

Projekt kluczowy Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

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

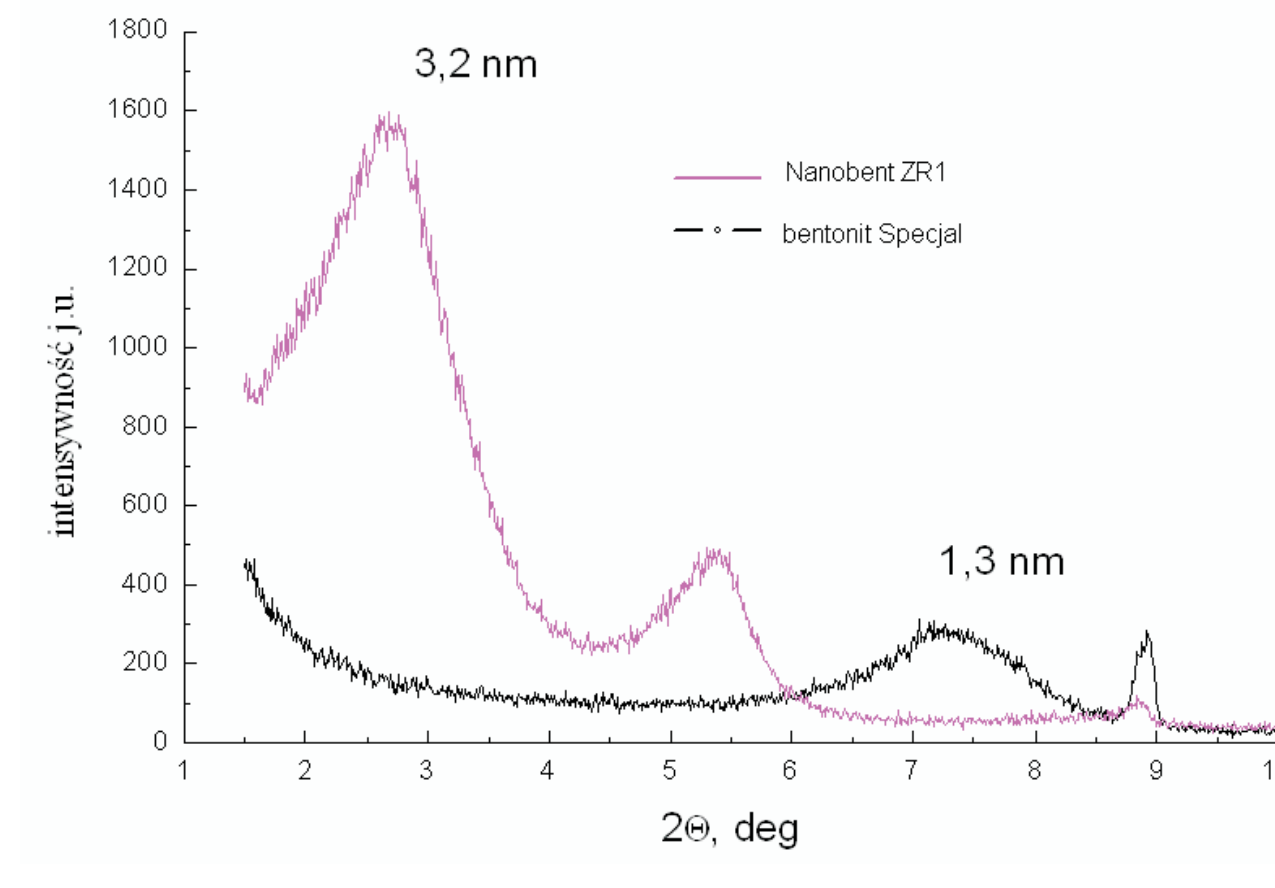
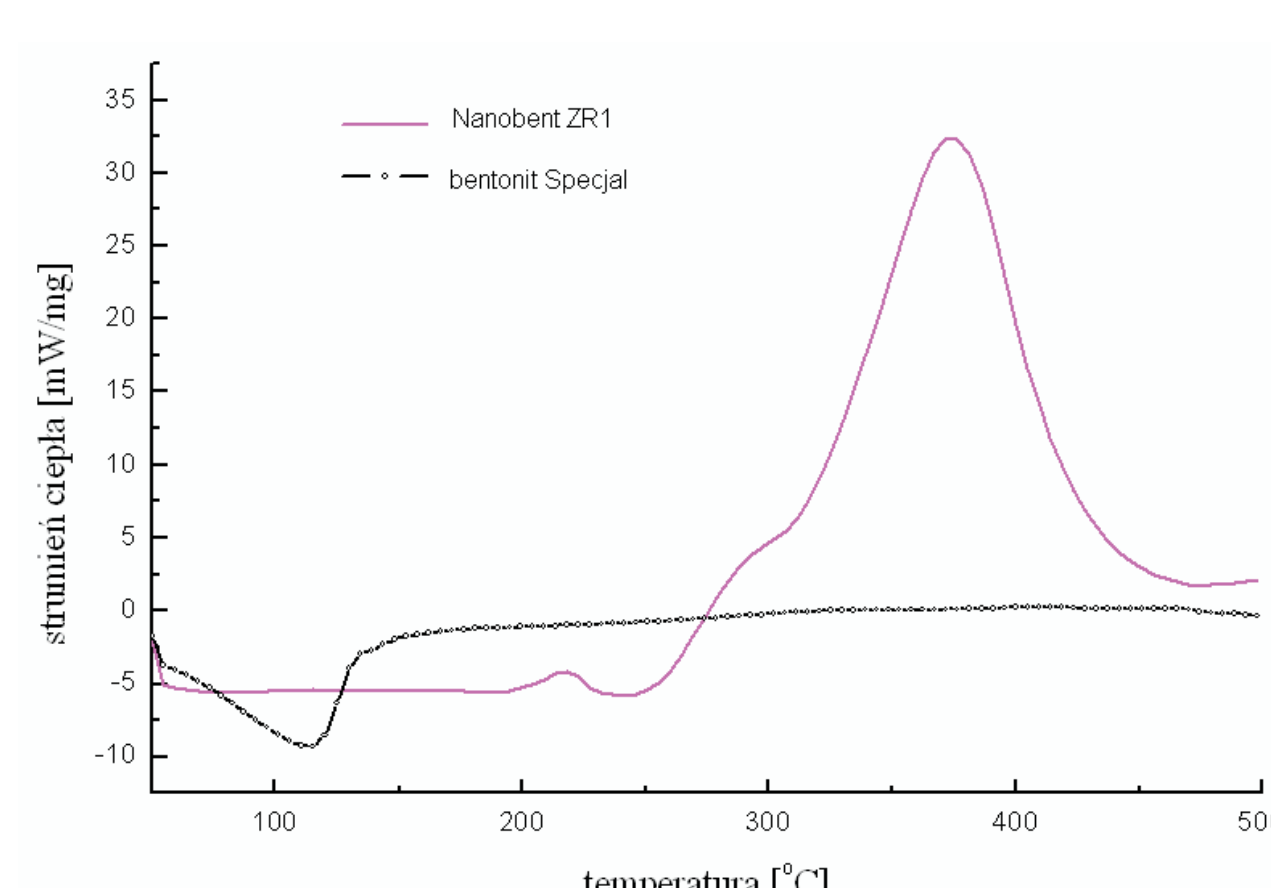
Politechnika Lubelska, Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska

Wyniki badań

Uniepalnione kompozyty handlowej żywicy epoksydowej Epidian 6 do zastosowań w przemyśle lotniczym

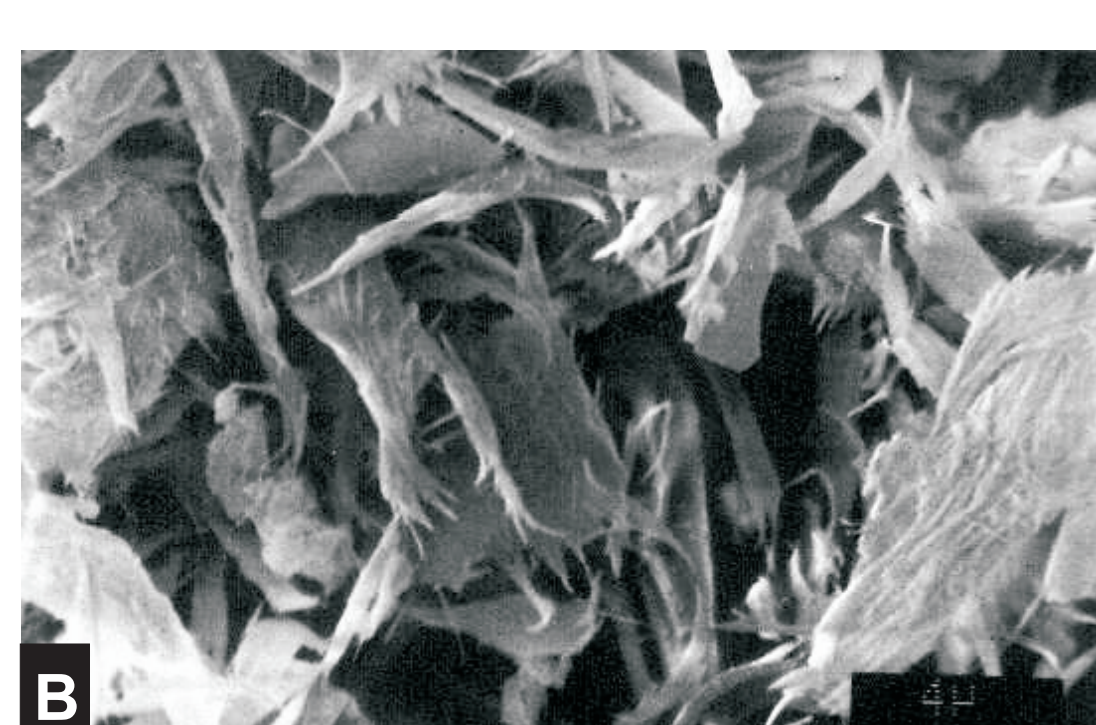
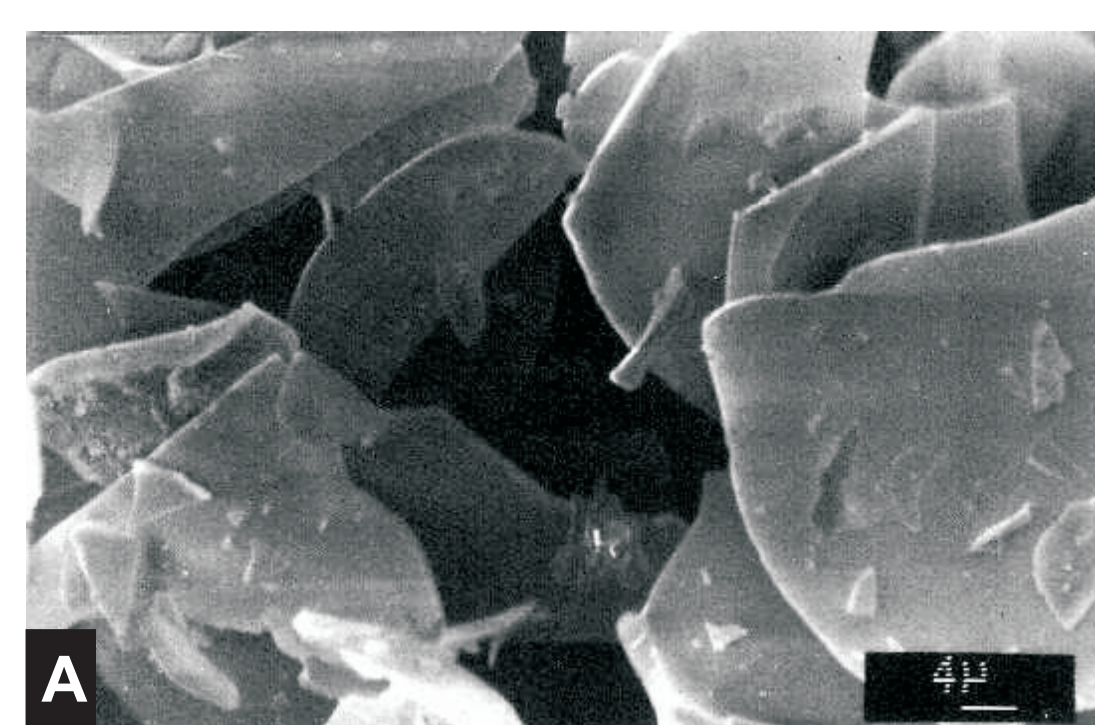
Cel: Określenie zmian właściwości handlowej żywicy epoksydowej po dodaniu (nano)napelniaczy

Materiały użyte do badań: Nanonapelniacze Nanobent ZR1, Nanobent ZR2, bentonit Specjal, produkty handlowe, dostarczone przez Zakłady Górniczo-Metalowe S.A. „ZĘBIEC” w Zębcu k/Starachowic.
Żywica epoksydowa Epidian 6 (EP), Utwardzacz Z-1 (trietylenotetramina) produkty Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna”, Nowa Sarzyna.

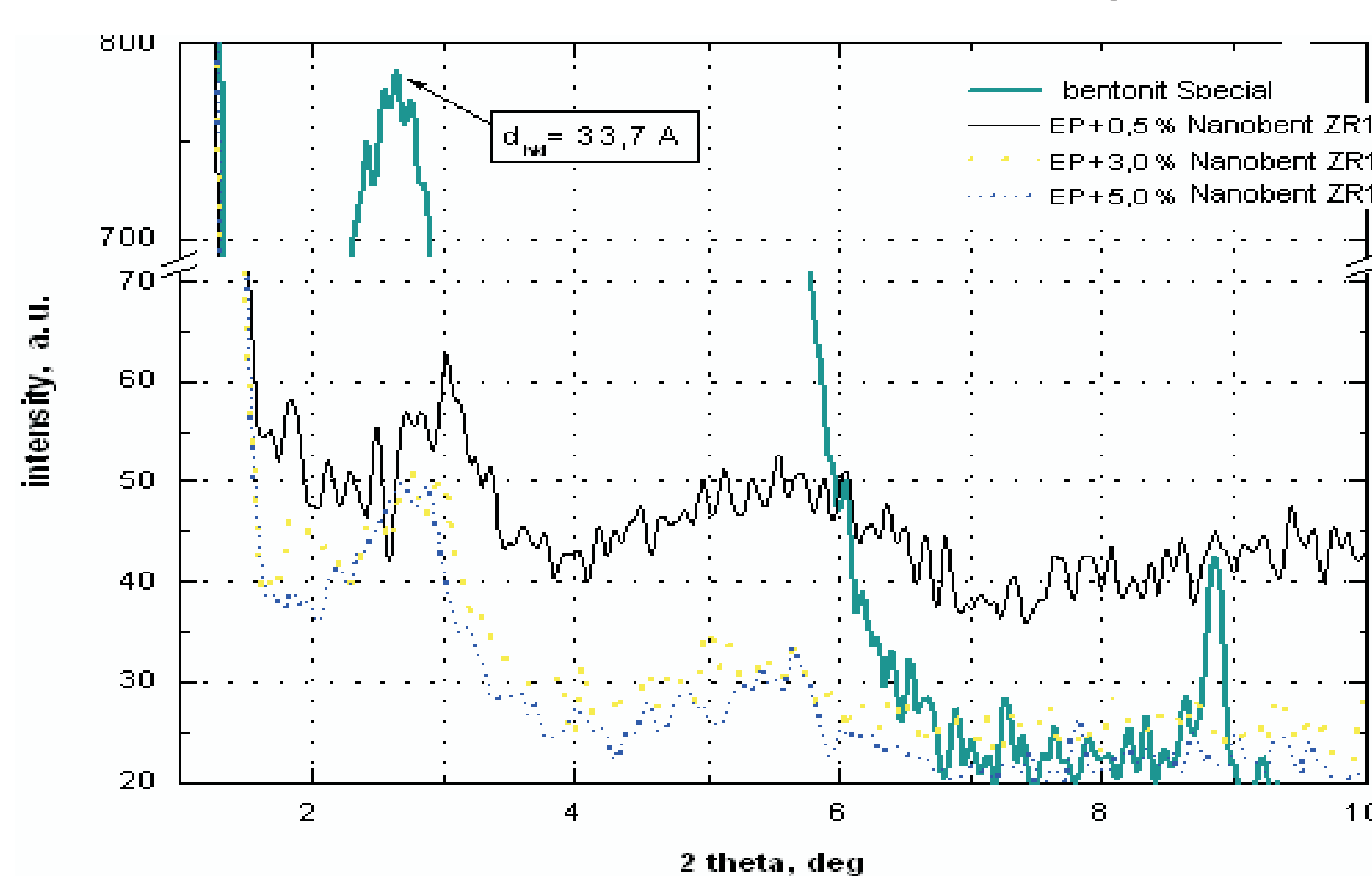


Krzywe DSC dla niemodyfikowanego bentonitu Specjal i Nanobentu ZR1, ilustrujące zmiany właściwości po modyfikacji

Dyfraktogram WAXS bentonitu Specjal i Nanobentu ZR1 (liczby nad krzywymi oznaczają odległości pomiędzy płatkami bentonitów w nm)



Widok powierzchni ziaren: A-bentonitu Specjal i B- Nanobentu ZR1, uzyskany za pomocą SEM



Krzywe WAXS bentonitu Specjal i kompozytu EP + Nanobent ZR1

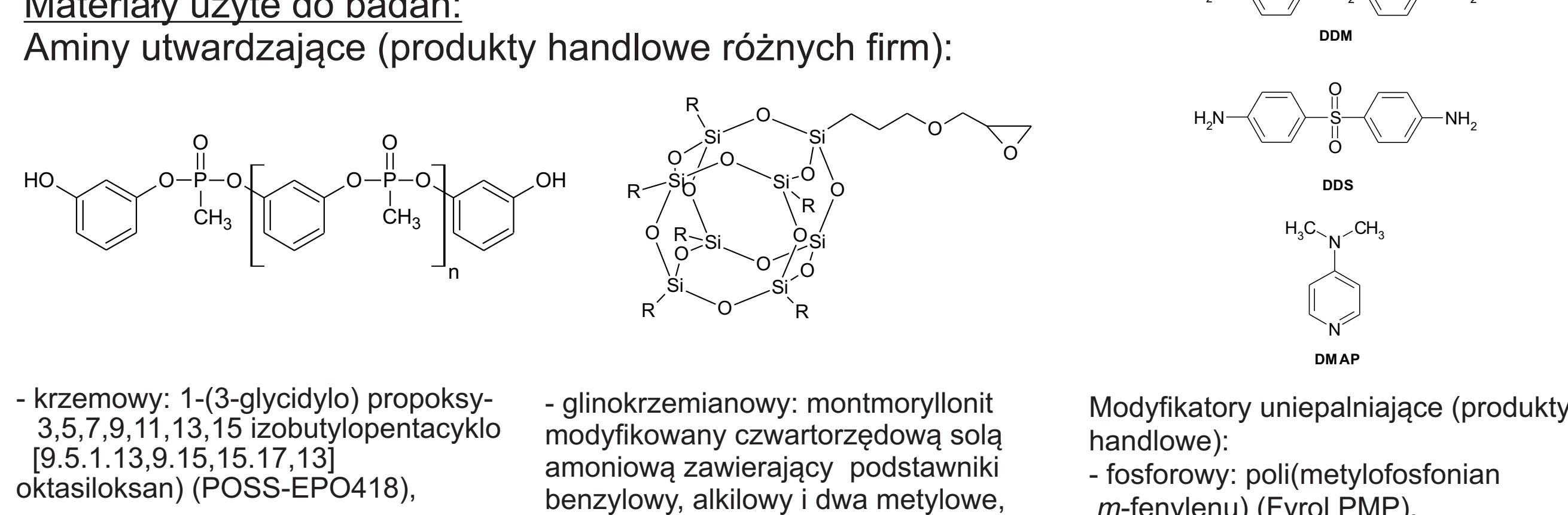
Podsumowanie cząstkowe:

- Dodatek Nanobentów ZR 1 i ZR2 przyczynił się do zmniejszenia palności żywicy epoksydowej.
- Najlepsze efekty uzyskano dla 3 i 5% dodatku Nanobentu ZR1 homogenizowanych z żywicą w podwyższonej temperaturze (90 °C)
- Zwiększenie zawartości bentonitu nie wpływa na poprawę odporności na płomień kompozytów „EP-organobentonit”, prawdopodobnie z powodu aglomeracji napelniaacza.

Chemiczna modyfikacja żywic epoksydowych pod kątem ich uniepalnienia

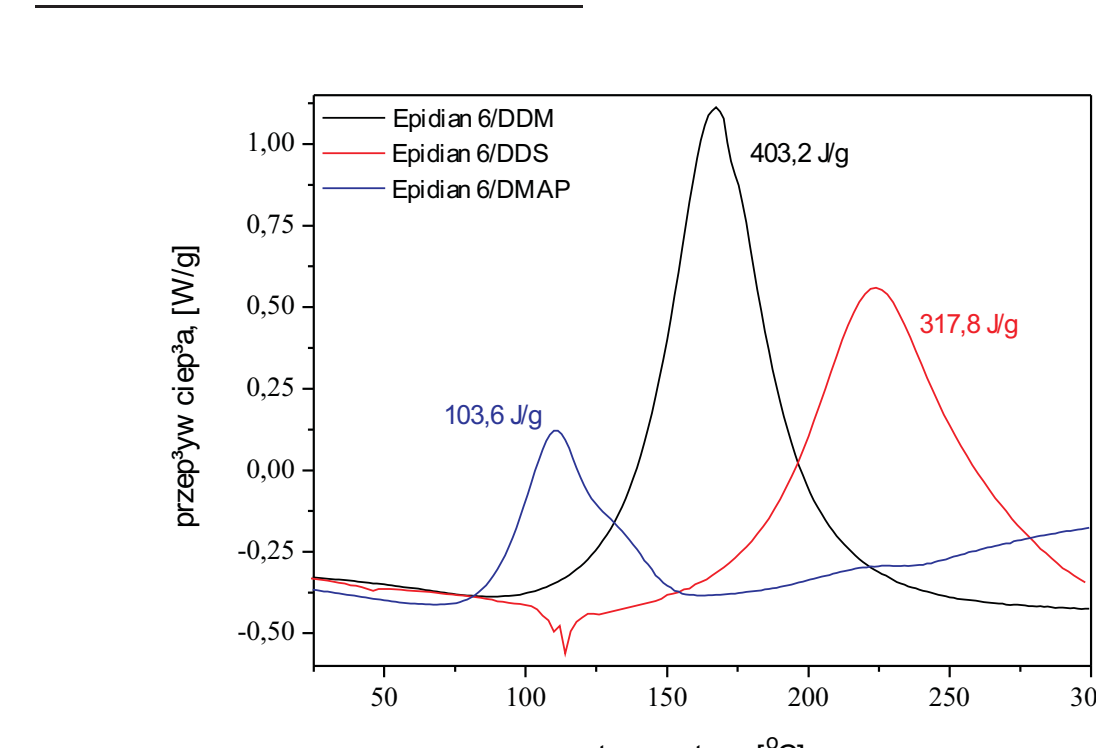
Cel: Określenie zmian reaktywności i właściwości handlowej żywicy epoksydowej modyfikowanej chemicznie

Materiały użyte do badań: Aminy utwardzające (produkty handlowe różnych firm):

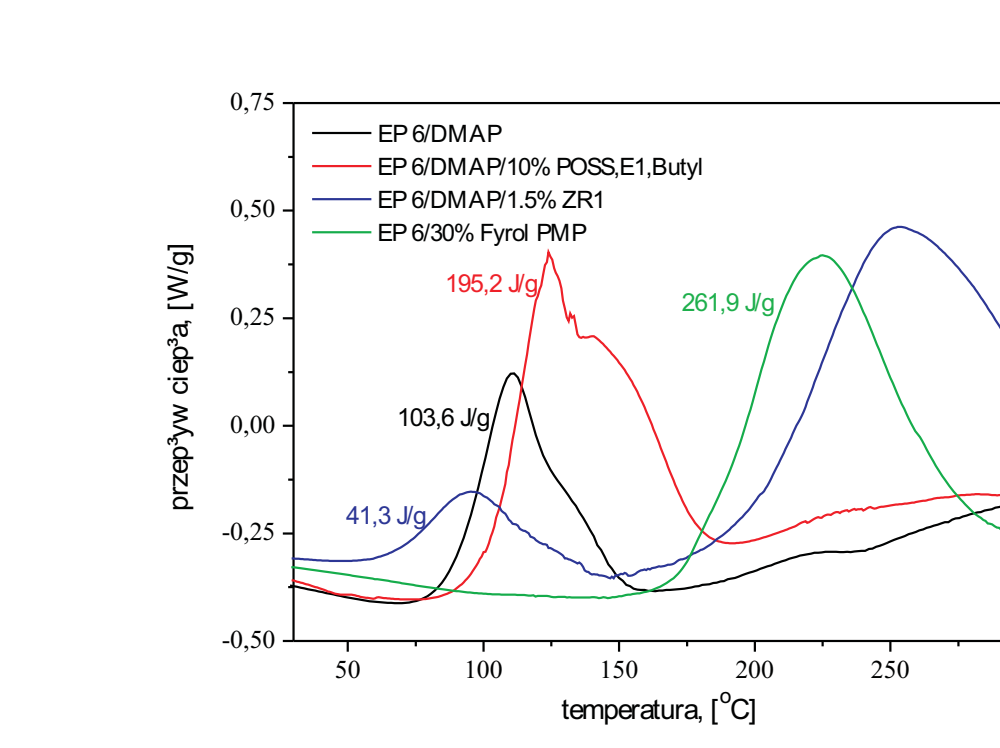


- krzemowy: 1-(3-glycidyl) propoksy-3,5,7,9,11,13,15 izobutyloptentacyklo [9.5.1.13.9.15.15.17.13] oktasiloksan (POSS-EPO418),
- gliknkrzemianowy: montmorillonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową zawierającą podstawniki benzylowe, alkiłowy i dwa metyle,
- fosforowy: poli(metylofosforan m-fenyleny) (Fyrol PMP).

Proces sieciowania



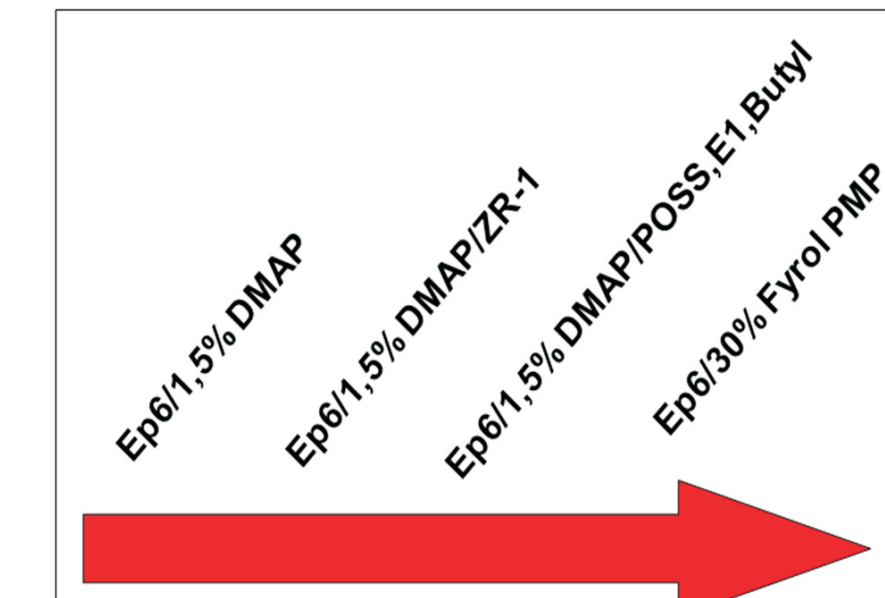
Termogramy DSC kompozycji żywicy Epidian 6 z utwardzaczami DDM, DDS i DMAP, 10/min, N2: 60 ml/min



Termogramy DSC kompozycji żywicy epoksydowej EP 6/DMAP z różnymi modyfikatorami, 10/min, N2: 60 ml/min

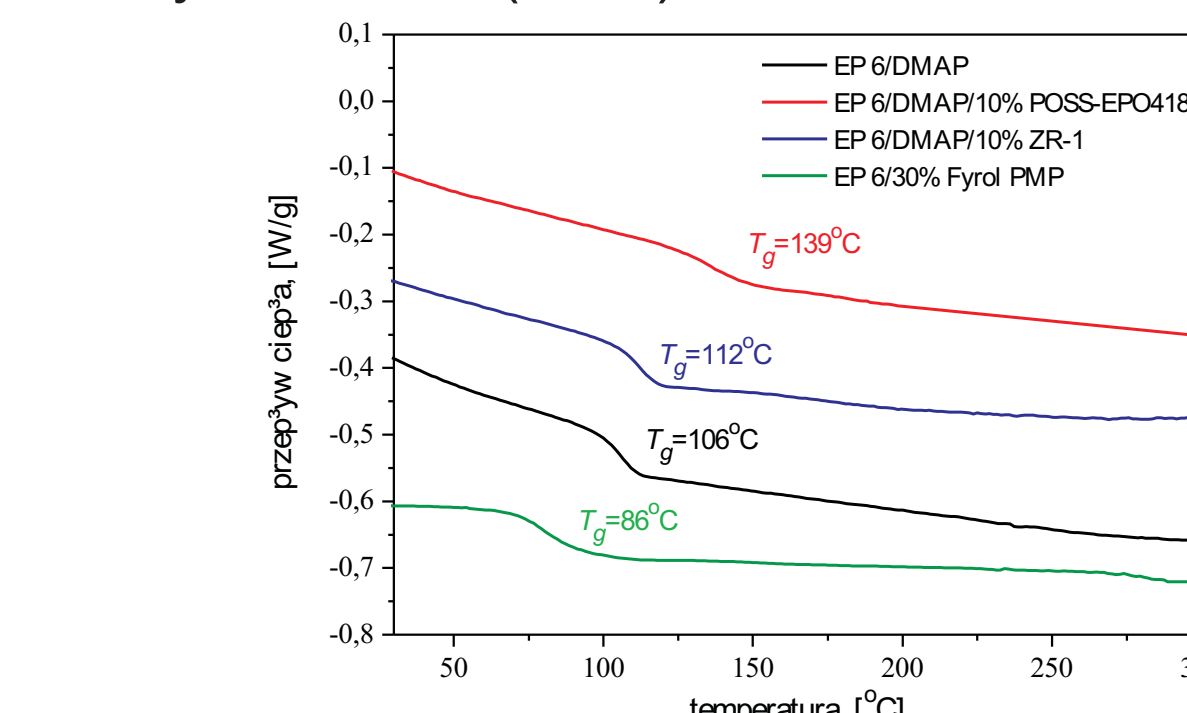
Dobór warunków utwardzania oraz określenie wzrost palności modyfikowanych kompozycji żywicy epoksydowej

| Kompozycja | I etap | II etap |
|----------------------------------|----------------|----------------|
| EP 6/DMAP 1,5% | | |
| EP 6/POSS(3,5,10%)/DMAP 1,5% | 100°C/12 godz. | 150°C/3 godz. |
| EP 6/ZR-1(1,5,3,5,10%)/DMAP 1,5% | | |
| EP 6/Fyrol PMP (30%) | 120°C/6 godz. | 150°C/12 godz. |

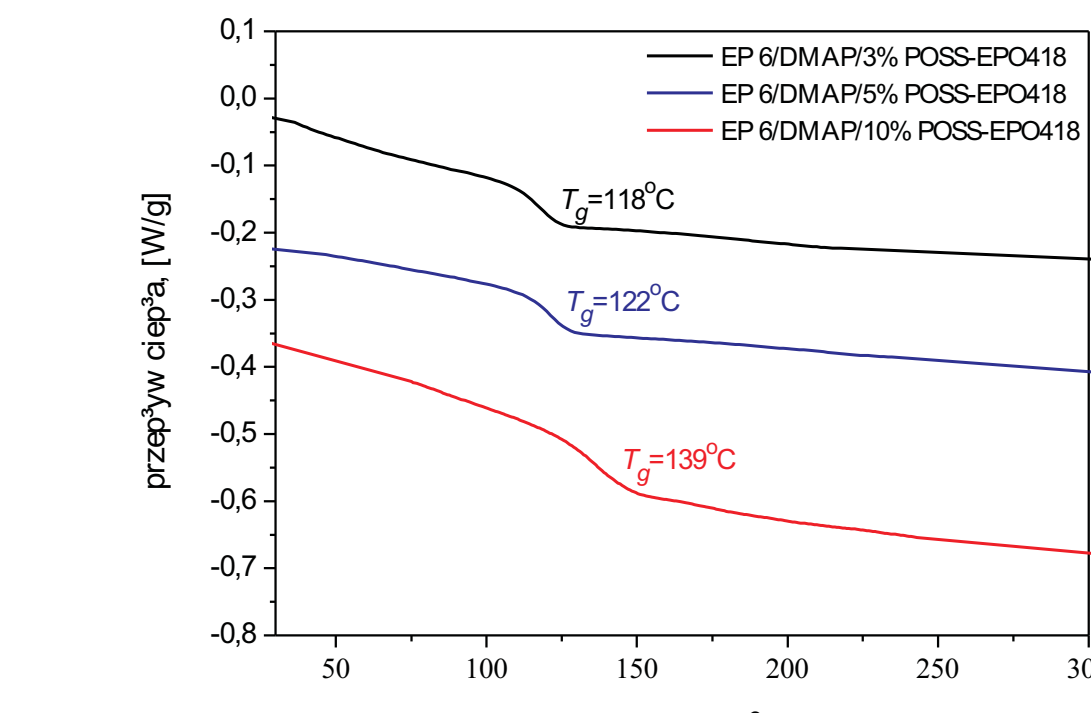


Względne zmiany palności żywic z wybranymi utwardzaczami i modyfikatorami

Temperatura zeszczenia żywicy Epidian 6 z wybranym utwardzaczem DMAP i różnymi modyfikatorami (DSC)



Termogramy DSC utwardzonych kompozycji żywicy epoksydowej EP 6/DMAP z różnymi modyfikatorami, 10/min, N2: 60 ml/min



Termogramy DSC utwardzonych kompozycji żywicy epoksydowej EP 6/DMAP/POSS-EPO418, 10/min, N2: 60 ml/min

Podsumowanie cząstkowe

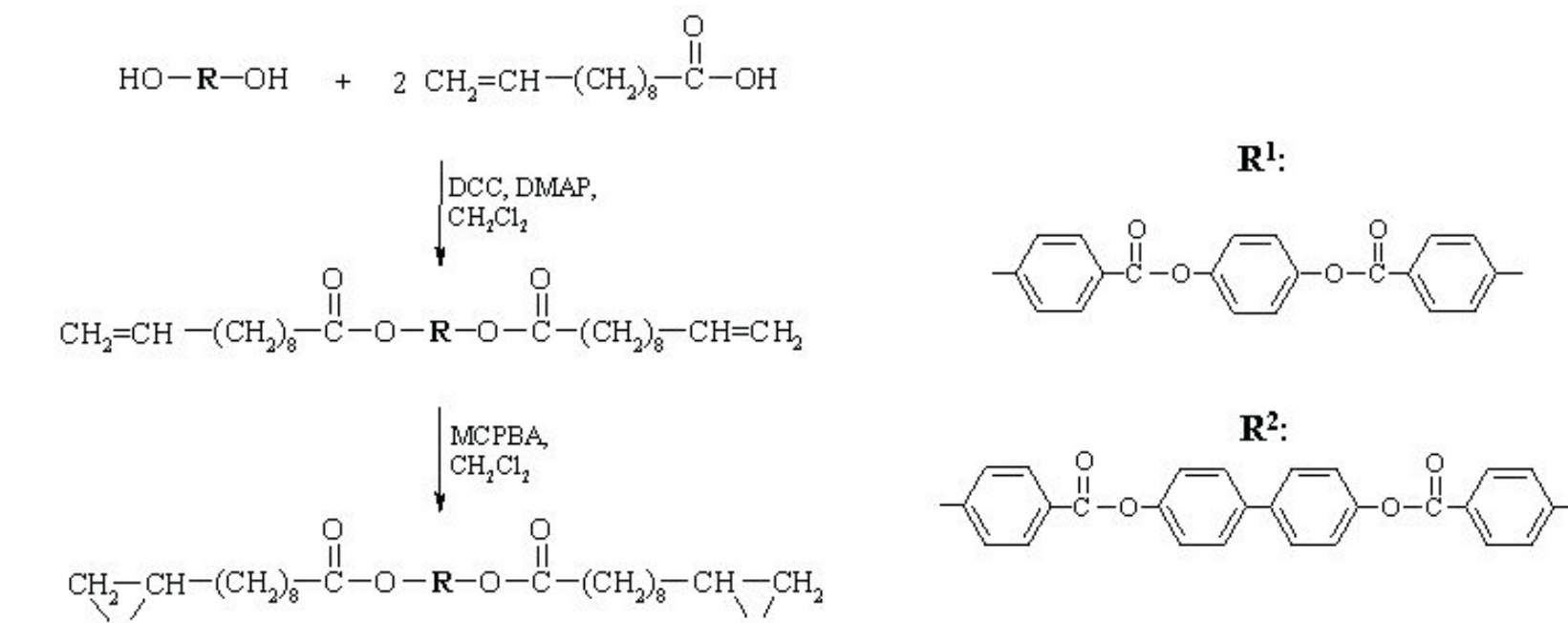
- Żywica handlowa Epidian 6 może być modyfikowana chemicznie dla wprowadzenia heteroatomów obniżających palność żywicy.
- Opracowano techniki badania reaktywności żywicy i ich właściwości po utwardzeniu.
- Dodatek krzemowego i gliknkrzemianowego modyfikatora, tj. POSS-EPO418 i Nanobentu ZR-1 powoduje podwyższenie temperatury zeszczenia w stosunku do utwardzonej kompozycji Epidian 6/DMAP.
- Zastosowanie Fyrolu PMP obniża temperaturę zeszczenia, ale daje największy stopień uniepalnienia żywicy.

Żywice epoksydowe o specjalnych właściwościach – ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe

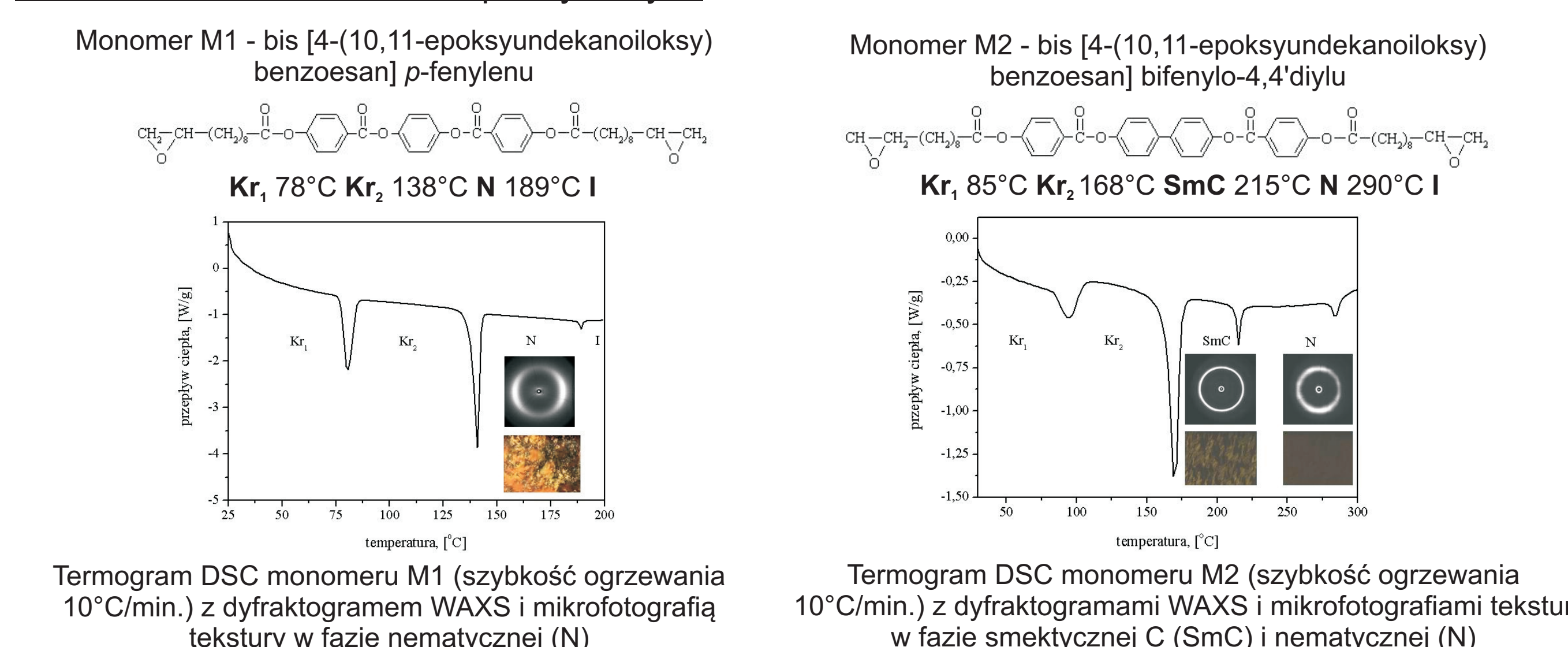
Cel: Weryfikacja możliwości wykorzystania ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych jako materiałów dla inżynierii molekularnej

- Polimerowe materiały ciekłokrystaliczne mają następujące cechy
- mała wartość współczynnika rozszerzalności termicznej (maleje wraz z wzrostem stopnia uporządkowania),
- dobre właściwości mechaniczne,
- duża odporność i stabilność chemiczna,
- anizotropia właściwości optycznych,
- mała kruchość i zwiększona odporność na rozprzestrzenianie się pęknięć (wzrasta wraz z wzrostem stopnia uporządkowania).

Synteza ciekłokrystalicznych prekursorów epoksydowych:

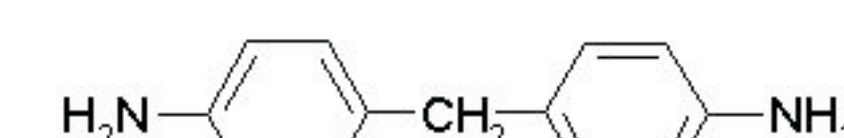


Właściwości monomerów diepoksydowych



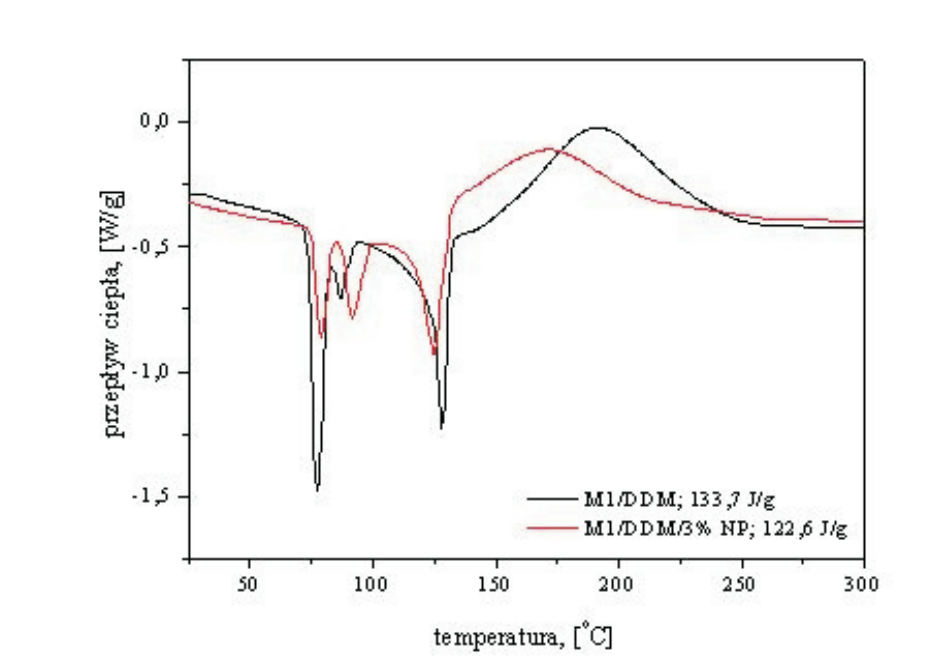
Utwardzanie ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych

- Składniki kompozycji:
1) monomer: M1 lub M2
2) utwardzacz: 4,4'-diaminodifenylometan (DDM);

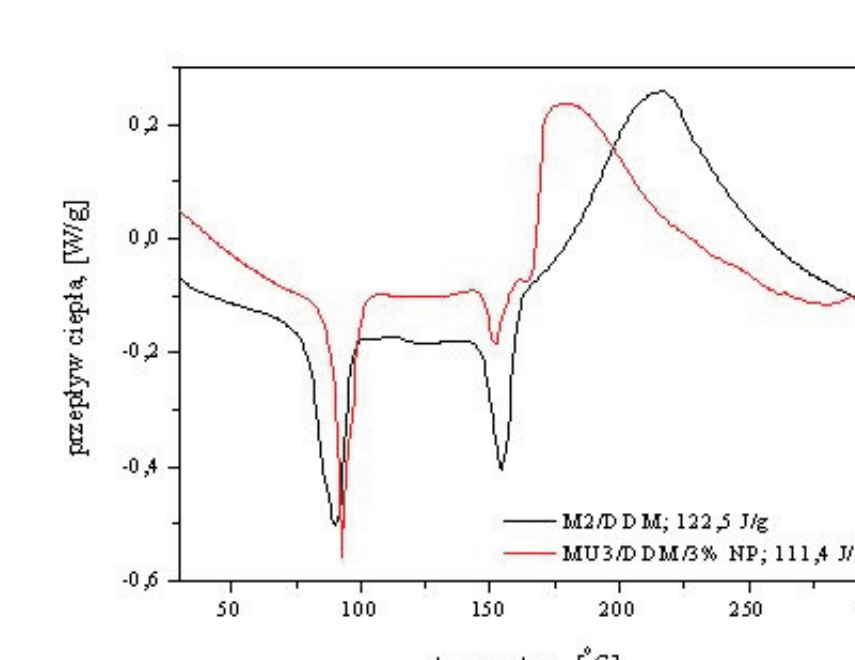


- 3) nanoprety difenylofosforanu glinu (NP):

Proces sieciowania



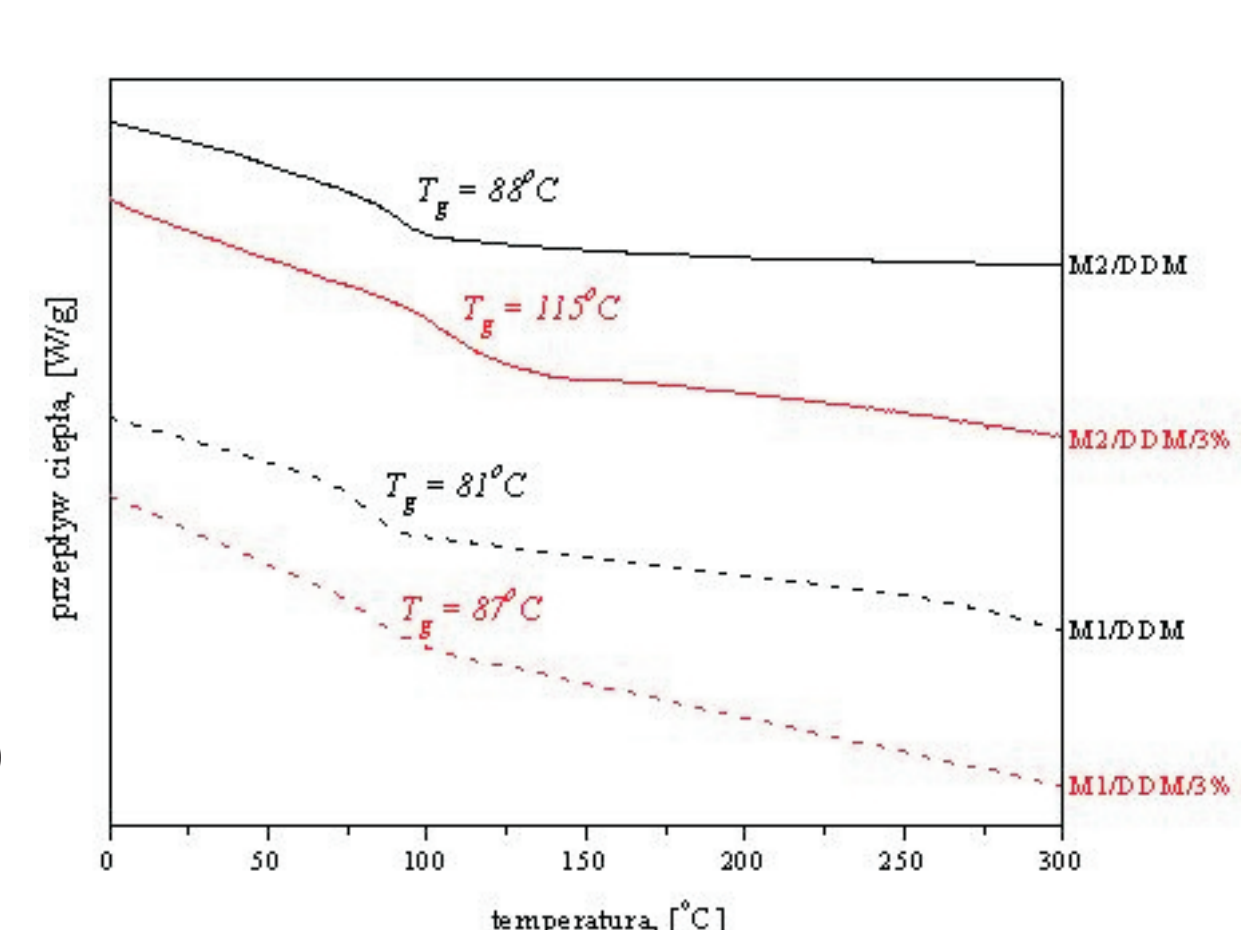
Termogramy DSC kompozycji monomeru M1 utwardzanego aminą DDM, bez i z dodatkiem 3% nanoprety difenylofosforanu glinu (szybkość ogrzewania 10°C/min.)



Termogramy DSC kompozycji monomeru M2 utwardzanego aminą DDM, bez i z dodatkiem 3% nanoprety difenylofosforanu glinu (szybkość ogrzewania 10°C/min.)

Warunki utwardzania kompozycji ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych M1 i M2 (proces prowadzono bez i w obecności polu magnetycznego o natężeniu ok. 1 Tesla)

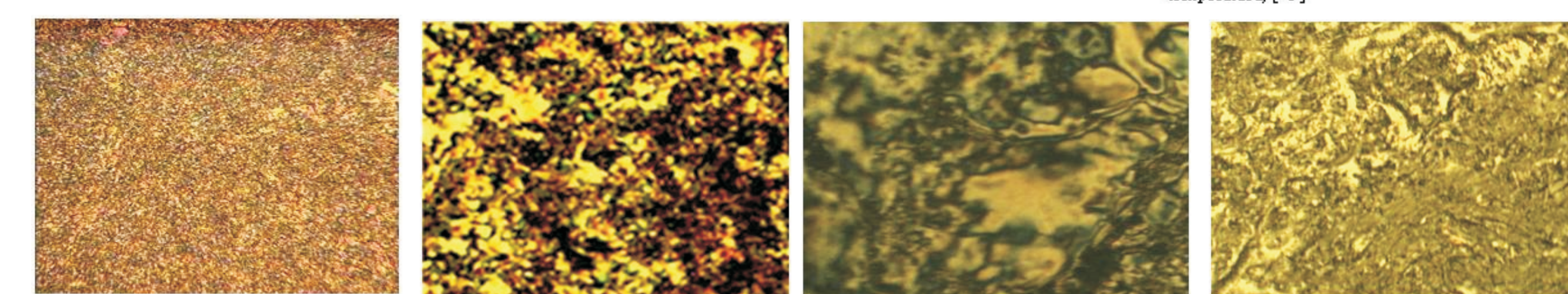
| Kompozycja | Warunki utwardzania |
|-------------|-------------------------------|
| M1/DDM | 160°C/4 godz. + 180°C/2 godz. |
| M1/DDM/3%NP | 170°C/3 godz. + 210°C/3 godz. |
| M2/DDM | |



Charakterystyka właściwości otrzymanych produktów:

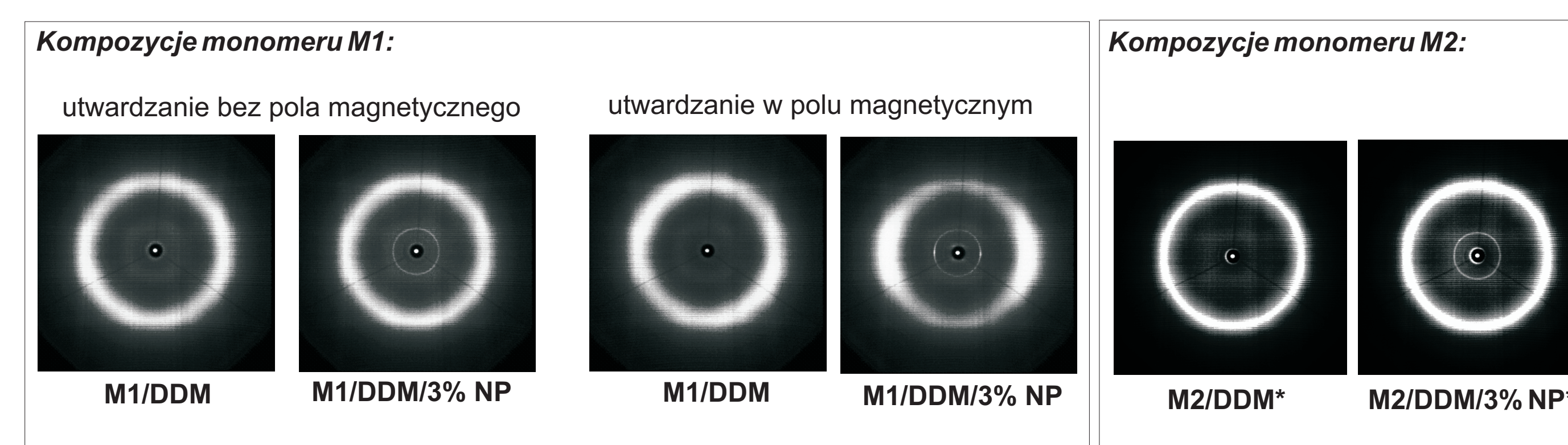
Termogramy DSC kompozycji monomeru M1 i M2 utwardzonych aminą DDM (szybkość ogrzewania 10°C/min.)

Właściwości optyczne:



Mikrografie utwardzonych kompozycji monomeru M1 i M2 obserwowane w mikroskopie polaryzacyjnym

Określenie stopnia uporządkowania – analiza rentgenograficzna WAXS



Przykłady zastosowania

- W technologiach hi-tech jako matryce do otrzymywania zawansowanych kompozytów i nanokompozytów, w przemyśle samochodowym i lotniczym, jako materiały konstrukcyjne, powłokowe i wykończeniowe o podniesionych wymaganiach, tj. zwiększonej odporności termicznej, mechanicznej i chemicznej.
- Jako nowe materiały w nieliniowej optyce, mikroelektronice i systemach przechowywania informacji, w tym w awionice, jako matryce do produkcji kompozytów typu PDLC (polymer-dispersed liquid crystals), które stosować można w urządzeniach kontrolno – pomiarowych oraz w diagnostyce (właściwości termoptyczne i elektroptyczne tego typu kompozytów umożliwiają obrazowanie zjawisk cieplnych i optycznych).

Wskaźniki realizacji celów projektu

- Referaty**
- Murias P., Galina H., Mossety-Leszczak B., **A study on improving flame resistance of epoxy resins**, Modern Problems of Polymer Science 5th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation, St.Petersburg, Rosja, 19-22.10.2009 – prezentacja plakatowa.
 - Galina H., Mossety-Leszczak B., **„Wybrane zastosowania teorii grafów w nauce o polimerach”**, referat na zaproszenie, wygłoszony podczas dorocznego zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 12-16.09.2009.
 - Galina H., Heneczowski M., Oleksy M., **Fire resistant epoxy composites**, 4th International Conference "Supply on the wings", Frankfurt, Niemcy, November 03-05, 2009 (Conf. Proc. page 49)
 - Galina H., Mossety-Leszczak B., Włodarska M., **Liquid crystalline epoxy resins and their applications in nano-engineering**, The First FP7 Workshop "Nanostructured ceramics and nanocomposites - Challenges and perspectives", Novi Sad, Serbia, 3-6.12.2009 – wykład na zaproszenie.
 - Murias P., Galina H., Mossety-Leszczak B., **Effects of silicon and phosphorus compounds on mechanical properties and flame retardancy of epoxy-amine networks and nanocomposites**, The First FP7 Workshop "Nanostructured ceramics and nanocomposites - Challenges and perspectives", Novi Sad, Serbia, 3-6.12.2009 – prezentacja plakatowa
 - Galina H., Mossety-Leszczak B.: **Żywice i sieci epoksydowe o właściwościach anizotropowych**. VI Kongres Technologii Chemicznej, Warszawa Konferencja Proceedings

- Publikacje**
- Klonica M., Kuczmazewski J.: **Kształtowanie właściwości warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych w procesie ozonowania**. XII Seminarium - Tworzywa Sztuczne w budowie maszyn, Kraków 28-30. 2009 2009 czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej MECHANIKA 1-M/2009, Zeszyt 3
 - Galina H., Heneczowski M., Oleksy M., Mossety-Leszczak B., **Palność materiałów polimerowych**, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Nr 263, Chemia Z.20, s. 33-36.
 - Oleksy M., Heneczowski M., Galina H., **Uniepalnione kompozyty epoksydowe**, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Nr 263, Chemia Z.20, s.107-110
- Prace mgr. dr. hab.**
Prace magisterskie
- Magdalena Perchacz, **„Otrzymywanie kompozytów polimerowych z ciekłokrystalicznymi żywicami epoksydowymi i wybranymi napelniaaczami”**, 2009 (Promotor: dr inż. Beata Mossety-Leszczak).
 - Ewelina Panek, **„Wykorzystanie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych jako matryc dla kompozytów polimerowych z wybranymi napelniaaczami”**, 2009 (Promotor: dr inż. Beata Mossety-Leszczak).
 - Rafał Puzio, **„Modyfikacja żywic epoksydowych pod kątem ich uniepalnienia”**. (Promotor: prof. dr hab. inż. Henryk Galina).
 - Anna Bachórz, **„Termoplastyczne kompozyty polimerowe z nanobentonitami”**. (Promotor: dr inż. Maciej Heneczowski).