

Ing. Kamil Souček, RNDr. Lubomír Staš, CSc., Doc. Ing. Richard Šňupárek, CSc.
Ústav geoniky AV ČR, Studentská 1768, 708 00 Ostrava Poruba, tel.: +420 596 979 111,
E-mail: soucek@ugn.cas.cz, snuparek@ugn.cas.cz, stas@ugn.cas.cz,
Ing. Irena Kroutilová, RNDr. Libor. Matějka, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
Tel: +420 220 4 03 11, E-mail: matejka@imc.cas.cz

LABORATORNÍ VÝZKUM DOSTUPNÝCH EPOXIDOVÝCH MATERIÁLŮ PRO ZPEVŇOVÁNÍ HORNIN SKALNÍHO TYPU

Abstract: Several kinds of chemical grouts, for instance polyurethane resins, are applied in the current grouting technology. Epoxide resins represent one of the possibilities of application of applications for grouting in range of chemical grouts. Epoxide resins are not recently used routinely in the grouting technology, though they are characterized by their high final strength and adhesive properties. The paper describes the results of the laboratory research and the possibilities of applications of available epoxide resins for grouting. The laboratory research deals with the study of both strength and adhesive properties and rheological behaviour of curing resins system.

Úvod

V současné době se v injektážní praxi používá celá řada různých typů chemických injektážních médií, např. různé typy polyuretanových, organicko-minerálních, fenolových formaldehydových, akrylamidových, silikátových injektážních médií aj. Můžeme konstatovat, že z chemických injektážních médií v současnosti většího rozšíření v injektážní praxi dosáhly různé druhy polyuretanových, popř. organicko minerálních pryskyřic. Jeden z možných druhů chemických médií využitelných v injektážním procesu může být zastoupen epoxidovými pryskyřicemi, které nejsou v současné injektážní praxi běžně používány, i přes svoje vysoké cílové pevnostní a adhezni parametry. O těchto pryskyřicích můžeme najít v odborné literatuře, zabývající se injektážní problematikou, pouze kusé informace. Z tohoto důvodu chceme ověřit možnosti použití dostupných epoxidových materiálů v současné injektážní praxi a to především v oblasti rehabilitace trhlin jak v horninách skalního typu, tak popř. v betonových konstrukcích. Příspěvek se zabývá dosavadními výsledky laboratorního výzkumu vlastností vybraných epoxidových pryskyřic, popř. možností jejich použití a stanovení základních podmínek nasazení vybraných epoxidových materiálů pro účely injektáží horninového masivu. Laboratorní výzkum se zaměřuje jak na studium pevnostních a adhezni vlastností geokompozitů, tak na reologické chování a vývoj struktury epoxidových pryskyřic v průběhu vytvrzování polymerní soustavy. Laboratorní výzkum je prováděn ve spolupráci s oddělením Polymerních sítí a mechanických vlastností Ústavu makromolekulární chemie AV ČR a Laboratoře interaktivních procesů Ústavu geoniky AV ČR.

Použité materiály v laboratorním výzkumu

Ve výzkumu jsou používány polymerní systémy na bázi epoxidových pryskyřic vytvrzovaných alifatickými aminy. Jsou to tyto čtyři epoxyaminové systémy označené jako:

- Epoxid A + tvrdidlo T
- Epoxid B + tvrdidlo T
- Epoxid C + tvrdidlo T
- Epoxid D sl. A + tvrdidlo Epoxid D sl. B.

V následující tabulce č. 1 uvádíme některé základní vlastnosti těchto epoxidových systémů převzatých z materiálových listů.

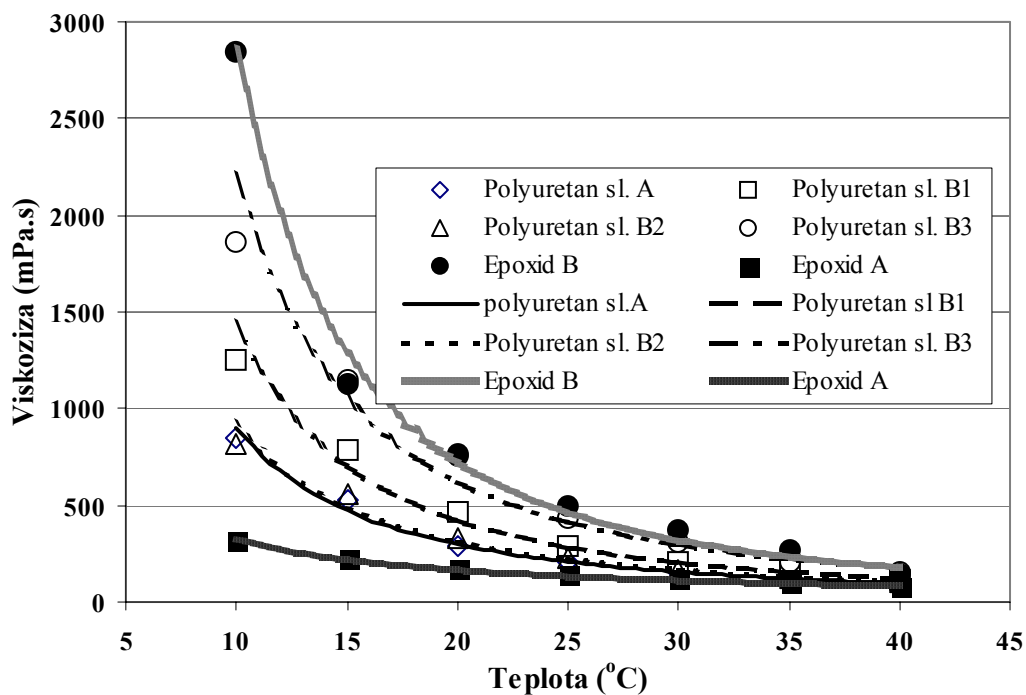
Tab. č 1 Základní vlastnosti epoxidových pryskyřic

	Epoxid A	Epoxid B	Epoxid C	Epoxid D sl. A
	Vlastnosti nevytvrzené pryskyřice			
Viskozita (23°) (Pa.s)	0,1 – 0,2	1,2	1 - 3	0,6 – 0,9
Epoxidový index (mol/1000g)	3.5 - 4	4,85 – 5,1	Min 0,5	5,9 – 6,5
	Vlastnosti pryskyřice vytvrzené Tvrdidlem T			Epoxid D sl. B
Pevnost v tahu (MPa)	> 25	> 50	> 50	70 - 80
Pevnost v tlaku (MPa)	> 45	> 120	--	120 - 140
Mez pevnosti v ohybu (MPa)	> 40	> 85	> 90	110 - 120

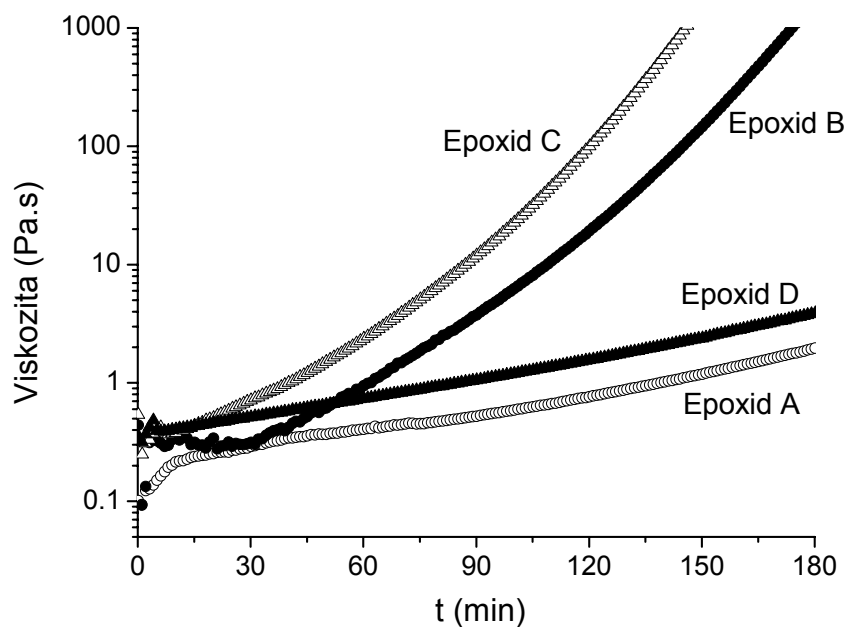
V oblasti výzkumu reologického chování a vývoje struktury jsou analyzovány všechny výše uvedené epoxidové hmoty. V oblasti výzkumu vlastností geokompozitů na bázi hornin skalního typu byly vybrány dva systémy výše uvedených epoxyaminových systémů. Jsou to Epoxid A + tvrdidlo T a Epoxid B + tvrdidlo T. Tyto systémy byly vybrány na základě jejich příznivých hodnot dynamické viskozity, doby gelace, možnosti aplikace při teplotách 8°C a možnosti jejich aplikace i ve vlhkém prostředí při použití jiného typu tvrdidla.

Měření dynamické viskozity epoxidových systémů

Na vybraných epoxidových systémech byla zjišťována jak dynamická viskozita hlavní složky bez přidání tvrdidla v závislosti na teplotě, tak vývoj hodnot viskozity v čase při stálé teplotě v průběhu polymerizace. Na obrázku č. 1 je znázorněna závislost hodnot viskozity na teplotě sledovaných systémů. Pro srovnání jsou v grafu zobrazeny společně hodnoty viskozit běžně používaných námi dříve zkoumaných dvousložkových injektážních polyuretanových pryskyřic. Měření byla prováděna rotačním viskozimetrem fy Cole–Parmer typ 98936-15. Z grafu na obrázku č. 1 je zřejmé, že hodnoty viskozit vybraných epoxidových pryskyřic jsou na srovnatelné úrovni s hodnotami viskozit jednotlivých komponent (složky A + složek B1, B2 a B3) polyuretanových injektážních hmot. Významnější závislost vývoje hodnot viskozit z pohledu posuzování injektážního procesu je znázorněna na obrázku č. 2, kde můžeme vidět vývoj viskozity v závislosti na čase během probíhající reakce při stálé teplotě. Z vývoje hodnot viskozity v grafu na tomto obrázku můžeme konstatovat, že příznivější reologické vlastnosti z pohledu injektážního procesu (nižší hodnoty viskozit = lepší proinjektovatelnost málo rozevřených trhlin, nižší injektážní tlaky, vyšší dosah injektážního média) mají epoxidové systémy A a B v době prvních cca 30 min. reakce.



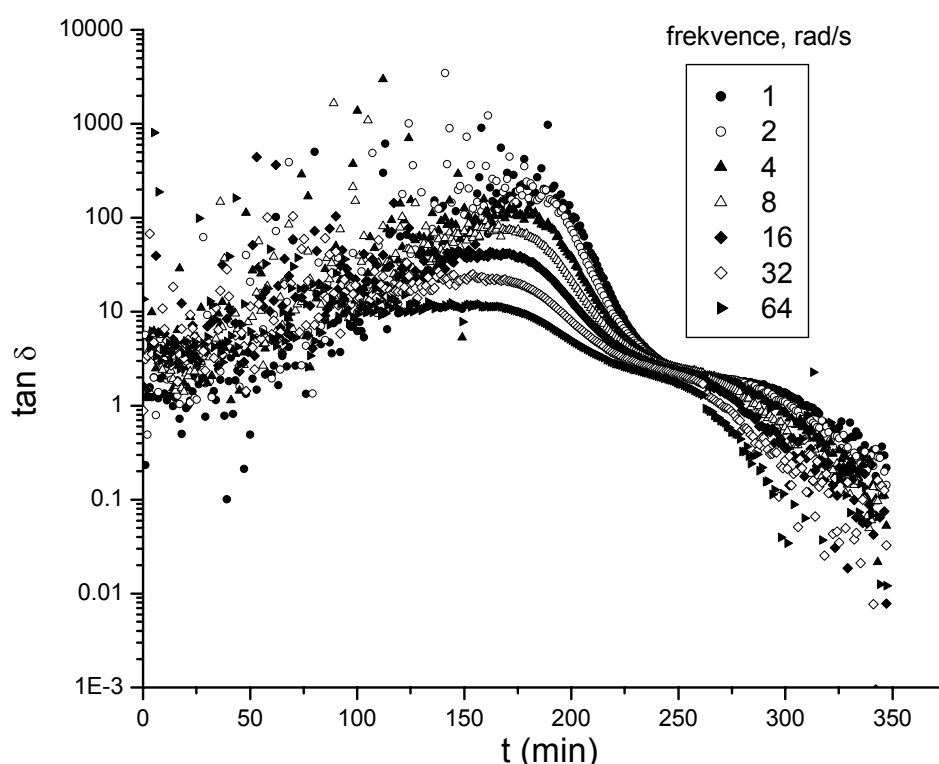
Obr. č. 1 Závislost viskozity na teplotě u vybraných polyuretanových a epoxidových systémů



Obr. č. 2 Závislost vývoje hodnot viskozit v závislosti na čase chemické reakce při teplotě 30° C

Výzkum reologického chování epoxidových systému v průběhu polymerizace

Chemoreologie systému byla studována pomocí dynamicko mechanické analýzy na přístroji ARES (Rheometric Scientific). Při geometrii deska-deska byl vytvrzovaný materiál podroben periodické torzní smykové deformaci o frekvenci 1 Hz v průběhu isothermální polymerace, byl stanoven růst viskozity a složek komplexního smykového modulu (G' – elastická složka, G'' – smyková složka). Při vytvrzování epoxidového systému se vytváří polymerní síť. Chemoreologie, tj. změna reologických vlastností v průběhu chemické reakce, je určena (a) růstem polymerní struktury, charakterizované růstem viskozity, (b) vznikem polymerní sítě v tzv. bodě gelace, a eventuálně (c) vitrifikací systému a přechodem do skelného stavu. Důležitým chemoreologickým parametrem je zejména bod gelace (t.j. vznik sítě a zastavení toku), jehož stanovení je zásadní pro charakterizaci průběhu vytvrzování. V bodě gelace vznikající trojrozměrná polymerní síť vykazuje elastické vlastnosti ($G' > 0$), což odpovídá strmému růstu konzervativního modulu G' v důsledku růstu síťové hustoty a frakce gelu. V reálných podmínkách však vlivem fyzikálních interakcí, např. zapleteniny řetězce, se elastická složka projevuje již v předgelačním stadiu a vzrůst modulu je pozvolný, což vylučuje dostatečně přesné určení bodu gelace. Na základě teorie lze bod gelace stanovit s využitím mocninového zákona, který platí pro reologické chování systému v bodu gelace: $G' \sim G'' \sim \omega^n$, kde ω je experimentální frekvence měření a n je dynamický kritický exponent.

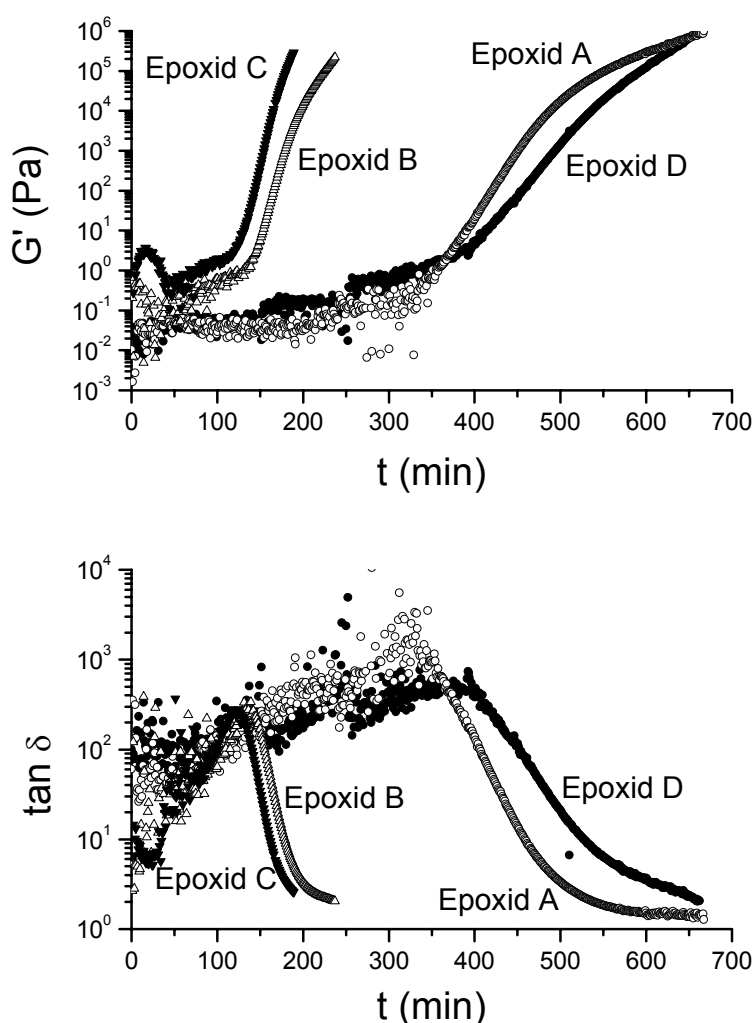


Obr. č. 3 Vývoj ztrátového faktoru $\tan \delta$ při vytvrzování systému Epoxid B–tvrdidlo T při teplotě 30 °C. Multifrekvenční měření, experimentální frekvence 1-64 rad/s.

Experimentální stanovení bodu gelace je založeno na skutečnosti, že ztrátový faktor ($\tan \delta$)_c ($=G''/G'$) je v bodu gelace nezávislý na frekvenci. Při experimentálním použití multifrekvenčního modu lze sledovat průběh reologických veličin při polymeraci v závislosti na frekvenci měření a stanovit tak bod gelace v čase kdy dochází k překřížení ztrátových

křivek pro různé frekvence (viz obr. č 3). Ve studovaných systémech je reologický projev gelace ovlivněn počínající vitrifikací systému, a proto byl bod gelace stanoven kombinací popsané metodiky s extrakcí vzorku a stanovením frakce gelu v daném čase reakce.

Důležitým parametrem pro aplikaci polymerního materiálu jsou počáteční viskozita systému a rychlost tvrzení. Nejnižší počáteční viskozitu polymerní směsi ($\eta_0 = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) vykazuje systém Epoxid A-tvrdidlo T. Rychlost vytvrzování je charakterizována dobou gelace, t_{gel} . Bylo zjištěno, že vytvrzování reakčních směsí Epoxidů B a C je podstatně rychlejší ve srovnání se systémy Epoxidů A a D (viz obr. č 1 a 4). V případě Epoxidů B a C systém geluje v době $t_{\text{gel}}=3-4 \text{ h}$, zatímco systémy na bázi Epoxidů A a D gelují za 9-11 h při teplotě $30 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. č. 4 Vývoj modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ při vytvrzování epoxidových systémů při teplotě $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Průběh síťovací polymerace je reologicky charakterizován růstem viskozity a modulu a rovněž poklesem hodnoty ztrátového faktoru $\tan \delta (=G''/G')$ (Obr. č. 4). V kapalném stavu převažuje viskózní složka komplexního modulu (G'') a $\tan \delta > 1$ a v tuhém stavu dominuje elastická složka (G') a $\tan \delta < 1$. Při reakci postupně relativně klesá viskózní složka modulu a roste složka elastická, a proto $\tan \delta$ klesá. U všech studovaných systémů reagujících při $30 \text{ }^\circ\text{C}$

bylo prokázáno výrazné zpomalení reakce v okolí bodu gelace nebo těsně za bodem gelace, neboť v okolí gel bodu se pokles $\tan \delta$ značně zpomaluje. Toto chování je způsobeno vitrifikačním systémem. Důsledkem je nízká reakční konverze a síťová hustota polymerní sítě. Pro ověření této hypotézy bylo provedeno vytvrzování i při vyšší teplotě. Reakce při 60 °C je nejen podstatně rychlejší (viz tab. č. 2), ale zároveň nedochází ke zpomalení těsně za bodem gelace. V tomto případě křivka ztrátového faktoru klesá výrazně pod hodnotu 1, charakterizující síťovaný elastický materiál ($(\tan \delta)_c=1,3$).

Tab. č. 2 Zjištěné hodnoty počáteční viskozity a bodu doby gelace

Epoxidový systém	Teplota vytvrzování (°C)	Počáteční viskozita (Pa.s)	Bod gelace (min)
Epoxid A	30	0,100	540
Epoxid B	30	0,300	250
Epoxid C	30	0,300	190
Epoxid D	30	0,350	660
Epoxid B	60	0,020	30
Epoxid D	60	0,050	100

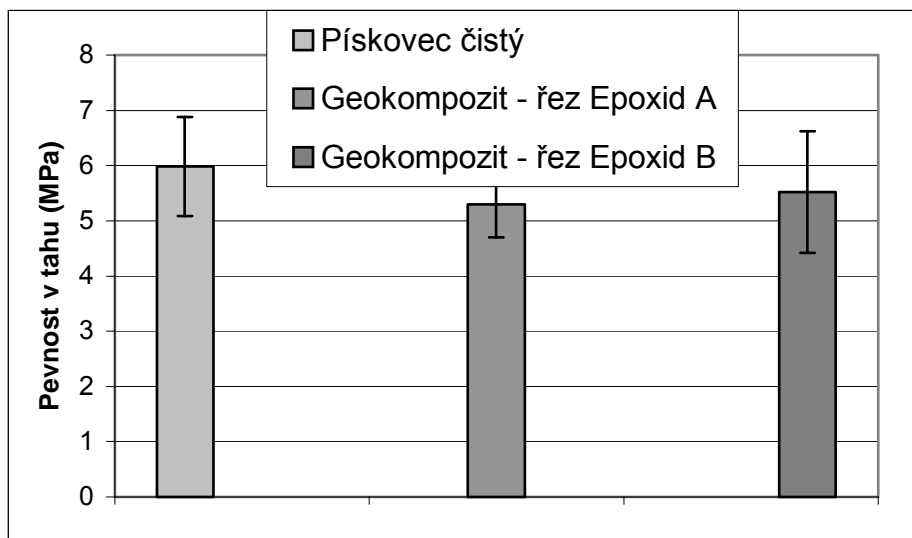
Systémy vytvrzené za nízké teploty vykazují vysokou hodnotu modulu v důsledku vitrifikace, avšak reakční konverze a síťová hustota jsou nízké. Reakční systém může “zamrznout” i před bodem gelace a v takovém případě by zvýšení teploty nad hodnotu skelného přechodu T_g vedlo k toku materiálu. Stanovení gelace soustavy je proto velmi důležité. Toto stanovení je však komplikováno vitrifikačním systémem.

Mechanické vlastnosti geokompozitů

Testování mechanických vlastností geokompozitů vytvořených na bázi epoxidových systémů je prováděno na zkušebních válcových horninových tělesech se zainjektovanou diskontinuitou. Pro přípravu geokompozitu se zainjektovanou diskontinuitou byly používány epoxidové materiály Epoxid A a Epoxid B + tvrdidlo T. Tyto systémy byly vybrány na základě nízkých hodnot dynamické viskozity, uváděných jak v materiálových listech, tak na základě výsledků získaných z reologických měření a způsobu jejich použití. Vybrané dva epoxidové systémy, dle materiálových listů, jsou používány k přípravě např. polymerbetonových kompozic a kompozic s minerálními plnivými (např. křemenný písek).

Zkoušky mechanických vlastností geokompozitů se zainjektovanou diskontinuitou jsou prováděny v současné době dvěma způsoby. První způsob testování je prováděn na vrtných jádrech se zalepenou suchou diskontinuitou orientovanou kolmo na směr tahového namáhání. Z prvních výsledků pevnostních parametrů těchto geokompozitů v prostém tahu můžeme konstatovat, že vykazují dobrou adhezi k povrchu hornin. Tahové pevnosti geokompozitů se zainjektovanou diskontinuitou vytvořených ze středně zrných pískovců jsou limitovány vlastní tahovou pevností použité horniny (tj. cca 6 MPa). Porušení vzorku nastalo u všech zkušebních těles mimo zainjektovanou trhlinu, což vypovídá v prvním přiblížení o dobré schopnosti zpevnění trhlinového horninového masivu pomocí vybraných epoxidových systémů viz. obr. č. 5. Pro druhý typ zkoušky jsou v současné době připravována zkušební tělesa geokompozitů, vytvořená ze zkušebních válcových horninových těles se štíhlostním poměrem 2 (výška : šířka), které jsou rozděleny šikmým řezem pod úhlem cca 30° k podélné ose vzorku. Obě části jsou následně slepeny testovanou epoxidovou pryskyřicí, takto připravené zkušební tělesa jsou podrobena klasické zkoušce pevnosti v jednoosém tlaku. Z prvních počátečních ověřovacích zkoušek pro testování takto připravených zkušebních těles (slezská žula + Epoxid B) je zřejmé, že u této zkoušky dochází ke křehkému porušení epoxidové vrstvy v trhlíně na mezi pevnosti. Vrcholové hodnoty pevností v tlaku u této

zkoušky na geokompozitech dosahují cca 87 MPa, což představuje 56 % hodnoty pevnosti v tlaku (cca 154 MPa) naměřených na celistvých zkušebních tělesech.



Obr. č. 5 Minimální dosažená tahová pevnost geokompozitu se zainjektovanou trhlinou

Závěr

V prvním přiblížení můžeme z dosavadních výsledků konstatovat, že testované epoxidové systémy jak z hlediska reologického chování těchto materiálů, tak z prvotních zkoušek mechanických vlastností geokompozitů, je možné použít především pro zpevnění horninového masivu skalního typu. Je ovšem nutné dalším výzkumem přesně vyspecifikovat podmínky jejich nasazení tak, aby jejich použití bylo co nejefektivnější. Za současného stupně poznání můžeme říci, že tyto materiály budou pravděpodobně lépe aplikovatelné v horninovém masivu s vyšší teplotou. Z reologického hlediska se jeví příznivě hodnoty jak počáteční dynamické viskozity, tak vývoj hodnot viskozity v průběhu vytvrzování v prvních cca 30 minutách. Výzkum epoxidových systémů by se měl dále zaměřit na sledování jejich reologických vlastností při nižších teplotách a také na možnosti jejich nasazení ve vlhkém prostředí.

Příspěvek byl zpracován s podporou projektu AV ČR č. S3086351 v rámci Programu podpory cíleného výzkumu a vývoje.