

Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry

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

Composite materials of improved strength and thermal resistance with the use of polymeric resins applied in aviation

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska

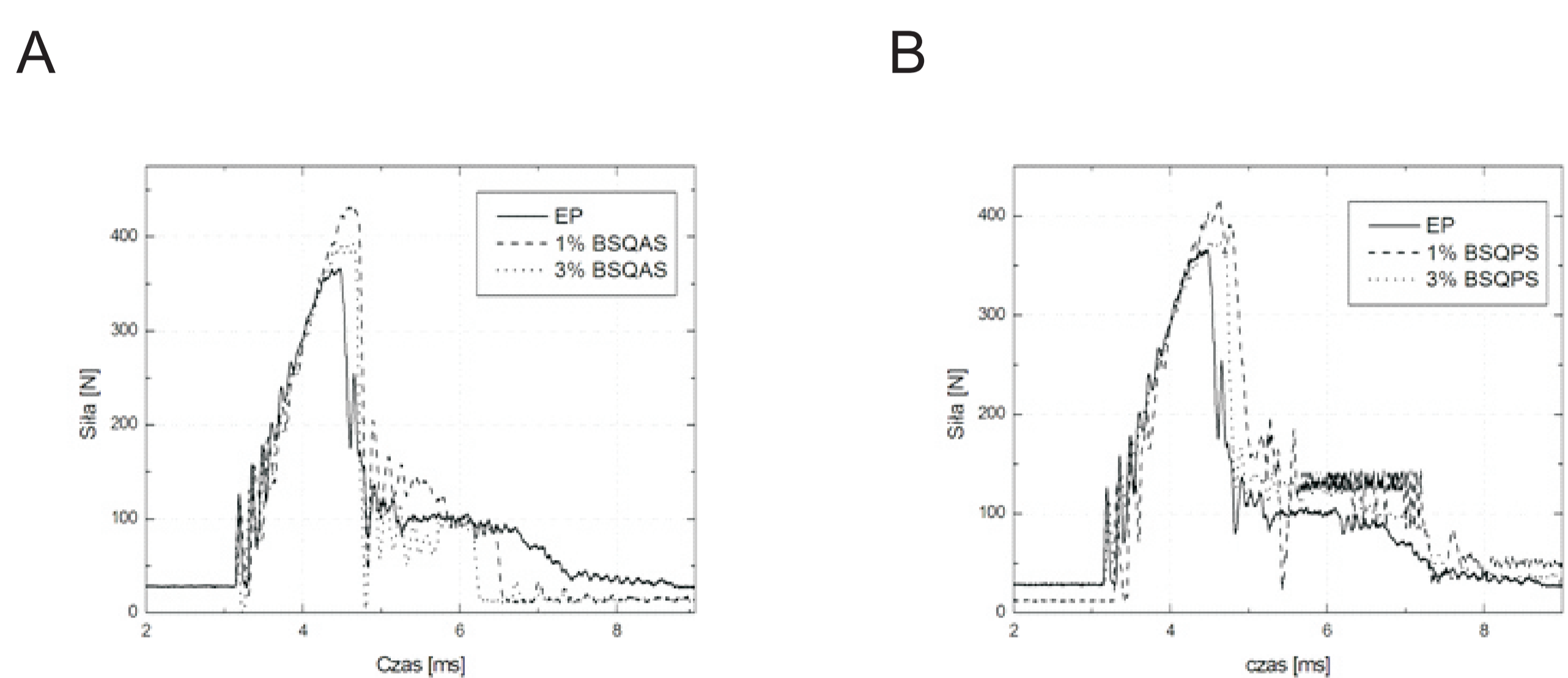
Wyniki badań Results

Przeprowadzono badania nad wpływem zawartości bentonitów modyfikowanych solami amoniowymi (QAS) i fosfoniowymi (QPS) oraz antypirenowych oznaczonych jako A1 i A2 na właściwości użytkowe kompozytów wzmocnionych włóknem szklanym. Udział modyfikowanych bentonitów zmieniano w zakresie 1,0-3,0 % mas.

Kompozycje mieszano za pomocą (kolejno):

- szybkoobrotowego miksera z mieszadłem turbinowym o średnicy 50 mm z prędkością obrotową 10000 min⁻¹, w czasie 15 min i w temperaturze 50 °C
- homogenizatora z przystawką do ucierania z prędkością obrotową 4500 min⁻¹, w czasie 15 min w temperaturze pokojowej
- myjki ultradźwiękowej UL-903 w czasie 15 min, w temperaturze pokojowej.

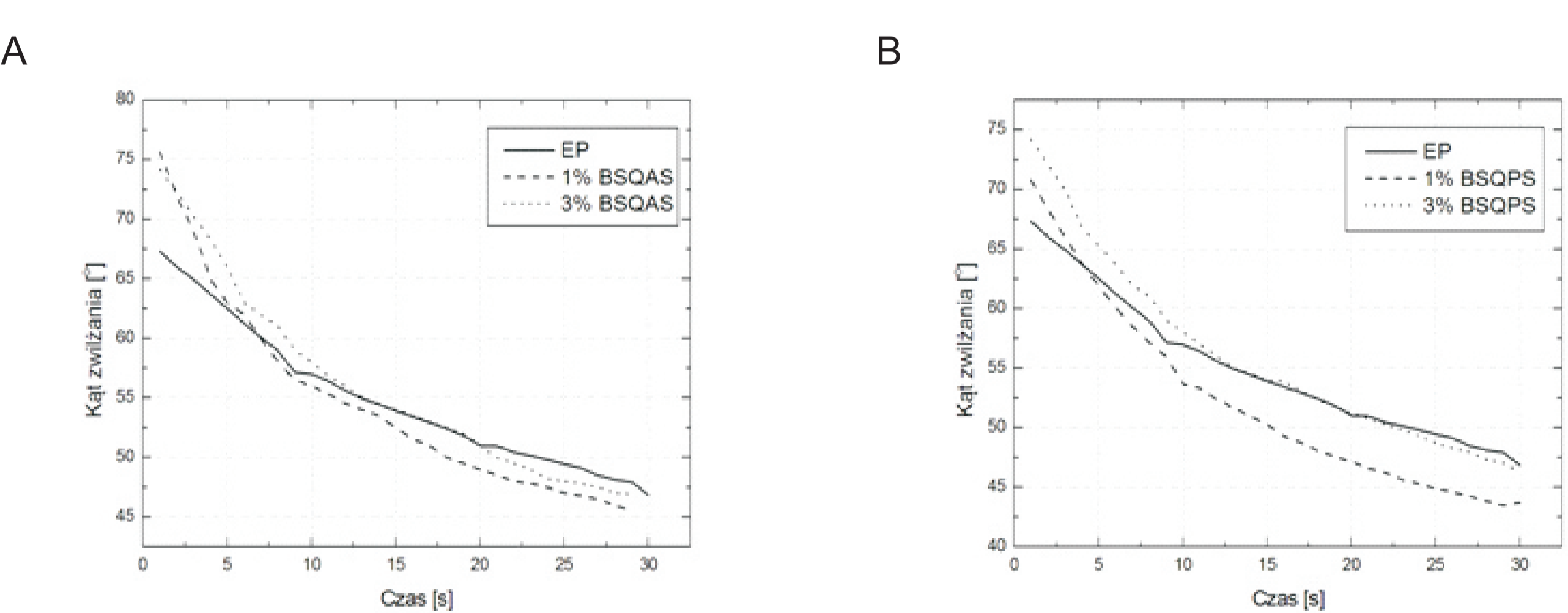
Oznaczono właściwości mechaniczne oraz odporność na płomień otrzymanych laminatów pod kątem ich wykorzystania w elementach konstrukcji lotniczych. Wykonano również badania przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopu sił atomowych (AFM). Stwierdzono, że laminaty z osnową epoksydową napełnioną modyfikowanymi bentonitami z dodatkami antypirenowymi charakteryzują się znacznie lepszą odpornością na płomień i poprawionymi właściwościami wytrzymałościowymi w stosunku do tych otrzymanych z nienapełnionej żywicy.



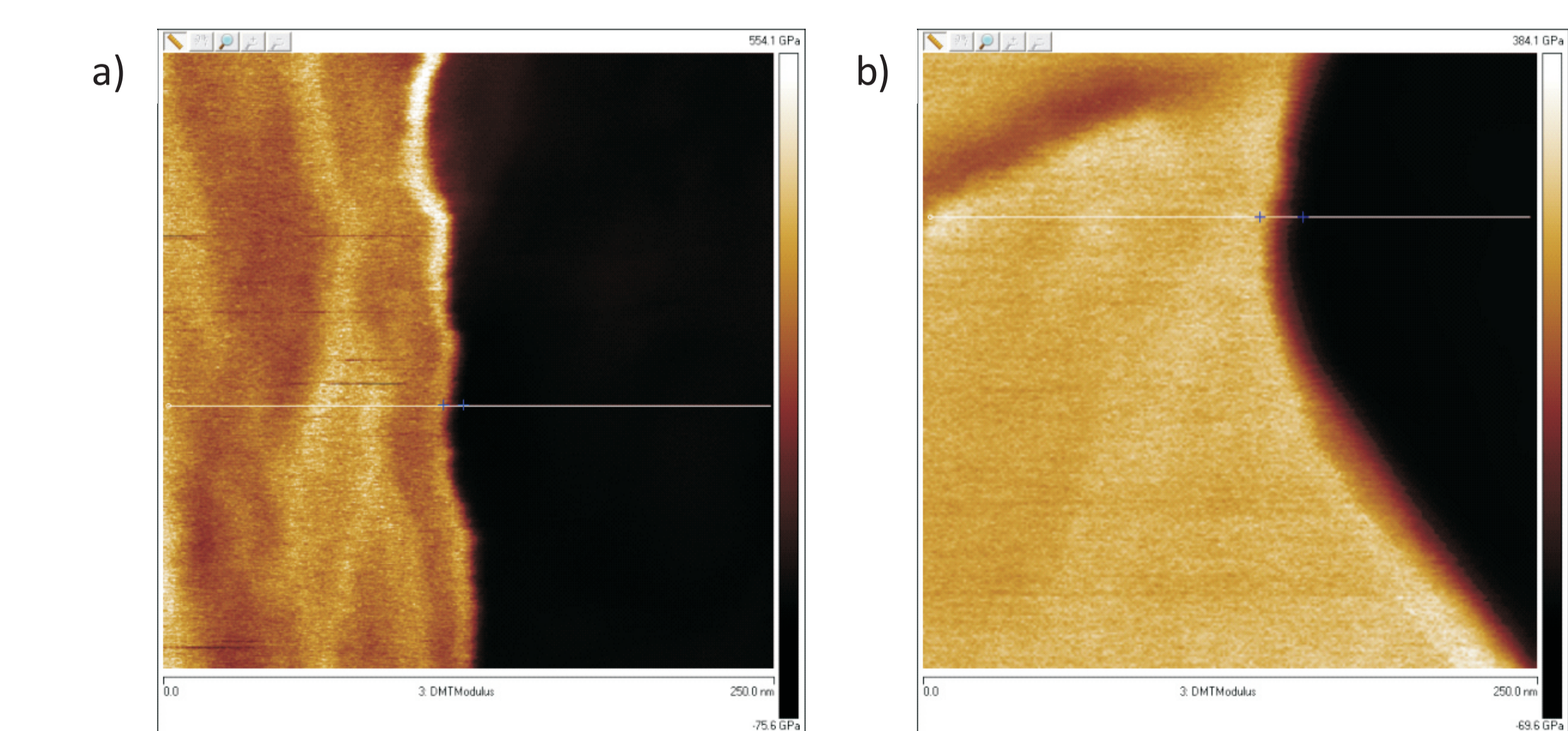
Rys. 1. Krzywe zmian siły w czasie rejestrowane podczas udarowego złamania próbek laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem bentonitu modyfikowanego: a) QAS, b) QPS.
Fig. 1. Force curves as a function of time during impact fracture of laminates with matrix EP6 and EP6 containing modified bentonites a) QAS, b) QPS.

Tabela 1. Właściwości wytrzymałościowe, palność badanych laminatów wzmocnionych tkaniną szklaną z osnową z żywicy epoksydowej z dodatkiem BS oraz BSQPS lub BSQAS.
Table 1. Mechanical properties, flammability of glass fabric reinforced laminates with epoxy matrix containing

Rodzaj modyfikowanego bentonitu	BS	BSQPS	BSQAS
Zawartość bentonitu, [%mas.] →	0,0	1,0	3,0
Kierunek ułożenia włókien	0,0	1,0	3,0
Napężenie zrywające, [MPa]	215,4±20,2	232,4±15,4	226,1±12,5
Moduł Younga przy rozciąganiu, [GPa]	11,27±0,55	12,20±0,44	10,77±0,29
Napężenie zginające [MPa]	591,8±30,3	494,1±32,2	429,1±31,4
Moduł Younga przy zginaniu [GPa]	17,59±1,80	15,97±1,39	13,93±1,47
Udamość wg Charpy'ego [kJ/m ²]	4,37±0,26	5,36±0,35	4,53±0,30
Udamość wg Izoda [kJ/m ²]	124,3±6,1	154,7±7,27	127,3±7,4
Indeks tlenowy, (LOI) [%]	19,5±0,2	23,4±0,2	25,2±0,1



Rys. 2. Przebieg zmian kąta zwilżania włókna szklanego przez niemodyfikowaną EP6 oraz kompozycje: a) EP6+BSQAS, b) EP6+BSQPS.
Fig. 2. Contact angle curves of glass fiber as a function of time for unmodified EP6 and compositions a) EP6+BSQAS, b) EP6+BSQPS.



Rys. 3. Zdjęcia AFM uzyskane techniką QNM powierzchni granicy faz włókno-żywica oraz wykresy zmian modułu Younga na granicy faz dla laminatów na osnowie: nienapełnionej EP6 (a, c) oraz EP6+1%BSQPS (b, d).
Fig. 3. AFM images obtained by QNM technique of interphase surface and cross section analysis of laminates with matrices: a) unmodified EP6 (a, c) and EP6+1%BSQPS (b, d).

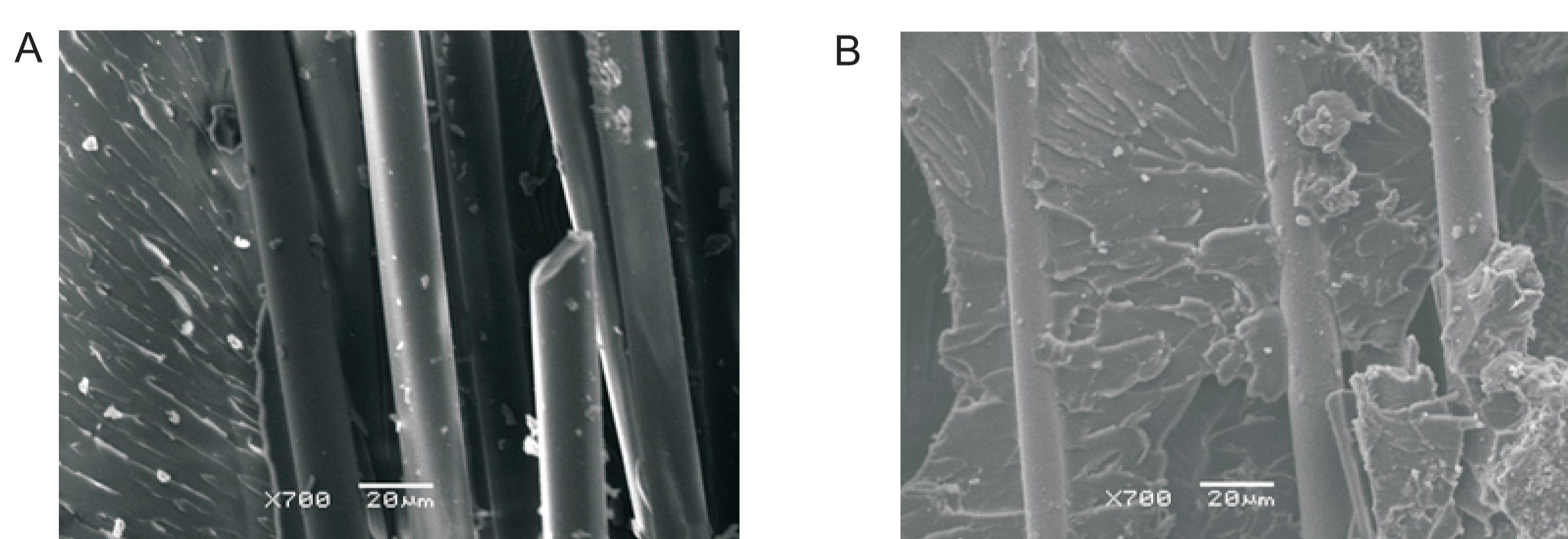
Wnioski Conclusions

The effect of the amount of bentonites modified with quaternary ammonium (QAS) or phosphonium salts (QPS) on the properties of epoxy laminates reinforced with glass fabrics was investigated. The content of modified bentonites was varied in the range 1.0-3.0 wt.%. Fire retardant additives designated as A1 and A2 were also added.

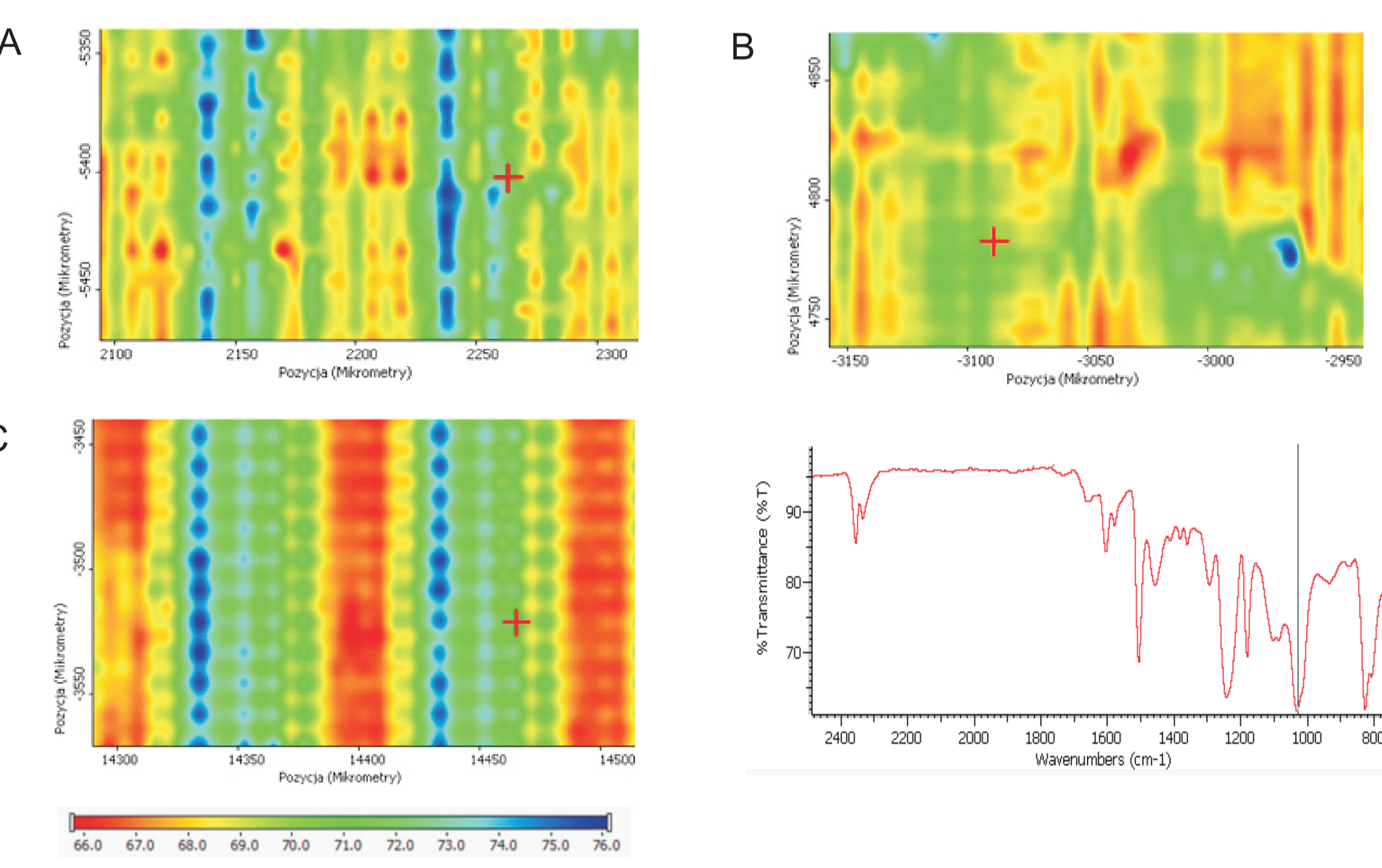
The components were mixed using:

- high speed mixer with 50 mm turbine blades at 10 000 rpm, for 15 min, at 50 °C,
- homogenizer equipped with a grinding set rotating at 4500 rpm for 15 min, at room temperature,
- ultrasonic cleaner UL-903 for 15 min at room temperature.

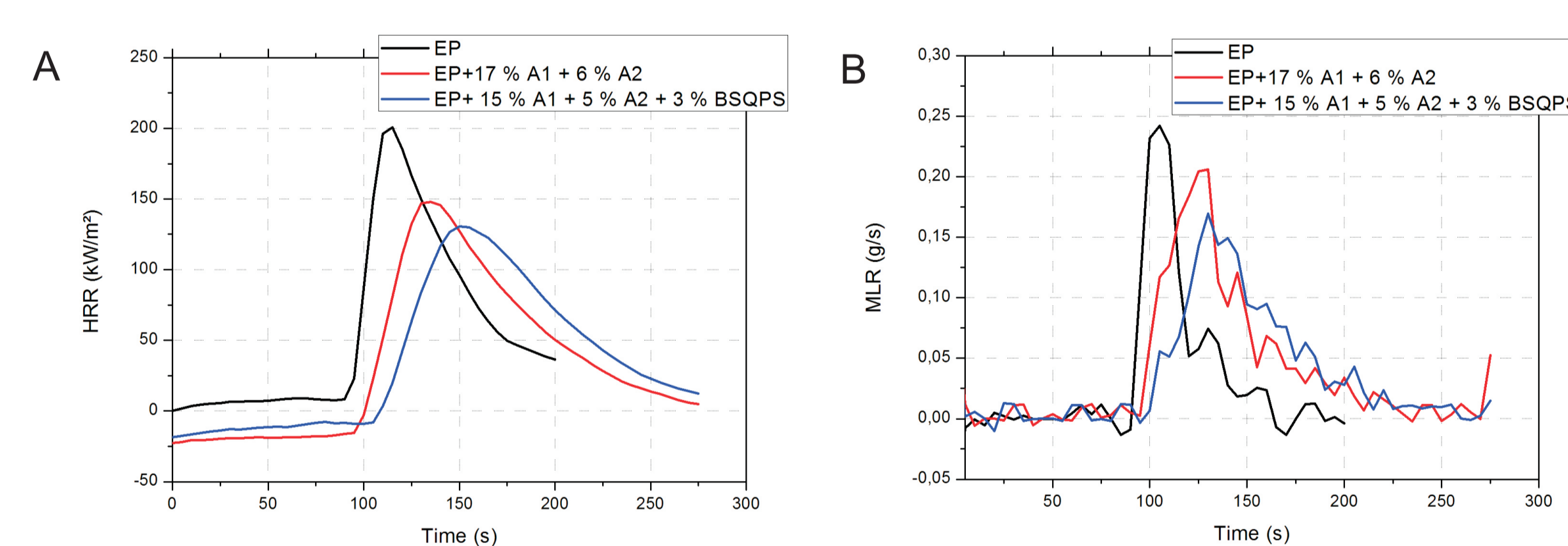
The mechanical properties and flame resistance of the laminates for application in aircraft components were evaluated. Investigations by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) were also performed in order to examine adhesion between the resin compositions and glass fiber. It was found that the laminates prepared from epoxy resin containing modified bentonite and flame retardants had improved flame resistance and better mechanical properties than those prepared from pristine EP6 resin.



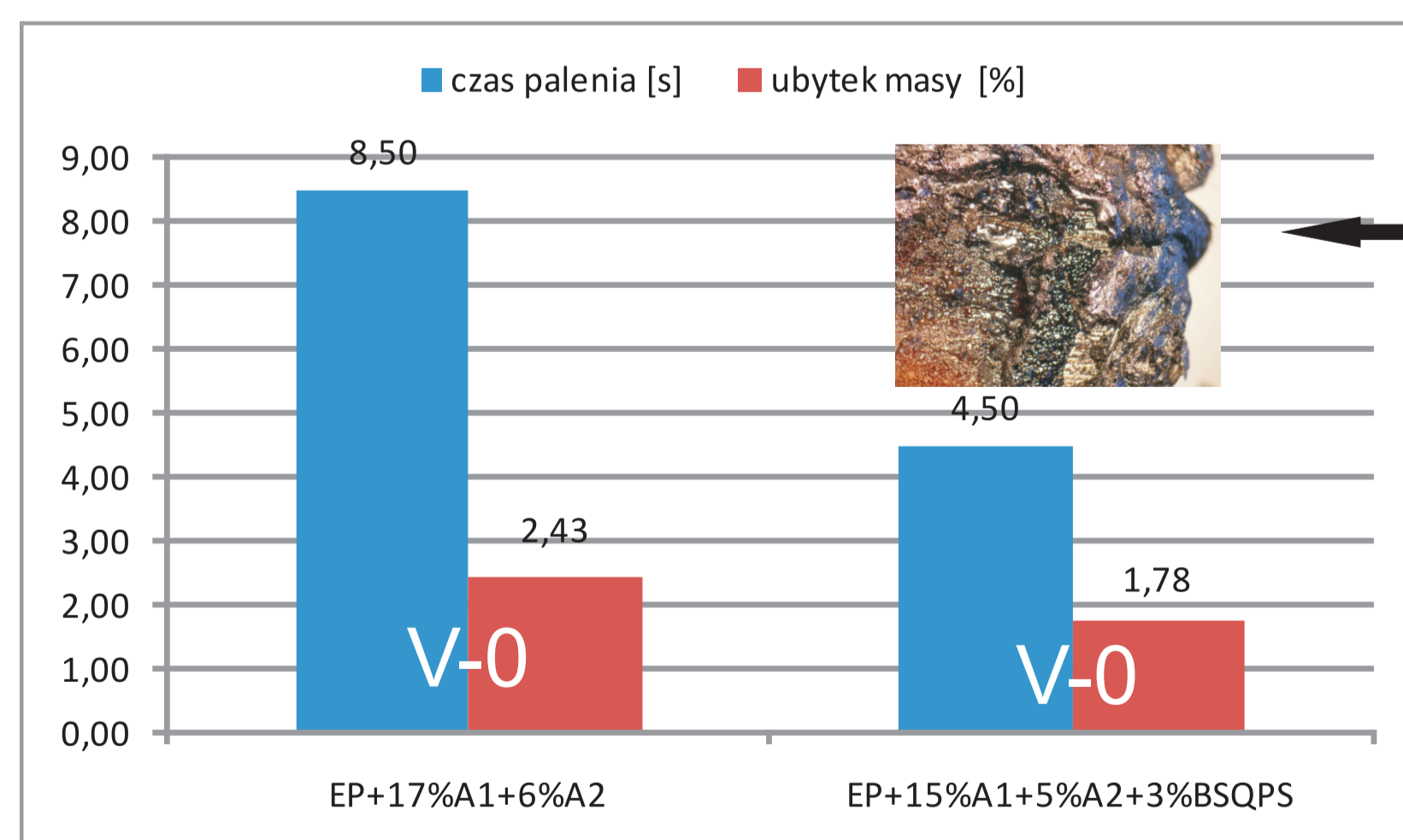
Rys. 4. Mikrofotografie SEM kruchych przelomów laminatów na osnowie: a) EP6, b) EP6+1%mas. QPS.
Fig. 4. SEM microphotographs of brittle fracture surface of laminates with matrices: a) EP6, b) EP6+1%mas. QPS.



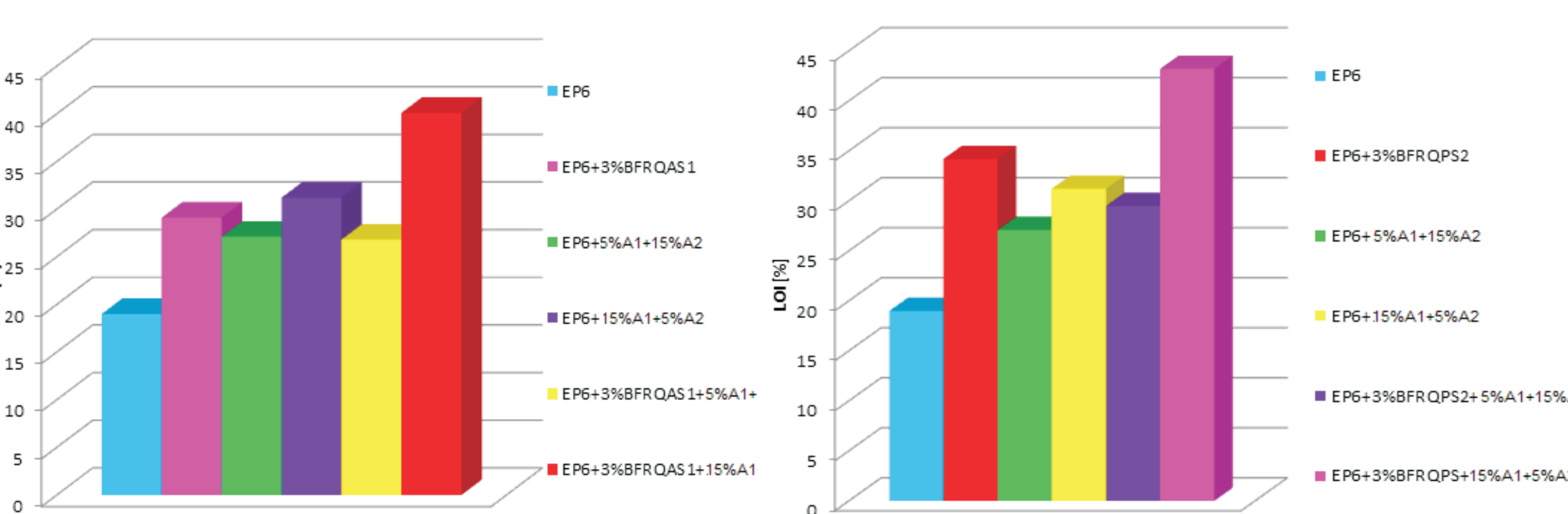
Rys. 5. Mapy IR przedstawiające rozmieszczenie pasma 1040 cm⁻¹ charakterystycznego dla grup -Si-O-Si- w laminatach na osnowie: a) EP6, b) EP6+1%BSQPS, c) EP6 + 3%BSQPS.
Fig. 5. IR maps showing the intensity of adsorption at the band of 1040 cm⁻¹, characteristic for -Si-O-Si- vibrations of laminates with matrices: a) EP6, b) EP6+1%BSQPS, c) EP6 + 3%BSQPS.



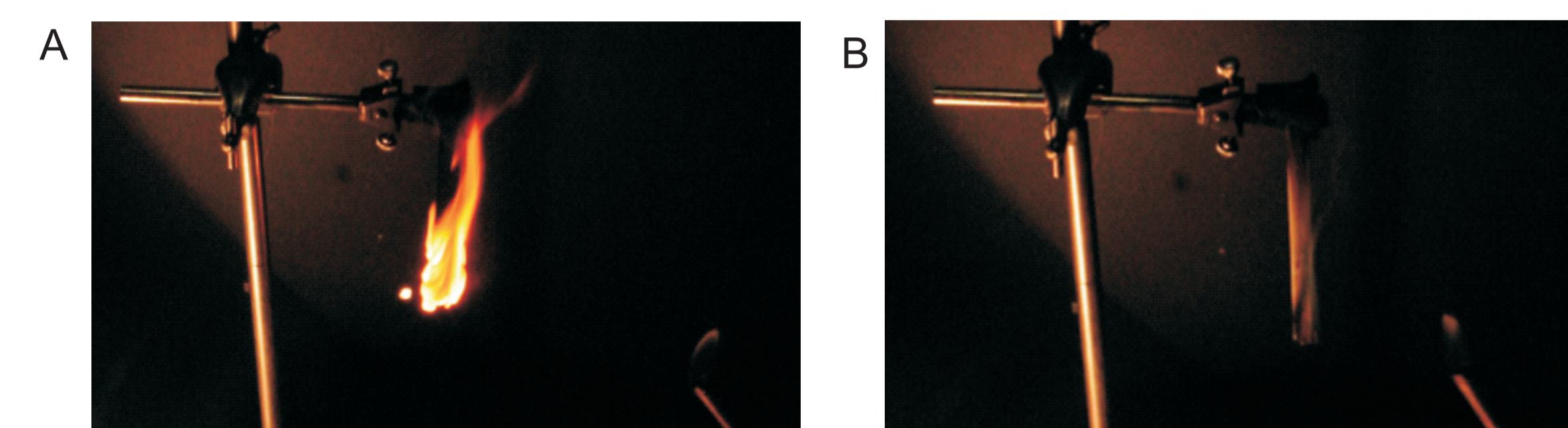
Rys. 6. Przebieg zmian wydzielonego ciepła (HRR) oraz utraty masy (MLR) w funkcji czasu laminatów szklanych na osnowie: EP6 i EP6 z dodatkiem hybrydowych niepalniaczy.
Fig. 6. Time dependence of heat release rate (HRR) and mass lost rate (MLR) for glass reinforced laminates based on: EP6 and EP6 with hybrids flame retardants.



Rys. 7. Wyniki badań palności laminatów szklanych wg testu UL-94.
Fig. 7. The results of the UL-94 test for glass reinforced laminates.



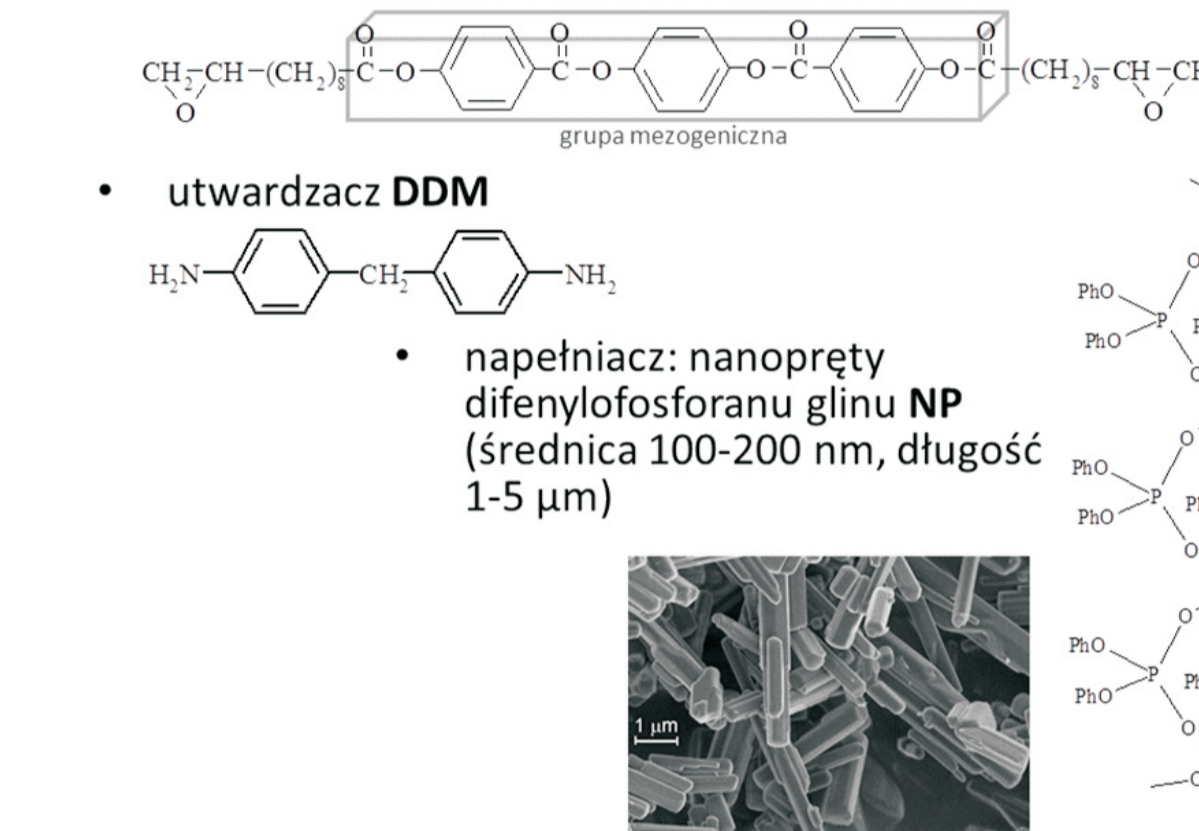
Rys. 8. Wyniki badań indeksu tlenowego.
Fig. 8. The results of Limited Oxygen Indeks.



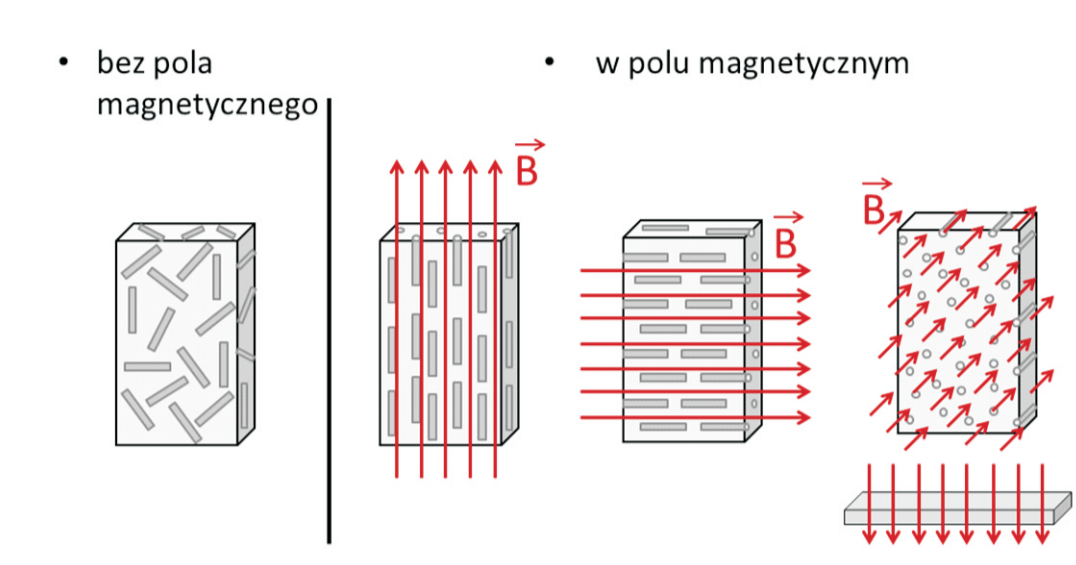
Rys. 9. Widok próbek podczas oznaczania palności wg UL-94: A - EP i B - EP + 3% BFRQPS2 + 15%A1 + 5%A2.
Fig. 9. Photos of samples during UL-94 fire test: A - B-EP and EP + 3% BFRQPS2 + 15% A1 + 5% A2

Składniki kompozycji

- cieklotkryształowa żywica epoksydowa MU22

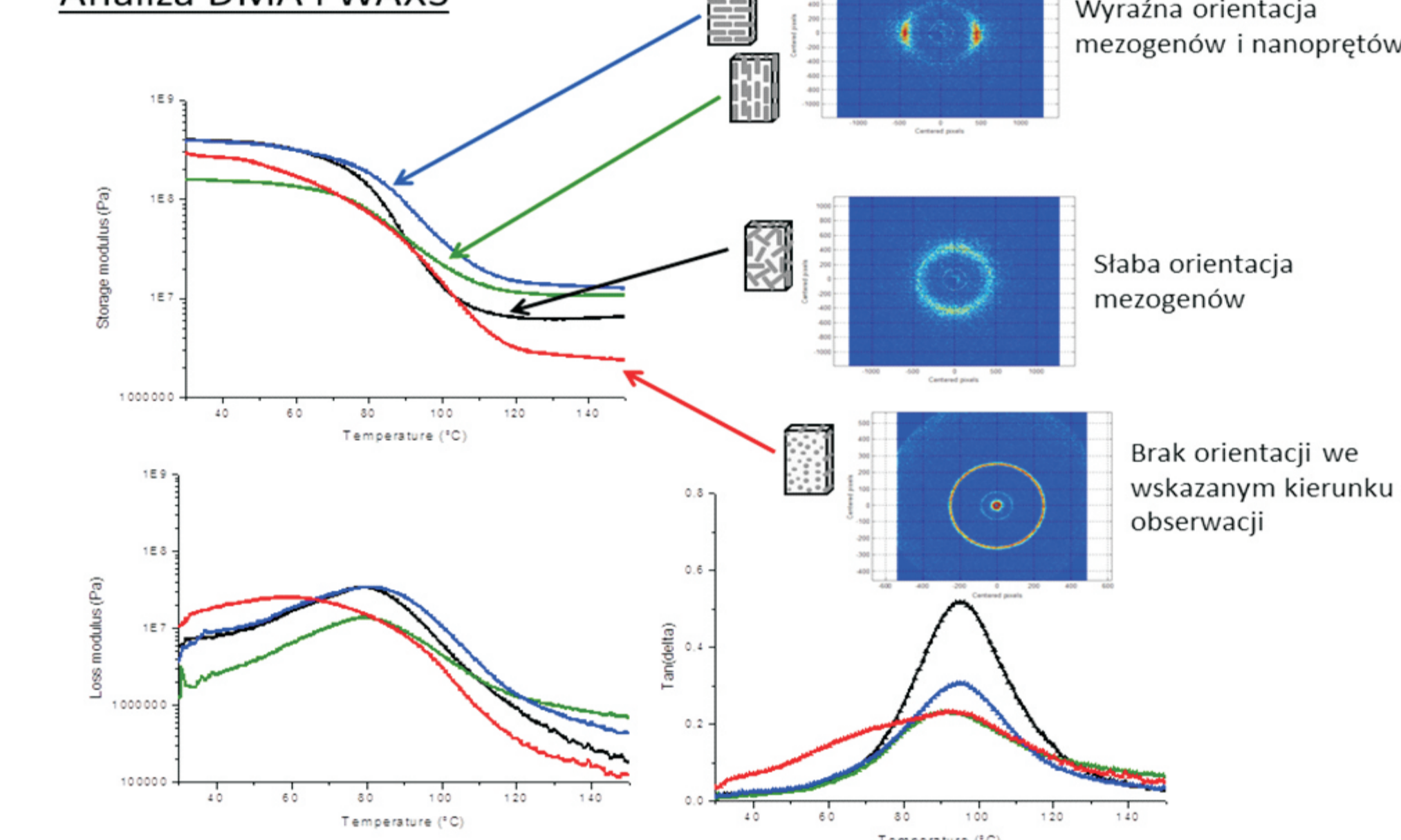


Synteza kompozytów - utwardzanie:



Kompozycja MU22/NP/DDM

Analiza DMA i WAXS



Wnioski Conclusions

- Zastosowanie bentonitów modyfikowanych solami amoniowymi lub fosfoniowymi do otrzymywania kompozycji epoksydowych jako osnowy polimerowej w kompozytach z włóknem szklanym doprowadziło do poprawy podstawowych właściwości wytrzymałościowych laminatów.
- Dodatek modyfikowanych bentonitów wpływa korzystnie na poprawę adhezji włókno szklane-polimer, a powierzchnia międzyfazowa zwiększa się.
- Wdrożono kompleksowe pomiaru palności kompozytów przy użyciu mikrokalorimetru stożkowego. Dodatek hybrydowych niepalniaczy wpłynął na zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła (HRR).
- Cieklotkryształowa żywica epoksydowa może być wykorzystana jako matryca wymuszająca uporządkowanie anizotropowych nanocząstek.
- Bentonites modified with ammonium or phosphonium salts were used as filler for epoxy matrices of the glass fiber reinforced composites. The bentonites improved most of the mechanical properties of the composites.
- Modified bentonites have improved epoxy resin-fiber adhesion of composites. They have also strengthened the polymer-fiber interfacial border.
- A comprehensive method of assessing flammability of organic composites was developed using a cone microcalorimeter. The presence of hybrid flame retardants reduced the heat release rate (HRR) and mass lost rate (MLR) during burning of epoxy composites.
- Liquid-crystalline epoxy resin can be used as an ordering matrix for anisotropic nanoparticles.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

- Publikacje**
- Mossesy-Leszczak B. i Włodarska M., *Liquid-crystalline epoxy networks as ordered matrices for nanoparticles*; wysłane do Journal of Polymer Research.
 - Oleksi M., Szwaro-Rzepka K., Heneczowski M., Oliwa R. and Jesionowski T., *Epoxy resin composite based on functional hybrid fillers*, wysłane do Materials
 - Oleksi M., Heneczowski M., Oliwa R., Budzik G., Dziubek T., Markowska O. Szwaro-Rzepka K., and Jesionowski T., *Hybrid composites with epoxy resin matrix manufactured by vacuum casting technology*, przyjęta do druku w czasopiśmie Polimery.
 - Oliwa R., Heneczowski M., Oleksi M., *Kompozyty epoksydowe do zastosowań w przemyśle lotniczym*, wysłane do czasopiśma Polimery.
 - Murias P., Byszczynski L., Maciejewski H., Galina H., *A Quantitative Approach to Dynamic and Isothermal Curing of an Epoxy Resin Modified with Oligomeric Siloxanes*, wysłane do druku w czasopiśmie Eur. Polym. J.
- Prace inż., mgr, dr, hab.**
- inżynierskie obronione
 - Karolina Kucharska, *Badanie trwałości ciekłych komercyjnych żywic epoksydowych*, opiekun: prof. dr hab. inż. Henryk Galina, data obrony: 2014-02-04.
 - Katarzyna Jakobsze, *Badanie reologicznych właściwości żywic epoksydowych metodą dynamicznej analizy termiczno-mechanicznej*, opiekun: prof. dr hab. inż. Henryk Galina, data obrony: 2014-02-05.
 - Monika Łuc, *Kompozyty polimerowe o ograniczonej palności*, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczowski, prof. PRZ, data obrony: 2014-02-04.
 - Beata Kłek, *Kompozyty termoplastów z napełniaczami*, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczowski, prof. PRZ, data obrony: 2014-02-04.
 - Barbara Malek, *Opracowanie metodyki utwardzania kompozycji cieklotkryształowej żywicy epoksydowej*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak, data obrony: 2014-02-24.
 - Jacek Karaś, *Próby wykorzystania kompozycji cieklotkryształowej żywicy epoksydowej do formowania powłok lakierniczych metodą proszkową*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak, data obrony: 2014-02-06.
 - Małgorzata Pawul, *Wykorzystanie metody DSC do doboru warunków utwardzania kompozycji cieklotkryształowej żywicy epoksydowej*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak, data obrony: 2014-02-06.
 - Monika Jacek, *Hybrydowe kompozyty termoplastów*, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2014-01-24.
 - Agneszka Przystaś, *Synteza hybrydowych polimerów nieorganiczno-organicznych o potencjalnych właściwościach biokompatybilnych*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak, data obrony: 2014-01-24.
 - Radosław Kowalski, *Hybrydowe kompozyty polimerowe*, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2014-01-24.
 - Pawul Magdalena, *Kompozyty polimerowe o zmniejszonej palności*, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2014-01-24.
 - Suwaj Bernadeta i Woźniak Joanna, *Kompozyty polimerów syntetycznych*, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2014-02-03.
- magisterskie (aktualnie realizowane)**
- Karolina Skawińska, *Uniepalniane kompozyty polimerowe*, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczowski, prof. PRZ.
 - inż. Anna Szumierz, *Ocena wpływu pola magnetycznego na przebieg reakcji utwardzania kompozycji z cieklotkryształową matrycą epoksydową*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak
 - inż. Dariusz Stec, *Dobór warunków utwardzania kompozycji cieklotkryształowej żywicy epoksydowej w obecności pola magnetycznego*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak
 - inż. Anna Rzeźnik, *Hybrydowe kompozyty żywicy chemoutwardzalnych*, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy
 - inż. Sobotka Magdalena, *Hybrydowe kompozyty żywicy epoksydowej*, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy
- inżynierskie planowane na 2015 r.**
- Kinga Labno, *Modyfikowana mieszanka polimerowa*, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczowski, prof. PRZ
 - Agneszka Przystaś, *Synteza hybrydowych polimerów nieorganiczno-organicznych o potencjalnych właściwościach biokompatybilnych*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak
 - Jacek Karaś, *Optymalizacja wtrysku z zastosowaniem analizy zrynkowej*, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczowski, prof. PRZ
 - Edyta Niemczyk, *Porowate kompozycje polimerowe o zmniejszonej palności*, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczowski, prof. PRZ
 - Sabina Lemiech, *Określenie wpływu pola magnetycznego na morfologię kompozycji cieklotkryształowej żywicy epoksydowej*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak
 - Dajmara Depta, *Synteza hybrydowych polimerów nieorganiczno-organicznych o potencjalnych właściwościach biokompatybilnych*, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak
- doktorskie planowane na 2014 r.**
- mgr inż. Rafał Oliwa: *Kompozyty epoksydowe do zastosowań w lotnictwie*, promotor: dr hab. inż. Maciej Heneczowski prof. PRZ.- przewodni otwarty w 2011 r.
- Zgłoszenia patentowe**
- Oleksi M., Heneczowski M., Galina H., Oliwa R., Oliwa J. Szałański P., *Bentonite modification method and the application method of the modified bentonite to polymer resins*, wysłane do Urzędu