

Materiały kompozytowe o zwiększonej wytrzymałości i odporności termicznej z wykorzystaniem żywic polimerowych do zastosowań w lotnictwie

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska

Wyniki badań

Żywic i kompozyty z osnową epoksydową do zastosowań w lotnictwie

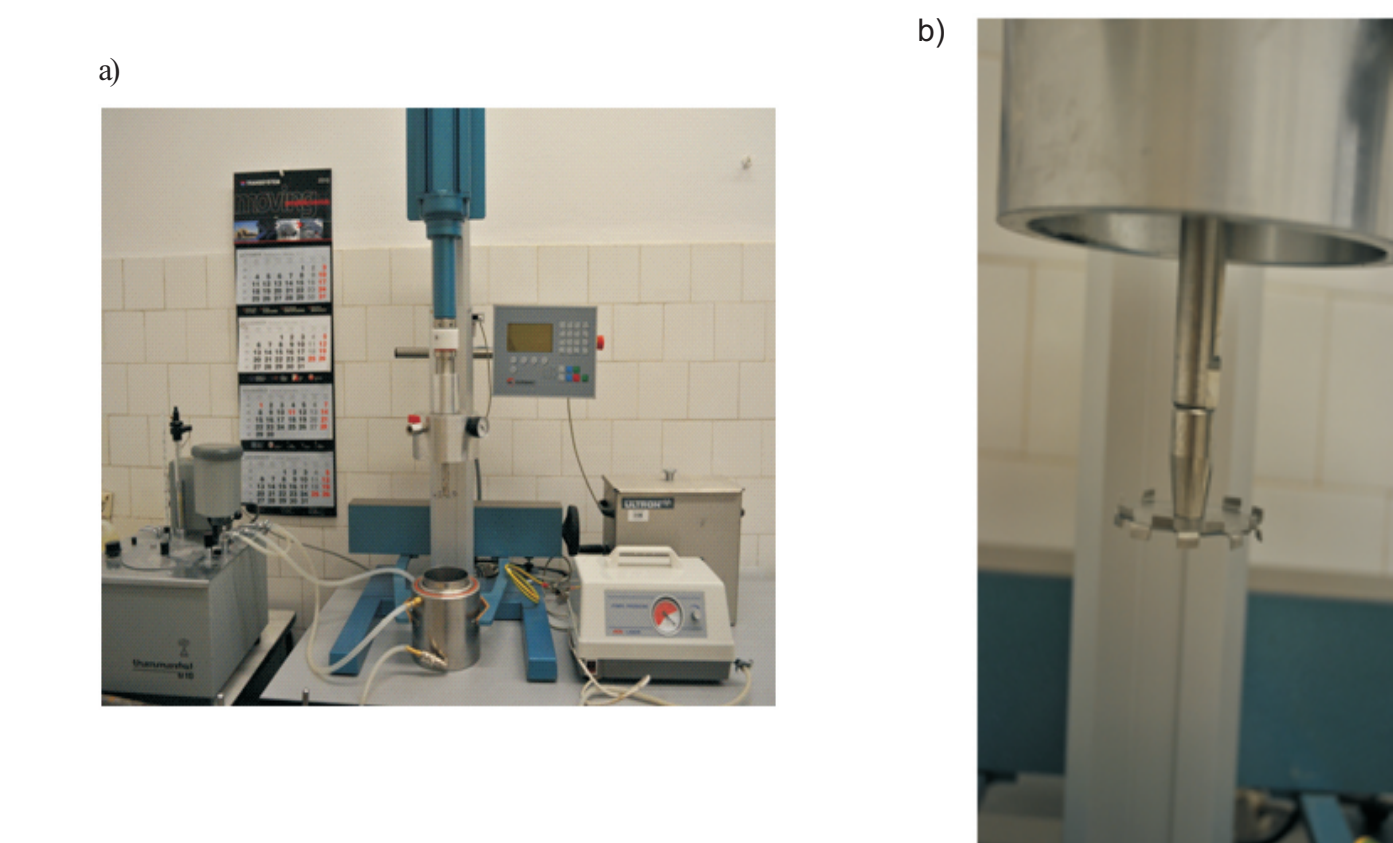
Kompozyty epoksydowo-szklane z wykorzystaniem żywicy Epidian 6, zawierającej modyfikowane bentonity

Surowce do badań czwartorzędowe sole amoniowe i fosfoniowe (tabela 1), bentonit Specjal - produkt techniczny dostarczony przez Zakłady Górniczo -Metalowe „ZEBIEC SA” w Żebcu k/Starachowic, żywica epoksydowa Epidian 6 - produkt Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie, utwardzacz Z-1 (trietylenotetramina) - produkt Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie, tkanina szklana o gramaturze: 140, 163, 200, 280 g/m2.

Tabela 1. Charakterystyka stosowanych czwartorzędowych soli amoniowych (QAS) i fosfoniowych (QPS) o wzorze ogólnym R1(CH3)2R2N+Cl- lub R1(CH3)2R2P+Cl-

Table with 2 columns: QAS/QPS and Przyjęte oznaczenie. Lists various chemical compounds and their designations like QAS1, QAS2, QPS1, QPS2.

Przygotowanie kompozycji żywicy epoksydowej. Przygotowano kompozycje żywicy epoksydowej (EP) z dodatkiem 3,0% mas. wtypowanych, modyfikowanych bentonitów. Kompozycje wstępnie wymieszano za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego, a następnie, dla dobrego zdyspergowania napelnacza w żywicy, zastosowano: (a) dyspergowanie za pomocą myjki ultradźwiękowej U-501 (producent: Zakład Urządzeń Elektronicznych ULTRON, Olsztyn) w czasie 30 min i (b) szybkoobrotowego homogenizatora Dispermat typu D-51580 (producent: firma Getzmann GmbH Niemcy) (rys. 1a). Szybkość obrotowa mieszadła (rys. 1b) wynosiła kolejno: w pierwszym etapie mieszania 1000 obr./min przez 10 min, a następnie 6000 obr./min również przez 10 min. Proces homogenizacji kompozycji przeprowadzano w temperaturze 50 °C. Aby zapobiec starzeniu się kompozytów przechowywano je w temperaturze ok. 4 °C.



Rys. 1. Szybkoobrotowy homogenizator (a), z mieszadłem (b)

Kształtki do badań Do kompozycji EP z dodatkiem modyfikowanego bentonitu dodano utwardzacz Z-1, w ilości 12% mas., a następnie dokładnie wymieszano i odpowietrzano. Tak otrzymaną kompozycję wykorzystano do przesyłania wtypowanej tkaniny szklanej za pomocą walka ryflowanego. Otrzymano trójwarstwowe laminaty, które wstępnie odpowietrzano, a następnie umieszczano je pomiędzy dwoma płytami metalowymi z zaciskami i dotwardzono w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temperaturze 100 °C w czasie 5h (zgodnie z zaleceniami producenta żywicy). Następnie za pomocą piły tarczowej z natryskiem wodnym wycinano próbki do badań w formie pasków o szerokości ok. 10 mm.

Rys. 2. Próbkę laminatów wzmocnionych tkaniną szklaną o gramaturze: 1) 140, 2) 163, 3) 200, 4) 280 g/m2

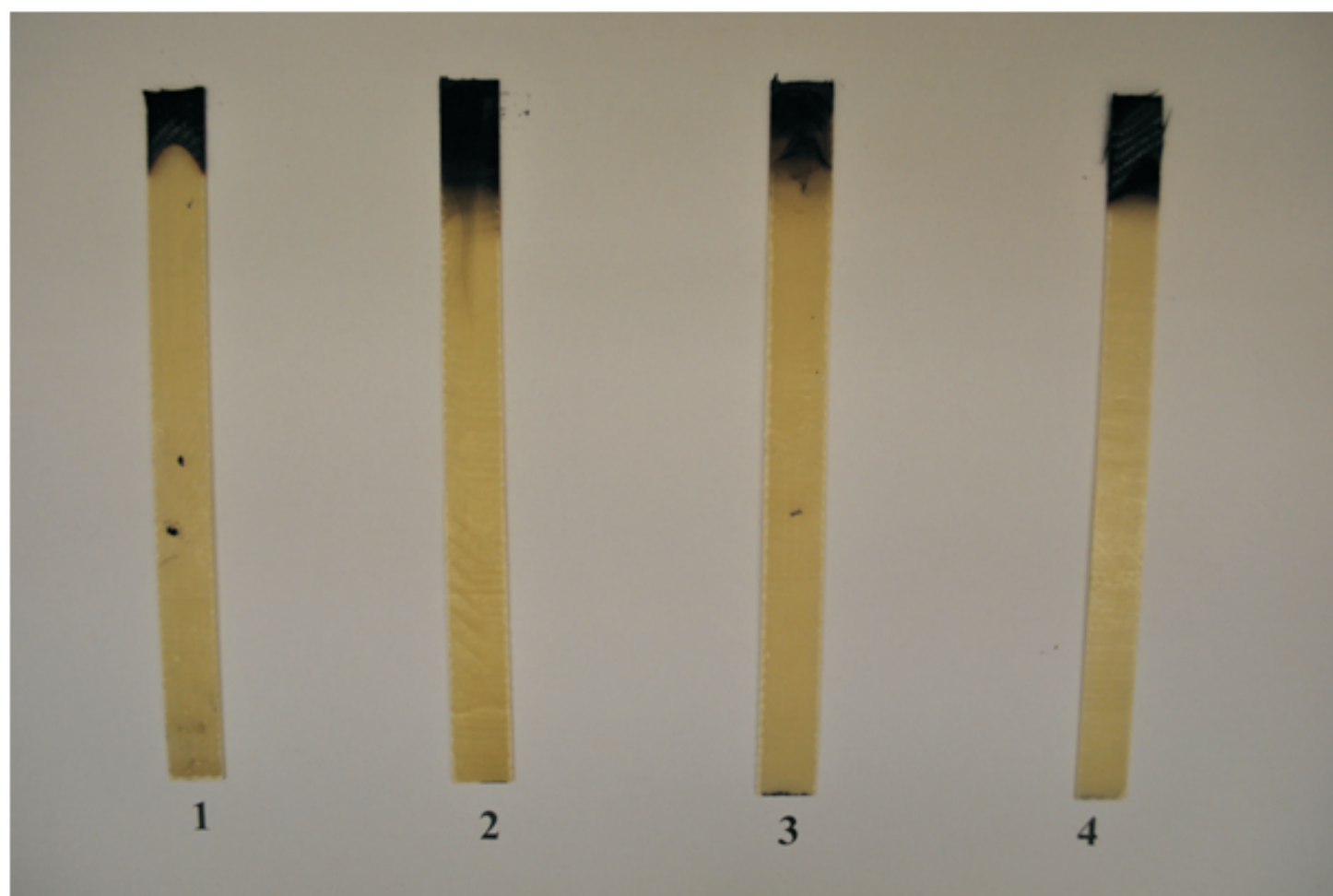
Oznaczenie wskaźnika tlenowego (LOI) Oznaczenie wykonano zgodnie z zaleceniami polskiej normy EN ISO 4589-3 z 1996 r. Wykorzystano aparat produkcji firmy Fire Testing Technology Ltd, Anglia, (rys 4). Oznaczenia wykonano w temperaturze 19 °C. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 2. Na rys. 5 przedstawiono wygląd próbek po wykonaniu oznaczenia



Rys. 4. Aparat do oznaczania wskaźnika tlenowego LOI (a) wraz z komorą do prób palności (b)

Tabela 2. Wyniki oznaczeń wskaźnika tlenowego (LOI) laminatów na osnowie żywicy Epidian 6 (EP) i tkanin szklanych z 3% dodatkiem modyfikowanych bentonitów Specjal

Table with 5 columns: Lp., Symbol kompozytu, Gramatura tkaniny szklanej g/m² (140, 163, 200, 280) and LOI values.



Rys. 5. Próbkę laminatów na osnowie żywicy Epidian 6 z 3% dodatkiem bentonitu Specjal modyfikowanego QPS1 z tkaniną szklaną o gramaturze: odpowiednio: 1) 140, 2) 163, 3) 200, 4) 280 po oznaczeniu LOI

Twardość Rockwella Oznaczenie wykonano zgodnie z zaleceniami normy EN 10109-1 za pomocą twardościomierza typu Zwick 3106 (Zwick/Roell, Niemcy, rys. 6). Zastosowane obciążenie podstawowe wynosiło 358 N. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 6. Twardościomierz Rockwella typu Zwick 3106 (produkcji firmy Zwick/Roell, Niemcy)

Tabela 3. Twardość wg Rockwella laminatów na osnowie żywicy Epidian 6 (EP) z 3% dodatkiem bentonitów Specjal, modyfikowanych wybranymi IV-rzędowymi solami amoniowymi i fosfoniowymi

Table with 5 columns: Lp., Symbol kompozytu, Gramatura tkaniny szklanej, g/m2 (140, 163, 200, 280) and Twardość wg Rockwella, N/mm2.

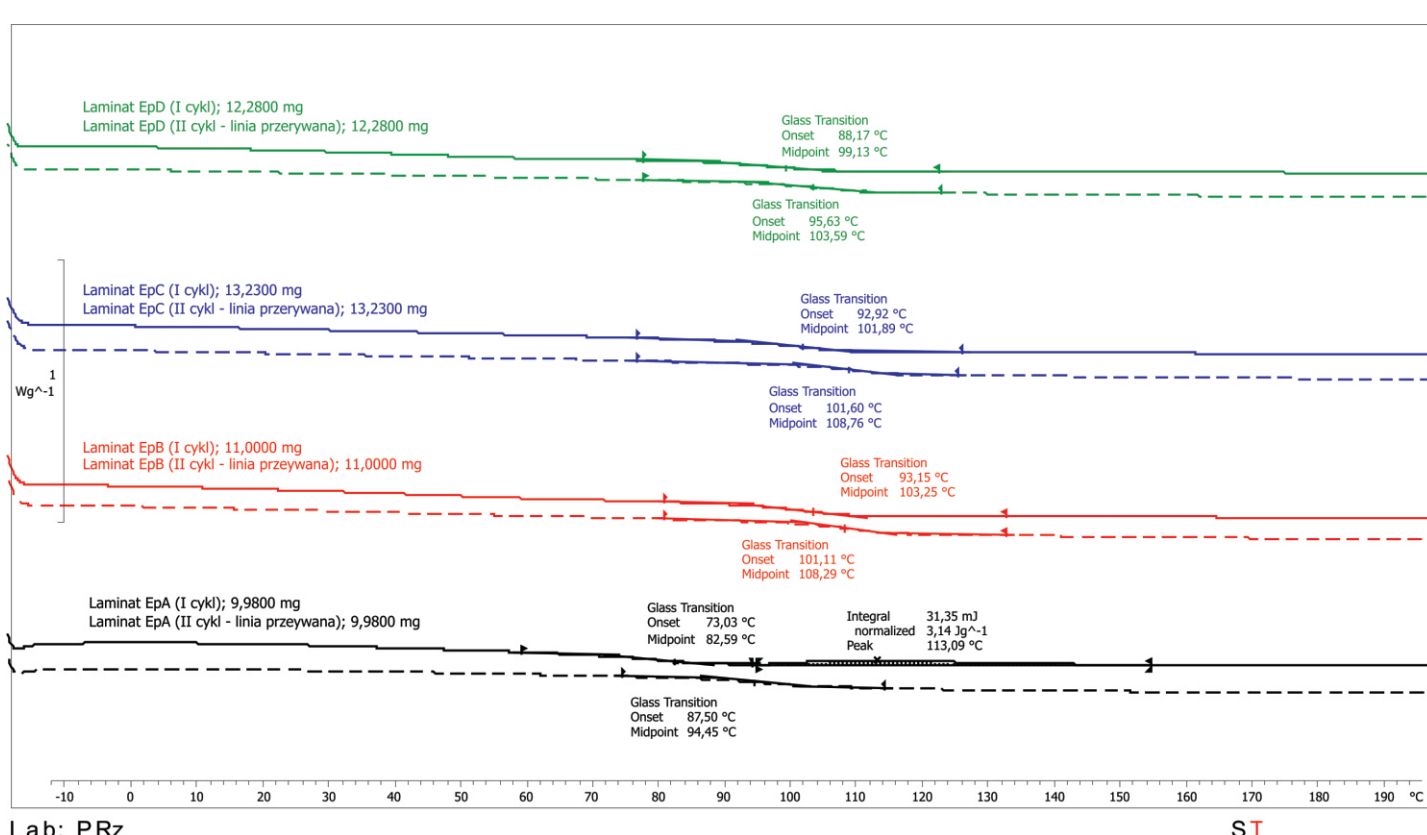
Właściwości termiczne

Do badań termicznych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wykorzystano analizator firmy Mettler Toledo DSC822e z oprogramowaniem Stare System. Analizy wykonano w atmosferze azotu (60 ml/min). Próbki ogrzewano w zakresie 20-200 °C, z szybkością zmiany temperatury 10 °C/min. Dla każdej próbki laminatu wykonano dwa cykle pomiarowe w tych samych warunkach. Wyznaczone na podstawie termogramów (rys. 7, 8) wartości temperatury zeszklenia Tg z I i II cyklu pomiarowego zebrano w tabeli 4.

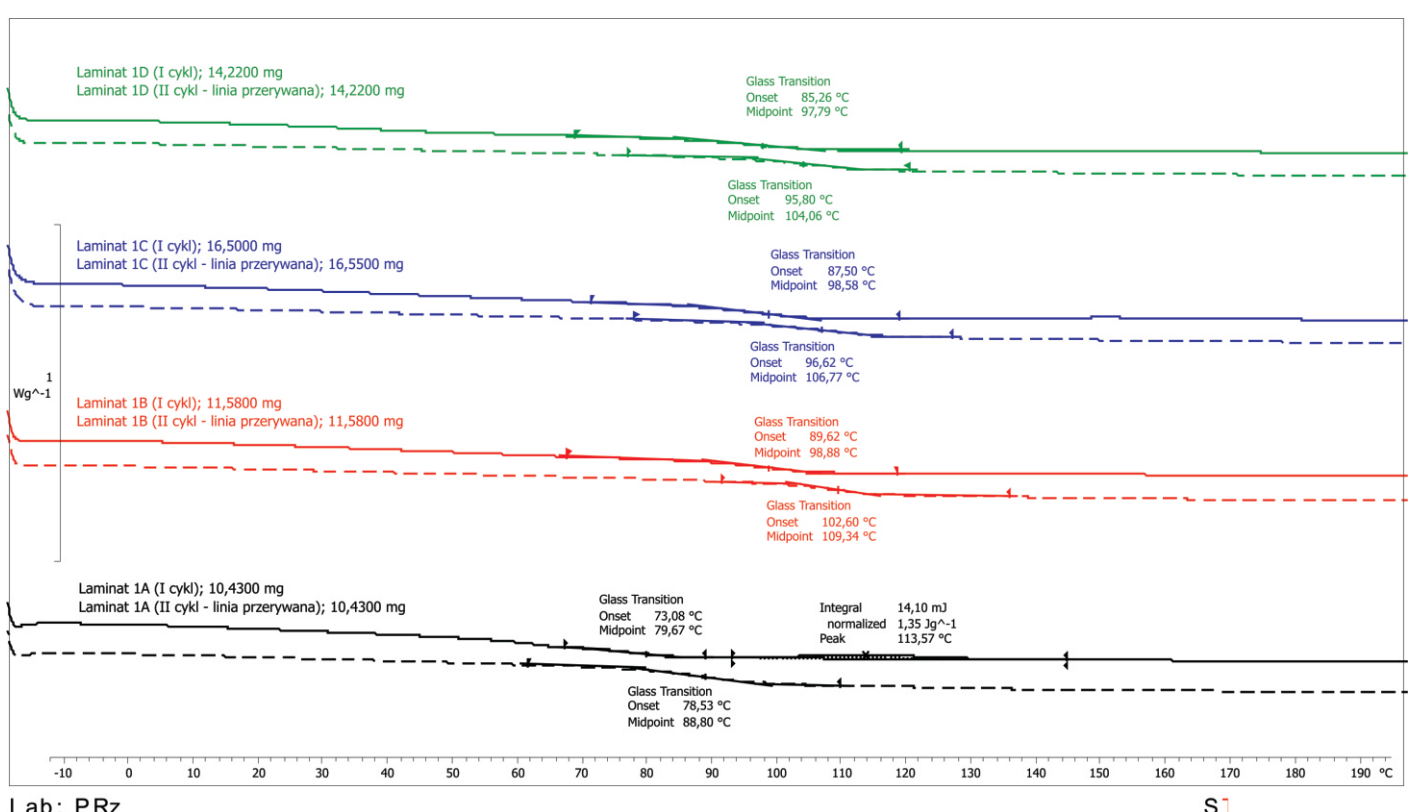
Tabela 4. Wartości temperatury zeszklenia Tg badanych laminatów wyznaczone metodą DSC

Table with 5 columns: Lp., Symbol kompozytu, Gramatura tkaniny szklanej, g/m² (140, 163, 200, 280) and Tg values for two cycles (I, II).

I pierwszy cykl pomiaru, II drugi cykl pomiaru



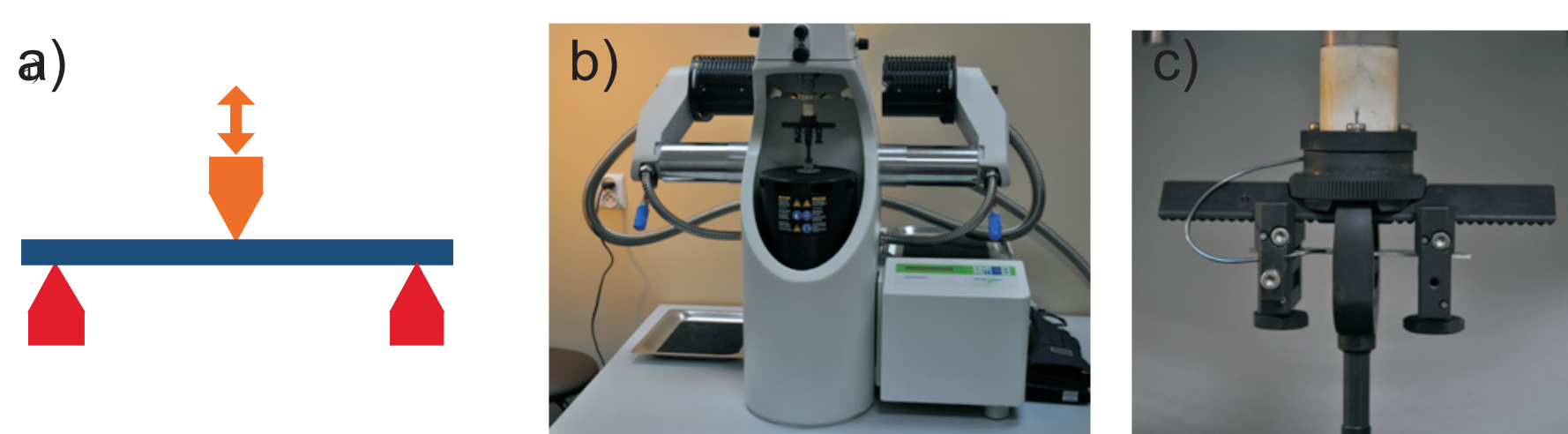
Rys. 7. Termogramy DSC laminatów na osnowie żywicy Epidian 6 wzmocnionych tkaniną szklaną o różnej gramaturze, odpowiednio krzywa koloru: czarnego-140 g/m2, czerwonego-163 g/m2, niebieskiego-200 g/m2, czarnego-280 g/m2



Rys. 8. Termogramy DSC laminatów na osnowie żywicy Epidian 6 z 3% dodatkiem bentonitu modyfikowanego QPS 1 wzmocnionych tkaniną szklaną o różnej gramaturze, odpowiednio krzywa koloru: czarnego-140 g/m2, czerwonego-163 g/m2, niebieskiego-200 g/m2, czarnego-280 g/m2

Właściwości termomechaniczne

Do badań termomechanicznych wykorzystano analizator dynamiczno-mechaniczny (rys. 9b) firmy Mettler Toledo DMA/SDTA861e z oprogramowaniem Stare System. Pomiaru wykonano w trybie trójpunktowego zginania (rys. 9a i 9c), w przedziale temperatury od 0 do 170 °C. Szybkość ogrzewania wynosiła 3 °C/min., a częstotliwość pomiarowa 1 Hz. Analizy wykonano przy amplitudzie odkształcenia 10 lub 20 µm i amplitudzie przyłożonej siły 0,05 N.



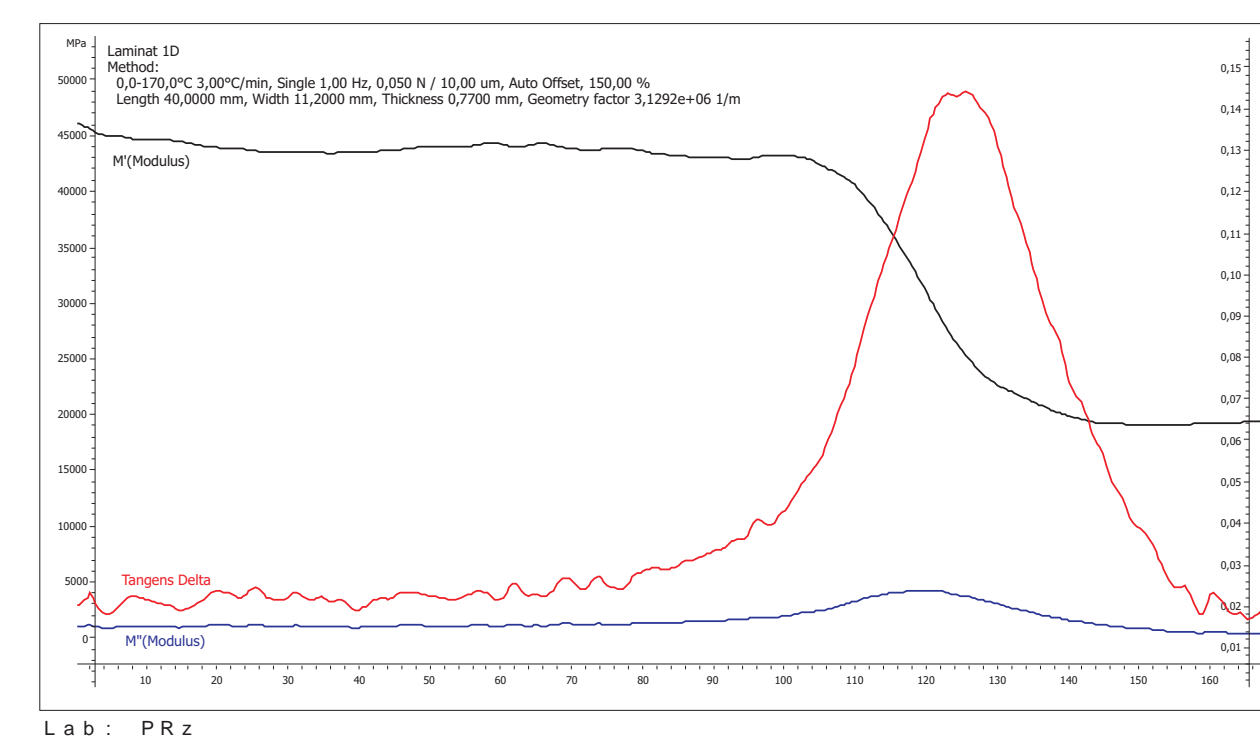
Rys. 9. (a) Analizator dynamiczno-mechaniczny firmy Mettler Toledo DMA/SDTA861e, (b) Schemat trójpunktowego zginania, (c) Celka pomiarowa

Na rysunku 10 przedstawiono przykładową zależność modułu zachowawczego M', modułu strątności M'' i współczynnika strątności mechanicznej tgδ w funkcji temperatury uzyskane dla jednej z próbek laminatów. W tabeli 5 zebrano wartości modułu zachowawczego M' w stanie szklistym, zmierzone w temperaturze 25 °C oraz wartości temperatury zeszklenia wyznaczone jako maksimum funkcji tgδ = f(T).

Tabela 5. Wartości temperatury zeszklenia (Tg) badanych laminatów wyznaczone metodą DMA oraz wartości modułu zachowawczego (M') w temperaturze 25 °C

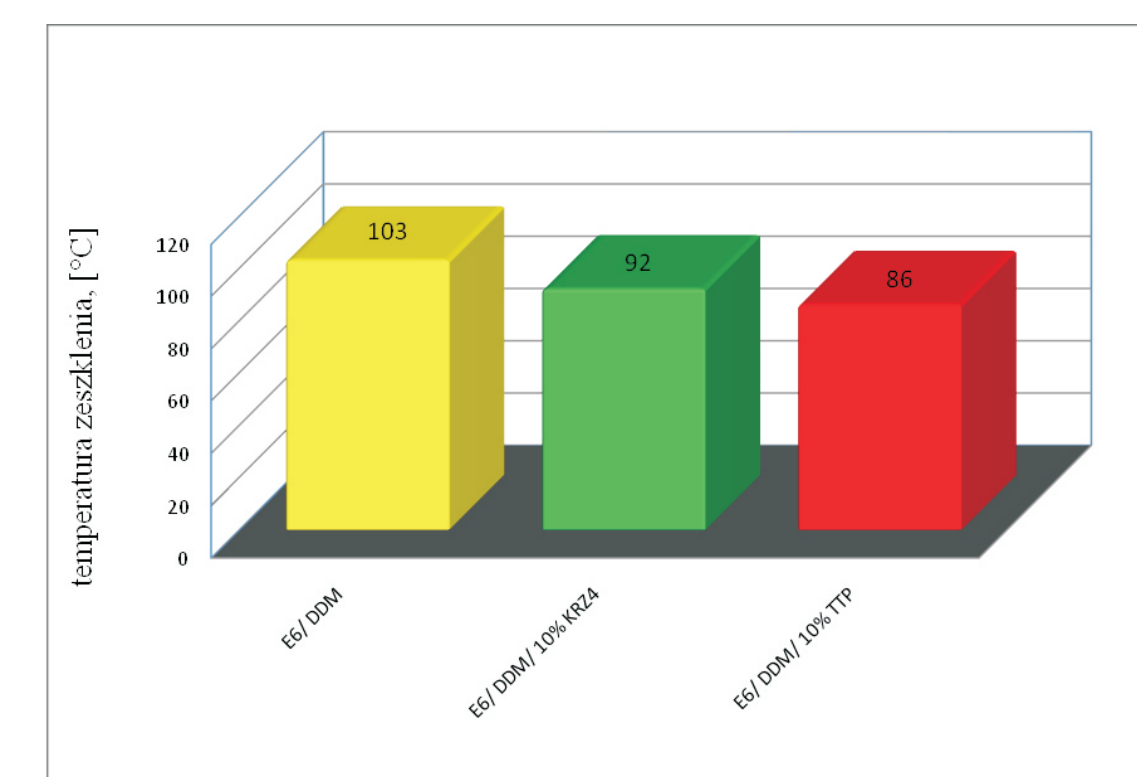
Table with 8 columns: Lp., Rodzaj kompozycji użytej do otrzymania laminatu, Gramatura tkaniny szklanej g/m² (140, 163, 200, 280) and Tg, M' values.

Rys. 10. Przykładowa zależność modułu zachowawczego M', modułu strątności M'' i współczynnika strątności mechanicznej tgδ w funkcji temperatury. Wykres dla laminatu na osnowie żywicy Epidian 6 z 3% dodatkiem bentonitu modyfikowanego QPS1 z tkaniną szklaną o gramaturze 280 g/m2.



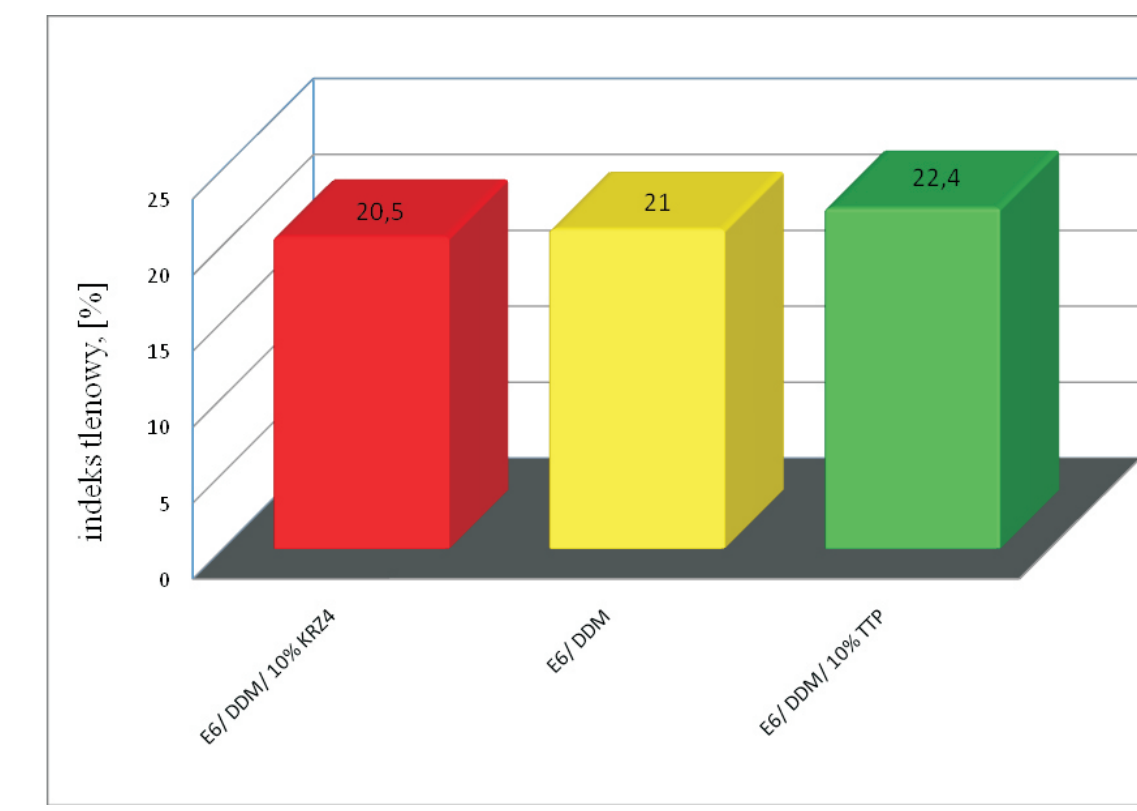
Modyfikacja żywicy epoksydowej (Epidian 6) związkami krzemu i fosforu

Cel: Określenie wpływu rodzaju modyfikatora na właściwości termomechaniczne i palnościowe żywicy epoksydowej Epidian 6

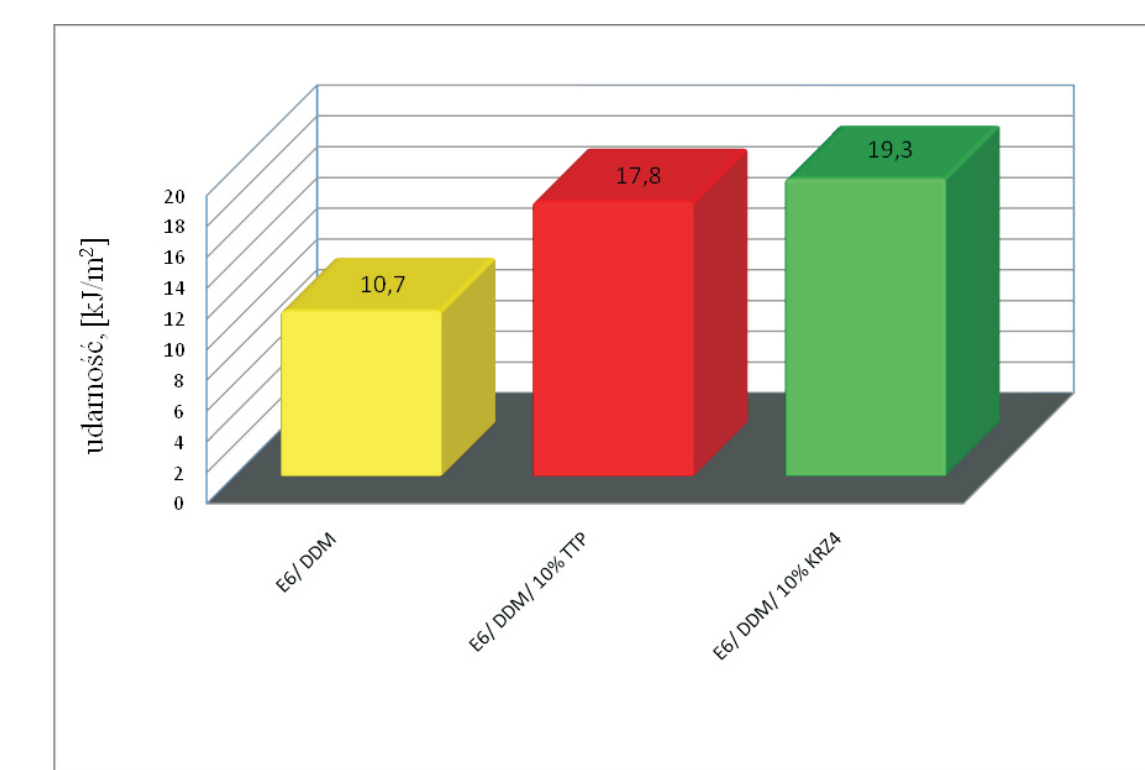


Rys. 11. Wyznaczone metodą DSC temperatury zeszklenia utwardzonych kompozycji Epidian 6/4,4'-diaminodifenylometan

Metody badania właściwości Próbki do badań przygotowano odlewając kompozycje w formach i utwardzając je w temperaturze 100 °C przez 12 h, a następnie dotwardzając w 150 °C przez 3 h. Właściwości termomechaniczne wyznaczano metodami DSC i DMA, jak opisano powyżej. Udarność oznaczano zgodnie z normą: PN-81 C-89029.



Rys. 13. Wpływ rodzaju modyfikatora na indeks tlenowy utwardzonych kompozycji Epidian 6/4,4'-diaminodifenylometan



Rys. 12. Wpływ rodzaju modyfikatora na udarność metodą Charpy'ego utwardzonych kompozycji Epidian 6/4,4'-diaminodifenylometan

Wnioski

Modyfikator fosforowy - tlenek trifenylofosfiny (TTP) i modyfikator krzemowy - 1,3-bis(glicydyloksypropylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan (KRZ4) poprawiają udarność kompozycji epoksydowych Epidian 6/4,4'-diaminodifenylometan (DDM). Dodatek tych modyfikatorów powoduje jednak obniżenie temperatury zeszklenia (wg DMA i DSC), przy czym większy spadek wartości Tg zaobserwowano dla układu zawierającego niereaktywny tlenek trifenylofosfiny (TTP). Przy zastosowaniu fosforowego modyfikatora (TTP) uzyskuje się wzrost wartości indeksu tlenowego dla utwardzonego układu Epidian 6/4,4'-diaminodifenylometan (DDM).

Wskaźniki realizacji celów projektu

- Referaty: Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: Zastosowanie IV-rz. soli amoniowych do modyfikacji bentonitów...; Oleksy M., Galina H., Heneczowski M., Mossety-Leszczak B., Budzik G.: Nanokompozyty na osnowie żywicy epoksydowej...; Oleksy M., Galina H., Heneczowski M., Mossety-Leszczak B., Budzik G.: Nanokompozyty na osnowie żywicy chemoutwardzalnych...; Murias P., Galina H., Maciejewski H.: Epoxy functionalized siloxanes...; Mossety-Leszczak B., Galina H., Włodarska M., Bąk G. W., Kowalik M.: Wpływ budowy grupy mezo-genicznej...; Heneczowski M., Mossety-Leszczak B., Murias P., Oleksy M., Galina H.: Synthesis and Characterization of Resins Used in Manufacturing Composite Materials...; Publikacje: Mossety-Leszczak B., Włodarska M.: Liquid Crystallinity in Polymers...; Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: Zastosowanie soli amoniowych...; Prace mgr, dr, hab.: Prace magisterskie obronione: Maciej Popławski: Hybrydowe kompozyty polimerów syntetycznych...; Rafał Oliwa: Kompozyty polimerów syntetycznych...; Alicja Kudła: Otrzymywanie cieklotkryształicznych monomerów...; Jadwiga Kucharska: Synteza prekursorów epoksydowych...; Paulina Pomykała: Modyfikacja żywic epoksydowych...; Anna Wilkos: Kompozycje epoksydowe zawierające środki zmniejszające palność.