

Polimernite kompozitni materijali {iroko se koristat vo specijalni oblasti na sovremenata tehnika. Zajaknata plastika na osnova na stakleni, polimerni, jaglerodni i kerami~ki vlakna nao|a se po{iroya primena vo avioindustrijata, avtomobilskata industrija, ma{instvoto, grade`nata industrija itn. Zajaknatata plastika poseduva visoka ja~ina i tvrdina, niska gustina, otpornost na vlaga i hemikalii, koroziona stabilnost. Osobeno intenziven e razvojot vo oblata na proizvodstvoto i primenata na plastikata zajaknata so jaglerod. Nov podem vo razvojot e proizvodstvoto na super jaki (500-700 GPa) jaglerodni vlakna so visok stepen na izdol`uvawe (1,5-2%) i visoka energija na kinewe. Vo posledno vreme golem progres se zabele`uva vo termoplasti~nite kompoziti otporni na visoka temperatura. Istra`uvawata vo taa nasoka se va`ni za sozdavawe na novi konstrukcioni materijali [1].

Imeto "sovremeni kompozitni materijali" go dobile zajaknatite plasti~ni masi analogni na {iroko rasprostranetite stakloplastici vo koi se koristat vlakna so Jungov modul zna~itelno povisok od toj na staklenite vlakna. Samo so takvi ja~ini na vlaknata kompozitite mo`e da imaat mehani~ki karakteristiki ednakvi i povisoki od metalite. Porano kompozitnite materijalibile zajaknati so borni vlakna koi imale visoka ja~ina i cvrstina, no i visoka cena. Kon krajot na 50-tite i po~etokot na 60-tite godini bilo utvrdeno deka za re{enie na toj problem najdobri se vlaknata od ~ist jaglerod. Spored ja~inata i cvrstinata, jaglerodnite vlakna se edinstveni koi poka`uvaat prednost vo odnos na niskata gustina (poniska od 2 g/cm<sup>3</sup>), {to ovozmo`ilo pro{iruvawe na sferata na nivnata primena [1].

Na po~etok sovremenite kompozitni materijali se koristele samo vo aviokosmi~kata industrija, kade {to se potrebni lesni, cvrsti i jaki materijali. Taka, firmata **Rolls-Royce** predlo`ila koristewe na jaglerodnite vlakna za izrabotka na krilata na turbinata na avionskiot motor. O{tetuvaweto na krilata bilo posledica na raslojuvaweto i niskata ja~ina na udar na materijalot. Vo sovremenite visokokvalitetni kompoziti tie nedostatoci se prakti~no odstraneti, i vo popularnata literatura jaglerodnite vlakna se narekuvaat "vol{eben" materijal. Plastikata zajaknata so jaglerodni vlakna dovede do revolucija vo oblata na konstrukcionite kompozitni materijali. No, uspe{nata primena na kompozitite vrz osnova na jaglerodni vlakna e rezultat ne samo na svojstvata na materijalot, tuku i na tehnolo{kite procesi za proizvodstvoto i razvojot na soodvetni metodi za ispituvawe [1,2].

Podra~jeto na kompozitnite materijali so jaglerodni vlakna nudi mo`nosti za inovativni aplikacii vo razli~ni oblasti na industrijata i tehnikata.

Fenolnite kompoziti zajaknati so jaglerodni vlakna naj~esto se upotrebuvaat za izrabotka na odgovorni sklopovi nameneti za raketnata, avionskata, voenata industrija i drugi specijalni celi. Od tie pri~ini, tehnologijata na dobivawe i prerabotka na fenol-jaglerodnite pres masi pretstavuva delovna tajna na firmite-proizvoditeli i vo nau~no-stru~nata literatura se referiraat samo generalni podatoci. Zatoa, osoben interes pretstavuva optimizacijata na tehnolo{kiot proces za proizvodstvo na fenolni kompoziti so jaglerodni vlakna, poa|aj}i od predhodno podgotvena pres masa.

Osnovna zada~a na ovoj magisterski trud e:

- Opreduvawe na optimalen soodnos na polimernata matrica i jaglerodnite vlakna kako i optimalna dol`ina na vlaknata za proizvodstvo na pres masa pogodna za direkno presuvawe vo kalapi.
- Optimizacija na parametrite na tehnolo{kiot proces na presuvawe na kompozit na baza na pres masata, taka {to da bidat zadovoleni barawata za visoki

mehani~ki svojstva i visoka termi~ka stabilnost na kompozitot.

I. TEORETSKI DEL

I.1. KOMPOZITNI MATERIJALI

I.1.1. Osnovni definicii

Zborot kompozit (**Composite**) doslovno zna~i “napraven od nekolku delovi”. Kompozitniot materijal e sistem sostaven od dva ili pove}e elementi, t.e. materijal koj sodr`i dve ili pove}e razli~ni konstituenti ili fazi. Ovaa definicija va`i samo vo slu~aj koga konstituentite imaat zna~itelno razli~ni fizi~ki karakteristiki i poradi toa kompozitnite materijali imaat osobini koi se razli~ni od osobinite na konstituentite.

Popreciziranata popularna definicija za kompoziti podrazbira samo nemetalni materijali koi se sostojat od vlaknesti zajaknuva~i kako {to se staklo, jaglerod ili kevlar, inkapsulirani vo stvrdnata matrica na eden od nekolcute stotici polimerni sistemi. Ovie kompozitni materijali se karakteriziraat so nivnite relativno visoki odnosi ja~ina/te`ina vo sporedba so tradicionalnite metalni komponenti [3].

Zna~ajno istra`uvawe, razvoj i napredok e ostvaren isto taka i vo sferata na kompozitnite materijali so

metalna i kerami~ka matrica (**Metal Matrix and Ceramic Matrix Composites**), no kompozitite so organska matrica (**Organic Matrix Composites**) imaat mnogu porasprostraneta primena.

I.1.2. Istorijat

Pred stotina godini, otkrieno e deka ja~inata na drvenite strukturi mo`e da bide mnogu podobrena so lepewe (ili laminirawe) na tenki par~iwa od drvo zaedno, pri {to sloevite mo`at da bidat orientirani vo razli~ni nasoki. Taka e rodена strukturata nare~ena laminiran (sloest) kompoziten materijal (**laminated composite material**). Elementite na materijalot se menuvale kako {to se podobruvale tehnologiite za nivno proizvodstvo, no principot bil ist. So orientirawe na filamentite kako zajaknuva~ (porano bile drvenite vlakna) vo odredeni nasoki i vrzuvawe (so smola ili lepak), strukturata mo`ela da bide efikasno re~ena za da gi izdr`i o~ekuvante opteretuvawa. Ovie tehniki bile {iroko koristenі vo sekoj industriski period za dobivawe na strukturi so tkaeno platno ili hartija potopeni vo smola, koi se koristele kako izolacioni materijali i za drugi celi.

Aviokosmi~kata industrija, so nejzinite potrebi za strukturni komponenti so niska te`ina, be{e vode~ka dvi`e~ka sila vo razvojot na dene{nite moderni sovremeni tehnologii za kompozitni materijali. Prviot avion (**Wright Brothers**), imal kompozitna obloga.

Prvite sovremeni zajaknati kompozitni materijali "modern composite" bea plasticite zajaknati so stakleni vlakna-stakloplastiki (**Fiber Glass Reinforced Plastics** ili **Fiberglass**). Vo niv staklenite vlakna bea zajaknuva~i na polimerna matrica, koja potoa se vmre`uva (vcvrsnuva). Delovite dizajnirani i oblikuvani od stakloplastika mo`ele ~esto da gi zamenat ~eli~nite ili aluminiumskite komponenti bez nekoj strukturen kompromis i so zna~ajno namaluvawe na te`inata na materijalot [3,4].

1.1.3. Strukturni elementi

Kompozitite gi so~inuvaa dva osnovni elementi: zajaknuva~ (reinforcement) i matrica (matrix) ili polimeren sistem za kompoziti so organska matrica. Va`no e da se razbere deka za najgolem del kompozitni delovi, ja~inata e odredena od zajaknuva~ot, ne od matricata, iako taa e neophodna vo povrzuvaweto na zajaknuva~ite-vlaknata i go prenesuva opteretuvaweto me|u vlaknata vo site nasoki i me|usloevi.

Ima mnogu materijali koi mo`at da se koristat kako zajaknuva~i, vo tehnologiite na sovremenite kompoziti dominiraat: staklenite, jaglerodnite i aramidnite vlakna. Dokolku e potrebno za odredena aplikacija, kako komponenta mo`e da se koristi i hibrid na dva ili pove}e zajaknuva~i. Zajaknuva~ite mo`at da bidat dostapni vo razli~ni formi, kako kontinuiran roving (tow, roving), ednonaso~na lenta na paralelni, kontinuirani vlakna (unidirectional), tkaen material (woven) vo razli~ni geometrii, kako saten (satin) i obi~no tkaewe (plain), pletenina (unwoven), filc ili mat (nonwoven) – so slu~ajno orientirani vlakna. Site ovie formi obezbeduvaa izvesna prednost, no i ograni~uvawe na kompozitnata struktura vo odnos na procesot na oblikuvawe, ekonomi~nosta i estetikata.

Konstruktorot na kompozitniot materijal mora prvo da odredi koj od trite tipa zajaknuva~i e soodveten za dadenata namena.

Prednostite na ovie vlakna se pretstavani so slednite osnovni karakteristiki:

- Stakleni vlakna = *Ekonomi~nost*
- Jaglerodni vlakna = *Krutost*
- Aramidni vlakna = *Otpornost na udar*

Trite familii zajaknuva~ki materijali se so niska gustina i visoka ja~ina. Staklenite vlakna se efikasni od gledna to~ka ja~ina/te`ina, no i mnogu ekonomi~ni. Jaglerodnite vlakna imaat povioki moduli i ja~ini. Tie

imaat specifi~ni moduli {to se povisoki od ~elikot i se poskapi zajaknuva~i. Kevlarot kako organsko aramidno vlakno otkrieno od **DuPont**, obezbeduva dobri svojstva na istegnuvawe i odli~na otpornost na udar, kako i umerena cena [3,4].

Polimernite matrici za kompozitite se delat na termoreaktivni (thermosetting) i termoplasti~ni (thermoplastics) .

Termoplasti~nite polimerni matrici pri zagrevawe omeknuvaat ili se topat, a pri ladwe povtorno se vtvrdnuvaat. Ovoj proces mo`e da bide ~esto povtoruvan, pri {to vo polimerot ne se slu~uvaat nikakvi hemiski promeni. Tipi~ni termoplastici se poliamidite, polipropilenot i **ABS**. Tie se zajaknuvani naj~esto so kratki, seckani vlakna.

Termoreaktivnite polimeri sodr`at molekuli koi se vmre`eni i pri zagrevawe ne omeknuvaat. Termoreaktivnite polimerni matrici se formiraat pri reakcija, vo koja smolata i vcvrsnuva~ot ili smolata i katalizatorot se me{aat i potoa trpat ireverzibilna hemiska reakcija. Po vmre`uvaweto, koe naj~esto se izveduva na povi{eni temperaturi, tie stanuvaat kruti, netopliivi i nerastvorliivi produkti. Kaj nekoi termoreaktivni polimeri, kako {to se fenolnite smoli, se sozdavaat isparliivi supstanci kako nus proizvod (kondenzaciona reakcija). Drugi termoreaktivni smoli (kako {to se poliestite i epoksidite) se vmre`uvaat bez izdvojuvawe isparliivi supstanci kako nus produkt i tie se mnogu polesni za procesirawe (adicioni reakcii). Edna{ vmre`enite termoreaktivni polimeri ne mo`at da preminat povtorno vo te~nost pri zagrevawe, poradi {to nad odredena temperatura nivnite mehani~ki svojstva zna~itelno se menuvaat. Ovaa temperatura e poznata kako temperatura na staklosuvawe (Glass Transition Temperature T_g); T_g varira {iroko za razli~ni polimerni sistemi. Nad T_g , molekulskata struktura na termoreaktivnata smola se menuva: od krut polimer minuva vo pofleksibilen, amorfen polimer. Nad T_g modulot na smolata naglo opa|a i kako

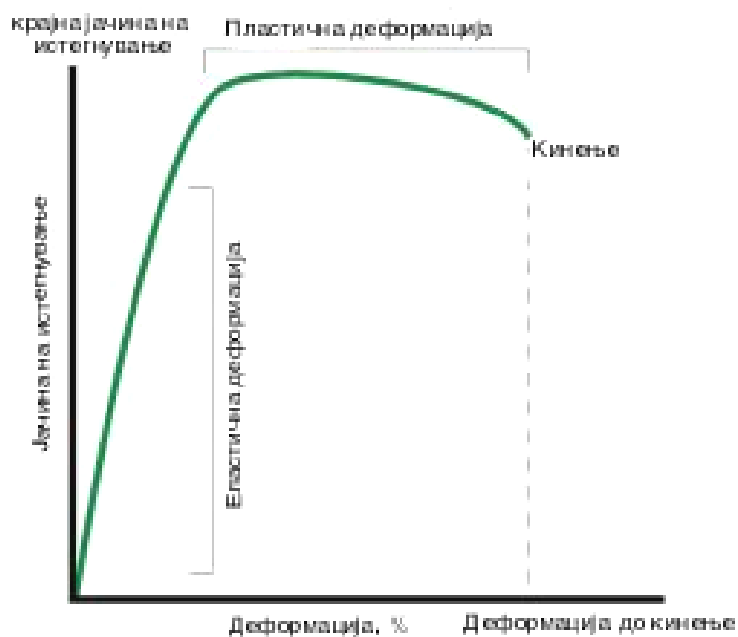
rezultat na toa ja~inata na pritisok i smolknuvawe na kompozitite isto taka opala. Drugite svojstva, kako {to se otpornost na voda i stabilnost na boja, se reducirani nad T_g na smolata [3-6].

Mnogu polimerni matrici e te{ko da se kategoriziraat, no generalno ima mnogu tipovi i ja~ini na epoksidni smoli (~esto vmre`eni na visoka temperatura), poliesterski smoli (niska cena, vmre`eni na sobna temperatura) i vinil esterski smolni sistemi (niska cena, nizok viskozitet, dobra otpornost na voda i lesno procesirawe). Ima mnogu specijalizirani smoli, kako {to se bismaleimidnite, koi se odlikuvaat so termi~ka postojanost [5,6,7].

Polimernite matrici koi se koristat za kompozitni materijali treba da gi poseduvaat slednite svojstva [4]:

- Dobri mehani~ki svojstva
- Dobri athezivni svojstva
- Dobri svojstva na `ilavost
- Dobra postojanost na atmosferski vlijanija

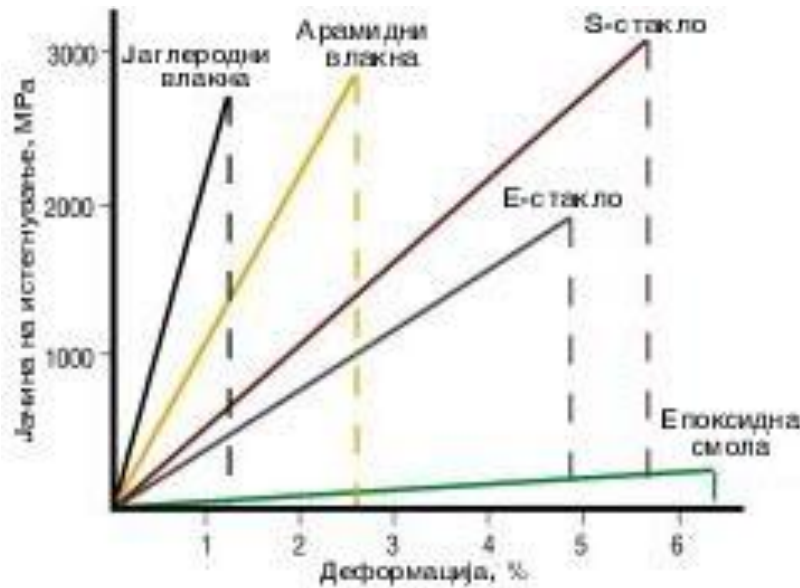
Na slikata I.1 [4] e dadena krivata napregawe/deformacija (**stress/strain**) za "idealna" polimerna matrica. Krivata ja poka`uva visokata krajna ja~ina, visokata krutost i visokata deformacija do kinewe: polimernata matrica e vo po~etokot kruta, no ne e podlo`na na krto kr{ewe.



Slika I.1. Kriva napregawe/deformacija za “idealna” polimerna matrica

Koga kompozitot e izlo`en na istegnuvawe (pritisok), polimernata matrica treba da se deformira vo isti opseg kako i zajaknuva`ot, za da se ostvarat site mehani~ki svojstva na vlaknestata komponenta. Slikata I.2 [4] ni ja poka`uva sopstvenata deformacijata (ne vo kompozitna forma) do kinewe za E-staklo, S-staklo, aramid i jaglerodni vlakna so visoka ja~ina. Mo`e da se vidi deka, na primer, za da se ostvarat maksimalni svojstva na istegnuvawe na kompozit zajaknat so S-stakleno vlakno koe ima deformacija do kinewe od 5,3%, treba i polimernata matrica da ima najmala vrednost za deformacija do kinewe kako i S-staklenoto vlakno.

Kr{eweto (frakturite) kaj kompozitniot materijal e rezultat na kombiniranoto odnesuvawe na vlaknoto ili zajaknuva`ot, polimernata matrica i interfejsot me|u vlaknoto i matricata.



Slika 1.2. Deformacijata do kinewe na vlakna od E-staklo, S-staklo, aramid i jaglerod

Pred upotrebata na vlaknata zajaknuva~i se vr{i povr{inska obrabotka (size) za da se obezbedi kompatibilnost so polimerot, odnosno dobra athezivnost vlakno/matrica.

Za da se dobijat posakuvanite karakteristiki kaj kompozitniot materijal, potrebno e vlaknata da ne sodr`at defekti (povr{inski ili vnatre{ni) i optovaruvaweto efikasno da se prenesuva od matricata vrz vlaknata preku interfejsot [8,9].

Za da se ovozmo`i manipulacija so staklenite vlakna bez da se o{teti nivnata povr{ina se koristi apretura. Taa naj~esto e vrz baza na polivinilacetat i sodr`i "povrzuva~ki agens" (coupling agent). Apreturata se nanesuva za da ja подобри athezijata so matricata i mo`e da bide kompatibilen so epoksidna, poliesterska ili fenolna smola.

Povr{inata na aramidното vlakno dobro se povrzuva so epoksidnite smoli. Zaradi ova, ponekoga{ na aramidnite vlakna se nanesuva apretura vrz baza na epoksid pred da se koristat so drugi polimerni matrici. Za da se za{titi

površinata na aramidnita vlakna pri manipulacijata, ponekoga se naneseva apretura od polivinil alkohol.

Jaglerodnita vlakna se podvrgnuvaat na procesi na površinska oksidacija, što se podobruva nivnata adhezija so polimernata matrica. Zaštitniot sloj (size), za jaglerodnita vlakna što se koristat vo strukturni kompoziti e vovglavno na osnova na epoksidi [9].

Vlaknata isto taka mo`at da bidat bez zaštiten sloj, no vo toj slu`aj tie se podlo`ni na kr`ewe na filamentite pri rukuvawe so niv.

1.2. IZBOR NA KOMPOZITOT VO ODNOS NA KONSTITUENTITE SPORED NAMENATA

Za mnogu sovremeni konstrukcii potrebni se materijali so nevoobičena kombinacija na svojstva, koi što ne gi nudat metalnita leguri, keramikata i polimernita materijali. Toa le`i vo osnovata na filozofijata na kompozitnita materijali kako povećefazni sistemi, čii što svojstva gi zadr`uvaat svojstvata na oddelnite konstituenti, no pri toa go nadminuvaat praviloto na smešii. Strukturnite kompoziti obično se sostojat od zajaknuvač so visoki jakosni karakteristiki i visoka krutost i matrici so mala jakost i mala krutost. Na toj način so interakcija na zajaknuvačot i matricata se dobivaat kompozitni materijali, so karakteristiki superiorni vo odnos na konstituentite koi gi sočinuvaat [6].

1.2.1. Sporedba na kompozitite so konvencionalnita materijali

Inšverot koj raboti na tehnologijata na kompozitnita materijali vo tekot na svoite istra`uvawa mora često da pravi sporedba na karakteristikite na kompozitite so

konvencionalnite metalni leguri. Edna od najgolemite razlike pomeju kompozitite i konvencionalnite materijali, kako to se aluminiumskite i `eleznite leguri, e taa to kompozitite se tipi~no anizotropni materijali. Karakteristikite na kompozitnite materijali se razli~ni vo razli~ni nasoki na materijalot i mo`e da variraat vo {irok interval na vrednosti. Kaj kompozitite e otvorena mo`nosta tehnologot da sostavi materijal koj }e odgovara na potrebite za soodvetna krutost i jakost za odredena namena. Imeno, odredeni karakteristiki na kompozitot mo`e da se menuvaat vo zavisnost od potrebite i uslovite na eksploatacija. Za razlika od kompozitite, konvencionalnite materijali se izotropni i tie imaat identi~ni svojstva (na primer krutost i jakost) vo site nasoki.

Delot od volumenot na kompozitot zafaten so vlaknata go definira volumenskiot udel na vlaknata (**fiber volume fraction**), V_f , dodeka delot od volumenot zafaten so matricata - volumenski udel na matricata (**matrix volume fraction**), V_m . Ako se pretpostavi deka kompozitot ne soдр`i vnatre{ni praznini ili pori, toga{ e zadovolen uslovot, $V_f + V_m = 1$. Vo toj slu~aj za poznat volumenski udel na vlakna, jakosta i krutosta na kompozitot se presmetuva od ednostavni relacii, spored praviloto na sme{i (**rule of mixture**):

$$E_c = E_f V_f + (1 - V_f) E_m$$

$$F_c = V_f F_f + (1 - V_f) F_m$$

kade:

- E_c ; E_f ; E_m - krutosti na kompozitot, vlaknoto i matricata vo nasoka na vlaknoto,
- F_c ; F_f ; F_m - jakost na kompozitot, vlaknoto i matricata vo nasoka na vlaknoto.

Pri sporedba na kompozitnite materijali so konvencionalnite metalni leguri treba da bidat zemeni predvid mnogu drugi faktori. Iako specifi~nata jakost i

krutost se mnogu va`ni faktori, kompozitite nudat i drugi prednosti. Na primer, odporot na zamor na materijalot (fatigue resistance) i "damping" - karakteristikite kaj kompozitite se daleku podobri od onie na metalite. Otporot na korozija na kompozitnite materijali ovozmo`uva nivno dolgotrajno koristewe vo sredini, vo koi metalite imaat kratok vek poradi korozija. Kompozitite mo`at da sodr`at pomalku komponentni delovi i da bidat poeftini i posigurni od metalnite strukturi. Od druga strana, pak, kompozitnite materijali imaat i nekoi svoi nedostatoci vo sporedba so metalite. Mehani~kite karakteristiki na kompozitnite materijali na baza na polimeri opalaat drasti~no na visoki temperaturi, ili vo slu~ai na dolgotrajna izlo`enost na vlaga, masla, goriva ili drugi jaglehidrati [7,8].

Proizvodnite procesi za kompozitnite materijali ne se tolku dobro razvieni kako {to se onie za metalite i nivnite leguri. Vo odredeni slu~ai mnogu poskapo e da se proizvede struktura od kompozit, otkolku ekvivalentna metalna struktura. Me|utoa i pokraj toa {to se smeta deka visokata cena na ~inewe za dobivawe na odredeni vidovi na kompoziti }e go namali nivnoto prisustvo vo odredeni strukturi, sepak nivnoto u~estvo vo sekojdnevnite gradbi i istra`uvawa e se poprisutno.

1.2.2. Klasifikacija na kompozitnite materijali

Dve osnovni barawa, {to se postavuvaat pri dizajnirawe na strukturnite komponenti od kompozitni materijali, se slednite:

- deformaciite pri optovaruvaweto mora da bidat vo ramkite na propi{anite funkcionalni barawa
- kompozitnata struktura da bide otporna na o{tetuvawe (lom, kr{ewe) vo predvideniot period

Za da bide ova zadovoleno, potrebni se informacii za dve va`ni mehani~ki karakteristiki na kompozitniot materijal, a toa se: krutosta i jakosta. Najgolem del od kompozitnite materijali koi se razvieni vo poslednite

godini se proizvedeni so cel da se doka`at nivnite mehani~ki karakteristiki, kako {to se jakosta, krutosta, `ilavosta i otpornosta na visoki temperaturi.

Svojstvata na kompozitot zavisat od svojstvata na konstitutivnite fazi, nivnite udeli, geometrijata na zajaknuva~ot i athezijata pome|u zajaknuva~ot i matricata. Geometrijata podrazbira forma, golemina, raspredelba i orientacija na zajaknuva~ot vo matricata. Kaj site vidovi kompozitni materijali mehanizmot na zajaknuvawe zavisi od geometrijata na zajaknuva~ot. Zatoa edna od osnovnite klasifikacii na kompozitnite materijali e spored geometrijata na zajaknuva~ot [9,10,11]:

Tabela I.1. Klasifikacija na kompozitite

KOMPOZITI					
Zajaknati so ~estici		Zajaknati so vlakna		Strukturni	
Golemi ~estic i	Disperzn o zajaknat i	Kontinuiran i (naso~eni)	Diskontinuirani (kratki vlakna)		Lami- nati
			naso~eni	slu~ajno orient.	
					Sendvi~ struktu - ri

Kompozitite zajaknati so kontinuirani vlakna imaat najdobri mehani~ki osobini. Tie ne mo`at lesno da se prilagodat za masovno proizvodstvo i se ograni~eni za proizvodi kade prednostite vo svojstvata gi opravduvaat tro{cite: na primer, kako primarni strukturni elementi vo avionskata industrija.

Nezajaknatite polimeri mo`at da bidat oblikuvani vo kompleksni formi i voglavno se koristat za nestrukturni aplikacii.

Kompozitite zajaknati so kratki vlakna gi vku~uvaat prednostite na prethodno spomenatite dva tipa. Kompozitite zajaknati so kratki vlakna mo`at da bidat oblikuvani i procesirani na sli~en na~in kako nezajaknatite polimeri. Dokolku vlaknata imaat dovolna dol`ina mo`e da se postigne krutost bliska do kompozitite

so kontinuirani vlakna. Dobrite osobini kaj kompozitite zajaknati so kontinuirani vlakna se dol`at na kontinuiranata struktura na zajaknuva~ot i visokata orientacijata na vlaknata. Kaj kompozitite zajaknati so kratki vlakna orientacijata na vlaknata e haoti~na. Kako rezultat na toa stepenot na anizotropija e pomal od onoj kaj kompozitite so kontinuirani vlakna. Kompozitite so kratki vlakna naol`aat {iroka primena, zatoa {to mo`at da imaat unikatna kombinacija na osobini i se pokonkurentni od drugite materijali [10].

Vo zavisnost od namenata, vlaknata se secka na odredena dol`ina. Tie mo`at da bidat dispergirani vo polimernata matrica vo forma na **dough moulding compound (DMC)** ili granuli. DMC sodr`i nevmre`ena smola i polnitel, ima mnogu dobri svojstva na te~ewe i mo`e da bide procesirana so metodot na injekciono presuvawe (**injection moulding**). Isto taka, druga forma na po~eten materijal se t.n. **sheet moulding compound (SMC)**, kade kratkrite vlakna se formirani vo mat. Krajnata tehnolo{ka etapa e oblikuvawe na listovite vo topla presa, kako rezultat na vmre`uvwe na smolata. **Bulk moulding compound (BMC)** pretstavuva viskozna masa vrz osnova na termoreaktivna matrica zajaknata so seckani vlakna, polniteli i drugi aditivi za kompresiono ili injekciono presuvawe [12].

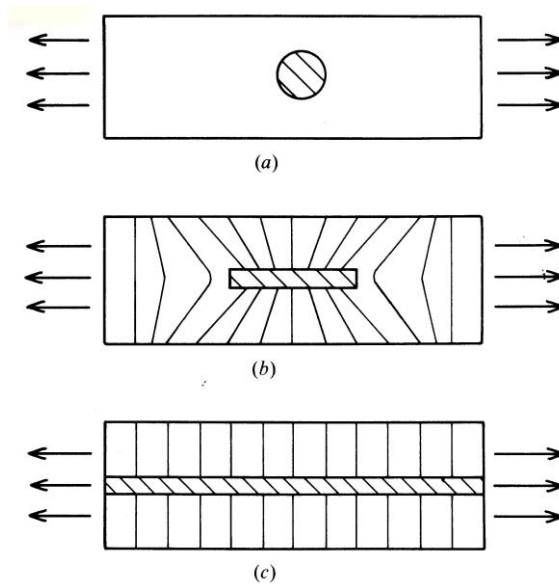
1.2.3. Kompozitni materijali so kratki vlakna

Ovie materijali po svojstvata se naol`aat pome|u onie so disperzni polnila i kompozitite so beskone~ni vlakna. Poslednive se odlikuvaat so mnogu visoki mehani~ki svojstva, a teoriite za mehanizmite na zajaknuvawe kaj niv se najmnogu razvieni i provereni.

Pokraj drugite na~ini na klasifikacija na kompozitnite materijali, se primenuva i klasifikacijata spored zajaknuva~ot, pa taka imame kompoziti so disperzni ~estici, so kratki i so beskone~ni vlakna. Pri ovaa klasifikacija osnoven parametar e soodnosot na

maksimalnata sprema minimalnata dimenzija na zajaknuva~ot, t.n. karakteristi~en odnos (**aspect ratio**). Kompozitite so disperzni ~estici pretstavuvaat eden od krajnite slu~ai, koga toj odnos e ednakov na edinica, dodeka onie so beskonni vlakna se drugiot kraen slu~aj, koga odnosot e ednakov na beskonnost. Kompozitite so kratki vlakna, kaj koi odnosot na dol`inata kon pre~nikot obi~no e od 10 do 1000, se nao|aat pome|u ovie dva krajni slu~ai. Potencijalniot efekt na zajaknuvawe kaj trite tipa kompoziti mo`e da se oceni od slika 1.3 [13].

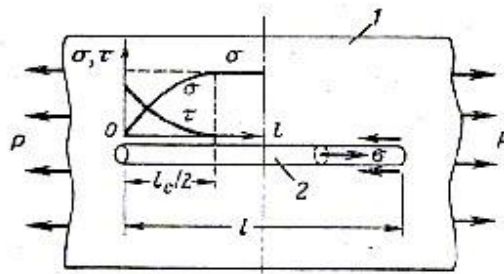
Disperznite ~estici prakti~no ne mo`at da imaat primaren zajaknuva~ki efekt, zatoa {to samo mal del od prilo`enoto napregawe vrz matricata mo`e da bide preneseno na ~esticata, a ru{eweto se slu~uva ili po granicata na fazite ili vo matricata, pri uslov ~esticite na polniloto da se pojaki od matricata. Pri toa mo`e da se nabqduva sekundaren efekt na zajaknuvawe, bidejki ako ~esticite se pocvrsti od matricata ({to e naj~est slu~aj) toga{ tie }e pre~at na popre~ното sobirawe na matricata (elasti~no ili plasti~no). Vo rezultat na ova doa|a do obemno-napregната sostojba, {to i go zgolemuva nivoto na ru{e~ko napregawe pri rastegnuvawe.



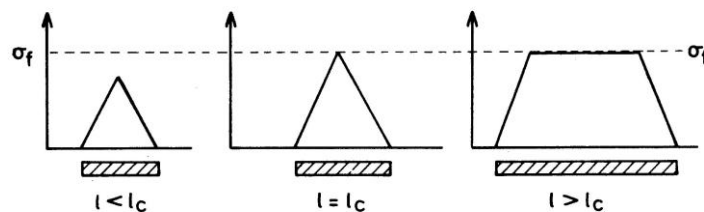
Slika 1.3. Vpljanie na karakteristi~niot odnos l/d na ~esti~kite na polniloto vrz raspredelbata na napregawata vo matricata: a- $l/d=1$, sferna ~esti~ka; b-kratko krto vlakno, $l/d=10-1000$; v-beskone~no krto vlakno, $l/d=\infty$

Kaj beskonenite vlakna, ako se zanemari efektot na nivnite kraevi, mo`e da se pretpostavi deka i vlaknata i matricata se deformiraat isto, a prilo`enoto napregawe se deli me|u dvete fazi proporcionalno na nivnite relativni povr{ini na popre~en presek i modulite na elasti~nost. Vo toj slu~aj vnesuvaweto golem volumenski udel na jaki visokomodulni vlakna vo nejaka plasti~na matrica }e ovozmo`i vo princip celosna realizacija na svojstvata na vlaknata. Kaj kompozitite so kratki vlakna, iako napregaweto se prilo`uva samo na matricata, toa mo`e delumno da bide preneseno na kratkoto vlakno, dokolku postoji visoka atheziona ja~ina ili visoko triewe na granicata na razdelba vlakno-matrica. O~igledno deka kraevite na vlaknata ne mo`at da bidat optereteni, bidejki matricata ne mo`e da go prenese napregaweto na niv. Ako od kraevite na vlaknato se odstrani silata na ma|ufazno triewe, napregawata na smolknuvawe }e mo`at da se rasprostranuvaat na se' pogolema povr{ina. Pri toa

napregawata na rastegnuvawe na vlaknoto postepeno }e rastat, dodeka (ako vlaknoto ima dovolna dol`ina) ne go dostignat nivoto analogno so napregaweto na beskonечно vlakno. Ednovremeno napregawata na smolknuvawe na granicata na razdelba vlakno-matrica postepeno opa|aat so rastojanieto od kraevite na vlaknoto, dodeka deformaciite pri rastegnuvawe na vlaknoto i matricata ne se izedna`at kako vo deformiran model na kompoziten materijal so beskoněni vlakna. Raspredebata na napregawata na kraevite na kratko vlakno {ematski e prika`ano na slika 1.4 [13].



Slika 1.4. Raspredebata na napregawata na rastegnuvawe σ i napregawata na smolknuvawe τ po dol`ina na kratko vlakno vroneto vo matrica: 1-matrica; 2-vlakno (P-prilo`eno napregawe, σ_f napregawe pri kinewe na vlaknoto)



Slika 1.5. [ema na promenata na napregaweto na rastegnuvawe vo kratko vlakno pri negova razli`na dol`ina

Karakterot na raspredebata na napregawata po dol`ina na vlaknoto mo`e analiti`ki da se opredeli za niza modeli, no naj`esto kaj armiranite plasti`ni materijali dovolno e da se pretpostavi linearna promena na

rastegnuva~koto napregawe vo vlaknoto, kako {to e prika`ano na slika 1.5 [13]. Nagibot na pravata na zgolemuwane na rastegnuva~koto napregawe zavisi od athezijata me|u vlaknoto i matricata i nivnite elasti~ni svojstva. O~igledno, napregawata vo kratkite vlakna sekoga{ se pomali otkolku vo beskonenite pri ista deformacija na kompozitot, zatoa {to kraevite na kratkite vlakna sekoga{ se pomalku optereteni od sredinata. Zatoa, ako napregaweto na kinewe na vlaknoto e σ_f i ako se pretpostavi deka za potpolna realizacija na jakosta na vlaknoto rastegnuva~koto napregawe vo vlaknoto pri optovaruvawe na kompozitot treba da dostigne vrednost σ_f , toga{ (iako vo praksa ovaa pretpostavka ne se realizira) o~igledno za da se dostigne vo vlaknoto napregawe σ_f potrebna e dol`ina na vlaknoto pogolema od nekoja kriti~na ( $l_c$ ), koja se opredeluva so nagibot na pravata na rastewe na napregaweto vo vlaknoto. Kriti~nata dol`ina na vlaknoto mo`e da se presmeta opredeluvaj}i ja silata, neophodna za izvlekuvawe na vlaknoto so dol`ina x i dijametar d od blok matrica [14]. Prilo`enata sila P vrz vlaknoto predizvikuva vo nego rastegnuva~ko napregawe

$$\sigma = \frac{4P}{\pi d^2} \text{ za onoj del, koj ne e vo matricata. Pri ramnote`a}$$

se javuva uramnote`uva~ko napregawe na smolknuvawe, ~ija sredna vrednost e $P_s = \pi \pi d x$. Bidejki $P = P_s$, toga{

$$\frac{\sigma \pi d^2}{4} = \pi \pi d x \text{ ili } \frac{x}{d} = \frac{\sigma}{4\tau}.$$

Ako vlaknoto se izvlekuva od matricata so rastegnuva~ko opteretuvawe pomalo od opteretuvaweto na kinewe, toga{ x treba da bide ednakvo na $l_c/2$, bidejki pri toa se smeta samo na eden kraj na vlaknoto, i kritri~niot odnos na vlaknoto }e bide:

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau_j}$$

kade τ_i e razru{uva~ko napregawe na smolknuvawe po granicata na fazite vlakno-matrica ili vo matricata, vo zavisnost od toa koja od ovie veli~ini e pomala.

Za celosen prenos na napregaweto vrz vlaknata vo kompozitite so kratki vlakna jasno e deka dol`inata na vlaknata treba da bide zna~itelno pogolema od kriti~nata, bidejki duri i pri dol`ina ednakva na kriti~nata, srednoto napregawe vo vlaknoto }e bide $\sigma_f/2$. Zatoa razlikite vo mehani~kite svojstva na kompozitite so beskon~ni i so kratki vlakna se usloveni so toa {to kaj poslednite vlaknata se optovaruvaa samo preku matricata i jakosta na matricata (ili nejzinata slabost) i athezijata na granicata na razdelba gi opredeluvaa svojstvata na ovie materijali mnogu pove}e odkolku na materijalite so beskon~ni vlakna. Treba da se odbele`i deka materijalite so kratki vlakna mo`e da se formiraa spored poeftini i univerzalni metodi na formirawe na kompozitni materijali, na primer presuvawe; sprotivno na ova kompozitite so beskon~ni vlakna baraa poskapi i specifi~ni metodi, kako na primer namotuvaweto na filamenti. Od ovie pri~ini vsu{nost i nema smisol da se sporeduvaat kompozitnite materijali so beskon~ni vlakna, koi se skapi, no imaat odli~ni mehani~ki svojstva, so proizvodite zajaknati so kratki vlakna. Imeno, vo razli~ni oblasti na primena sekoj od ovie materijali naol'a svoja opravdanost.

Kompozitite so kratki vlakna naj~esto se na baza na stakleni. Osnovnata prednost na ovie vlakna e nivnata niska cena, ednostavniot tehnolo{ki proces na dobivawe i prerabotka, a isto taka golemata ja~ina, pod uslov so niv vnimatelno da se rakuva, iako procesite na seckawe na vlaknata i formiraweto na kompozitot obi~no se sekoga{ prosledeni i so delumno o{tetuvawe na vlaknata. Vo primena se i jaglerodnite i bornite vlakna, koi obezbeduvaa povioka ja~ina i cvrstina na materijalot, pa iako se poskapi nivnata primena e opravdana kaj opredeleni kompoziti. So najgolema ja~ina se odlikuvaa t.n. vlaknesti monokristali (whiskers), na primer od Al_2O_3 ,

Si_3N_4 , SiC , no tie se ekstremno skapi i baraaat vniimatelno rakuvawe. 70-tite godini praveni se analizi na ekonomskite i eksploatacionite faktori za termoplasti~nite kompoziti so kratki vlakna i vo toa vreme upotrebata na jaglerodnite vlakna e oceneta kako necelesoobrazna. Denes sostojbata e promeneta i termoplastite, kako i termoreaktantite armirani so kratki jaglerodni vlakna nao|aat mnogu {iroka primena [15].

Kompozitite zajaknati so kratki vlakna mo`at da bidat procesirani so koristewe na razli~ni metodi. Eden od niv e injekcionoto presuvawe, so koj mo`e da se dobijaat delovi so specifi~na forma. Druga alternativna metoda e termokompresijata.

Procesibilnosta na kompozitnite materijali zajaknati so kratki vlakna ovozmo`uva da se razvijaat hibridni strukturi. Kaj niv naj~esto jadroto (osnovata) se состоi od kompozit so kratki vlakna, pokrieno so kompozit so dolgi vlakna (prepreg) [12].

1.2.4. Izbora na kompoziten materijal

Kompozitnite materijali na baza na termoreaktivni smoli so stakleni ili jaglerodni vlakna se odlikuvaat so izrazito visoki mehani~ki svojstva. Vakvite kompoziti naj~esto se koristat vo grade`ni{tvoto ili vo oblasti kade kompozitnite strukturi se izlo`eni na golemi optovaruvawa vo tekot na nivnata eksploatacija. [irok spektar na kompoziti so razli~ni mehani~ki karakteristiki mo`e da se dobie so menuvawe na [2]:

- *Relativnata zastapenost na konstituentite vo kompozitot izrazena kako volumenski ili masen udel,*
- *Tipot na konstituentite,*
- *Orientacijata na zajaknuva~ot vo matricata,*
- *Na~inot na proizvodstvo na kompozitot.*

Krutosta i jakosta na kompozitot e opredelena primarno od zajaknuva~ot. Od druga strana, pak, termi~kata stabilnost na kompozitot e opredelena so tipot na matricata.

1.2.5. Izbor na polimerna matrica

Polimernata matrica vo kompozitot so~inuva obi~no 30-40% i pokraj osnovnata funkcija - da gi obedini armira~kite vlakna i da go so~uva oblikot na kompozitot, taa ispolnuva razli~ni drugi funkcii. Matricata gi svrzuva komponentite na kompozitot, zatoa termi~koto odnesuvawe na kompozitot glavno zavisi od termomehani~kata stabilnost na polimerot. Polimerot gi za{tituva vlaknata, koi se obi~no krti i ~esto kr{livi, od abrazija i korozija pod dejstvo na nadvore{ni vlijanija. Najva`noto, polimerot go raspredeluva primenetoto optovaruvawe i igra uloga na prenesuva~ na napregaweto, pa taka koga individualnite vlakna popu{taat, kompozitnata struktura ne ja gubi svojata sposobnost i natamu da izdr`uva optovaruvawe. Pri kompresivni napregawa matricata ima kriti~na uloga vo za{titata na vlaknata od izvitkuvawe. Me|uslojnata `ilavost, ja~inata na smolknuvawe, kompresija i transversalnata (popre~na) ja~ina na kompozitot se isto taka diktirani od matricata. Za da bidat ispolneti site ovie funkcii, athezijata pome|u vlaknata i polimerot - matrica treba da bide {to pogolema.

Nekoi svojstva na matricata koi najmnogu vlijaat na odnesuvaweto na kompozitot se :

- *Modul na elasti~nost (tvrdina),*
- *Ja~ina na istegawe, kompresiona , na smolknuvawe,*
- *Grani~no izdol`uvawe,*
- *Otpornost na agresivni organski te~nosti,*
- *Otpornost na kr{ewe (`ilavost) i tolerancija na o{tetuvawe,*
- *Termi~ka i oksidaciona stabilnost i vlagovpivawe.*

Koga se ocenjuje pogodnost na dani polimer za kompozit so specifi~na namena, bitni se parametrite pri upotreba na istiot: temperatura, vreme, napregawa, vlaga, hemiski efekti i sl. Pokraj toa, predistorijata i uslovite na procesirawe na polimerot mo`at da vlijaat na svojstvata na kompozitot. Na primer, porite, me|ufaznoto vrzuvawe, zaostanatite napregawa i morfologijata mo`at vo {iroki granici da gi menuvaat svojstvata na eden ist kompozit [16-19].

1.2.6. Izbor na zajaknuva~ za polimernata matrica

Za zajaknuvawe na polimernite kompoziti se koristat razli~ni vlakna i toa:

- a. Aramidni,
- b. Borni,
- v. Stakleni,
- g. Grafitni ili jaglerodni,
- d. Polietilenski,
- l. Silikon karbidni.

Jaglerodnite vlakna ~esto se koristat za zajaknuvawe na sovremenite kompoziti so polimerna matrica. Pri~inite za se po{irokata upotreba na jaglerodnite vlakna se slednite [2]:

- Jaglerodnite vlakna me|u vlaknestite zajaknuva~i se odlikuvaat so najvisok specifi~en modul i najvisoka specifi~na cvrstina,
- Visokiot modul pri istegnuvawe i visokata cvrstina ja zadr`uvaat pri visoki temperaturi,
- Na sobna temperatura jaglerodnite vlakna se otporni na vlaga i rastvoruva~i, kisellini i bazi,
- Jaglerodnite vlakna poseduvaat fizi~ko - mehani~ki svojstva, koi ovozmo`uvaat kompozitnite konstrukcii so tie vlakna da se odlikuvaat so izvonredni upotrebni katrakteristiki,

- Razvieni se postapki za proizvodstvo na vlakna i kompoziti, kaj koi e postignat prifatliv odnos cena/svojstva.

Postapkite za proizvodstvo na jaglerodnite vlakna se kompleksni i se razlikuvaat vo zavisnost od po~etniot material, od {to zavisat krajnite svojstva na vlaknata.

Vo tabelata 1.2 [9] dadeni se neкои mehani~ki karakteristiki na razli~ni zajaknuva~ki vlakna, od koi se voo~uva slednoto:

- Modulot na elasti~nost se dvi~i od 70 GPa za staklenite vlakna do okolu 700 GPa za neкои jaglerodni vlakna,
- Specifi~nata masa e vo granicite od 0,97 za polietilenski vlakna (Spectra 900) do 2.5 za stakleni vlakna, odnosno 1,6-2,2 za jaglerodnite vlakna,
- Izdol`uvaweto pri kinewe e od okolu 0,3% za neкои jaglerodni vlakna do 5% za stakleni vlakna.

Tabela 1.2. Mehani~ki karakteristiki na neкои oja~uva~ki vlakna

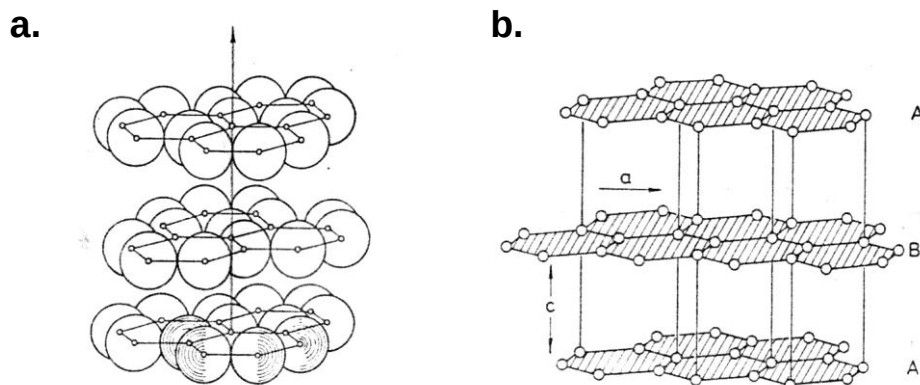
Vlakno	Specifi~na te`ina, gr/cm <sup>3</sup>	Maksimalna granica na jakost	Modul na elasti~nos t, GPa	Izdol`uvawe pri kinewe, %
E staklo	2,6	3500	73,0	4,8
S staklo	2,5	4900	87,0	5,0
C staklo	2,5	1650	70,0	1,8-3,2
^elik	8,0	2800 (700-1000)	203,0	-
Bor	2,6	2100	420,0	-
Jaglerod	1,6-2,2	2800	350,0	0,5-2,2
Pamuk	1,5	500-880	0,05	7-14
Konop	1,5	460	-	4
Len	1,45	850	-	2,5
Viskozen	1,52	290	0,04	20-30

rajon (rayon)				
Poliamid-6	1,14	560-820	0,004	10-40
Poliakrilo -nitril	1,17	410-560	-	15-20
Linearen poliester	1,38	750-1000	0,015	20-25
Kevlar 49	1,45	2700	130,0	2,1

I.3. JAGLERODNI VLAKNA

Jaglerodot e mnogu lesen element so gustina $2,268 \text{ g/cm}^3$. Jaglerodot mo'e da egzistira vo razli~ni kristalni formi: grafitna, kade {to jaglerodnite atomi se podredeni vo vid na heksagonalni sloevi; kovalentna dijamantska struktura, kade {to jaglerodnite atomi se rasporedeni vo tridimenzionalna konfiguracija so mala strukturna fleksibilnost. Jaglerodot vo forma na grafit e anizotropen so Jungov modul vo ramnina na sloevite 1000 GPa, a vo pravec na "c" oskata $\sim 35 \text{ GPa}$ [9].

Grafitnata struktura prika`ana na slika I.6.a ima mnogu gusto pakuvawe vo ramnina na sloevite. Re{etkastata struktura pojasno e prika`ana samo so ramninite na re{etkata na slika I.6.b [9].



Slika I.6. a. Gusto pakuvana grafitna sloesta struktura

b. Heksagonalna rešetkasta struktura na grafitot

Kako što je poznato, čvrstina na vrhata go determinira modulot na materijalot. Jakata vrhka meju jaglerodnite atomi vo ramninata na sloevite rezultira vo izvonredno visok modul, dodeka slabite Van der Valsovi vrhki meju sosednite sloevi rezultiraat vo nizok modul vo toj pravec. Jaglerodni vlakna so ekstremno golem modul mo`at da se dobijaat so karbonizacija na organski prekursor- vlakna, prosledeno so grafitizacija pri visoka temperatura. Organskoto vlakno je specijalno tekstilno polimerno vlakno što mo`e da se karbonizira bez topewe. Prekursor vlaknoto, kako i sekoe drugo polimerno vlakno se sastoi od dolgi veri`ni molekuli (0,1-1 μ m koga se celosno rastegnati) haotično raspoređeni. Vakvite polimerni vlakna generalno imaat lo{i mehanički svojstva. Najčesto koristenii prekursori se poliakrilonitrilnite (PAN) i rayon vlaknata. Drugite prekursori se dobivaat od nafta, polivinilalkohol, poliimidi i fenoli.

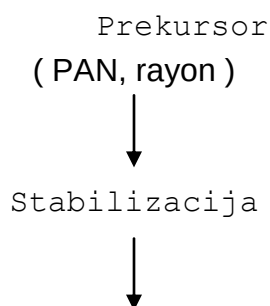
Procesite za dobivawe na jaglerodni vlakna gi vključuvaaat slednite etapi [9,17,18]:

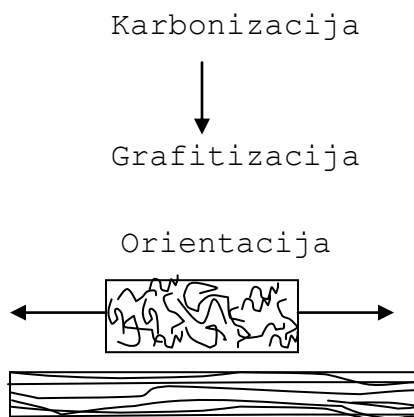
1. *Stabilizacionen tretman*, što sprečuva vlaknata da se stopat vo narednite tretmani na visoka temperatura,

2. Termički tretman narečen *karbonizacija* so koj se otstranuvaaat povećeto nejaglerodni elementi,

3. Termički tretman narečen *grafitizacija* što gi podobruva osobinite na jaglerodnite vlakna.

[ematski procesot na dobivawe na jaglerodni vlakna je prika`an na slika 1.7 [9].



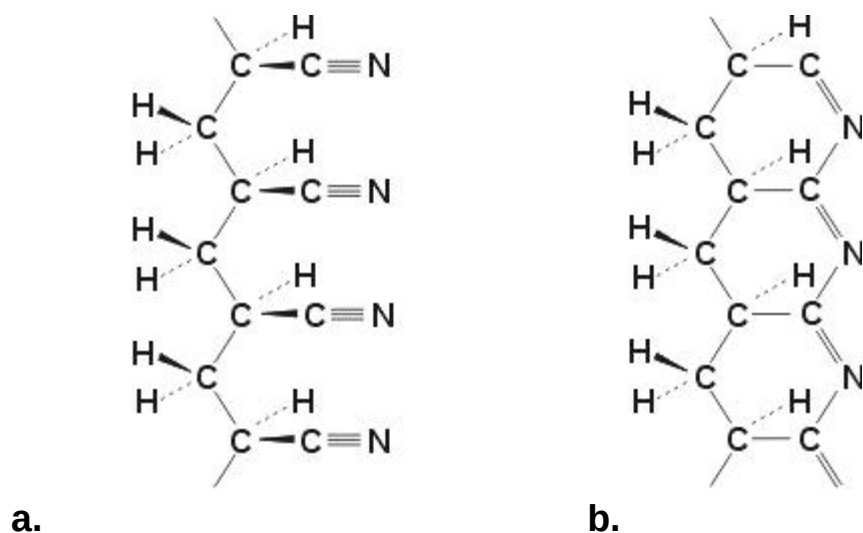


Slika 1.7. [ema na proizvodstvo na jaglerodni vlakna

Za da se dobijaat visokomodulni vlakna potrebno e da se podobri orientacijata na vlaknata, {to se postignuva so razli~ni na~ini na termi~ki tretman i istegnuvawe.

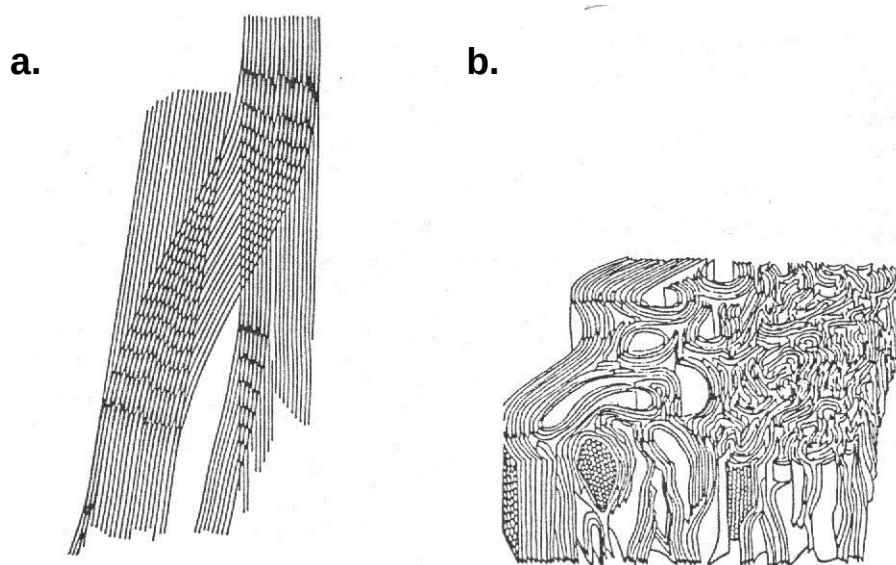
Koga se koristat **PAN** vlaknata kako pojdoven material, tie se zategnati za da se dobijaat orientirani molekularni verigi vdol`oskata na vlaknato. Inicijalno zategawe na **PAN** vlaknata go podobruva aksijalno orientirawe na polimernite molekuli. Za vreme na oksidacioniot tretman se dr`at pod napregawe za da se zadr`i podredenosta na **PAN** vlaknata. Ako nema zategawe vo ovaa faza }e nastane relaksacija i strukturata na skalestiot (**ladder**) polimer }e stane dezorientirana vo odnos na oskata na vlaknato. Po stabilizacioniot tretman, rezultira~kata skalesta struktura (ili u{te nare~ena orientirana cikli~na struktura) ima visoka temperatura na fazna promena, taka {to nema potreba za zategawe na vlaknata vo narednata faza - karbonizacija. Jaglerodnite atomi po ovoj tretman voglavno se vo vid na mre`a od optegnati heksagonalni lenti, koja vo literaturata e nare~ena **turbostratic** grafitna struktura. Stepent na podredenost na edna lenta vo odnos na druga se podobruva so termi~ki tretman na visoki temperaturi (do 3000 °C) - grafitizacija.

Na slika 1.8. a i b e dadena fleksibilna poliakrilonitrilna molekula i kruta skalesta ili orientirana ciklična molekula [9].



Slika 1.8. a. Fleksibilna poliakrilonitrilna molekula
b. Kruta skalesta (ili orientirana ciklična) molekula

Strukturata na jaglerodnite vlakna vrz baza na PAN se состоi od mnogu grafitni laminarni lenti orientirani paralelno na oskata na vlaknoto so slo`eno vnatre{no povrzuvawe na sloestite nivoa (slika 1.9. a i b) [9].



Slika 1.9. a. Dvodimenzionalna reprezentacija na jaglerodno vlakno na osnova na **PAN**, **b.** Tridimenzionalna reprezentacija na jaglerodno vlakno na osnova na **PAN**

Vo tabela 1.3. [9] dadeni se sporedbenite svojstva na razli~ni jaglerodni vlakna koi se razlikuvaat vo zavisnost od po~etniot material (*rayon*, **PAN** i *katran*), od {to zavisat i krajnite svojstva na vlaknata.

Kako {to se gleda, gustinata na jaglerodnite vlakna zavisi od prekursorot i od termi~kiot tretman i varira od 1,6 - 2,2 g/cm³.

Edna od klasifikaciite na jaglerodnite vlakna e spored modulot pri istegnuvawe:

- **HT** vlakno (200-300 GPa) - so visoka ja~ina na istegnuvawe no so sreden modul,
- **HM** vlakno (400 GPa) - so visok modul,
- **SHT** vlakno - so super visoka ja~ina na istegnuvawe,
- **SHM** vlakno - jaglerodni vlakna so supervisok modul.

Dijametarot na vlaknata e od 4 do 10 μm , a se proizveduvaat kako kontinuirani i seckani.

Jaglerodnite vlakna zaradi anizotropijata imaat i dva koeficienti na termi~ka ekspanzija, popre~no na oskata na vlaknoto, α_t i paralelno na oskata od vlaknoto, α_l [9,20-23].

Tipi~nite vrednosti se:

$$\alpha_t = 5,5 - 8,4 \cdot 10^{-6} / K$$

$$\alpha_l = 0,5 - 1,3 \cdot 10^{-6} / K$$

Tabela 1.3. Sporedbeni karakteristiki na razli~ni jaglerodni vlakna

Prekursor	Gustina, g/cm ³	Young-ov modul, GPa
Rayon	1,66	390
Poliakrilonitril (PAN)	1,74	230
Smola (Kureha)		
LT tretirana na niska temperatura	1,6	41
HT tretirana na visoka temperatura	1,6	41,61
Mezofazna smola		
LT tretirana na niska temperatura	2,1	340
HT tretirana na visoka temperatura	2,2	690

Voobi~aeno e jaglerodnite vlakana da se obrabotuvaat so za{titen sloj - apretura, so {to se podobruva nivnata athezija so polimernata matrica (povr{inska oksidacija). Za{titniot sloj, za jaglerodnite vlakna {to se koristat vo strukturni kompoziti e voglavno na osnova na epoksidi, vo razli~no koli~estvo vo zavisnost od krajnoto koristewe

na vlaknata. Za tkaewe za{titniot sloj e okolu 1-2%, dodeka za namotuvawe, za prereg ili pres masi, za{titniot sloj e 0,5-1%. Tipot i koli{estvoto na za{titniot sloj vlijae i vrz stepenot na {irewe na vlaknoto. ^esto jaglerodnite vlakna se ispora{uvaat i so 3-4 razli{ni koli{estva na za{titen sloj, kako razli{ni stepeni na kvalitet [4].

1.4. TERMOREAKTIVNI SMOLI KAKO POLIMERNA MATRICA

Termoreaktivnite polimeri, vku{uva}i gi i fenolnite smoli, pretstavuvaat osnova za kompozitite za specijalna namena u{te od ranite 60- ti godini.

Postojat razli{ni klasifikacii na ovie smoli, no smolite koi se primenuvaat vo proizvodstvoto na kompoziti so jaglerodni vlakna, mo`at da bidat podeleni vo dve kategorii [2]:

- Konvencionalni termoreaktivni smoli koi mo`at da funkcioniraat na temperatura od 125 do 200 °C,
- Visokotemperaturni smoli koi mo`at da funkcioniraat na temperatura od 250 °C do 350 °C.

Vo konvencionalnite spa|aat: nezasitenite poliestri i vinilnite estri. Ova se matrici prvenstveno vo kombinacija so stakleni vlakna. Epoksidnite smoli se poskapi i se primenuvaat so razli{ni tipovi vlakna, vku{uva}i stakleni i jaglerodni. Vo prvata grupa spa|aat i fenolnite, alkidnite i poliesterskite smoli. Tie imaat podobri mehani{ki svojstva, pogolema postojanost na vlaga (vo sporedba so nezasitenite poliesterski i vinil esterski smoli) i naj{esto se upotrebuvaat za polimerni kompoziti vo avionskata industrija. Visokotemperaturni termoreaktivni smoli se: poliimidnite, poliamidnite, poliamid-imidnite, poliester-imidnite. Gornata granica na dolgotrajna upotreba iznesuva okolu 230 °C. Nekoi od materijalite razvieni vo poslednite desetina godini se

primenuvaat na temperaturi do 300°C, no krajnite celi se daleku povisoki temperaturi od 475°C do 500°C.

I.4.1. Fenolni smoli

Fenolnite smoli se prvite otkrieni sinteti~ki polimeri i imaat dobri mehani~ki i fizi~ki svojstva.

Koga izrazot "phenolics" se primenuva vo industrijata za plastika asocira na presuwanite **Bakelite** - produkti. Me|utoa zna~eweto na izrazot e mnogu po{iroko i gi vku~uva site materijali na baza na fenol ili drugi aromati~ni fenolni komponenti i formaldehid ili drugi aldehidi.

Vo po~etokot na 1900 -tata **Dr. Leo Baekeland** otkril deka tvrd, netopliv polimer napraven od fenol-formaldehid mo`e da bide pogodan za mnogu aplikacii (**Bakelite**). Toj poka`al deka krajniot smolen produkt e od specifi~en interes vo industrijata za formirawe na presuvani proizvodi. Fundamentalnite istra`uvawa na razvojniot oddel na **Bakelite Corporation** i na mnogu drugi rabotnici na ova pole, doprinele so golem udel vo dobro poznatite mehanizmi na reakciite za sinteza na fenolnite smoli. Kako rezultat na ovoj razvoj mo`ni se razli~ni kompozicii, a ottuka i svojstva na fenolnite smoli. Taka, mnogu razli~ni produkti mo`at da bidat napraveni vrz osnova na fenolni smoli za razli~ni nameni (ponekoga{ tie se narekuvaat kako "tailor-made") [24,25,26].

Proizvodite so fenolni smoli po~nale da se razvivaat brzo, se proizveduvale i distribuirale niz Severna Amerika i svetot. Kako rezultat na kontinuiranata modifikacija i podobruvawe, po~nale kontinuirano da se iznao|aat novi aplikacii za fenolnite smoli.

Fenolot i formaldehidot se me|u osnovnite blokovi za gradewe vo polimernata hemija. Kondenzacionata reakcija mo`e da bide inicirana od golem broj na alkalni ili acidni katalizatori, rezultiraj}i vo polimer, pogodan za brojni substrati, kako {to se drvo, hartija, vlakna (na

pr. stakleni, jaglerodni) ili ~estici (na pr. drveno bra{no) vo forma na visoko vmre`eni kompoziti.

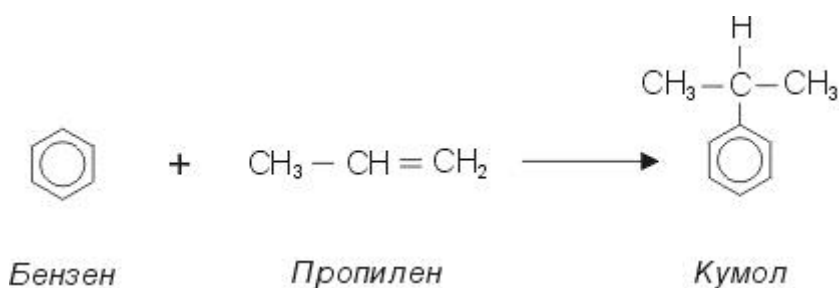
Fenolot ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$) e reaktiven i se koristi za razli~ni hemiski produkti.

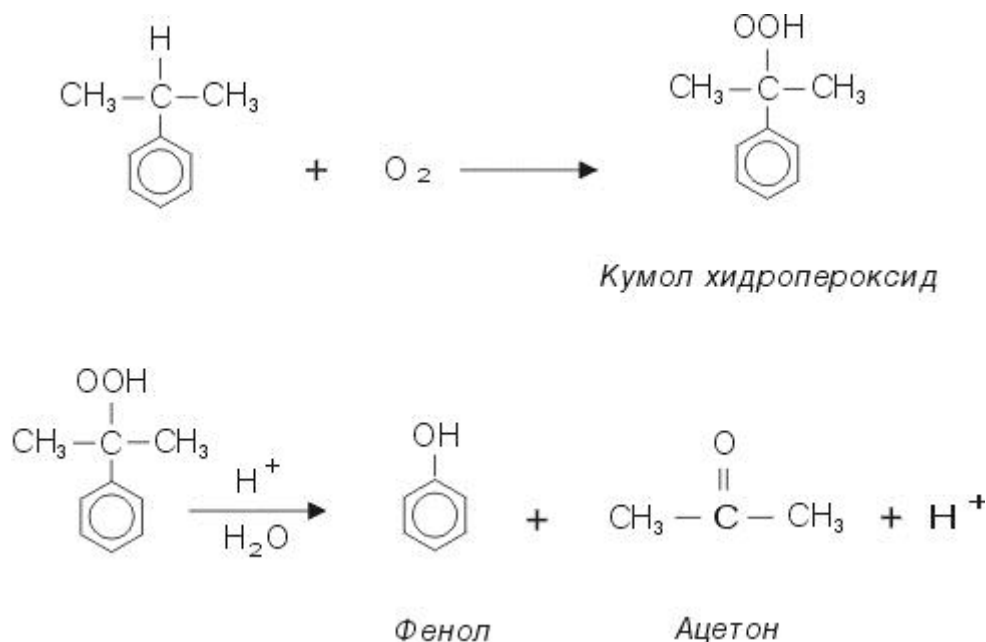
Hemiskite reakcii za sinteza na fenol na osnova na kumol se dadeni na slika 1.10 [26].

Fenolot e hidroskopna kristalna masa, koja e so bela boja, do to~ka na topewe od $42,5^\circ\text{C}$ do $43,0^\circ\text{C}$. Vo stopena sostojba, fenolot e bezbojna, podvi`na te`nost koja potemnuva so izlo`uvawe na svetlina.

Fenolot reagira na rzli~ni na~ini so aldehidi, gradej{i fenolni smoli. Aldehidite se ~esto formaldehidi, paraformaldehidi i furfural. Razli~ni fenolni smoli mo`at da bidat proizvedeni so regulirawe na odnosot na fenol i formaldehid, temperaturata i katalizatorot.

Smolite {to se proizvedeni so koristewe na alkalen katalizator i so vi{ok na formaldehid se narekuvaat ednostepeni smoli (**single-stage resins**) ili rezolni (**resol**) smoli. So kontrolirana reakcija proizvedena e nevmre`ena smola so niska molekulska te`ina. Kompletno vmre`uvawe na ednostepenite smoli nastanuva so zagrevawe bez dodaden katalizator, pri {to se dobiva netopiv i nerastvorliv polimer vo forma na vmre`ena (**cross-linked**) struktura.



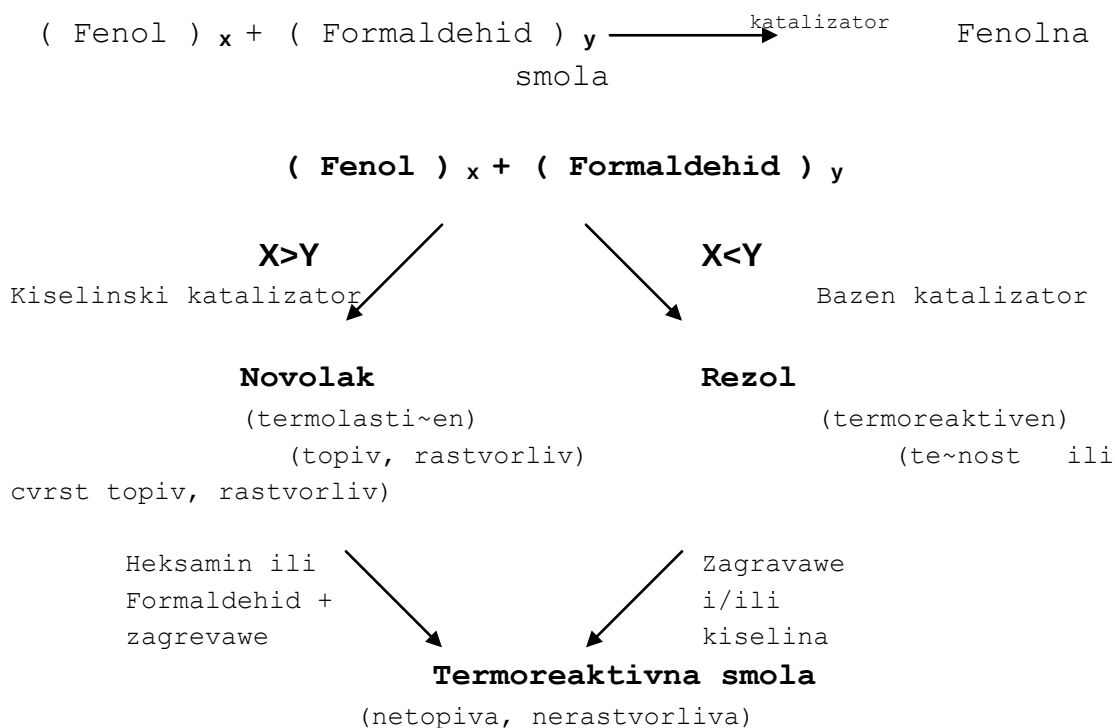


Slika I.10. Sinteza na fenol vrz osnova na kumol

Smolite proizvedeni so koristewe na aciden katalizator i so pomalo količestvo na formaldehid, se narekuvaat dvostepeni smoli (**two-stage resins**) ili novolak (**novolac**) smoli. Dobieniot smolest proizvod e termoplast, kr{liv na sobna temperatura. Dvostepenite smoli mo`at da bidat kompletno vmre`eni so dodavawe na drug materijal vcvrsnuva~ za da se obezbedi to~niot molski odnos na fenolot i aldehidot. Heksametilentetraamin (**hexa**) e obi~no vmre`uva~ki agens za novolak smolite. So zagrevawe, heksametilentetraaminot dava amonijak i formaldehid, {to e neophoden za kompletirawe na reakcijata na vmre`uvawe [4,5,24,27].

Reakciite me|u fenolot i formaldehidot za proizvodstvo na fenolni smoli se kondenzacioni po svojata priroda.

Dvata tipovi na fenolna smola se dobivaat vo te~na sostojba so sodr`ina na suva materija vo opsegot 70 - 90 %[28].



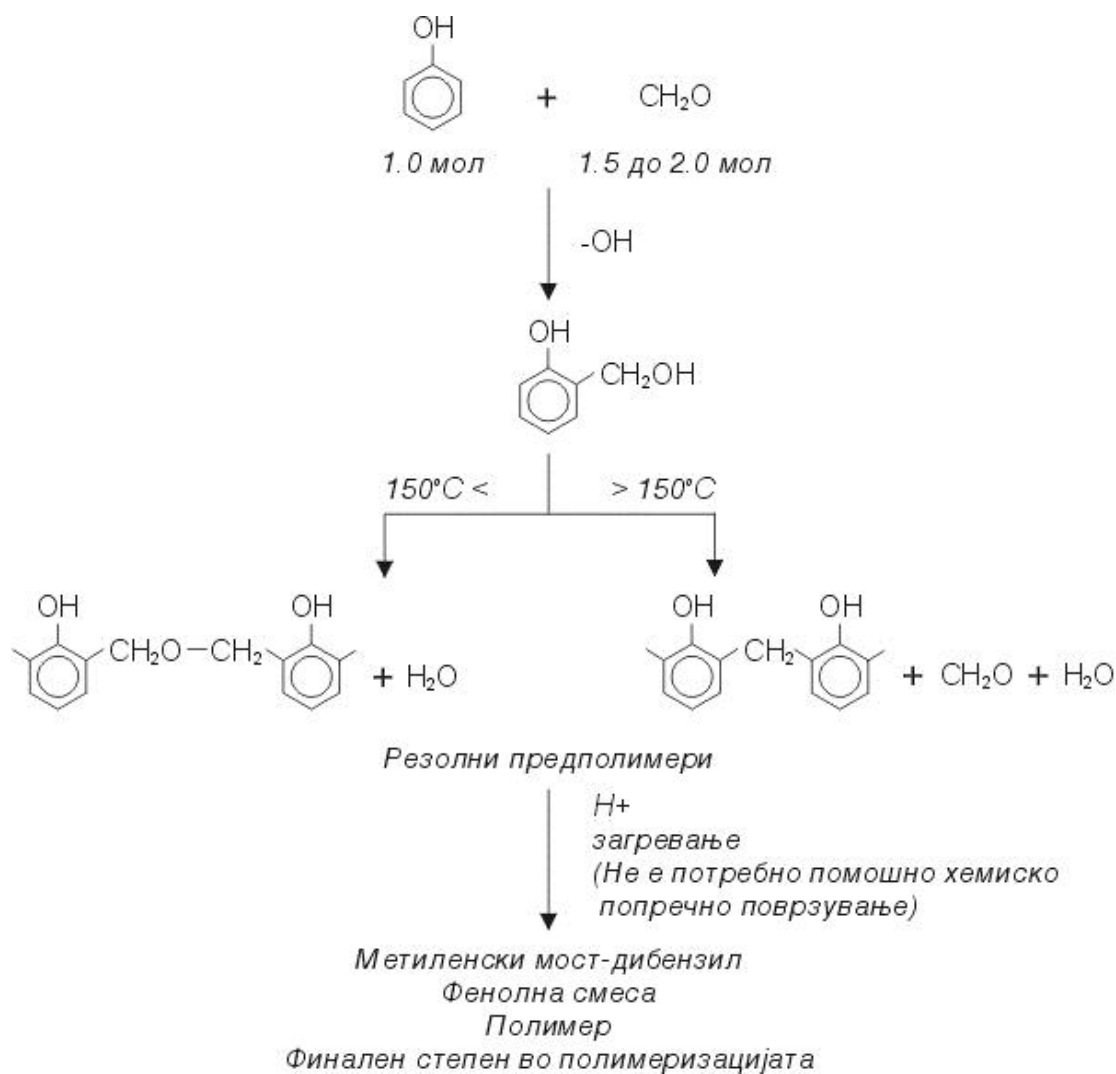
Koga se vmre`uvaat, smolite se transformiraat od stopena, termoplasti~na sestojba do vmre`ena termoreaktivna matrica. Metilenskite mostovi gi povrzuvaaat fenolnite molekuli vo tridimenzionalna mre`a. Rezultira~kata struktura poseduva brojni prednosti nad drugite materijali [28].

Na slika 1.11. e dadena hemiskata reakcija za sinteza na fenolna smola vo prisustvo na katalizator, dodeka na slika 1.12. e dadena hemiskata reakcija na vmre`uvawe na fenolite [9].

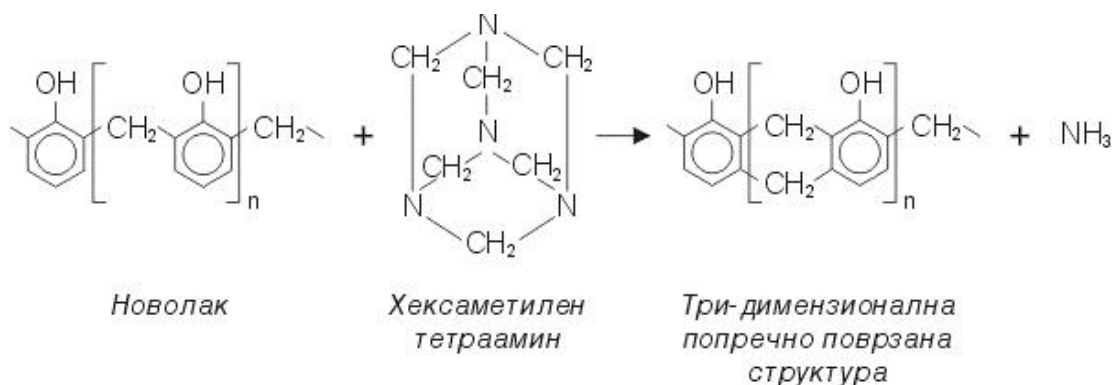
Fenol formaldehidnite smoli obezbeduvaaat kombinacija na niska cena, lesno presuvawe, otpornost na temperaturi, rastvoruva~i i hemikalii, karakteristiki koi {to ne gi poseduvaaat drugite termoreaktivni smoli. [irok opseg na svojstva mo`at da bidat dobieni, bidej}i smolata e kompatibilna so razli~ni aditivi, zajaknuva~i i polnila.

Edna od odlikite na fenol formaldehidnite smoli e nivnata izrazena athezivnost, niskoto sobirawe po vmre`uvawe i relativno niskiot procent na isparlivi

komponenti, koi mo`at da bidat pri~ina za sozdavawe na poroznost. Fenolnite smoli pri sogoruvawe proizveduvaat mali koli~estva dim i zatoa se prikladni za upotreba i vo oblasti so visok rizik od plamen [12,27,29,30].



Slika I.11. Sinteza na fenolna smola vrz osnova na katalizator



Slika I.12. Hemisko vmre`uvawe na fenolite

I.4.2. Osnovni svojstva i primena na fenolnite smoli

Fenolnite smoli se poznati po svoje termi~ki svojstva i hemiskata stabilnost i nivnata primena e {iroka: vo avtomobilskata, avionskata, elektri~nata, voenata i grade`nata industrija.

Vo oblata na kompozitnite materijali primenata na fenol- formaldehidnite smoli gi opfa}a tehnologiite na injekciono presuvawe, ekstruzija, SMC, BMC, ra~no nanosuvawe (hand lay-up), {pricawe (spray-up), namotuvawe na filamenti (filament winding), oblikuvawe so transfer na smola (resin transfer moulding - RTM), pultruzija (pultrusion) i oblikuvawe so presuvawe (press moulding), a dobienite kompoziti se so soodnosi odli~ni ja~ina -te`ina.

Industriskata aplikacija na fenolnite smoli vku~uva: nalivni delovi i oblogi, iverici i {perplo~i, izolacioni peni, abrazivni oblogi, athezivi i lepaci, dekorativni laminati, fenolni otpresoci, termoizolacioni i zajaknati so vlakna plastici [22,23,24].

Proizvodite na baza na fenolni smoli gi imaat slednite karakteristiki [23]:

- Dimenziona stabilnost na povi{eni temperaturi,
- Otpornost na deformacija pod pritisk, osobeno na povi{oki temperaturi,
- Odli~na otpornost na plamen,
- Golema trajnost,

- Odli~na ja~ina vo odnos na te`inata,
- Odli~ni termoizolacioni svojstva,
- Odli~ni zvu~no - prigu{uva~ki svojstva,
- Otpornost na korozija,
- Otpornost na voda,
- Povolna cena.

1.4.2.1. Fenolni pres masi (Phenolic Molding Compounds)

Kompozitite dobieni so presuvawe na zajaknatite fenolni smoli se termoreaktivni plastici so visoki performansi.

Fenolnite smoli (novolak ili rezolen tip) se kombiniraat so 50-60% polnila, zajaknuva~i, aditivi i vmre`uva~ki agensi i se procesiraat zaedno do fenolni otpresoci. Koga presuvaweto e pod pritisok i temperatura od 150°C ili povisoka, proizvodite napraveni so vmre`uvawe na komponentite za presuvawe }e gi zadr`at nivnite pojdovni dimenzii i vrednostite za nivnite ja~ini [24,27].

Svojstvata na fenolite ovozmo`uvaat da se dobijaat proizvodi so {iroki aplikativni mo`nosti.

Drvnata industrija koristi fenolni smoli kako vrzuva~vo proizvodstvoto na iverici, {perplo~i i drugi proizvodi.

Fenol - formaldehidnite smoli vo poslednite 50 godini se primenuvaat i vo proizvodstvoto na laminati vrz osnova na hartija i tkaenina (hartinaks i tekstofen), koi se dobivaat so presuvawe pod visok pritisok i temperatura [31,32,33].





Slika I.13. Fenolni otpresoci

Voglavno, fenolnite materijali se so crna ili kafeava boja. Fenolite ne se stabilni na ultravioletovo zra~ewe i ja menuvaat bojata (potemnuvaat), me|utoa ne se zabele`livi nikakvi promeni vo mehani~kite, dimenzionalnite ili elektri~nite svojstva. Tie se otporni na mnogu rastvoruva~i i slabi kiseline i imaat odli~na otpornost na prirodni masla, nafteni produkti, ma{inski masla. Hemiskata otpornost e razli~na i site materijali od eden tip ne se ednakvo otporni [29,30].

I.4.2.2. Sovremeni kompoziti (Advanced Composites)

Vo poletu na sovremenite kompoziti, fenolnite plastici zajaknati so stakleni i jaglerodni vlakna se zabele`livi so nivnata otpornost na plamen. Avio - industrijata koristi vakvi kompoziti na osnova na fenolna smola zaradi nejzinite ablativni karakteristiki. Fenolnite plastici zajaknati so stakleni i jaglerodni vlakna se koristat i za izrabotka na sportski rekviziti i oprema i delovi za trka~ki koli.

Fenol - formaldehidnite smoli imaat {iroka upotreba za izrabotka na ablativni materijali, naj~esto vo kombinacija so niskomodulni jaglerodni vlakna. Fenolnite smoli se uspe{ni vo ablativnite primeni bidej{i tie

jaglenisuvaat pod dejstvo na toplina i davaat visoka sodr`ina na jaglerod. Se smeta deka vo tekot na procesot na jaglenisuvawe fenolniet materijal podlegnuva na reakcii na vmre`uvawe, koi na krajot rezultiraat vo kohezivna ~ista jaglerodna struktura. Neuspehot da se postignat vakvi reakcii na vmre`uvawe bi rezultiral vo brza dezintegracija na jaglerodnata struktura [2,17,34].

Interesno e da se zabele`i deka ima edna druga klasa na ablativni materijali, imeno onie koi sublimiraat pod dejstvo na intenzivna toplina i izvesen broj polimeri spa|aat vo ovaa kategorija.

Barawata za fenolni smoli vo Severna Amerika bile okolu 4 milijardi funti za 2000 godina. Iako proizvodeite od drvnata industrija vodat, fenolite se mnogu baranipoto~no vo aplikaciji kade se bara otpornost na ogan, vo avtomobilskata, avionskata i vo drugi industrii [24].

I.5. KOMPOZITNI MATERIJALI VRZ OSNOVA NA JAGLERODNI VLAKNA I FENOLNI SMOLI

Me|u plasti~nite materijali, fenolnite smoli pri piroliza davaat najgolem ostatok na jaglerod i zatoa {iroko se koristat kako povr{insko - jaglenisuva~ki ablativen materijal. Bidej`i jaglenisanata povr{ina-sa| (char) e relativno slaba, fenolnata smola se zajaknuva so vlakna od jaglerod, silicium dioksid, pa duri i staklo, za da se zadr`i formiranata jaglenisana povr{ina koja deluva izolatorski.

Zajaknatite fenolni smoli so jaglerodni vlakna se osobeno efektivni vo otpornosta na visoki temperaturi i toplotni {okovi, dodeka smolata isparuva i sogoruva na povr{inata. Pri primena na kompozitot vo avionskata industrija pogolem del od toplotnata {to nastanuva kako rezultat na trieweto so vazduhot, se apsorbira pri vaporizacija na smolata. Zna~i, koga ablativniet materijal e izlo`en vo ablativna sredina, deluva kako

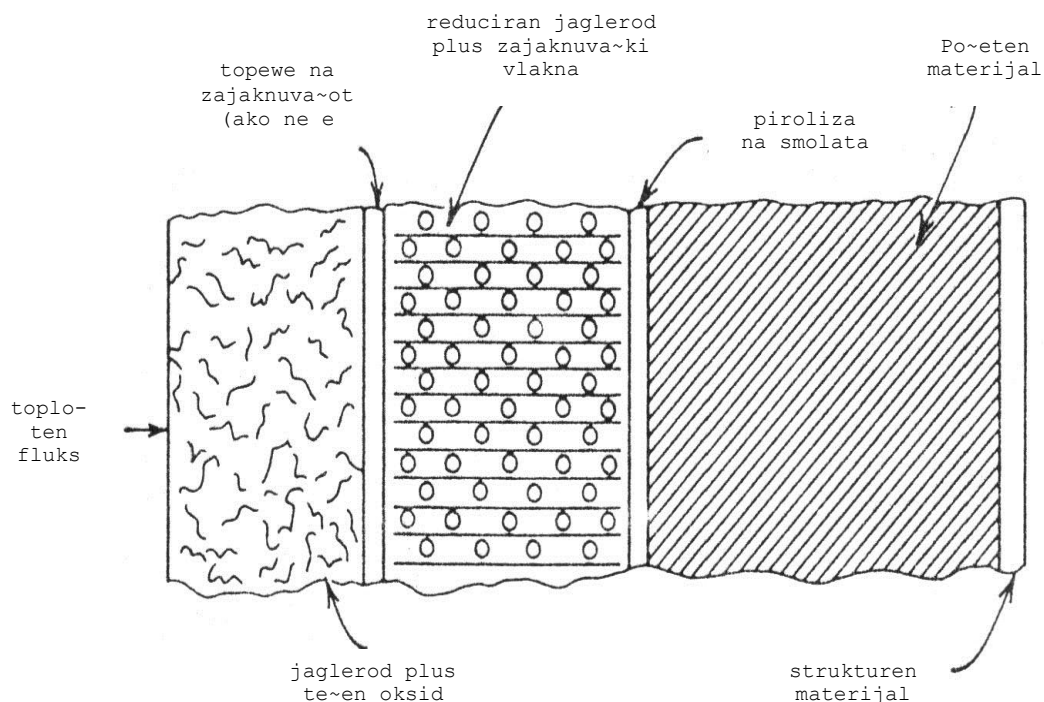
ne{to {to ja apsorbira toplotnata, potoa pri natamo{no vlijanie na toplotniot fluks, nadvore{niot sloj na polimerot mo`e da stane viskozen i po~nuva da se degradira, pri {to se sozdava penesta jaglerodna masa i na kraj porozna jaglerodna povr{ina - sa|. Jaglerodnata povr{ina e termi~ki izolator. Vnatre{nosta na struktura se ladi od isparlivite materii od polimerot koj se degradira. Tie navleguvaat vo vnatre{nosta na materijalot i se zagrevaat na mnogu visoki temperaturi, kako rezultat na {to se degradiraat do niskomolekularni soedinenija. Ovie niskomolekularni soedinenija se vbrizguvaat (injektiraat) vo grani~niot sloj od gasovi i pravat blokira~ka akcija, {to go reducira prenesuvaweto na toplotnata kon materijalot. Taka smolata {to formira jaglerodna struktura obezbeduva termi~ka za{tita preku ladewe ({to ja predizvikuvaat isparlivite gasovi) i izolacija. Malata termi~ka provodlivost na masata vlakno-smola ja spre~uva nejzinata dezintegracija pod povr{inata [35]. Procesot e {ematski prika`an na slikata 1.14.

Na ovoj na~in materijalot se odnesuva kako ablativen, dodeka latentnata toplotna na isparuvawe dozvoluva da se postigne otpornost na ekstremno visoki temperaturi za kratko vreme.

Po pravilo, kaj ovie materijali ne se bara mnogu visoka ja~ina ili krutost i zajaknuva~kite vlakna mo`at da bidat od ist tip kako za drugite aplikacii. Treba da se odbele`i deka pri ablativnite aplikacii stabilnosta na smolata e osobeno va`na i zatoa e potrebno vlaknata da bidat hemiski inertni. Odredeni ne~istotii mo`at da ja kataliziraat destrukcijata i da ja zgolemat brzinata na degradirawe na kompozitot.

Tkaeninite napraveni vrz osnova na grafitni vlakna se popogodni za ablativna aplikacija (iako poskapi), bez razlika na nivnata povisoka termi~ka provodlivost. Pri~inata le`i vo nivoto na ~istota na grafitot. Tkaeninite na osnova na jaglerodni vlakna ~esto sodr`at zna~ajni koli~estva na alkalni metali, koi poteknuvaat od

prekursorot i koi ja kataliziraat dekompozicijata i ru{eweto na smolniet sistem.



Slika 1.14. [ematski dijagram na ablativen proces

Ablativnite svojstva na fenolnite smoli zajaknati so jaglerodni vlakna isto taka ja opravduvaat nivnata primena za raketni mlaznici. Pri primenata na mlaznicite temperaturite na koi se izlo`eni se navistina mnogu visoki i mlaznicite se podvrgnati na ekstermno `estoki termi~ki {okovi. Bidej}}i se bara raketata da raboti relativno kratko vreme, isparuvaweto i sogoruvaweto na kompozitot vrz osnova na jaglerodni vlakna/fenolna smola ovozmo`uva strukturata da ostane neo{tetena za vreme na potrebniet period [2].