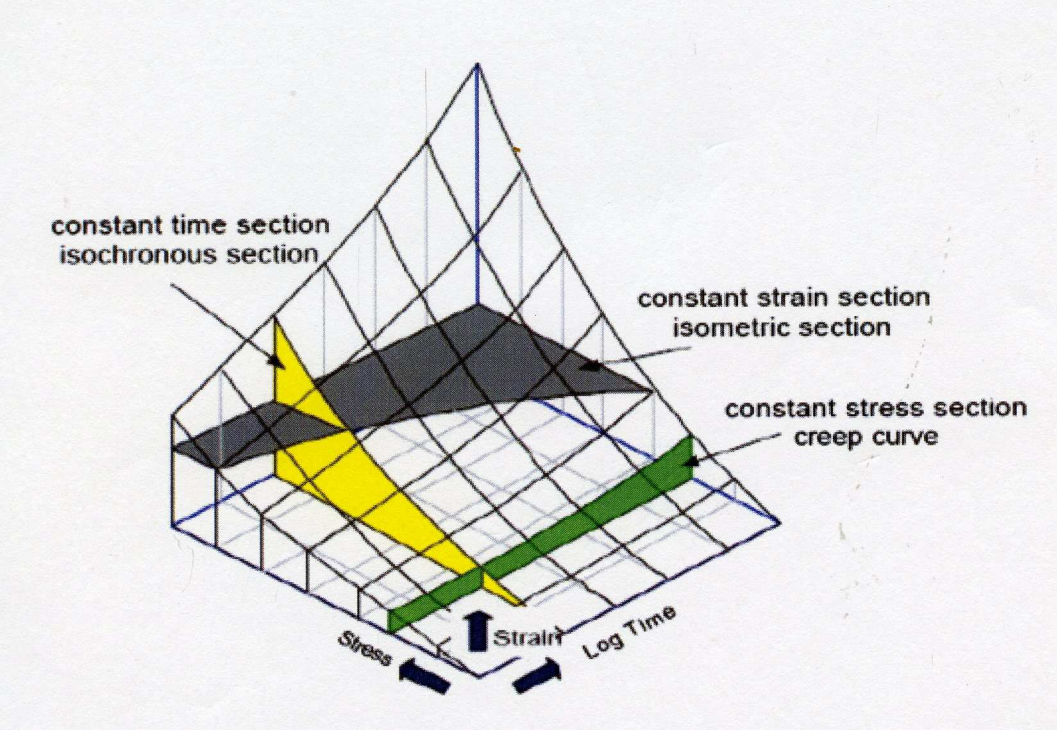


Fig. 1. Stress–strain-time relationships in visco-elastic materials.

Vztahy mezi napětím, přetvořením a časem pro vazkopružné materiály za předpokladu ustálených podmínek v průběhu testu. (převzato z J.Aghazadech Mohandesi et al., Composites : PartB, 2011, DOI 10.1016/j.compositesb.2011.04.048)

<u>Možné přístupy k hodnocení dlouhodobých mechanických vlastností:</u>

a) experimentálně

- Relaxační a creepová měření v reálném čase (jejich délku vymezuje ekonomika a požadavky na podmínky testu; ASTM D5262 dovoluje zvětšit rozsah odhadu při extrapolaci o jeden log řád)
- Zrychlené zkoušky za podmínek blízkých použití (kombinace několika typů zatížení, klimatické komory)

b) s podporou teorie – např.

- Využití analogie čas – vlivový faktor (teplota, vlhkost, hodnota zatížení, frekvence a další)

- Pravděpodobnostní metody
- Zrychlená SED metoda

<u>Měření creepu v reálném čase</u>:

МЕХАНИКА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ. — 1996. — Т.32, № 2. — С. 190—194
MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS. — 1996. — Vol.32, No. 2. — P. 190—194

J. Minster[*] and *J. Hristova*[**]

[*] *Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the AS CR, Prague 9, Prosecká 74, Czech Republik*
[**] *Central Laboratory of Physic-Chemical Mechanics of the BAS, Sofia 1113, Acad. Bontchev Street, IV km, Bl. 1*

EFFECT OF AGEING CREEP OF POLYESTERMALEIN RESIN/MINERAL FILLER COMPOSITES[1]

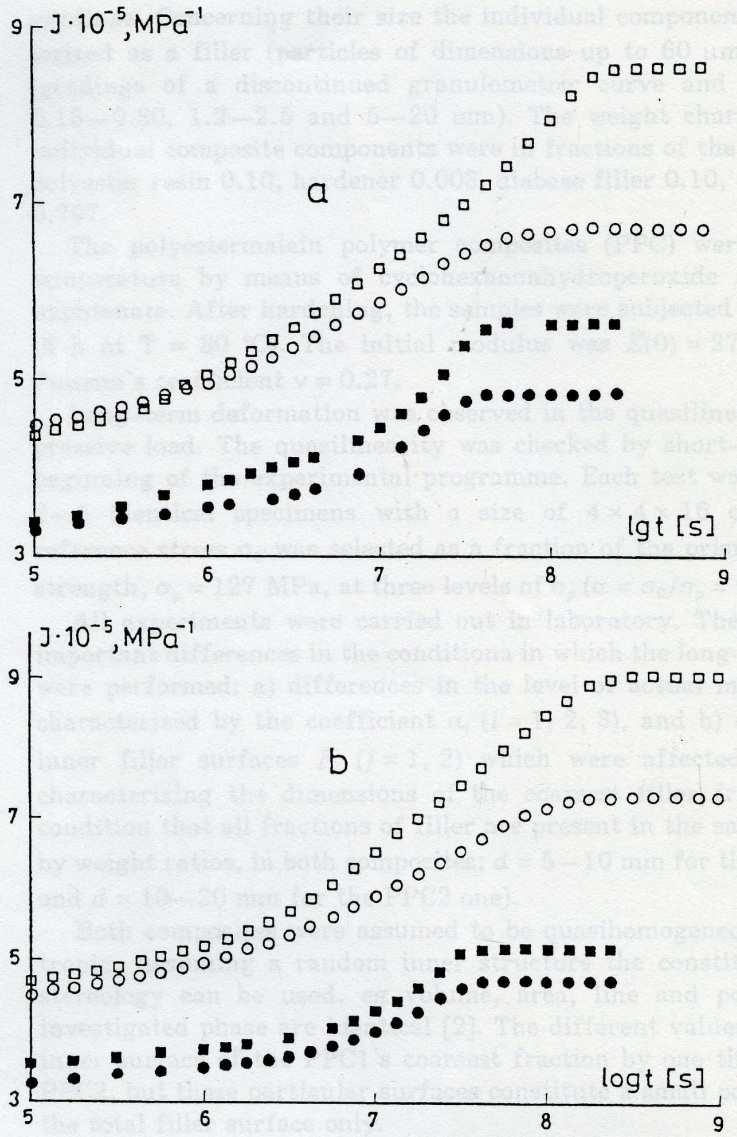
(viz následující obr.) Polyestermaleinova matrice + diabázové plnivo, přetržitá granulometrická křivka (z důvodu dosažení minimální nespojité mezerovitosti), různé velikosti nejhrubší frakce a tudíž různá velikost plochy povrchu plniva.

Nelineární vazkopružnost: Vazkopružná poddajnost $J(t,\tau)$ je funkcí úrovně zatížení α_i, velikosti povrchové plochy plniva F_i a doby stárnutí A_i (mladý polymerbeton a tentýž materiál po 3 letém fyzikálním stárnutí v laboratorních podmínkách bez přístupu slunečního světla).

$$\varepsilon(t) = \int_{\tau=0}^{t} J(t,\tau)\, d\sigma(\tau)$$

$$J(t,\tau) \equiv J(t,\tau,\alpha_i,F_i,A_i)$$

Závěry: negativní vliv úrovně mechanického zatížení na hodnoty vazkopružné poddajnosti, vyšší hodnota plochy povrchu plniva má positivní vliv. Stárnutí bez mechanického zatížení snižuje hodnoty poddajnosti a zkracuje interval dosažení rovnovážných hodnot. Větší povrch plniva má zde negativní efekt.



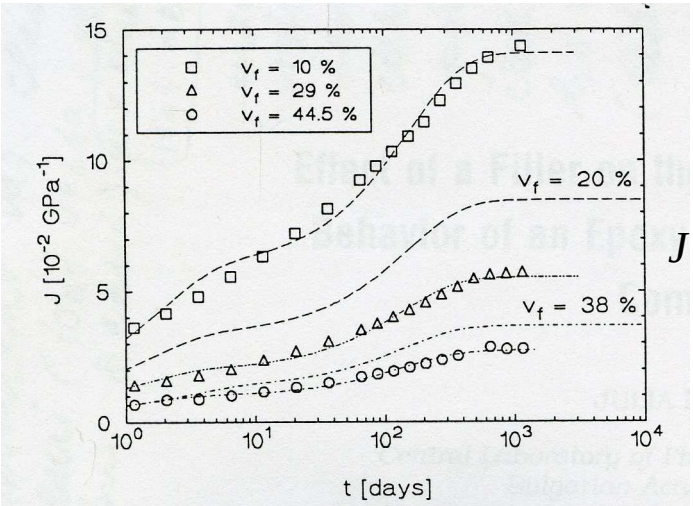
Viscoelastic compliance of the PPC1 (*a*) and PPC2 (*b*) as received (○, □) and after postcuring (●, ■) creep σ = 12.7 (○, ●); 38.1 MPa (■, □).

<u>Využití interpolace mezi známými průběhy pro různé úrovně objemu plniva, příp. vztahu mezi creepovými a relaxačními charakteristikami ke stanovení jedné z nich, známe-li druhou</u>:

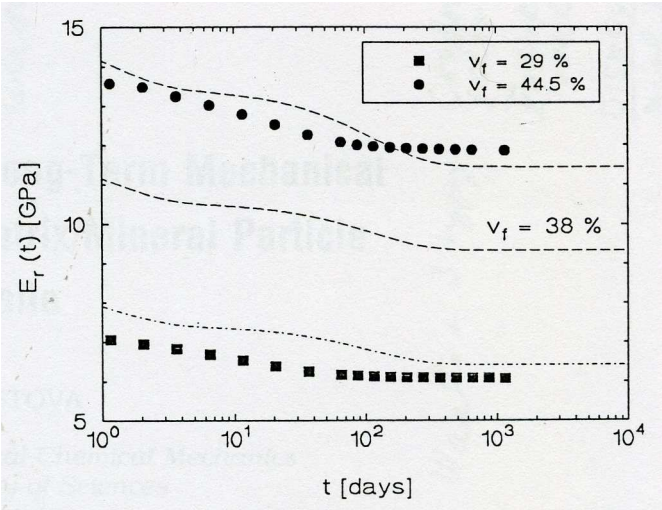
Hristova, Ju., Minster, J.(1997) Effect of a filler on the long-term mechanical behaviour of an epoxy matrix/mineral particle composite. ***Polymer Composites***, Vol. 18, No.2, 232-236

Epoxidová matrice s minerálním plnivem, křivky znázorňují vypočtené průběhy (viz. následující obrázek)

Převod mezi relaxačními a creeepovými charakteristikami je založen na využití vztahu mezi Laplaceovými transformacemi příslušných časových funkcí.



$$J(t) = J_0 + t/\xi + \sum_{k=1}^{N} q_k \left[1 - \exp(-t/\Lambda_k)\right]$$



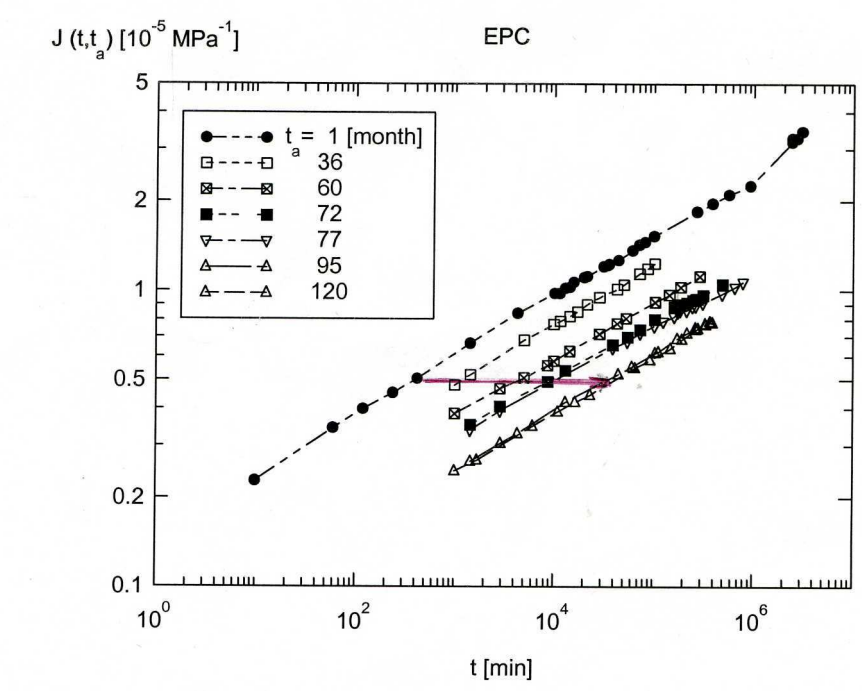
$$\widehat{L}\left[E_r(s)\right]\widehat{L}\left[J(s)\right] = s^2$$

<u>Analogie čas – vlivový faktor</u>

Příklad:

Central Laboratory of Physico-Chemical Mechanics Bulgarian Academy of Sciences 9th International Conference on MECHANICS AND TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIALS, September 11-14, 2000, Sofia, Bulgaria, Proceedings pp. 300-306 Creep Behaviour of Long-Term Aged Epoxy Matrix Composites Minster, J., Hristova, Ju.

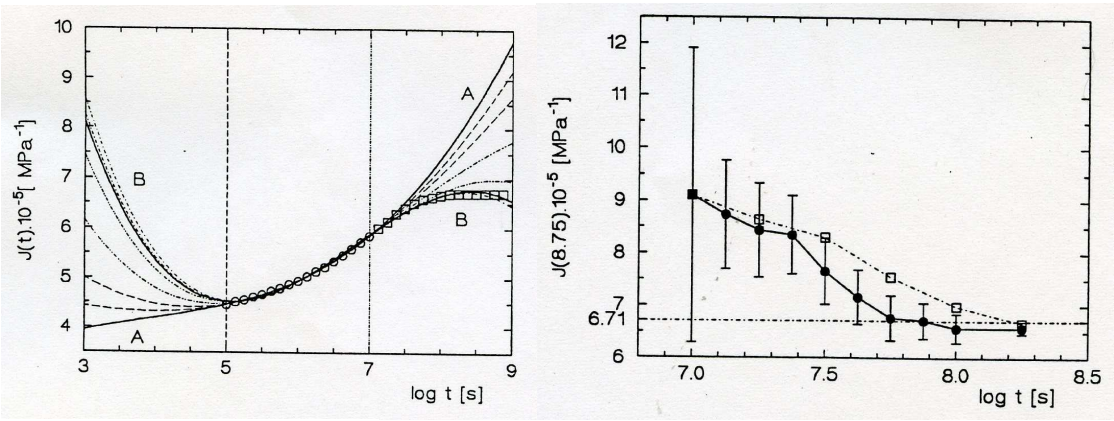
Vazkopružná poddajnost epoxidového polymerního betonu (viz. následující obrázek) různého fyzikálního stáří $J(t,t_a)$ od 1 měsíce až do 10 let. Posunem závislostí (zejména pro dobu stárnutí t_a=1 měsíc) podél logaritmické časové souřadnice na zvolenou úroveň stárnutí lze získat pro tuto úroveň prodloužení odhadu historie sledované funkce (až o dva řády pro polymerbeton s nejvyšší hodnotou stárnutí).



Pravděpodobnostní metody předpovědi

V okamžiku potřeby odhadu vývoje časově závislého jevu máme k disposici jen omezené informace. Počáteční, ne zcela objektivní předpověď (viz křivku A na následujícím obrázku) se nahrazuje apriorním odhadem parametrů popisujícího modelu, který je založen na subjektivní úvaze a zkušenosti. S využitím dalších dostupných informací (měření) se hodnotí správnost odhadu a na základě požadavku normálního rozdělení náhodných chyb se střední hodnotou nula a jistým rozptylem se provádí postupné opravy parametrů apriorního modelu.

Uvedeným postupem např. získáme odhad rovnovážné vazkopružné poddajnosti pro zkoušený polymerbeton a čas log t[s] = 8,75 (tj. pro t ≈18 let) dříve a lépe než regresí na známá experimentální data.



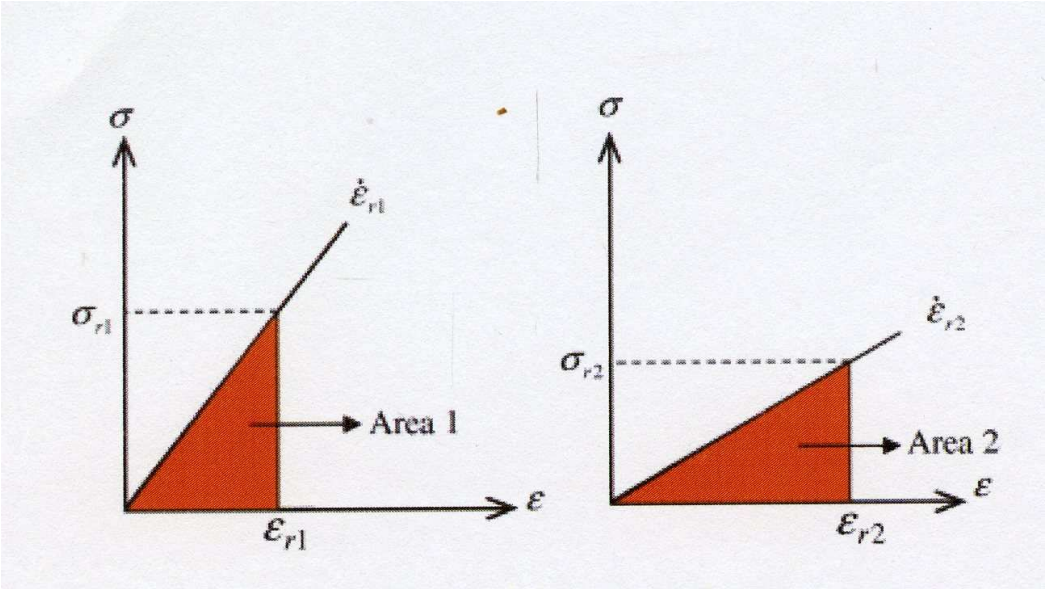
Plasty a kaučuk, *32*, 1995, č. 5

POUŽITÍ BAYESOVY[1] METODY K PŘEDPOVĚDI ČASOVĚ ZÁVISLÝCH PROCESŮ V POLYMERECH

Jiří Minster (Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, Praha)

Zrychlená SED (strain energy density) metoda předpovědi creepových vlastností za tlaku
J.Aghazadech Mohandesi et al., Composites : PartB, 2011,
DOI 10.1016/j.compositesb.2011.04.048

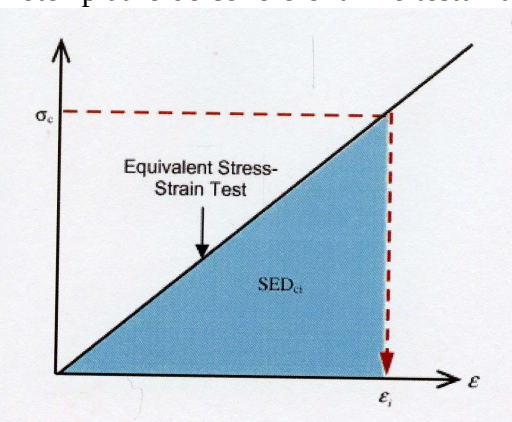
Dlouhodobý statický creep lze předpovědět extrapolací chování napětí-deformace vzorků zkoušených různými rychlostmi deformace.



Každý bod závislosti napětí-deformace má odpovídající bod se stejnou hustotou energie na téže závislosti získané jinou rychlostí zatěžování (Matsuoka et al. Polymer Eng Sci 18 (14), 1977, pp. 1073-1080).

$$\left(\frac{\dot{\varepsilon}_{r1}}{\dot{\varepsilon}_{r2}}\right)^m = \frac{\varepsilon_{r2}}{\varepsilon_{r1}} \qquad m = \frac{\log(E_{r1}/E_{r2})}{2\log(\dot{\varepsilon}_{r1}/\dot{\varepsilon}_{r2})}$$

Rychlost creepové deformace imaginárního ekvivalentního creepového testu $\dot{\varepsilon}_i$, která odpovídá časovému intervalu, který nás zajímá, je neznámá, ale může být předpověděna. Totéž platí o délce referenčního testu napětí – deformace t_r.



$$SED_{ci} = \frac{\sigma_c \times \varepsilon_i}{2}$$

$$\dot{\varepsilon}_i = \sqrt[2(m+1)]{\frac{\sigma_c\,\dot{\varepsilon}_r^{2m}}{E_r\,t_i}}$$

$$t_r = \sqrt{\frac{\sigma_c\,\dot{\varepsilon}_i\,t_i}{E_r\,\dot{\varepsilon}_r^2}}$$

Maximální pevnost kompozitu polyethylentereftalat (PET) + písek byla stanovena od 15 do 28 MPa, pevnost odpovídající 100 letům zatížení (pro deformace menší 3%) pomocí odvozené metodiky 11.7 Mpa.

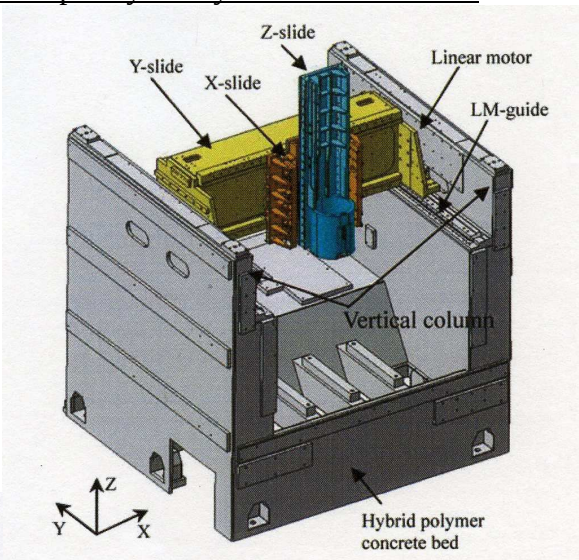
- **Použití polymerních betonů**
  spíše tenkostěnné konstrukční prvky plnící více funkcí
- Nové konstrukce i opravy (adhesní vlastnosti umožňují vyspravování polymerních i cementových betonů)
- Nízká propustnost, lepší mechanické vlastnosti, chemická odolnost: bazény, kanalizační a drenážní potrubí (např. kanalizační stoka K v Praze - tunelová stavba s kruhovým vnitřním profilem o průměru 3,6 m s vnitřní ochrannou vrstvou z polymerního betonu o tloušťce 4 cm) , komory pro elektrolytické technologie, náhrady asfaltových komunikací s delší trvanlivostí a pevností
- Podstavce a rámy pro obráběcí a měřicí stroje pro strojírenský, elektrotechnický, potravinářský i chemický průmysl (viz např. webové stránky společnosti EPUCRET Mineralgusstechnik GmbH & Co., nebo firmy FRAMAG užívající pro tento účel hybridní materiál Hydropol)

- Příklady nedávných aplikací

Česká firma COMING Plus a.s.:
Kontejnery na dlouhodobé ukládání radioaktivních odpadů nízké intensity
Svítící silniční a mostové obrubníky

Částicový termoplastový kompozit s využitím odpadního PET (polyethylenterftalát) s křemenným pískem (J. A. Mohandesi et al., Metallurgical Engineering Department, AmirKabir University of Technology, Teheran, Iran)

Hybridní lože z polymerního betonu pro vysokorychlostní CNC frézu



Int J Mech Mater Des (2008) 4:113–121
DOI 10.1007/s10999-007-9033-3

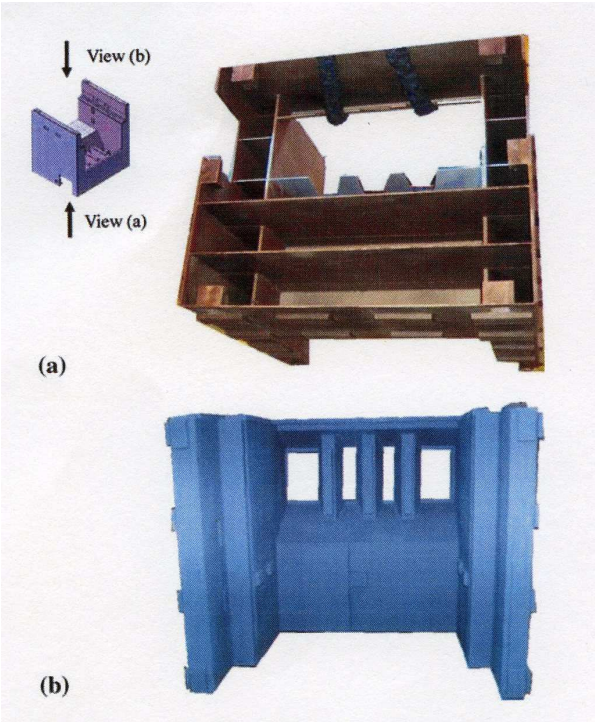
Design and manufacture of hybrid polymer concrete bed for high-speed CNC milling machine

Jung Do Suh · Dai Gil Lee

Složení polymerního betonu:

Nenasycený polyester
Žulový štěrk a písek
Složení: 52 obj.% štěrk + 26.2 obj.% písek + 21.8 obj.% polyester

Svařovaná ocelová konstrukce stroje:
Zvyšuje tuhost, slouží jako bednění, vnitřní povrchy jsou zdrsněny
Celková energie deformace je sumou energií kovové a polymerní části,
dissipovaná energie je úměrná součinitelům útlumu a energiím deformace



Základní mody kmitání lože (log dekrement = 2.93-5.69% stabilní pro široký rozsah frekvencí při 583 ot/s a zrychlení posunu 30 m/s2)
Využití: Daewoo Heavy Industries and Machinery Ltd., Korea

Další podobné aplikace viz např. *Jan Smolík, Pavel Lysý, Jiří Hovorka, Ivan Diviš, Václava Lašová: Stavba nosných soustav*; Sborník "Obráběcí stroje a technologie na EMO Milano 2009", ČVUT v Praze, 2010, str. 93.

SHRNUTÍ

- Polymerní betony jsou kompozity se specifickými vlastnostmi vhodné pro aplikace využívající jejich komparativní výhody ve srovnání s konkurenčními konstrukčními materiály (hustota, fyzikální a chemická odolnost, vysoký koeficient tlumení, nízká tepelná vodivost při porovnávání s kovy a lepší mechanické vlastnosti a nepropustnost proti klasickému betonu).
- V poslední době se stále více uplatňují jako konstrukční prvky (frémy) dynamicky namáhaných konstrukcí včetně hybridních.
- Jejich relativně vyšší cena je u optimálně navržených konstrukcí vyvážena jejich užitnými vlastnostmi.