

Polimerni kompoziti

Polymer Composites

M. Žigon¹, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Prispevek podaja kratek pregled polimernih kompozitov, posameznih vrst armatur in polimernih matric ter njihove značilnosti.

Ključne besede: polimerni kompoziti, armature, polimerne matrice, mehanske lastnosti

A short review of polymer composites, reinforcements, polymeric matrices, and their characteristics are presented.

Key words: polymer composites, reinforcements, polymeric matrices, mechanical properties

1 Uvod

Kaj je kompozit? Po splošni definiciji je to kombinacija dveh ali več materialov z različnimi lastnostmi. Ker pa se kompoziti največkrat uporabljajo kot konstrukcijski materiali, ožja definicija zajema le materiale, pri katerih je matrica oz. vezivo polimer, kovina ali keramika, armatura pa so materiali, ki se odlikujejo po visokih modulih in trdnostih; le-te lahko uporabljamo v različnih oblikah, kot so npr. vlakna, kosmiči, delci itd.

Polimerni kompoziti so anizotropni ali kvazi-izotropni materiali. Pri anizotropnih so lastnosti v različnih smereh različne (najboljše v smeri urejenosti vlaken), pri kvazi-izotropnih polimernih kompozitih pa kombinacija več slojev omogoča izotropijo v ravnini. Lastnosti polimernih kompozitov so odvisne od lastnosti uporabljenih materialov, razmerja med njimi, od geometrije izdelka, kjer je pomembna oblika, velikost, porazdelitev in orientacija armature, in od interakcij med komponentami na mejnih površinah.

Začetek sintetičnih polimernih kompozitov sega v leto 1908, ko so fenolne smole armirali s celuloznimi vlakni. Kasneje so se uporabljale v te namene tudi sečninske in melaminske smole, pravi razvoj pa se je začel po letu 1940 s tako imenovanim 'fiberglassom', tj. s poliestrom, armiranim s steklenimi vlakni, ki se še vedno uporablja kot konstrukcijski material. Naslednja prelomnica je leto 1960, ko se je začela skokovita rast porabe in intenziven razvoj polimernih kompozitov. Danes so polimerni kompoziti uveljavljeni inženirski materiali na različnih področjih: vesoljska in letalska tehnika, kjer je pomemben faktor znižanje mase na enoto proizvoda, vojaška tehnika, gradbeništvo, avtomobilska industrija, elektrotehnična industrija, geotehnične aplikacije, športna oprema itd. Njihova poraba stalno narašča, ker zaradi svojih značilnosti vedno bolj nadomeščajo klasične materiale.

V prispevku bo podan kratek pregled polimernih kompozitov, armatur, polimernih matric in njihove značilnosti.

2 Polimerni kompoziti

Pri polimernih kompozitih so najpogosteje uporabljene armature steklena, ogljikova in aramidna vlakna, veziva pa so

navadno duromeri, npr. epoksidne smole, nenasičeni poliestri ali fenolne smole, pa tudi nekateri plastomeri. S kombinacijo polimerne matrice in armature dobimo nov material - kompozit z odličnimi mehanskimi lastnostmi in odpornostjo proti različnim vplivom (kemijskim, temperaturnim, abraziji...) ter z daljšo obstojnostjo, kot jo imajo posamezne komponente kompozita. Vloga polimerne matrice je, da poveže vlakna med seboj (vlakna so navadno 50-krat močnejša in 20-150-krat bolj toga od matrice), da zmorejo prenašati obremenitve, hkrati pa jih tudi ščiti pred zunanjimi vplivi. Polimerne kompozite poleg nizke gostote odlikujejo tudi zelo dobre mehanske lastnosti, kot so npr. visoki specifični moduli, trdnost in žilavost. Razvoj na tem področju gre v smeri izboljšanja mehanskih in toplotnih lastnosti, kar naj bi dosegli s kombinacijami armatur in polimernih veziv z uporabo novih materialov oz. materialov z izboljšanimi lastnostmi.

Mehanske lastnosti polimernih kompozitov so primerljive ali včasih celo boljše od lastnosti kovin, predvsem zaradi njihove nizke gostote. **Slika 1**¹ prikazuje primerjavo specifičnih mehanskih lastnosti za kompozite z epoksidno smolo in različnimi vlakni, kjer lahko vidimo, da so lastnosti večine kvazi-izotropnih epoksidnih kompozitov boljše od izotropnih kovin.

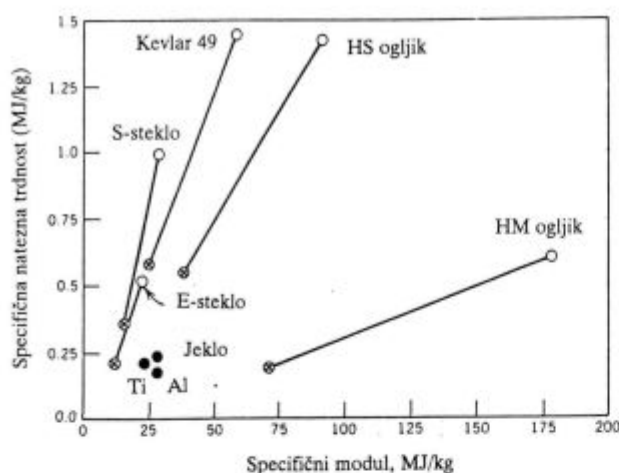
3 Armatura vlakna

Ker se za konstrukcijske kompozite največ uporabljajo armature v obliki vlaken v različnih izvedbah (posamična, v snopu, tkana), bo v tem prispevku poudarek na materialih, ki se uporabljajo za izdelavo vlaken. Najpogosteje se uporabljajo steklena, ogljikova in aramidna (beseda je izpeljanka iz besed aromatski poliamidi) vlakna, uporabljajo pa se tudi druga, kot so poliamidna, poliakrilna, poliestrska, polietilenska (linearni PE z ekstremno visoko molsko maso in veliko urejenostjo - Spectra), polieter-eterketonska (PEEK) itd. Uporabljajo se amorfni in kristalinični materiali (**slika 2**)⁴. Orientacija molekul armature vpliva na povečano aksialno trdnost.

3.1 Steklена vlakna

Proizvodnja teh vlaken je relativno enostavna, njihova cena pa primerno nizka, zato je to še vedno najpogosteje uporabljena armatura. Poznamo steklena vlakna različnih kvalitete; največ se uporablja borosilikatno steklo kvalitete E, z

¹ Dr. Majda ŽIGON
Kemijski inštitut
1000 Ljubljana, Hajdrihova 19



Slika 1: Primerjava specifičnih mehanskih lastnosti za polimerne kompozite z epoksidno smolo in različnimi vlakni: o - vlakna so orientirana v eni smeri, ⊗ - kvazi-izotropni kompoziti, • - kovinski materiali¹

Figure 1: Comparison of specific mechanical properties of polymer composites with epoxy resin and various reinforcement fibers: o - unidirectional composite, ⊗ - quasi-isotropic composite, • - bulk material¹

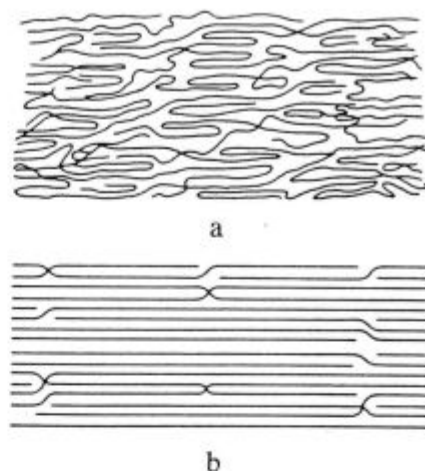
nizko električno prevodnostjo, manj steklo kvalitete S z visoko trdnostjo, ki je tudi dražje, druga pa niso tako pomembna. Vlakna imajo dobro natezno trdnost, relativno dobro duktilnost (do 2,5% raztezka), dobro odpornost proti udaru, vendar pa majhno togost (**tabela 1**)¹.

3.2 Ogljikova vlakna

Ogljikova vlakna so začeli zaradi visoke cene uporabljati nekoliko kasneje, v sedemdesetih letih, vendar njihova poraba vsa leta narašča. Izdelujejo jih s pirolizo in ciklizacijo nekaterih vlaken organskega izvora, največkrat iz poliakrilonitrila (PAN), tista slabše kvalitete pa iz celuloze ali katrana. Z izbiro surovin in tehnoloških parametrov postopka izdelave lahko kontroliramo strukturo ogljikovih vlaken in s tem njihove lastnosti (**slika 3**)².

Najpomembnejša so ogljikova vlakna z oznako HS - high strength, vlakna z veliko trdnostjo, in vlakna z oznako HM - high modulus, vlakna z visokim modulom elastičnosti (**tabela 1**)¹. Na Japonskem so pred kratkim razvili vlakna HM20 z modulom 200 GPa in s trdnostjo 2 GPa, katerih cena je že primerljiva ceni steklenih vlaken.

Zaradi izjemnih lastnosti se ogljikova vlakna uporabljajo v kombinaciji z epoksidnimi smolami kot konstrukcijski material ali predvsem v letalstvu. Ker imajo dobre mehanske lastnosti v



Slika 2: Orientacija polimernih molekul⁴; (a) polimer s kristaliničnimi in amornimi domenami ter (b) kristalinični Kevlar
Figure 2: Polymer chain orientation⁴; (a) conventional polymer with crystalline and amorphous domains and (b) crystalline Kevlar

širokem temperaturnem intervalu (do 2000°C), nizko gostoto in dobro odpornost proti kemikalijam, se uporabljajo tudi za kompozite s kovinskimi in keramičnimi matricami.

3.3 Aramidna vlakna

Aramidna vlakna imajo visoko stopnjo kristaliničnosti. Najbolj znan je Kevlar, tj. poli(p-fenilen tereftalamid). Vlakna se odlikujejo z nizko gostoto. Natezna trdnost in modul elastičnosti sta nižja kot pri ogljikovih vlaknih, duktilnost pa je večja (**tabela 1**)¹. Uporabljajo se tam, kjer je zahtevana odpornost proti udaru.

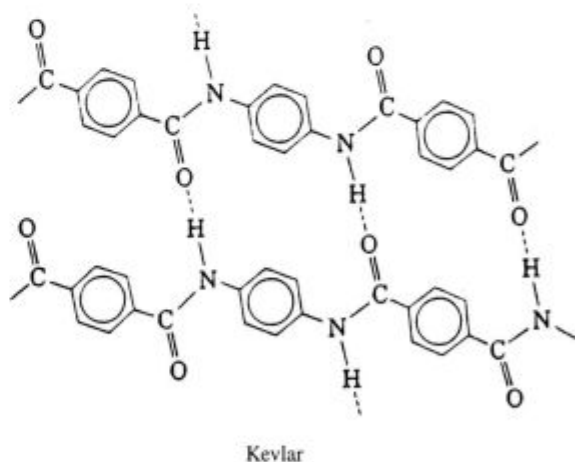
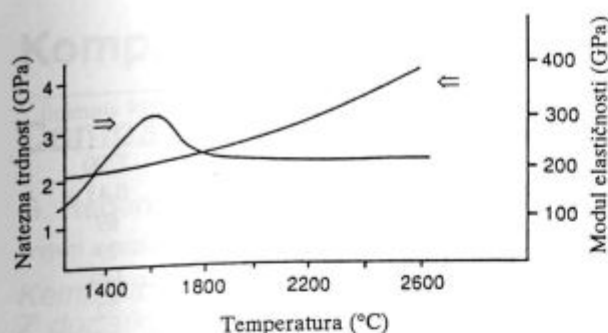


Tabela 1: Lastnosti armaturnih vlaken¹
Table 1: Fiber properties¹

Lastnost	E-steklo	S-steklo	HS ogljik	HM ogljik	Kevlar 29	Kevlar 49	PE Spectra ⁶
Premer, μm	3 - 20	9	6 - 8	7 - 9	12,1	11,9	27-38
Gostota, kg/m ³	2540	2490	1700 - 1800	1850	1440	1440	970
Natezna trdnost, GPa	2,4	4,5	3 - 4,5	2,4	3,5	3,6-4,1	2,6-3,3
Modul elastičnosti, GPa	72,4	85,5	234 - 253	345 - 520	59	124	117-172
Toplotna razteznost, 10 ⁻⁶ /°C	5,0	5,6	-0,5 (a)* 7 (r)	-1,2 (a)* 12 (r)	-2 (a) 58 (r)	-2 (a) 59 (r)	-
Toplotna prevodnost, W/(mK)	1,86	2,55	8-25 (a)	105 (a)	-	3,1	-

* a - aksialno, b - radialno



Slika 3: Vpliv temperature pirolize na natezno trdnost in modul elastičnosti ogljikovih vlaken²

Figure 3: Heat treatment temperature vs. tensile strength and modulus of elasticity for carbon fibers²

3.4 Hibridne kombinacije vlaken

Za konstrukcijske namene se lahko uporabljajo različne kombinacije vlaken: steklena - ogljikova, steklena - ogljikova - aramidna itd.

4 Polimerne matrice

Uporabljamo lahko duromere in plastomere. Poenostavljeno lahko rečemo, da uvrščamo v skupino plastomerov polimere z dolgimi verigami, ki so med seboj bolj ali manj povezane s šibkimi Van der Walsovimi silami in lahko drsijo; zato jih lahko toplotno obdelujemo in recikliramo. Duromeri so polimeri s krajšimi verigami, ki po zamreženju funkcionalnih skupin z dodatki zamreževal postanejo netopni in netaljivi - govorimo o tridimenzionalni polimerni mreži.

Za polimerne matrice se uporabljajo pretežno duromeri: epoksidne smole, poliestri, fenolne smole, poliimidi, cianatne smole (produkti fenolnih smol in cianatov ali cianuratov) itd. Zagotavljajo dobro odpornost proti kemijskim vplivom, dimenzijsko stabilnost in tudi dokaj visoke temperature uporabe. So krhki, tehnološki proces izdelave kompozitov pa je zahteven. Plastomeri niso tako dimenzijsko stabilni, vendar pa so bolj žilavi in odporni proti vlagi, njihova predelava je bolj enostavna. Nekatere lastnosti polimernih matric so zbrane v tabeli 2^{1,2,10}.

Staranje je poseben problem polimernih materialov. Pod različnimi zunanjimi vplivi, kot so npr. toplota, UV svetloba, kemijski vplivi, vlaga itd., ali kombinacija vplivov, se struktura polimerov zaradi razpada ali zamreženja časovno spreminja in s tem tudi njihove lastnosti.

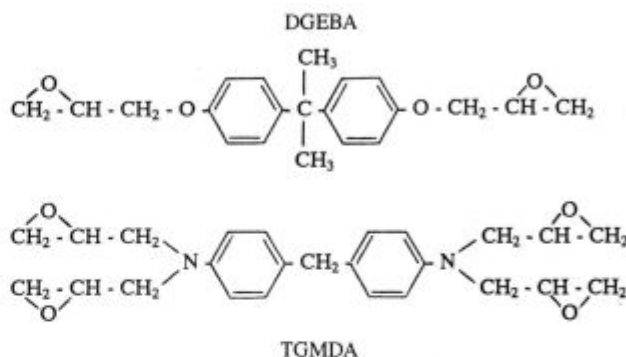
4.1 Duromerne matrice

4.1.1 Epoksidne smole

Epoksidne smole lahko uporabljamo v kombinaciji z vsemi vlakni - to pomeni, da je adhezija na vlakna dobra, zamrežujejo

se z majhnimi skrčki v primerjavi s poliestri in fenolnimi smolami, so dokaj termično stabilne (uporaba do 170°C v suhem in do 125°C v mokrem), imajo dobre električne lastnosti in so cenovno sprejemljive. Pomanjkljivosti: so krhke, absorbirajo vlago, s čimer so povezane spremembe lastnosti izdelkov. Žilavost epoksidnih smol se poveča z dodatkom kavčukov ali PEEK, ki se kemijsko vežejo na epoksidni obroč. Predelujejo se s postopki impregnacije, navijanja, poltruzije in s stiskanjem.

Najbolj znani epoksidni smoli sta diglicidileter bisfenola A (DGEBA), ki se uporablja v kombinaciji s steklenimi vlakni, in tetraglicidileter metilendianilina (TGMDA), ki se uporablja v kombinaciji z ogljikovimi vlakni.



4.1.2 Druge duromerne matrice

Poliestri se med zamreženjem precej skrčijo in so manj odporni proti atmosferilijam.

Fenolne smole so zelo krhke; uporabljajo se večinoma v kombinaciji z epoksidnimi smolami (epoksidni novolaki); temperatura uporabe do 225°C v suhem.

Bismaleimidi (BMI) - bolj toplotno stabilne smole kot epoksidi (uporaba do 260°C), vendar pa so tudi bolj krhke.

Poliimidi (PI) - toplotno bolj stabilne smole od BMI (do 350°C), so krhke.

4.2 Plastomerne matrice

Prednosti uporabe plastomerov v primerjavi z duromeri so naslednje: hitrejši in enostavnejši postopek izdelave, možnost recikliranja (uporaba odpadkov), kar je v današnjem času izredno pomembno, možnost popravila poškodovanih delov, čas skladiščenja prepregov ni omejen (to je pomemben omejitveni faktor pri duromerih), manjša absorpcija vlage. Pomanjkljivosti so: slabša adhezija na vlakna, slabša odpornost proti kemijskim vplivom in abraziji.

Postopki izdelave plastomernih polimernih kompozitov so odvisni od komponent sistema: stiskanje, navijanje, poltruzija, brizganje, ekstrudiranje itd.

Tabela 2: Lastnosti polimernih matric v primerjavi z aluminijem^{1,2,10}
Table 2: Properties of polymer matrices in comparison with aluminium^{1,2,10}

Lastnost	Duromeri				Plastomeri		Aluminij
	Epoksidne smole	Duromerni poliimidi	Poliestri	Fenolne smole	ABS	Nylon	
Gostota, kg/m ³	1150-1200	1430	1280	1500-1750	1050	1130-1150	2800
Natezna trdnost, MPa	55-130	55,8	45-90	45-59	17-62	48-83	450
Modul elastičnosti, GPa	2,8-4,2	3,2	2,5-4,0	5,5-8,3	0,7-2,8	1,0-2,7	70
Toplotna razteznost, 10 ⁻⁶ /°C	45-65	50,4	100-110	30-45	60-130	80-150	23
Toplotna prevodnost, W/(mK)	0,17-0,21	0,36	0,17-0,33	0,15-0,25	0,33	0,22-0,24	237

Tabela 3: Lastnosti kvazi-izotropnih kompozitov v primerjavi z aluminijem¹
Table 3: Properties of quasi-isotropic composites in comparison with aluminium¹

Lastnost	E-steklo- epoksidna smola	S-steklo- epoksidna smola	HS ogljik- epoksidna smola	Kevlar 49 - epoksidna smola	2024 aluminij
Gostota, kg/m ³	2100	2000	1600	1380	2700
Natezna trdnost, GPa	0,45	0,7	0,5-0,9	0,8	0,43
Modul elastičnosti, GPa	24	30	60	33	69
Toplotna razteznost, 10 ⁻⁶ /°C	12	10,8	1-3	-0,9-0,9	23
Toplotna prevodnost, W/(mK)	0,9	1,1	5	0,9	189
Žilavost pri prelomu, MPa ^{1/2}	15-30	20-30	11-25	30-38	32
Dovoljena napaka pri napetosti 400 MPa, mm	0,45-1,8	0,8-1,8	0,2-1,2	1,8-2,9	2,0

Najpomembnejši plastomeri za izdelavo polimernih kompozitov so: poliimidi (PI) v nezamreženi obliki, polietier-eterketon (PEEK), polifenilen sulfid (PPS), polietilensulfon (PES), polietilentereftalat (PET), polieterimid (PEI), polipropilen (PP), polietilen (PE) itd.

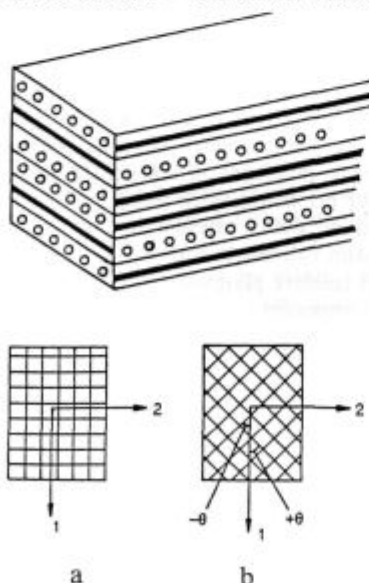
5 Lastnosti kompozitov

Lastnosti kompozitov so odvisne od komponent sistema in smeri orientacije armaturnih vlaken. Osnovni tip so anizotropni kompoziti, kjer so vlakna usmerjena v eno smer. Mehanske lastnosti so v smeri vlaken zelo dobre, pravokotno nanje pa slabe.

Pri večslojnih kompozitih vlakna v posameznih plasteh usmerimo pod različnimi koti glede na osnovno smer in s tem izboljšamo mehanske lastnosti tudi v drugih smereh - kvazi-izotropni kompoziti (tabela 3¹, slika 4²). Konstruiranje oz. načrtovanje sestave kompozitov je podprto z matematičnim modeliranjem pojavov v kompozitu, predvsem na mejnih površinah.

6 Smeri razvoja v prihodnosti

Cilj razvoja polimernih kompozitov so izotropni kompoziti, pri katerih bi bile lastnosti v vseh smereh enake, kar naj bi



Slika 4: Shematični prikaz večslojnega kompozita²; (a) prečna plast in (b) plast pod kotom

Figure 4: Schematic representation of a multi-layer composite²; (a) cross-ply and (b) angle-ply

med drugim dosegli tudi s skrbnim konstruiranjem kompozitov. Razvoj poteka na različnih področjih:

Izboljšanje lastnosti vlaken: na tem področju je še veliko rezerve, ker so praktične vrednosti trdnosti vlaken mnogo nižje od teoretično predvidenih vrednosti.

Razvoj polimernih matric (veziv): razvoj gre v smeri toplotno bolj stabilnih polimerov¹¹, vendar pa staranje polimernih materialov omejuje njihov izbor.

Tridimenzionalne ojačitve: poskusi gredo v smeri iskanja novih armaturnih materialov oz. materialov z izboljšanimi lastnostmi, novih načinov tkanja in orientiranja manjšega dela vlaken v smeri izven ravnine.

In-situ ojačitve: vlakna oz. toge paličaste strukture naj bi nastale v matrici istega ali drugega polimera; to so t.i. 'molekularni kompoziti'. Poskusi potekajo s polimeri s tekočokristalnimi lastnostmi (npr. polifenilen-benzobistiazoli in polifenilen-benzobisoksazoli).

Izboljšani in novi postopki predelave: upoštevanje kinetičnih parametrov pri zamreževanju duromerov.

Vplivi obremenitev na daljše časovno obdobje: to področje zahteva še veliko študija. Varno trajnost kompozita bo mogoče napovedati z diagnostičnimi tehnikami šele takrat, ko bomo zadovoljivo razložili procese nastajanja poškodb (razpok).

Standardizacija in avtomatizacija: pričakujemo, da lahko tudi urejenost tega področja prispeva k izboljšanju kvalitete polimernih kompozitov.

7 Literatura

- ¹ F. P. Gerstle, Jr., *Composites, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 3, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1985, 776-820
- ² L. Hollaway, *Polymer Composites for Civil and Structural Engineering*, Chapman & Hall, London, 1993
- ³ Commercial Opportunities for Advanced Composites, *ASTM Special Technical Publication 704*, Philadelphia, 1980
- ⁴ *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, Composites, American Society for Metals, Metals Park, USA, 1987
- ⁵ *Engineers' Guide to Composite Materials*, American Society for Metals, Metals Park, USA, 1987
- ⁶ *Reference Book for Composites Technology*, Vol. 1, S. M. Lee (Ed.), Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, USA, 1989
- ⁷ L. Kosec, *Kompoziti, Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 19-24
- ⁸ Vlaknima ojačani polimerni kompoziti, Bled, 1989, *Zbornik radova*, Društvo plastičara i gumaraca, Zagreb
- ⁹ Vlaknima ojačani polimerni kompoziti, Zagreb, 1991, *Zbornik radova*, Društvo plastičara i gumaraca, Zagreb
- ¹⁰ E. V. Thompson, *Thermal Properties, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 16, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1989, 711-747
- ¹¹ R. D. Deanin, *Advances in Polymer Matrix Composites, Trends in Polymer Science*, 1, 1993, 218-222