



## ТЕРМИЧКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА КОМПОЗИТЕН МАТЕРИЈАЛ ЗА ВГРАДУВАЊЕ ВО ПРОТИВГРАДНА РАКЕТА

Винета Сребренкоска<sup>1</sup>, Диме Димески<sup>1</sup>, Ѓорѓи Башовски<sup>2</sup>

### Резиме

Фенолните композити имаат добри физички и термички својства и се супериорни во однос на многу други материјали за високотемпературна примена. Тие ги задоволуваат барањата за композити наменети за различни склоповиделови во воената, авионската и градежната индустрија.

Во овој труд се дадени споредбени карактеристики на два типа аблативни фенолни смоли. Со цел да се дефинираат условите на преработка на фенолните смоли, испитувани се: времето на желирање, содржината на сува супстанција и вискозитетот. Термичката карактеризација на смолите е направена со термогравиметриска анализа (TGA). Врз основа на добиените резултати за термичките карактеристики на смолите определен е соодветниот тип на смола, која ќе биде прикладна за производство на композити за специјална високотемпературна намена.

За сите изработени фенолни композитни отпресоци испитувана е термичката постојаност по Мартенс.

Фенолните композити имаат добри физички и термички својства и се супериорни во однос на многу други материјали за примена во подрачја со висок ризик од пламен. Врз основа на добиените резултати за термичките карактеристики на смолите определен е соодветниот тип на смола, која ќе биде прикладна за производство на композити за специјална високотемпературна намена во производната програма на "Еурокомполит".

**Клучни зборови:** аблативни фенол формалдехидни смоли, јаглородни влакна, фенолни композити, термичка карактеризација

<sup>1</sup> 11 Октомври-Еурокомполит, Прилеп

<sup>2</sup> Министерство за Одбрана на Р. Македонија

## THERMAL CHARACTERIZATION OF THE COMPOSITE MATERIAL FOR INSTALLATION IN DEFENSE ROCKET

Vineta Srebrenkoska<sup>1</sup>, Dime Dimeski<sup>1</sup>, Gorgi Bašovski<sup>2</sup>

### Summary

Phenolic resins are known for their excellent thermal properties and chemical stability and are widely used in automotive industry, electrical engineering, military industry and industry of construction materials. Their attractive properties have been especially exploited in high temperature applications. Recently a wide range of phenolic resins for different applications is available on the market.

In this paper the properties of two types of ablative phenolic resins are compared: resin BD5 of resole type, modified with thermoplastics and dissolved in methanol and phenolic resin DV30 dissolved in isopropanol.

In order to determine the processing conditions, emphasis is placed on such characteristics as B-time, solid content and viscosity. Thermogravimetric analysis (TGA) of the resins were also carried out, and heat deflection temperature of the phenolic composite was determined according to Marthens method.

Phenolic composites have good physical and thermal properties and are superior compared to many other materials in regard of their inherent thermal resistance, low smoke and application in high fire risk areas. Based on the obtained results on thermal characteristics of the resins, the appropriate resin has been chosen for the production of composite material for special high temperature application in "Eurokompozit".

**Key words:** ablative phenolic resins, thermal characterization

### 1. Вовед

Во индустријата на композитните материјали доминираат традиционалните термореактивни полимери, кои го означиле и почетокот на полимерните композити, заради погодностите со процесирање на течниот олигомер при преодот од А во Б-стадиум, достапноста на технолошката опрема прилагодена за термореактантите, постоењето на огромни бази на податоци за комерцијалните термореактанти, како и заради ниските цени на суровините. Примената на термореактивните системи доминира особено за производство на композити од кои се бара висока издржливост на механичките својства за изработка на конструкциони делови [1].

Меѓу пластичните материјали, фенолните смоли при пиролиза даваат најголем остаток на јаглерод и затоа широко се користат како површинско јагленисувачки аблативен материјал. Бидејќи јагленисаната површина-саѓ (char) е релативно слаба, фенолната смола се зајакнува со влакна од јаглерод, силикон диоксид, минерален азбест, па дури и стакло, за да се задржи формираната јагленисана површина која делува изолаторски. Зајакнатите фенолни смоли со јаглеродни влакна се особено ефективни во отпорноста на високи температури и топлотни шокови, додека смолата испарува и согорува на површината.

Во овој труд споредени се два типа на фенолна смола со цел да се произведат композити за високотемпературна намена и врз база на добиените резултати за термичките карактеристики да се одреди соодветната смола за аблативна апликација. Изработени се композити врз база на избраниот тип на фенолна смола зајакнати со јаглеродни влакна. Направена е термогравиметриска анализа на композитите со различна содржина и должина на јаглеродни влакна. За сите композитни отпресоци испитувана е термичката постојаност по Мартенс.

## 2. Теорија

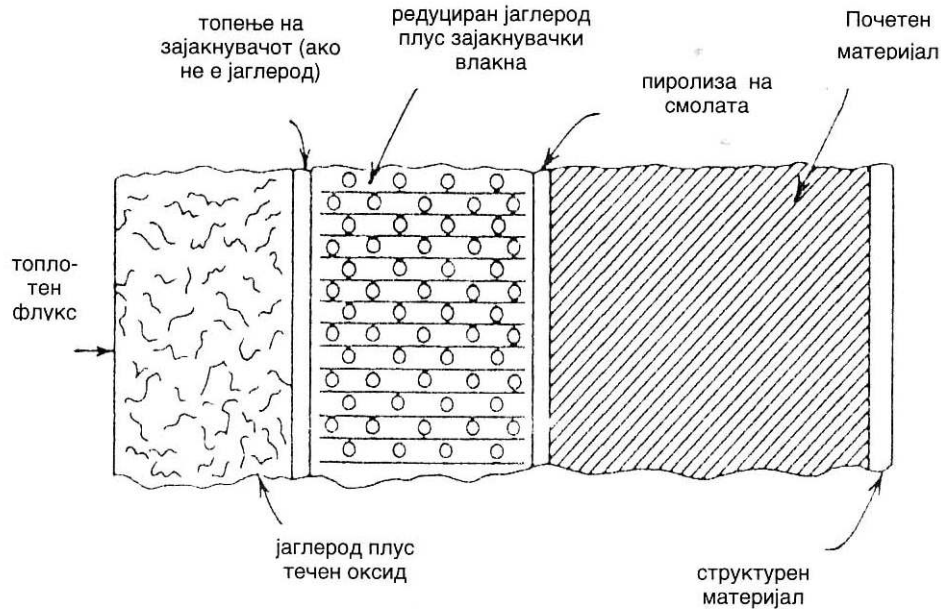
Зајакнатите фенолни смоли со јаглеродни влакна се особено ефективни во отпорноста на високи температури и топлотни шокови, додека смолата испарува и согорува на површината. При примена на композитот во авионската индустрија поголем дел од топлината што настанува како резултат на триењето со воздухот, се апсорбира при вапоризација на смолата. Значи, кога аблативниот материјал е изложен во аблативна средина, делува како нешто што ја апсорбира топлината, потоа при натамошно влијание на топлотниот флуks, надворешниот слој на полимерот може да стане вискозен и почнува да се деградира, при што се создава пенеста јаглеродна маса и на крај порозна јаглеродна површина - саf. Јаглеродната површина е термички изолатор. Внатрешноста на структурата се лади од испарливите материји од полимерот кој се деградира. Тие навлегуваат во внатрешноста на материјалот и се загреваат на многу високи температури, како резултат на што се деградираат до нискомолекуларни соединенија. Овие нискомолекуларни соединенија се вбризуваат (инјектираат) во граничниот слој од гасови и прават блокирачка акција, што го редуцира пренесувањето на топлината кон материјалот. Така смолата што формира јаглеродна структура обезбедува термичка заштита преку ладење (што ја предизвикуваат испарливите гасови) и изолација. Малата термичка проводливост на масата влакно-смола ја спречува нејзината дезинтеграција под површината [2]. Процесот е шематски прикажан на слика 1.

На овој начин материјалот се однесува како аблативен, додека латентната топлина на испарување дозволува да се постигне отпорност на екстремно високи температури за кратко време.

По правило, кај овие материјали не се бара многу висока јачина или крутост и зајакнувачките влакна можат да бидат од ист тип како за другите апликации. Треба да се одбележи дека при аблативните апликации стабилноста на смолата е особено важна и затоа е потребно влакната да бидат хемиски инертни. Одредени нечистотии можат да ја катализираат деструкцијата и да ја зголемат брзината на деградирање на композитот.

Аблативните својства на фенолните смоли зајакнати со јаглеродни влакна исто така ја оправдуваат нивната примена за ракетни млазници. При примената на млазниците температурите на кои се изложени се навистина многу високи и млазниците се подвргнати на екстремно жестоки термички шокови. Бидејќи се бара ракетата да работи релативно кратко време, испарувањето и согорувањето на композитот врз основа на јаглеродни

влакна/фенолна смола овозможува структурата да остане неоштетена за време на потребниот период [3].



Слика 1. Шемајски дијаграм на аблативен процес

### 3. Експеримент

Во овој труд се дадени споредбени карактеристики на два типа аблативни фенолни смоли: фенол формалдехидна смола (BD 5) од резолен тип, модифицирана со термопласт, растворена во метанол и фенол формалдехидна смола (DV 30) од резолен тип, растворена во изопропил алкохол (Табела 1).

Термичката карактеризација на смолите е извршена со термогравиметриска анализа, TGA, и преку определување на брмето на вцврснување (В-време) во температурно подрачје од 120<sup>0</sup>C-180<sup>0</sup>C.

За TGA карактеризација употребен е TG-анализатор Du Pont de Numerous, а снимањата се вршени при брзина на загревање 20<sup>0</sup>C/min, во инертна атмосфера.

Изработени се композити врз база на избраниот тип на смола зајакнати со јаглеродни влакна. Направена е термогравиметриска анализа на композитите со содржина на јаглеродни влакна 25%, 45%, 57%, 67% и 75% (мас) и со должина на влакна 25 мм и 50 мм. Определена е термичката издржливост на истите по Мартенс (DIN 53462).

Табела 1. Карактеристики на смолиите

Карактеристики	Фенол-формалдехидна смола тип Borofen DV 30 од резолен тип, растворена во изопропил алкохол	Фенол-формалдехидна смола тип Borofen BD 5 од резолен тип, модифицирана со термопласт и растворена во метанол и изопропил алкохол
Содржина на сува материја (%)	68-72	46-50
Вискозитет по Ford (s)	140-160	120-240
Содржина на слободен фенол (%)	max 6	max 6
Содржина на слободен формалдехид (%)	max 2	max 1,5
В - време (min)		
120 °C	8-11	5-7
150 °C	1-1,5	1-3
pH - вредност	7,3-7,8	7,3-7,8
Изглед	бистра темно црвенкаста течност	бистро-жолтеникава течност

#### 4. Резултати и Дискусија

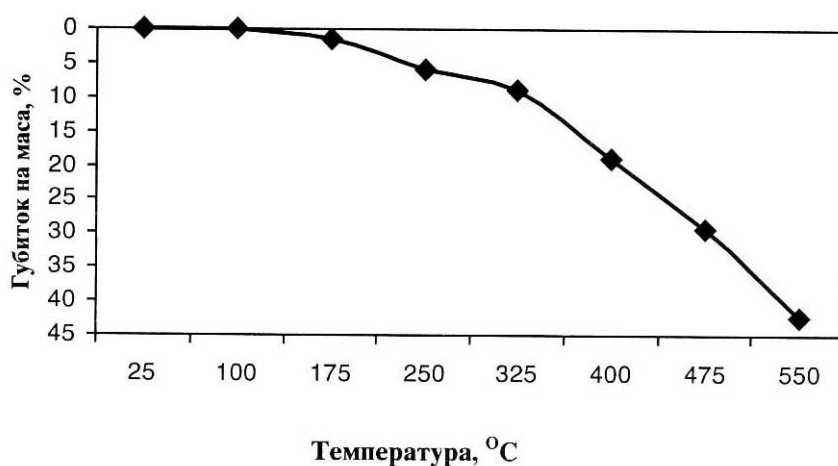
Фенол формалдехидните смоли кои се достапни на пазарот, содржат различни додатоци - модификатори: растворувачи кои можат да бидат инертни и реактивни, катализатори, како и различни типови на термопластични полимери. Во зависност од стехиометрискиот однос и функционалноста на реактивните молекули, доаѓа до зголемување на молекулската маса - разгранување на молекулите, односно до вмрежување. Почетокот на формирање на бесконечна мрежа на полимерните молекули претставува точка на желирање (gel point). После желирањето вцврснувањето продолжува, расте густината на вмрежување и се добива потполно вмрежена структура на полимерот [4,5].

Добените резултати за времето на вцврснување на двете смоли во температурното подрачје од 120 °C до 180 °C се дадени во табела 2.

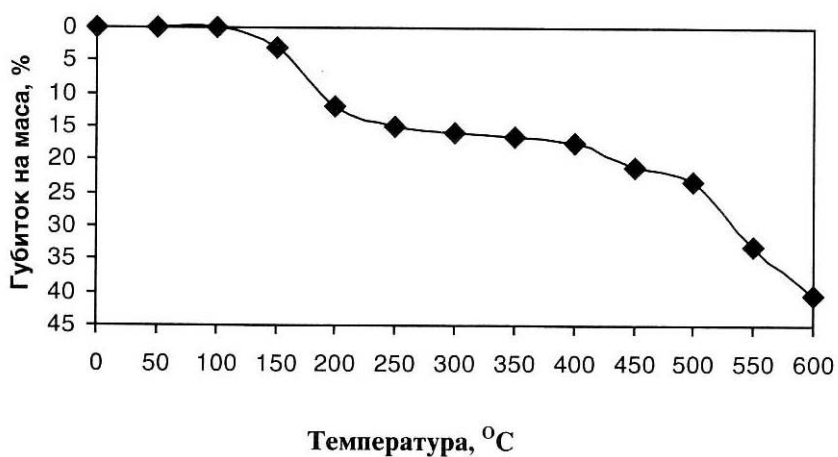
Резултатите за губитокот на маса на смолата при загревањето се претставени на слика 2 и слика 3.

Табела 2. Време на вцврснување на смолиџе

T, °C	B- време, sec	
	Borofen BD 5	Borofen DV 30
120	405	485
130	288	250
140	230	140
150	178	100
160	105	85
170	43	55
180	30	46



Слика 2. Термичка деградација на полимерната матрица BD – 5



Слика 3. Термичка деградација на полимерната матрица DV 30

В-времето на вцврснување на аблативни фенол формалдехидни смоли на 150 °C изнесува од 1min до 3min, додека TGA на смолата т.е губитокот на маса на температура повисока од 500 °C изнесува најмногу 40 %, односно губитокот на маса во температурниот интервал од 380–490 °C изнесува 6,2% или во температурниот интервал од 490-1000 °C изнесува 22,8% [5].

Како што се гледа од табела 2 времето на вцврснување на двете смоли се движи од 500 до 30 секунди во температурното подрачје од 120 °C до 180 °C. Драстично намалување на времето на вцврснување кај двете смоли настапува на температура над 140 °C.

Од технолошки аспект определувањето на времето на вцврснување на смолата е од интерес, затоа што е поврзано со процесот на вмрежување на истата, односно со фазниот преод течна-цврста смола. Врз база на овие прелиминарни испитувања, определено е подрачјето на температура при процесирањето на композитот.

Од TGA (слика 2 и 3) може да се забележи дека двете испитувани смоли очигледно имаат различен механизам на термичка деструкција. Треба да се одбележи дека до температура од 200 °C губитокот на маса на смолата BD 5 е речиси двојно помал во споредба со смолата DV 30. Меѓутоа во температурното подрачје од 230 °C до 400 °C губитоците на маса на смолата DV 30 се значително помали во споредба со смолата BD 5. Исто така при температура од 550 °C губитокот на маса на смолата DV 30 иснесува 33%, додека кај смолата BD 5 деструкцијата изнесува 43%.

Вмрежувањето на терморективните полимери е многу егзотермно. Ова е најкарактеристично кога се пресуваат подебели делови. Addabbo et al. [6] го студирале вмрежувањето на терморактивните смоли во загреан алат и покажале постоење на критична дебелина под која што времето на пресување не зависи од дебелината на делот. Њилиамс et al. [7] откриле дека најжешката рамнина не коинцидира секогаш со средината на отпресокот и дека времето на вмрежување не е секогаш пропорционално на дебелината на делот како што обично се смета. Важно е да се одреди оптималната температура од сидот на алатот така да тој се наполни без да дојде до предвремено желирање на смолата. Исто така важно е максималната температура на делот да остане под температура при која што деградација или несакани странични ефекти можат да настанат. Кога времето на вмрежување се определува преку температурата на сидот од алатот важно е да не се прецени критичната конверзија (преминот од Б во Ц состојба) неопходна за да се исфрли делот од алатот. Материјалот мора да го постигне критичното конверзионо ниво при кое што е димензионално стабилен за да може да се отстрани од алатот без да се изобличи или пак да се оштети неговата површина. Ова често се толкува како крај на вмрежувањето т.е. печењето.

Врз база на добиените резултати за зависноста на времето на вцврснување од температурата, а земајќи ја во предвид дебелината на композитниот материјал, определени се оптималните параметри за процесирање. Избран е соодветниот тип на фенол формалдехидна смола и изработени се композити со термо-пресување во полуиндустриска преса при следни услови:

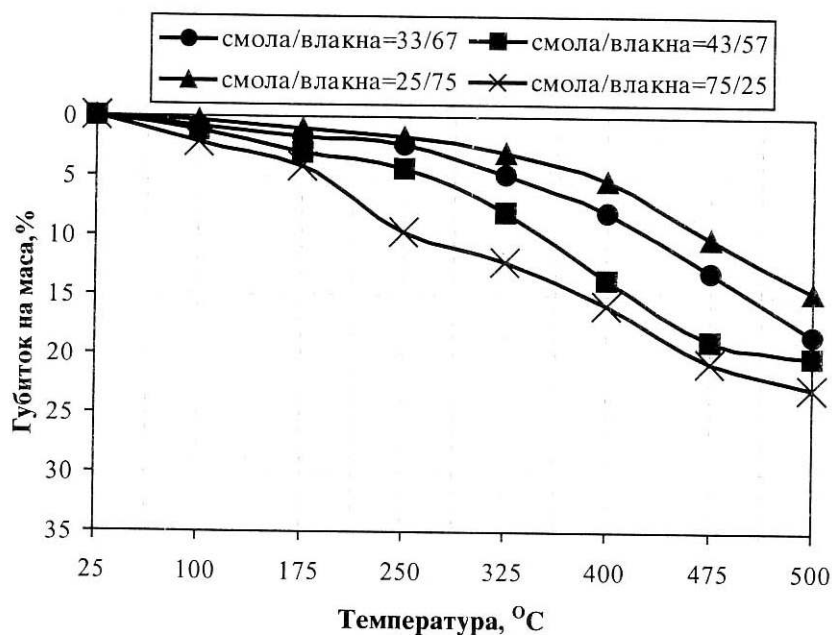


T=160 °C, t=20 min и P=75 bar.

Направена е термогравиметриска анализа на изработените композити со содржина на јаглеродни влакна 25%, 45%, 57%, 67% и 75% (mas) и со должина на влакна 25 mm и 50 mm.

На слика 4 и 5 се дадени резултатите од испитувањата на термичката деградација на композитите со различна содржина на влакна (при брзина на загревање од 20 °C /min).

Во табелите 3 и 4 се дадени резултатите од губитокот на маса на чистата смола и композитите со различна содржина и должина на влакна.

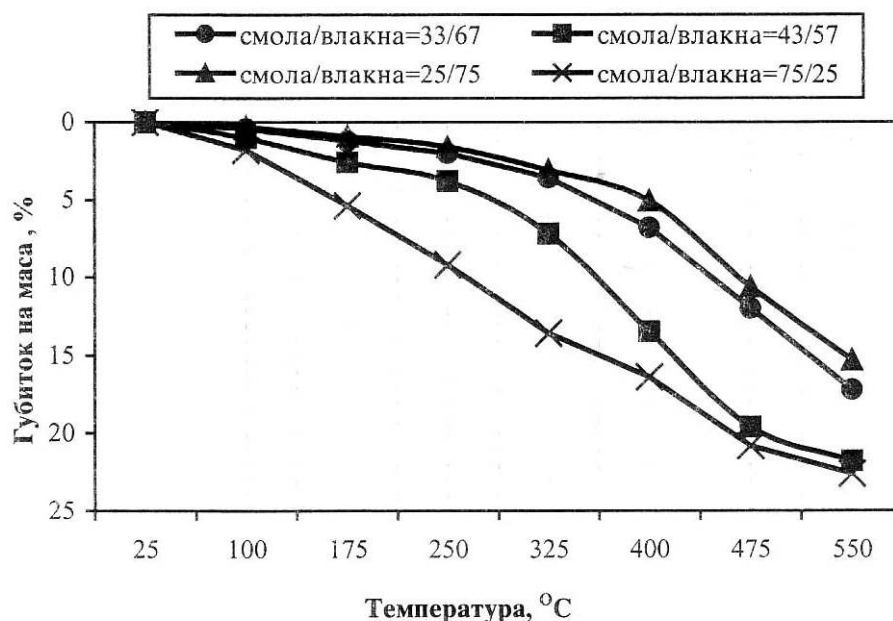


Слика 4. Термичка деградација на композициите со различна содржина на влакна со l=25 mm

Табела 3. Губиток на маса на смолата и на композициите со должина на влакна 25 mm

T, °C	Δ m, %				
	Смола DX 30	композит со различна содржина на влакна			
		25	57	67	75
0-250	15	9,7	4,4	2,4	1,6
250-325	1,2	2,4	3,6	2,4	1,4
325-400	1,3	3,7	5,6	3,2	2,3
400-500	5,7	7,0	6,6	10,3	9,3





Слика 5. Термичка деградација на композицији со различна содржина на влакна со  $l=50\text{ mm}$

Табела 4. Губиток на маса на смолаи и на композициите со должина на влакна  $50\text{ mm}$

T, °C	$\Delta m, \%$				
	Смола DX 30	композит со различна содржина на влакна			
		25	57	67	75
0-250	15	5,4	3,8	2	0,9
250-325	1,2	4	3,4	1,6	1,5
325-400	1,3	3,8	5,3	3,2	2
400-500	5,7	6,2	8,3	10,4	10,2

Од TG анализите може да се заклучи дека содржината на влакна во композитите влијае на нивната термичка деструкција. Должината на влакна не влијае на термичката деструкција на композитите.

Добиените резултати покажаа дека композитите со поголема содржина на влакна се разградуваат на повисока температура. Температурата на интензивна термичка разградба изнесува соодветно  $350\text{ }^\circ\text{C}$  во споредба со  $250\text{ }^\circ\text{C}$  кај композитите со помало количество влакна. Во температурното подрачје од  $250\text{ }^\circ\text{C}$  до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  губитоците на маса на композитите со поголемо количество на влакна се значително помали во споредба со композитите со помало количество на влакна. Треба да се одбележи дека губитокот на маса на чистата смола е многу поголем во споредба со композитите зајакнати со влакна. Исто така губитокот на маса кај композитите со поголема содржина на влакна е помал во споредба со композитите со помала содржина на

влакна. При температура од 500 °C губитокот на маса на композит со содржина на влакна од 75% изнесува 14,6%, додека кај композит со содржина на влакна од 25% изнесува 22,8%.

Испитана е температурната издржливост по Мартенс за сите композитни отпресоци и сите се издржливи на температури повисоки од 210 °C.

Во однос на топлинската постојаност на композитите, испитувањата покажаа дека тие ги задоволуваат критериумите за високотемпературна примена.

### Заклучок

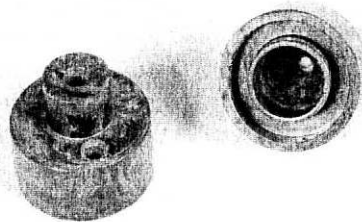
Споредени се карактеристиките на два типа аблативни фенолни смоли. Врз база на добиените резултати за термичките карактеристики одредена е фенол формалдехидната смола Borofer DV 30 од резолен тип, како попогодна за аблативна апликација. Добиено е време на вцврснување на смолата од 100 секунди на температура од 150 °C, додека губитокот на маса на смолата при температура од 550 °C изнесува 33%.

Заради добрите термичките карактеристики, смолата е прикладна за производство на композити за специјална високотемпературна намена.

Температурната издржливост по Мартенс за композитни отпресоци изработени врз база на овој тип на смола, е повисока од 210 °C.

Во однос на топлинската постојаност на композитите, испитувањата покажаа дека тие ги задоволуваат критериумите за високотемпературна примена.

Овој тип на фенол формалдехидна смола во 11 Октомври Еурокомполит-Прилеп се користи за изработка на аблативен композитен материјал за ракетни мотори односно за млазник од противградните ракети.



*Слика 6. Млазник за противградна ракета произведен во 11 Октомври -Еурокомполит - Прилеп*

### Литература

- [1]. M. Opalicki, Kemoreologija duromera, Polimeri, str. 75-86, Zagreb, 1996
- [2]. S. M. Lee, International encyclopedia of composites, *Volume 1*, VCH Publishers, str. 97-105, New York, 1990
- [3]. A. Knop, W. Scheib, Chemistry and application of phenolic resins, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [4]. M. Stojceski, Reolosko ponasanje fenol-formaldehidne smjese za prasanje tijekom umrezivanja, Polimeri, str. 158-161, Zagreb, 1995
- [5]. Bakelite, Moulding compounds delivery programme, prospekten materijal na firmata, 1997
- [6]. Addabo HE, Rojas AJ and Williams RJJ, Polym Eng Sci, 19, 835, 1979
- [7]. Williams RJJ, Rojas AJ, Marciano JH, Ruzo MM and Hack HG, Polym Plast Tehnol Eng, 24, 243, 1985