

МЕХАНИЧКИ И ТЕРМИЧКИ  
КАРАКТЕРИСТИКИ НА КОМПОЗИТЕН  
МАТЕРИЈАЛ ЗА ВГРАДУВАЊЕ ВО  
ПРОТИВГРАДНА РАКЕТА

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF  
COMPOSITE MATERIAL FOR ANTI-NAIL ROCKETS

В.Сребренкоска<sup>1</sup>, Д.Димески<sup>1</sup>, Ѓ.Башоски<sup>2</sup>, Р.Смилески<sup>3</sup>

**Апстракт:** Во овој труд оптимизирани се условите за производство на композитен материјал врз база на јаглеродни влакна и аблативна фенол формалдехидна смола (ФФС) за високо температурна намена.

Извршена е карактеризација на почетните суровини и подготвени се прес маси со различен сооднос на влакна/матрица и со различна должина на влакна. Од подготвените прес маси произведени се композити со термокомпресија во калапи. Испитани се физичките, механичките и термичките особини на композитите и определен е оптималниот сооднос влакно/матрица за производство на прес маса за високотемпературна намена. Механичките карактеристики на добиениот композитен материјал укажуваат на можноста за примена во автомобилската, воената индустрија, како материјал за спортски реквизити, за изработка на делови кои се користат за противградни ракети и друго.

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

<sup>2</sup> ВА "Генерал Михаило Апостолски" - Скопје

<sup>3</sup> Министерство за Одбрана на Р.Македонија

Клучни зборови: прес маса, фенол формалдехидна смола, јаглеродни влакна, аблативни композити.

**Abstract:** In this paper the technological treatment for production of a molding compound based on short carbon fibers and ablative phenol-formaldehyde resin for high temperature application is optimized.

The characterization of the starting raw materials is performed and molding compounds with different fiber/matrix ratio and different fiber length are obtained. From the different lab-samples molded parts are made by thermocompression. All physical, mechanical and thermal properties of the composites are tested. From the obtained results the optimal fiber/matrix ratio is determined for production molding compound for high temperature application.

The obtained mechanical results has justified the application of this composite material in automotive, leisure, military and other industries where high temperature resistance and high mechanical strength is required.

Key words: moulding compound , phenol-phormaldehyde resin, carbon fibers, composites, thermocompression

### Вовед

Истражувањата во полето на термореактивните композити се фокусирани воглавно за производство на композитни материјали наменети за ракетната, авионската, воената индустрија и други специјални цели.

Фенолните композити зајакнати со јаглеродни влакна најчесто се употребуваат за изработка на одговорни склопови, меѓу кои од посебно значење се оние за високотемпературна намена [1]. Затоа, особен интерес претставува оптимизацијата на условите за производство на фенолни композити со јаглеродни влакна, поаѓајќи од предходно подготвена прес маса. Фенолните смоли се познати по своите термички својства и хемиската стабилност. Во полето на современите композити, фенолните пластици зајакнати со јаглеродни влакна се забележливи со нивната отпорност на пламен. Авио-индустријата користи вакви композити на основа на фенолна смола заради нејзините аблативни карактеристики.

Фенолните смоли се успешни во аблативните примени бидејќи тие јагленисуваат под дејство на топлина и даваат висока содржина на јаглерод. Се смета дека во текот на процесот на јагленисување фенолниот материјал подлегнува на реакции на

вмрежување, кои на крајот резултираат во кохезивна чиста јаглеродна структура [2,3]. Времето на вцврснување на аблативни фенол формалдехидни смоли на 150 °C изнесува од 1min до 3min. Губитокот на маса на температура повисока од 500 °C изнесува најмногу 40% [4].

Фенолните ВМС(bulk moulding compound) композити имаат одлична димензиона стабилност на повишени температури, одлична јачина, термоизолациони својства и голема трајност [5,6,7]. За терморективните композити зајакнати со кратки влакна типичните вредности за јачините се од 150 МПа до 200 МПа и Јунговиот модул на еластичност од 10 GPa до 18 GPa [6,8]. Терморективните композити зајакнати со кратки влакна имаат предност што можат да понудат уникатна комбинација на својства. Но, разликите во распределбата на ориентираноста на влакната обично настануваат во самите отпресоци, особено по дебелината. Тоа влијае врз оптималните својства и може да доведе до нерамномерност на механичките особини на материјалот [6].

Во овој труд определен е оптималниот сооднос на јаглеродните влакна и смола за производство на прес маса погодна за директно пресување во калапи. Испитувани се влијанието на содржината и должината на јаглеродни влакна врз основните механички и термички својства на композитот.

### Експериментален дел

За производство на композитот употребена е фенол формалдехидна смола Borofen DX 30 од резолен тип, (табела 1) и јаглеродни влакна тип T800, (табела 2).

Термичка карактеризација на смолата е извршена со термогравиметриска анализа, TGA, диференцијална сканинг калориметрија, DSC и преку определување на времето на желирање на различни температури.

За термичка карактеризација употребени се: TG- анализатор Du Pont de Numerous и Perkin Elmer DSC-7 анализатор.

Прес масата се добива со мешање на смолата и јаглеродните влакна (предходно сецкани во различни должини 25 и 50 mm) во универзален мешач Werner-Pfleiderer. Добиената прес маса се суши на температура 80°C. Содржината на испарливи материи во прес масата изнесува 2-3,5%.

Композитите се изработени со директно пресување во калапи, на полуиндустриска 200 тонска преса Centrotecnica, Италија.

Определени се механичките и термичките својства на композитите како јачина на свиткување (DIN 53457) и модул на еластичност при свиткување (DIN 53452), јачина на удар (DIN 53453), јачина на притисок (DIN 53454), и термичката издржливост по Мартенс (DIN 53462). За испитувањата употребени се: Универзална испитна машина Schenk и Универзална испитна машина Frank.

Табела 1. Карактеристики на смолата

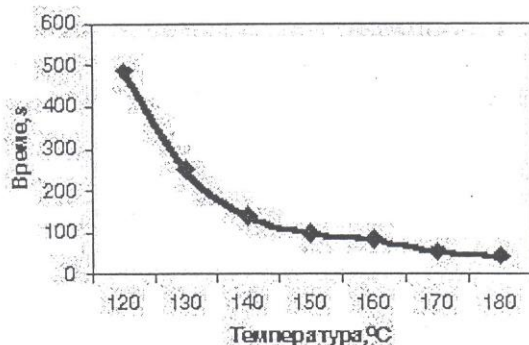
Карактеристики	ФФС Vorofen DX 30, растворена во изопропил алкохол
Содржина на сува материја (%)	68-72
Вискозитет по Форд (s)	140-160
Содржина на слободен фенол (%)	max 6
Содржина на слободен формалдехид (%)	max 2
В - време (min) 120 °C; 150 °C	8-11; 1-1,5
pH - вредност	7,3-7,8
Изглед	бистар темно црвенкаст раствор

Табела 2. Карактеристики на јаглеродните влакна

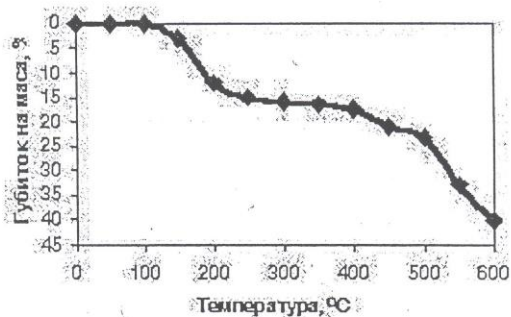
Карактеристики	Јаглеродни влакна
Комерцијална ознака	"Toray" T800H
Фирма производител	Toray Industries, inc.
Број на филаменти	12 000
Густина (g/cm <sup>3</sup> )	1,81
Линеарна густина (tex)	445
Дијаметар на филаментот (μm)	8
Јачина на истегнување (MPa)	5,49
Модул при истегнување (GPa)	294
Издолжување (%)	1,9

## Резултати и дискусија

Зависноста на времето на вцврснување (В-време) од температурата во подрачјето од 120 °C-180 °C е прикажана на слика 1. Резултатите за губитокот на маса на смолата при брзина на загревање 20 °C/min, во инертна атмосфера, се претставени на слика 2. Како што се гледа од сликата 1 времето на вцврснување на смолата се движи од 500 до 50 секунди во температурното подрачје од 120 до 180 °C. Дрastiчно намалување на времето на вцврснување 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. Од TGA (слика 2) може да се забележи дека во температурното подрачје од 230 °C до 400 °C губитоците на маса на смолата се помали, додека при температура од 550 °C губитокот на маса на смолата DX 30 иснесува 33%.



Слика 1. В-времето на ФФС на различни температури



Слика 2. Термичка деградација на смолата Borofen DX 30

Со DSC анализа направена е прелиминарна карактеризација на смолата DX 30. Определени се основните температурни преоди: температура на стаклосување,  $T_g$ , температура на реакција на вмрежување,  $T_r$ , како и соодветните топлински ефекти при овие преоди,  $\Delta C_p$ ,  $\Delta H_r$ . Определувани се и почетните (onset) температури при стаклест преод и при реакцијата на вмрежување. Добиените вредности се прикажани во табела 3.

Табела 3. DSC податоци за преодот  $T_g$  и  $T_r$  на реакцијата на вмрежување кај смолата DX 30

Смола	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{g\text{onset}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{J/g}^\circ\text{C}$	$T_r, ^\circ\text{C}$	$T_{r\text{onset}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_r, \text{J/g}$
DX 30	73,5	67,7	0,6	189,8	155,4	83,4

Зрз база на овие прелиминарни испитувања, определено е подрачјето на температура при процесирањето на композитот. Од прес масите со различен сооднос на влакна/матрица и со различна должина на влакна, направени се отпресоци и испитани се основните термички и механички особини на композитите. Термо-пресувањето на сите примероци е извршено при следните услови:  $P = 75 \text{ bar}$ ,  $T = 160 ^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .

### Механички својства

Анализата на механичките особини на композитите ајакнати со кратки влакна е многу посложена отколку кај композитите зајакнати со насочени континуирани влакна. Истојат две причини за тоа. Прво, пренесувањето на напрегањето меѓу влакната и матрицата не е подеднакво по должината на влакната, и поради тоа постојат некакви крајни ефекти кои можат да бидат занемарени кај композитите со континуирани влакна, но тие ефекти се важни кај композитите со кратки влакна. Второ, влакната никогаш не се сосема паралелни едни во однос на други и најчесто имаат хаотична аспределба кај композитите со кратки влакна [6,7,9].

Во табела 4 и 5 се дадени јачините на удар ан 10 и ан 15 за испитуваните примероци-композити во функција од содржина на јаглородните влакна и нивната должина. Сите примероци со еднаква должина на влакна, а различна содржина смола/влакна, покажуваат приближно исти вредности за јачините на удар испитани на помала површина  $10 \text{ mm}^2$  (ан 10) и на поголема

површина  $15 \text{ mm}^2$  (ан 15). При повисоки содржини на влакна од 67% композитниот материјал станува покрт, што резултира со помала јачина на удар. Најдобри јачини имаат примероците со содржина на влакна од 57 - 67 %.

Табела 4. Јачина на удар ан 10 ( $\sigma_{10}$ )

$\sigma_{10}, \text{KJ/m}^2$					
Должина на влакна 25 mm	Содржина на влакна, %				
	25	45	57	67	75
$x_{sr}$	105,3	119,8	136,0	122,4	132,9
SD	7,9	7,3	4	9,6	8,5
Cv	7,5	6	2,9	7,8	6,4
Должина на влакна 50 mm	Содржина на влакна, %				
	25	45	57	67	75
$x_{sr}$	128,3	129,8	163,4	125	156,4
SD	6,9	6	4,5	7,9	4,1
Cv	5,4	4,6	2,8	6,3	2,6

Табела 5. Јачина на удар ан 15 ( $\sigma_{15}$ )

$\sigma_{15}, \text{KJ/m}^2$					
Должина на влакна 25 mm	Содржина на влакна, %				
	25	45	57	67	75
$x_{sr}$	87,5	98,7	85,1	104,9	94,2
SD	5,2	9,5	7,8	14,9	7,5
Cv	5,9	9,6	9,2	14,2	8
Должина на влакна 50 mm	Содржина на влакна, %				
	25	45	57	67	75
$x_{sr}$	78,3	87,2	116	109,3	98
SD	9,9	5,3	9,2	9,9	7,6
Cv	12,6	6,1	7,9	9,06	7,7

Композитите со пократки влакна покажаа повисоки вредности за јачината на притисок (табела 6). При поголема содржина на влакна јачините на притисок за различни должини на влакна се приближно еднакви. Најголема јачина на притисок е забележана кај композитите со содржина на влакна 57 - 67 %, имено 179 МПа за композитот со должина на влакна 25 mm. Извесно отстапување кај композитот со подолги влакна при содржина од 67 % веројатно е последица на одредени ефекти на нехомогеност (испреплетување) и нерамномерност на материјалот. Релативна оценка за тоа е вредноста за

коэффициентот на варијација ( $C_v = 10,8$ ) која е поголема од вредностите за другите композити. Кај другите композити порамномерна е распределбата на влакната, а соодветно на тоа и произведена е јачината на притисок.

**Табела 6.** Јачина на притисок,  $\sigma$  (MPa)

$\sigma, \text{MPa}$					
Должина на влакна 25 mm	Содржина на влакна, %				
	25	45	57	67	75
$x_{sr}$	152,7	158,9	164,5	179	142,6
SD	1,5	0,8	1,4	2,4	5,2
$C_v$	1	0,5	0,9	1,3	3,6
Должина на влакна 50 mm	Содржина на влакна, %				
	25	45	57	67	75
$x_{sr}$	135,4	128,3	172,0	131,5	141,0
SD	3,4	6,4	18,5	10	6,2
$C_v$	2,5	5	10,8	7,5	4,4

На слика 3 и 4 прикажана е зависноста на јачината на свиткување и модулот на еластичност при свиткување за композити со различна содржина и должина на влакна. Композитите со пократки влакна се одликуваат со повисока јачина и модул на еластичност. Поради тоа што не може да се обезбеди напдно рамномерна распределба на влакната во калапот, при должина поголема од некоја критична вредност, очигледно доаѓа до нивно преплетување и концентрирање во еден дел. За да се обезбеди лесно течење во калапот при поголема содржина на влакна тие мора да бидат пократки. На тој начин се постигнува и подобра адхезија меѓу влакната и смолата. Меѓутоа, користењето на многу кратки диспергирани влакна ја намалува нивната зајакнувачка ефикасност. Должината на влакната, како што е познато, се одбира во зависност од примената на композитот [1,6].

Најголема јачина на свиткување и модул е определена кај композитите со содржина на влакна 57 - 67%.

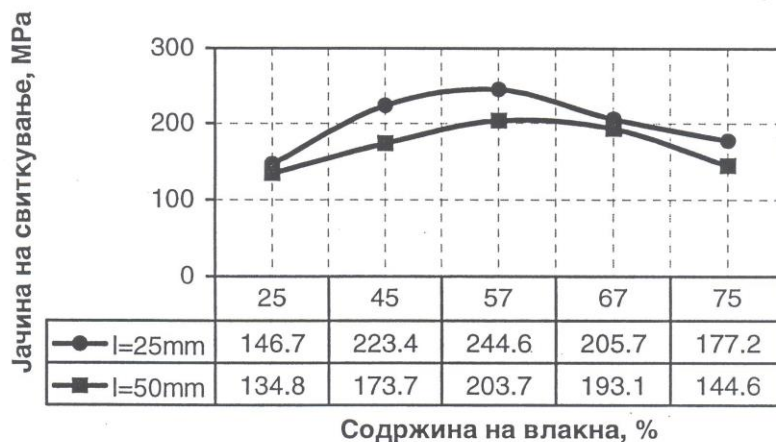
#### Термички својства

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

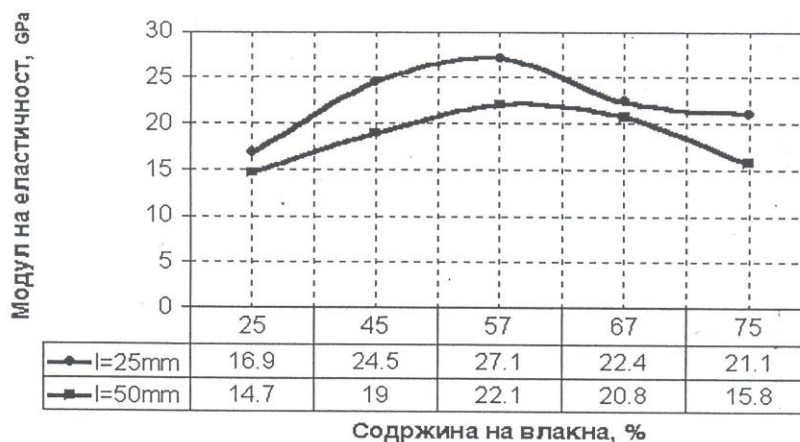


Во табела 7 и 8 се дадена резултатите од испитувањата на термичката деградација на композитите со различна содржина на влакна.

Добиените резултати покажаа дека композитите со поголема содржина на влакна се разградуваат на повисока температура.



Слика 3. Промена на јачината на свиткување на композити со различна содржина на влакна и различна дожина



Слика 4. Промена на модулот на еластичност на композити со различна содржина на влакна и различна дожина

Табела 7. Губиток на маса на смолата и на композитите 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

Табела 8. Губиток на маса на смолата и на композитите со  
должина на влакна 50 mm

T, °C	Δ 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

Температурата на интензивна термичка разградба изнесува соодветно 350 °C во споредба со 250 °C кај композитите со помало количество 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

Испитани се механичките и термичките својства на композитите со различна содржина и должина на влакна. Оптимални резултати се добиени за композити со содржина на јаглеродни влакна 57 - 67% и должина на влакна 25mm.

Максимална јачина на удар ( $163,4 \text{ KJ/m}^2$ ) е определена за композити со содржина на влакна 57%. Максимална јачина на притисок (179,0 MPa) е определена за композит со 67% влакна и 25 mm должина на влакна. Максимална јачина на свиткување од

244,6 MPa е определена за композит со 57% влакна и должина 25 mm. Најголем модул на еластичност (27,1GPa) при свиткување имаат композитите со должина на влакна 25mm и содржина 57%.

Композитните делови произведени при наведените процесни параметри и со одбраната должина и содржина на јаглеродните влакна, во потполност ги задоволуваат очекувањата при нивното вградување во ракетната, автомобилската воената индустрија, а особено за изработка на делови за противградна ракета.

#### Literatura

- 1.W. Fritz: *Carbon fibers and their composites*, First seminar on carbon materials, 1985, Vinca, str.1-23
2. S. M. Lee: *International encyclopedia of composites, Volume 2*, VCH Publishers, New York, 1990, str. 390-401
3. A. Knop, W. Scheib: *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin, 1979
4. Bakelite: *Moulding compounds delivery programme*, prospekten materijal na firmata, 1997
5. S. M. Lee: *International encyclopedia of composites, Volume 4*, VCH Publishers, New York, 1990, str. 97-105
- 6.S.K. De, J.R. White: *Short Fibre – polymer composites*, Woodhead publishing limited, Cambridge, 1996
7. R. Kruger: *Vlaknima ojacani kompoziti*, Savjetovanje Vlaknima ojacani kompoziti, 1987, Novi Sad, str. 12/1-12/12
8. R.M.Gill: *Carbon fibers in composite materials*, ILIFFE, 1972
9. K. K. Chawla: *Composite Materials Science and Engineering*, Springer-Verlag, New York, 1985