

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 increased strength and thermal resistance with the use of polymeric resins applied in aviation

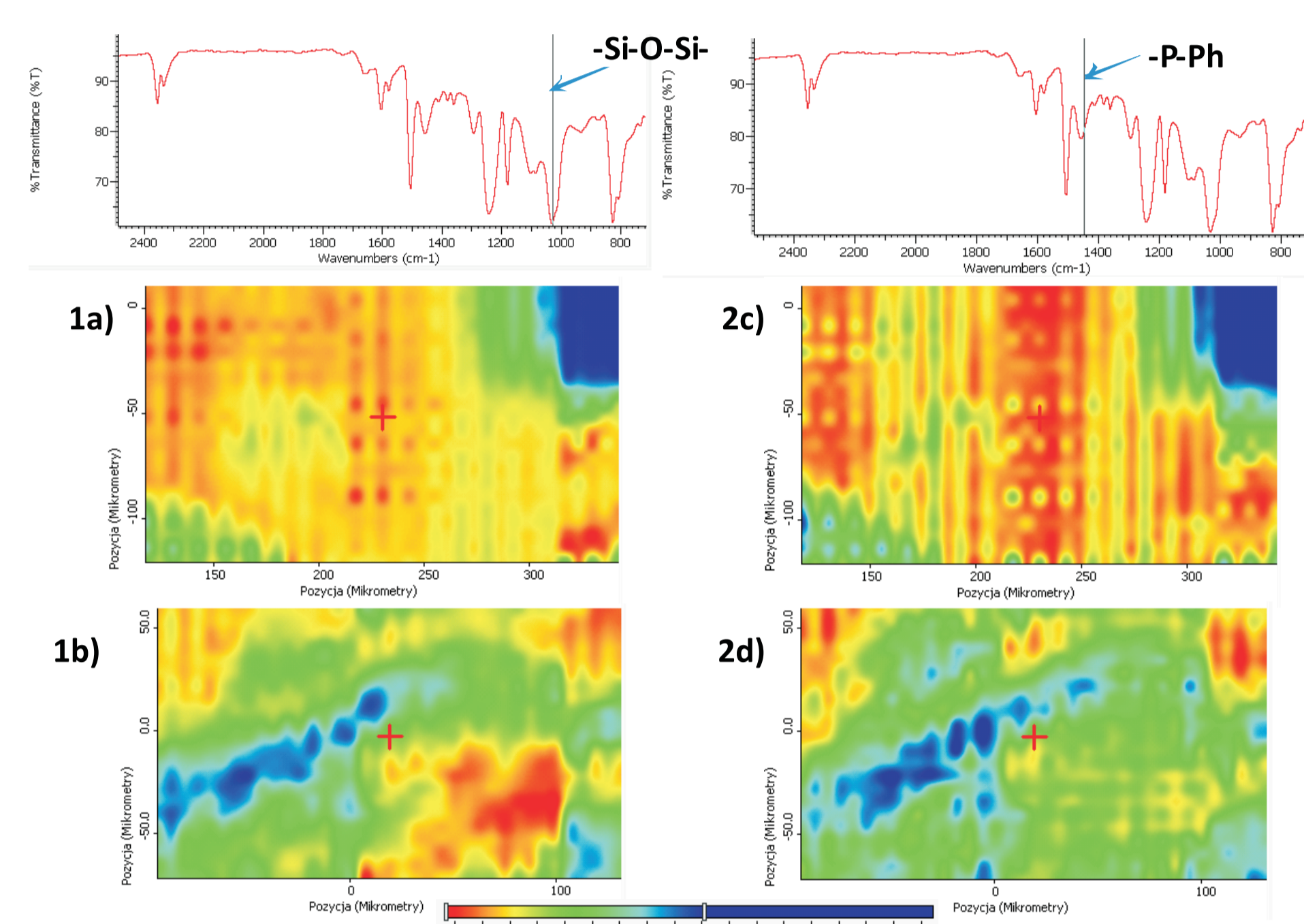
Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska

Wyniki badań Results

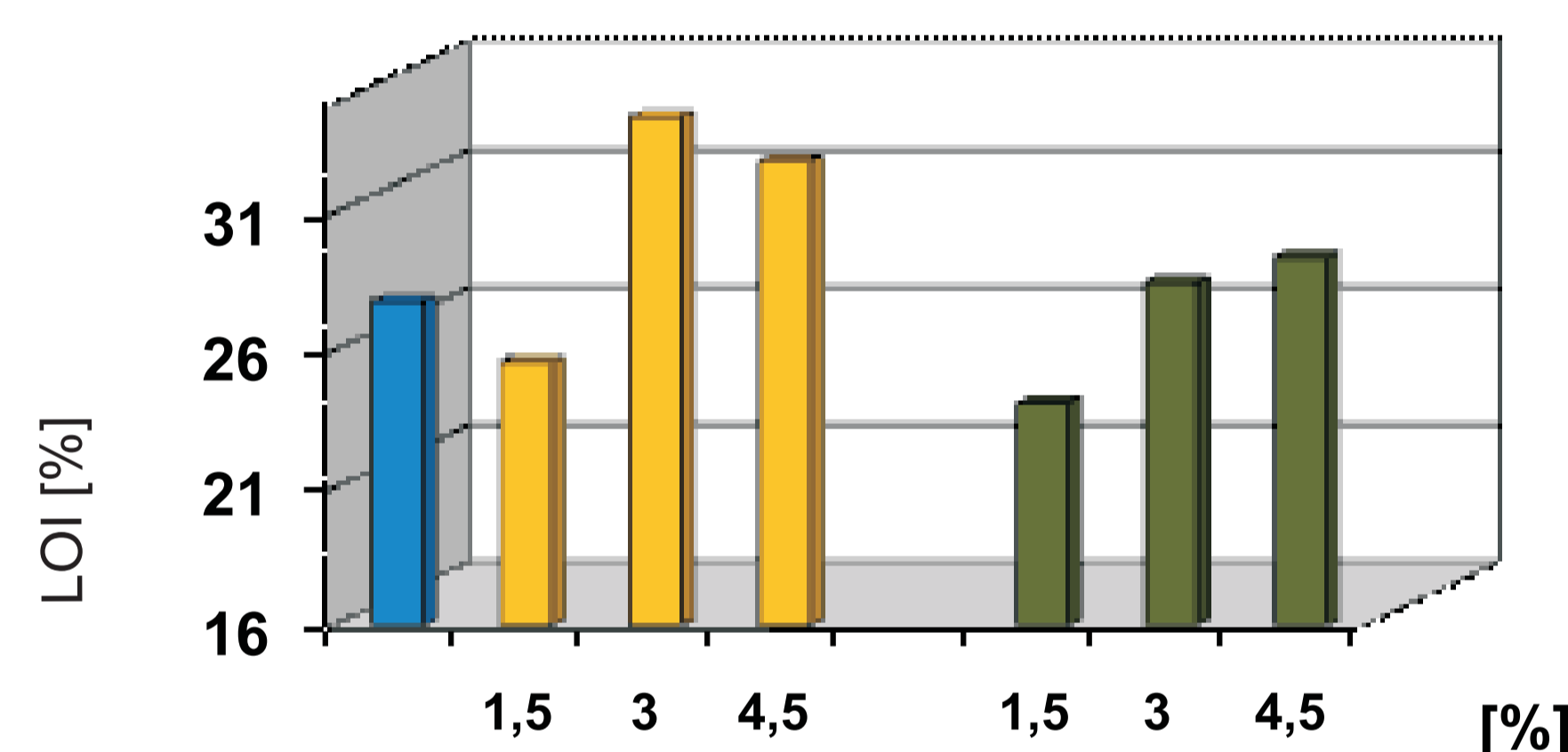
Przeprowadzono badania nad napelnianiem żywicy Epidian 6 (EP6) bentonitem Specjal (BS), bentonitem z Federacji Rosyjskiej (BFR), modyfikowanym IV-rz. solami fosfoniowymi (QPS):
- bromkiem benzylotrifenylofosfoniowym (QPS1)
- chlorkiem tetrafenylofosfoniowym (QPS2)
- chlorkiem butylotrifenylofosfoniowym (QPS3)
oraz antypirenami: wodorotlenkiem glinu (ATH), ortofosforanem melaminy (MP) oraz pirofosforanem melaminy (MPYP).

Zbadano wpływ zawartości modyfikowanego bentonitu oraz antypirenów na właściwości użytkowe otrzymanych kompozytów oraz laminatów na osnowie badanych kompozytów wzmocnionych tkaninami węglowymi. Udział modyfikowanych bentonitów zmieniano w zakresie 1%-4,5 % mas. Oceniono właściwości mechaniczne oraz odporność na płomień otrzymanych kompozytów pod kątem ich wykorzystania w elementach konstrukcji lotniczych. Stwierdzono, że kompozyty na osnowie żywicy EP6 z dodatkiem BS modyfikowanego QPS oraz laminaty na osnowie tych kompozytów posiadały znacznie lepszą odporność na płomień, niż nienapelniona EP oraz laminaty na jej osnowie.

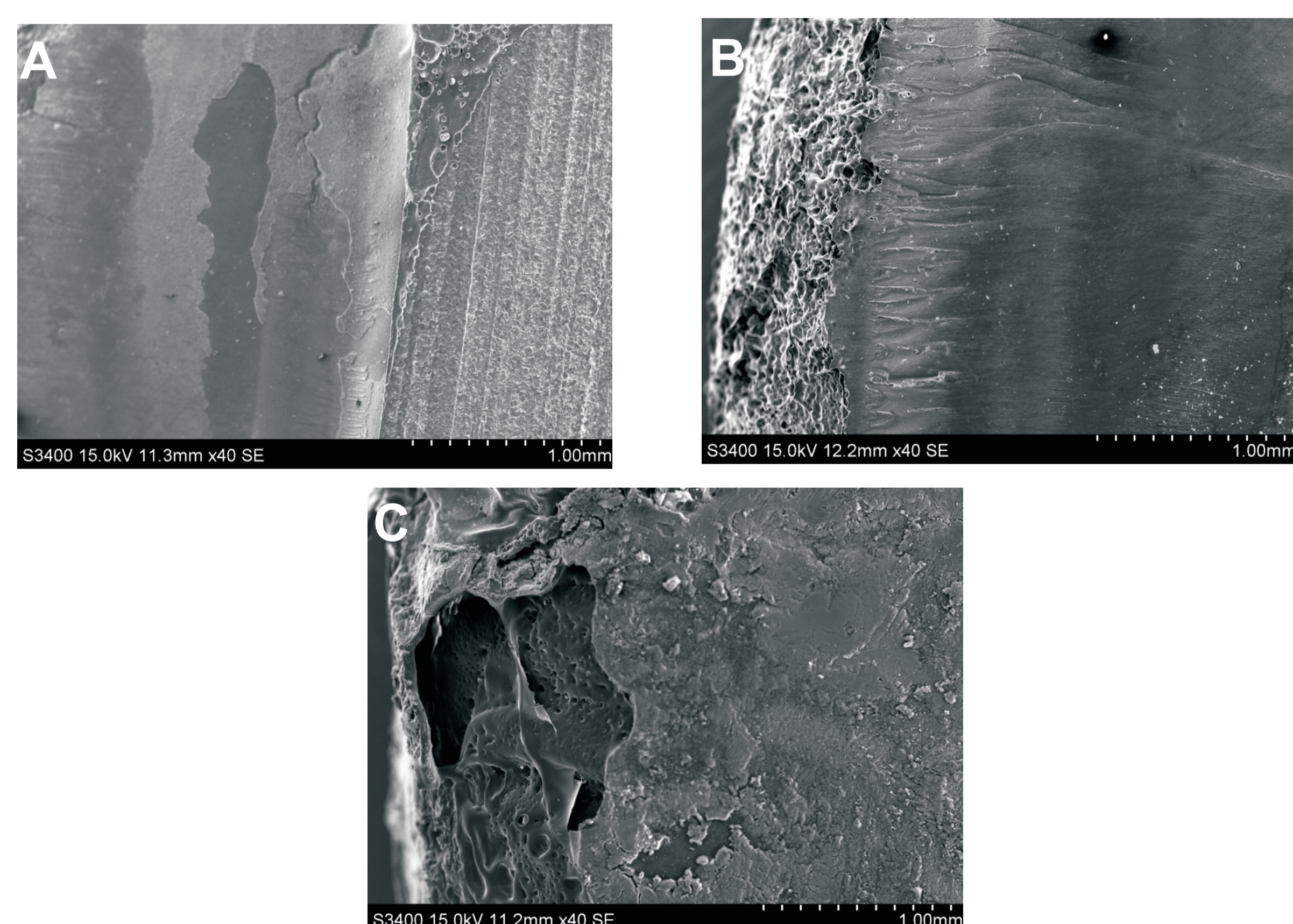
Wykonano badania, których celem było określenie wpływu pola magnetycznego na właściwości utwardzonej ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej MU22.



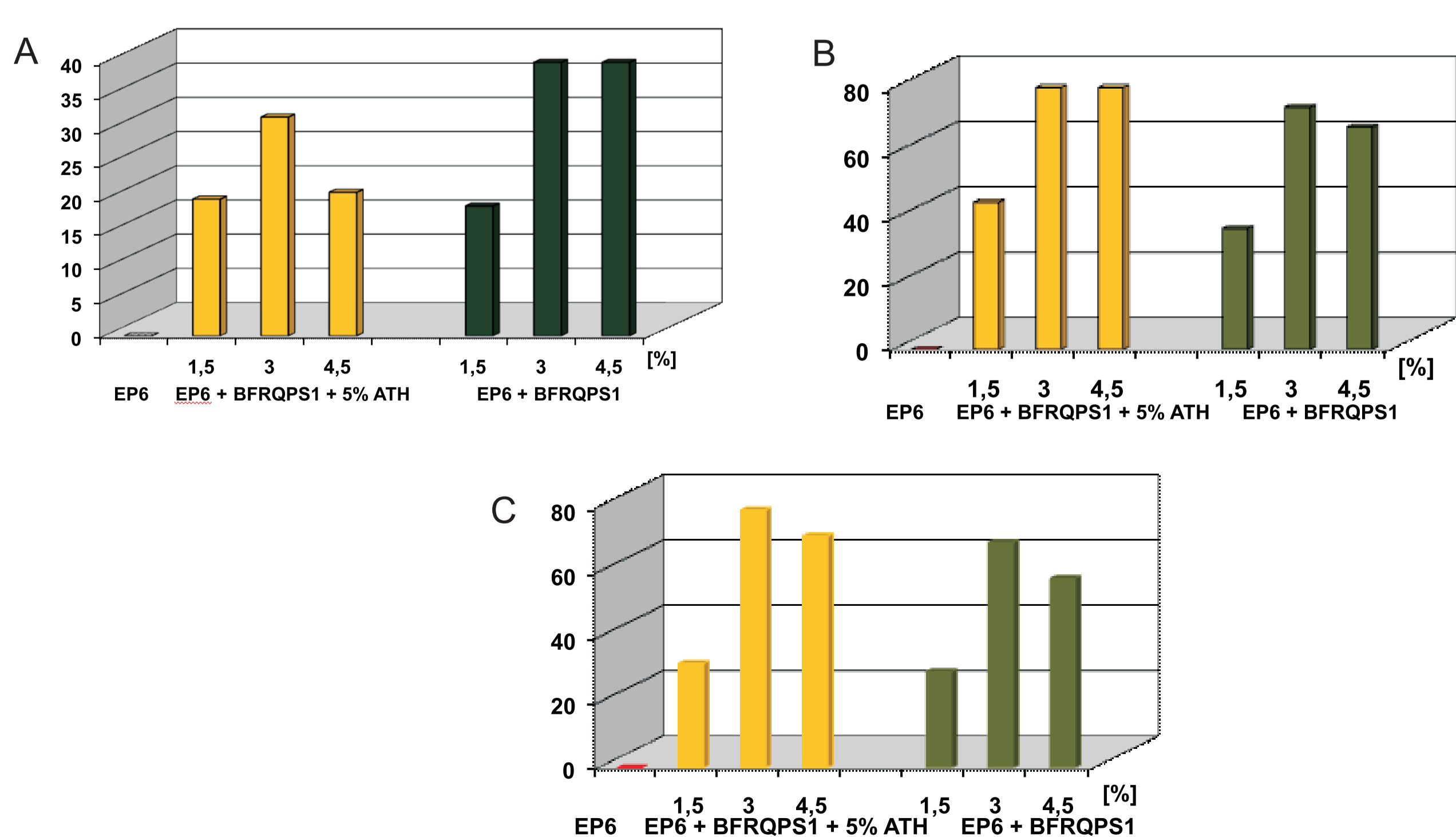
Rys. 1. Mapy przedstawiające rozmieszczenie wybranych pasm IR na powierzchni kompozytów: EP6 + 3% BFRQPS1 (1) i EP6 + 3% BFRQPS1 + 5%ATH (2) charakterystycznych dla grup -Si-O-Si- (1a i b) i -P-Ph (2c i d).
Fig. 1. The maps illustrating distribution of selected IR bands on the surface of composites: EP6 + 3% BFRQPS1 (1) i EP6 + 3% BFRQPS1 + 5%ATH (2). The bands are from -Si-O-Si- groups (1a i b) and -P-Ph ones (2c i d).



Rys. 2. Indeksy tlenowe (LOI) kompozytów EP6.
Fig. 2. Limiting oxygen indices of composites EP6.



Rys. 3. Zdjęcia SEM nadpalonej próbki: A) EP6, B) EP6 + 3%BFRQPS1, C) EP6 + 3%BFRQPS1 + 5% ATH.
Fig. 3. SEM microphotographs of partly burned samples: A) EP6, B) EP6 + 3%BFRQPS1, C) EP6 + 3%BFRQPS1 + 5% ATH.



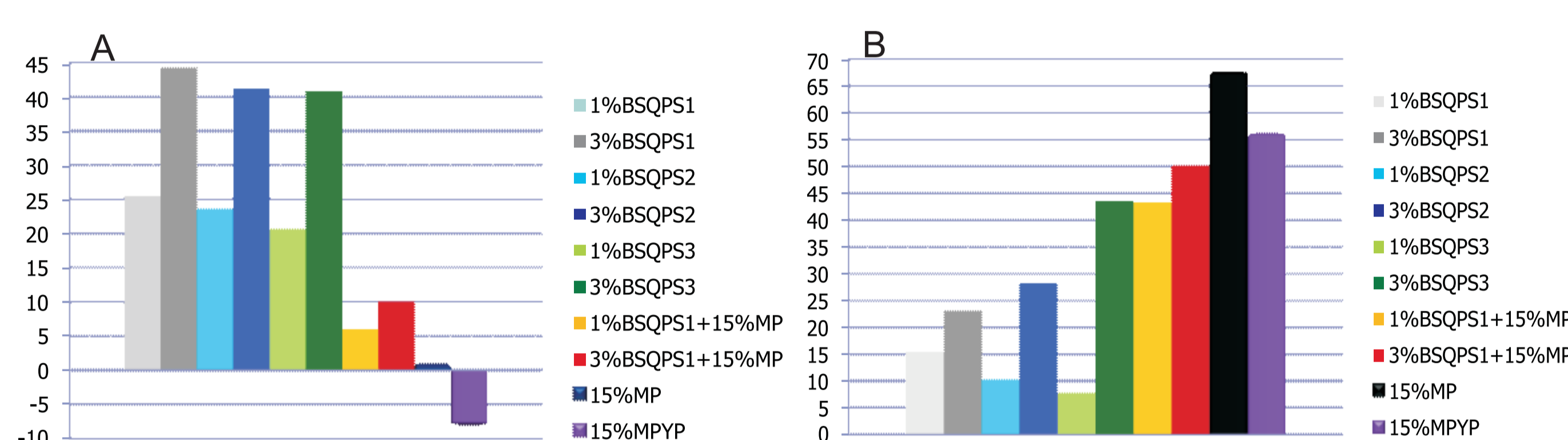
Rys. 4. Względna zmiana: A) naprężenia zrywającego (r), B) udarności wg Charpy'ego (U), C) Modułu Younga (E) żywicy Epidian 6 (EP6) i BFRQPS1 i EP6 + BFRQPS1 + 5% ATH.
Fig. 4. The relative changes of: A) tensile strength (r), B) Charpy impact strength (U), C) Young modulus (E) of Epidian 6 epoxy resin (EP6) + BFRQPS1 and EP6 + BFRQPS1 + 5% ATH.

Wnioski Conclusions

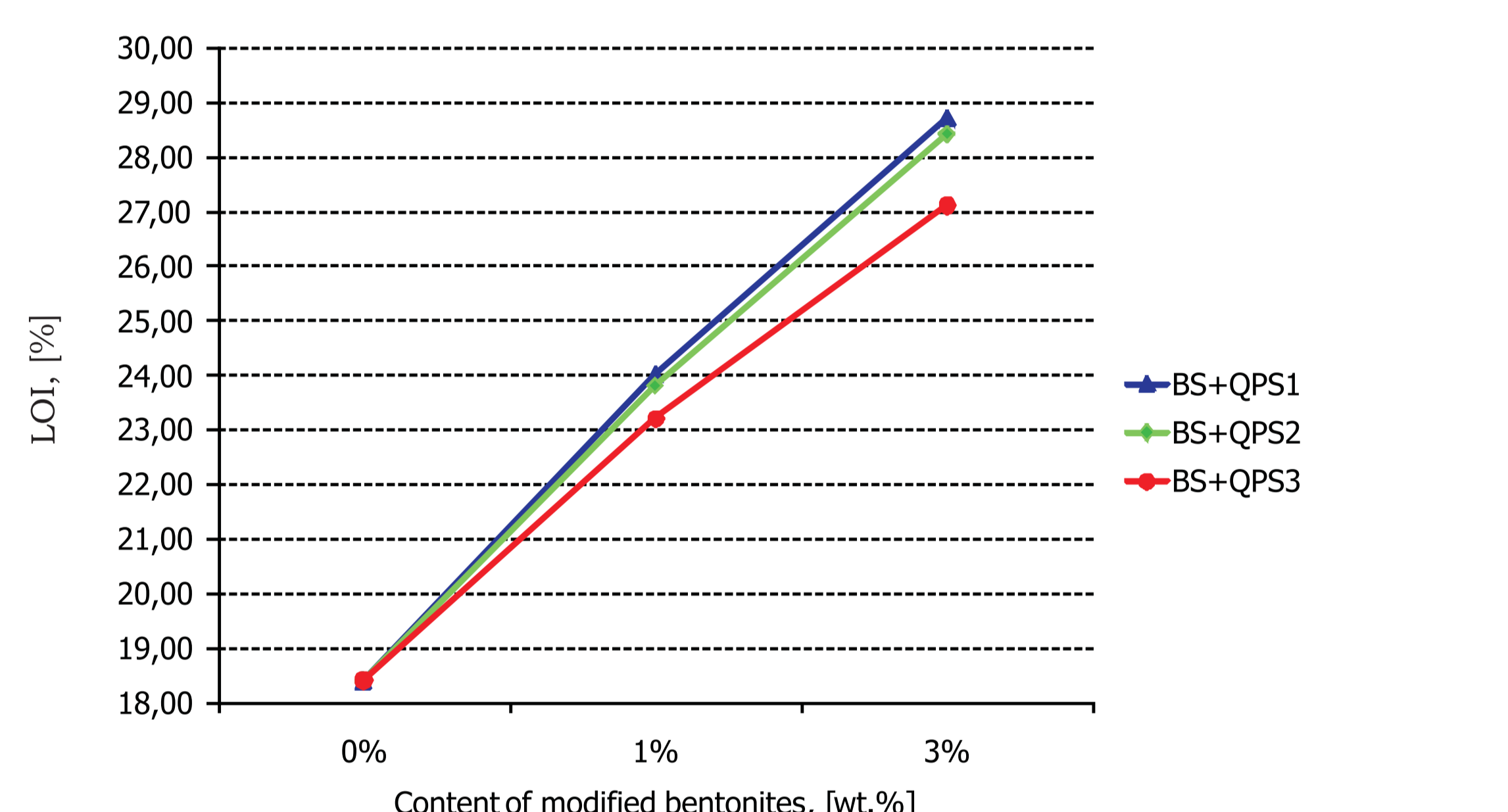
Studies were carried out on filling Epidian 6 epoxy resin (EP6) with bentonite Special (BS) and that from Russian Federation (BFR) modified with quaternary phosphonium salts:
-benzyltriphenylphosphonium bromide (QPS1)
-tetraphenylphosphonium chloride (QPS2)
-butyltriphenylphosphonium chloride (QPS3)
with additional fire retardants: aluminum hydroxide (ATH), melamine orthophosphate (MP) and melamine pyrophosphate (MPYP).

The effect of the modified bentonites and antipirenes on the properties of composites based on the filled epoxy resin and laminates reinforced with carbon fiber fabric was determined. The amount of modified bentonites was 1 – 4,5 wt.%. Further fire resistance was improved by adding 5-15 wt.% of solid fire retardants (ATH, MP, MPYP) Mechanical properties and fire resistance of the resulting hybrid composites were assessed from the point of view of their application in aircraft industry. The composites based on E6 epoxy resin modified with QPS as well as the laminates prepared therefrom were found to have substantially improved fire resistance as compared with unmodified resin and laminates prepared from it, respectively.

Studies were carried out on the effect of magnetic field on the properties of cured liquid-crystalline epoxy resin MU22.

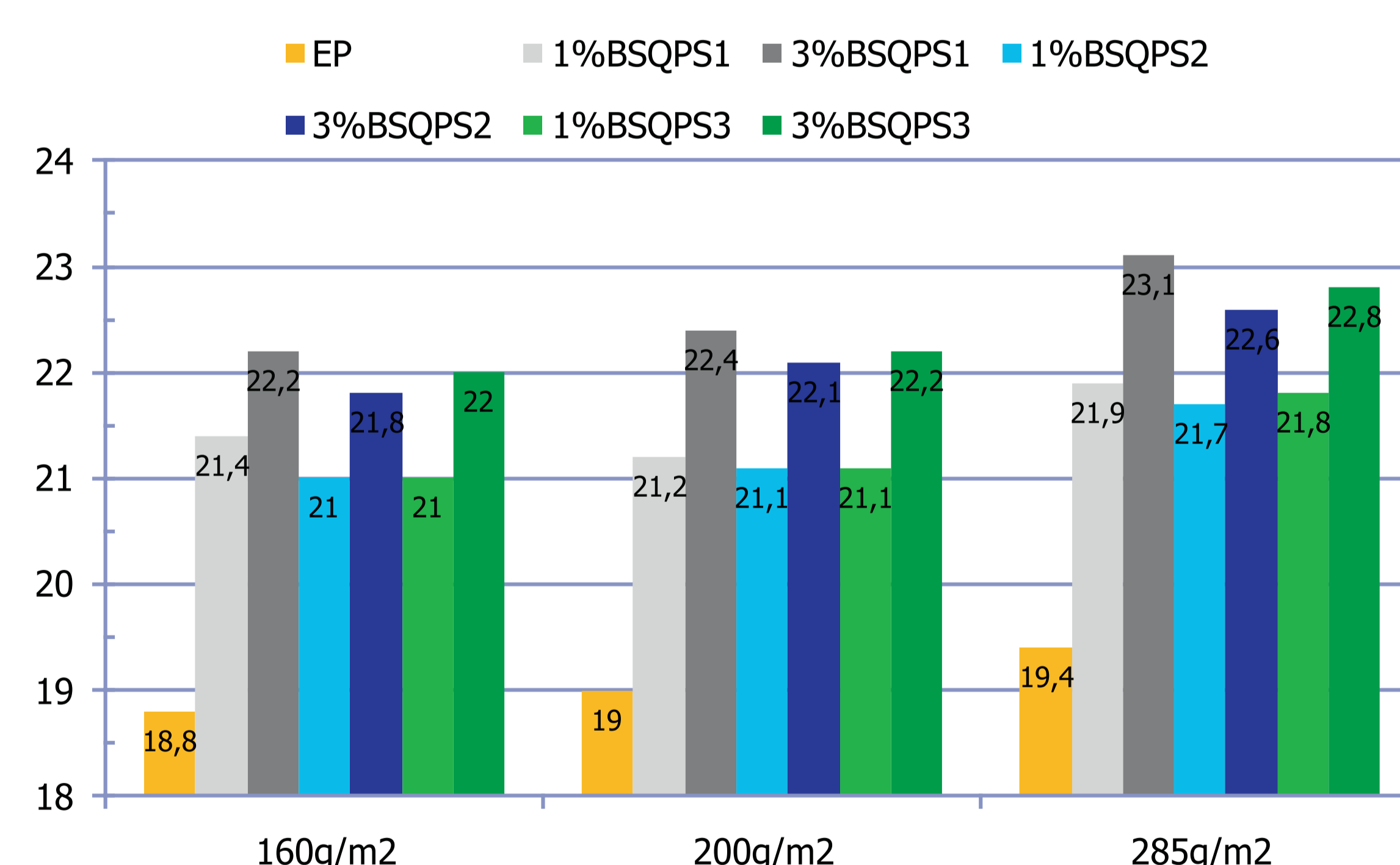


Rys. 6. Względna zmiana: A) wytrzymałości na rozciąganie, B) udarności wg Charpy'ego kompozytów epoksydowych, [%].
Fig. 6. The relative change of: A) tensile strength, B) Charpy impact strength of epoxy composites, [%].

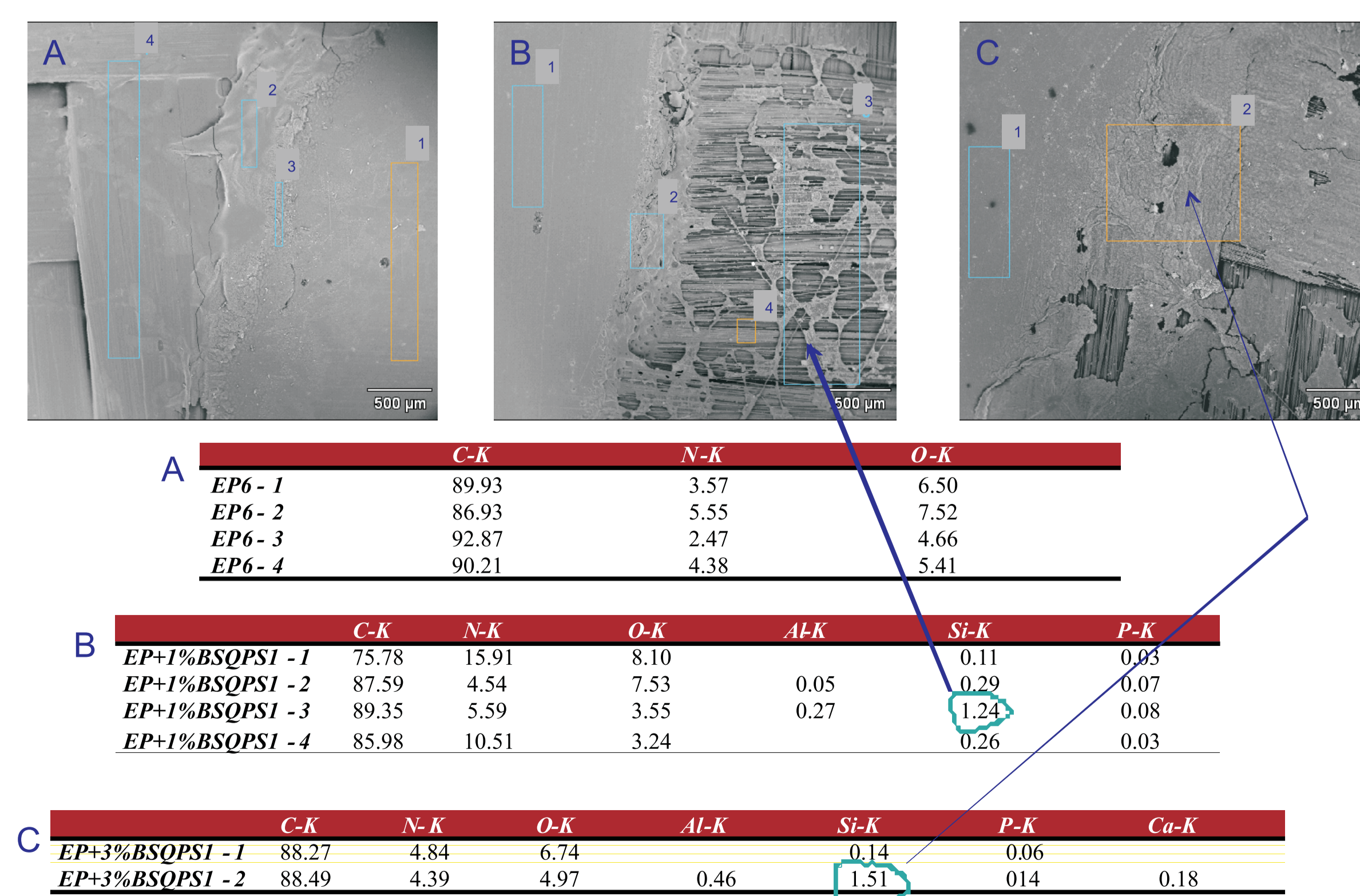


Rodzaj kompozytu	EP+15% MP	EP+15% MPYP	EP+1%BSQPS1+15%MP	EP+3%BSQPS1+15%MP
LOI [%]	28	27	28,6	29,4

Rys. 7. Indeks tlenowy kompozytów epoksydowych EP6 z dodatkiem modyfikowanych bentonitów i fosforanów melaminy.
Fig. 7. Limiting oxygen indices of composites EP6 containing modified bentonites and melamine phosphorate.

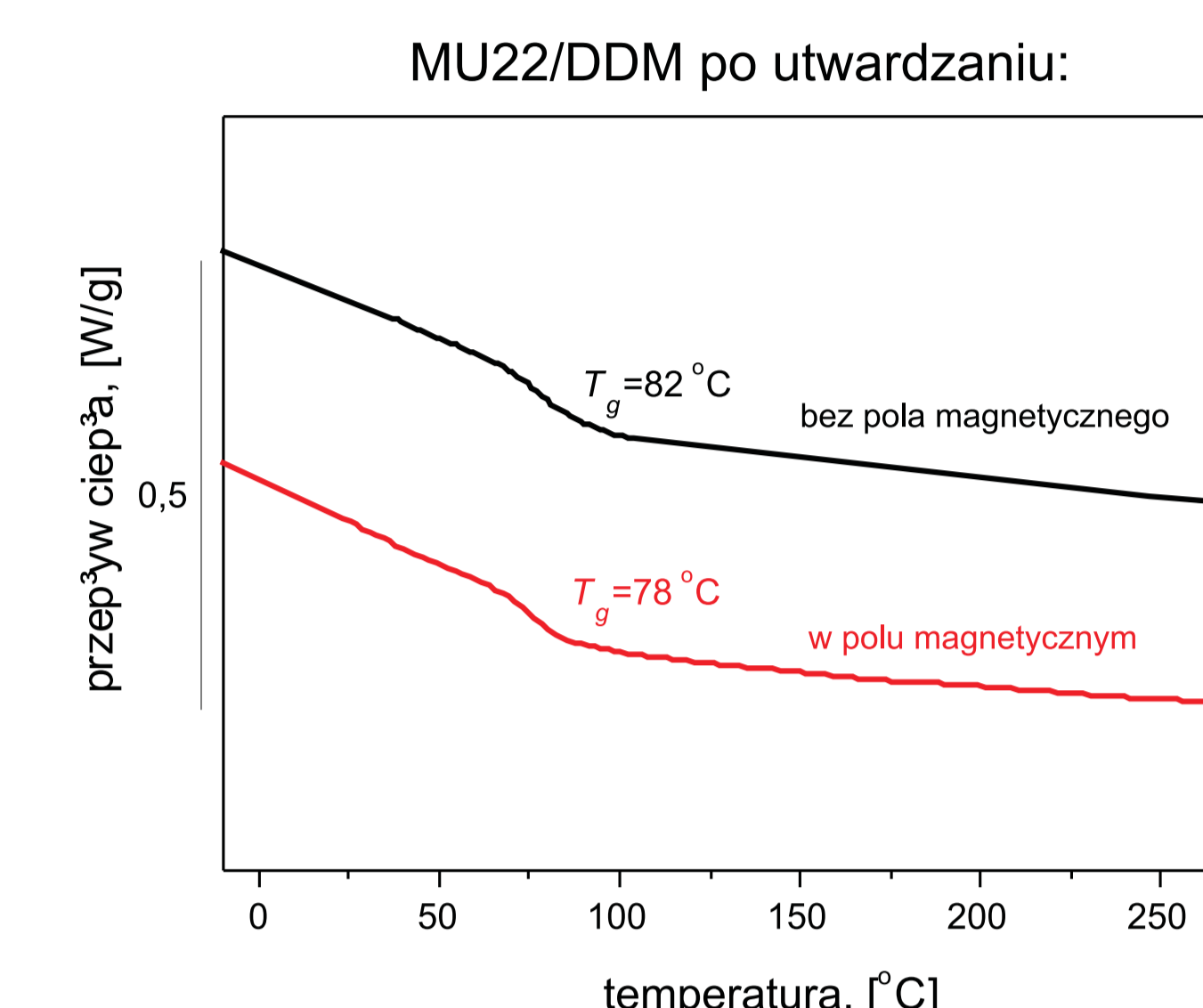
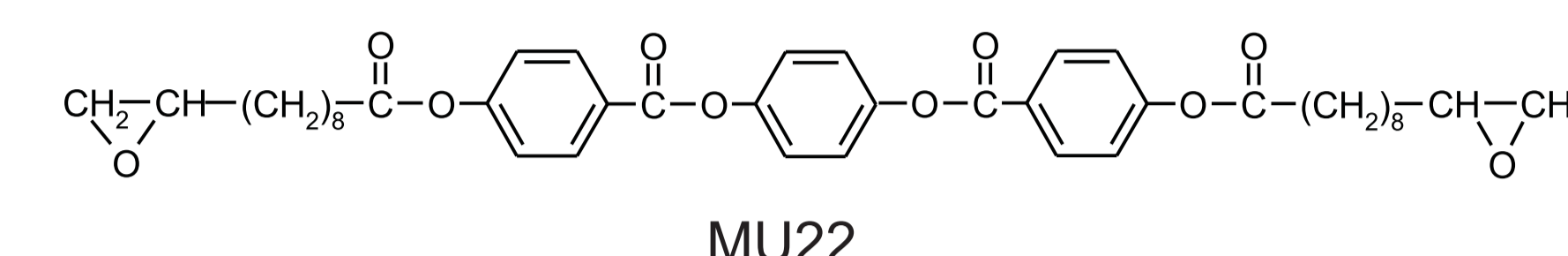


Rys. 8. Indeks tlenowy laminatów węglowych.
Fig. 8. Limiting oxygen index of carbon fabric reinforced composites.

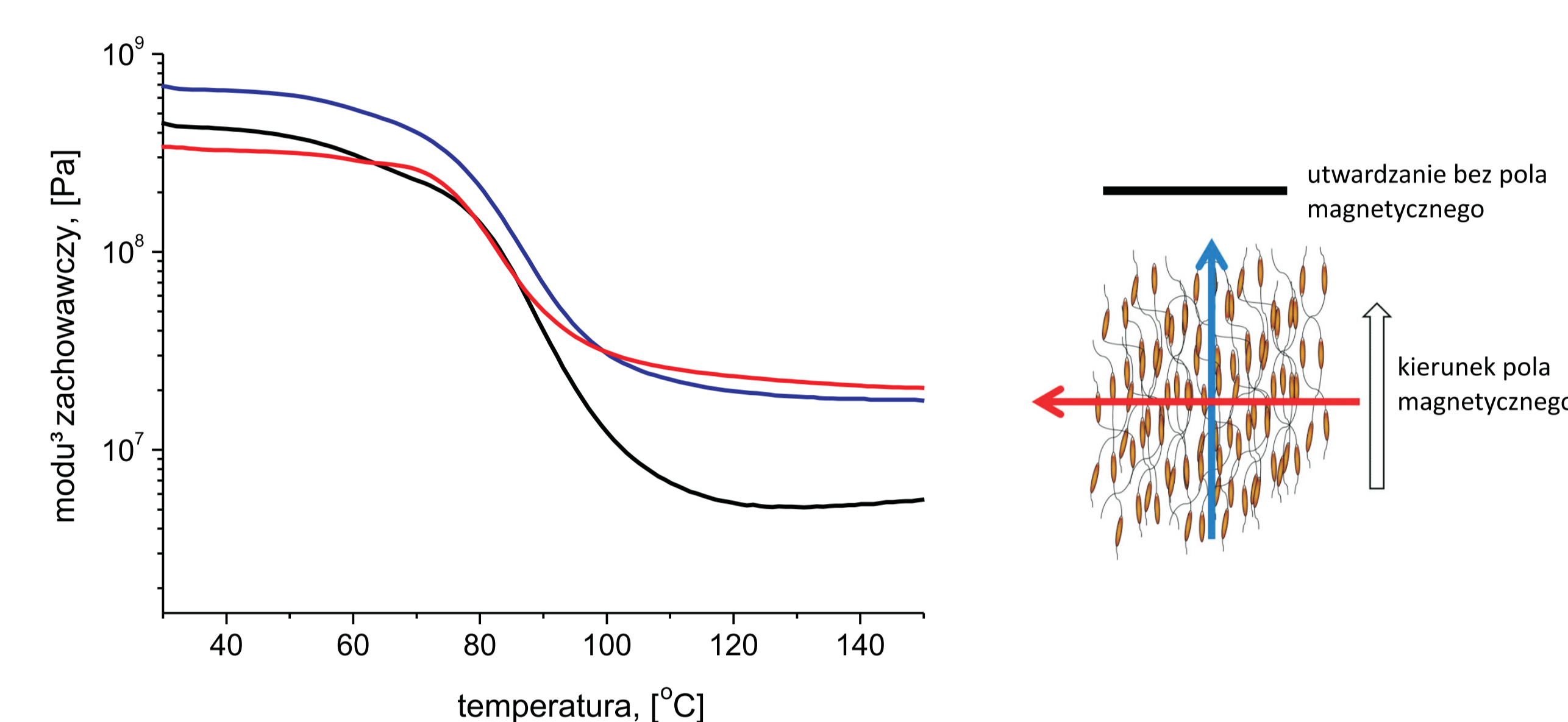


Rys. 9. Badania SEM z analizą rentgenową nadpalonych próbek laminatów węglowych na matrycy a) EP, b) EP+1%BSQPS1, c) EP+3%BSQPS1.
Fig. 9. SEM examination with X-ray analysis of partly burned carbon fiber laminates with matrices: a) EP6, b) EP6+1%BSQPS1, and c) EP6+3%BSQPS1.

OKREŚLENIE WPLYWU POLA MAGNETYCZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI UTWARDZONEJ CIEKŁOKRYSTALICZNEJ ŻYWICY EPOKSYDOWEJ MU22



Rys. 10. Analiza DSC kompozycji MU22/DDM (DDM - utwardzacz).
Fig. 10. DSC plots for composition MU22/DDM (DDM - curing agent)



Rys. 11. Analiza DMA kompozycji MU22/DDM.
Fig. 11. DMA plots for composition MU22/DDM.

Wnioski Conclusions

1. Spośród wybranych modyfikatorów najlepsze wyniki uzyskano dla soli fosfoniowej QPS1. Najlepsze efekty poprawy uniepalnienia zarówno utwardzonej kompozycji żywicy epoksydowej, jak i laminatów otrzymanych na ich osnowie uzyskano z dodatkiem 3% modyfikowanego bentonitu.
2. Zastosowanie bentonitów modyfikowanych solami fosfoniowymi do otrzymywania kompozytów epoksydowych doprowadziło do poprawy podstawowych właściwości wytrzymałościowych kompozytów.
3. Dodatek napelniacza hybrydowego (wodorotlenek glinu, modyfikowany bentonit) znacznie poprawia odporność na płomień jak również pozwala na uzyskanie optymalnych właściwości wytrzymałościowych otrzymanych kompozytów.
4. Jednym z mechanizmów polepszenia odporności na płomień jest aglomeracja krzemu i tworzenie się warstw popiołu trudno przepuszczalnych dla tlenu.
5. Utwardzanie w polu magnetycznym powoduje obniżenie temperatury zeszczenia otrzymanych produktów.
6. Utwardzanie w polu magnetycznym powoduje wzrost wytrzymałości w kierunku zgodnym z działaniem pola magnetycznego.

1. Among the bentonite modifiers studied the best results were obtained for phosphonium salt QPS1. The best flammability reduction of both cured epoxy composition and laminates made therefrom was at the amount of modified bentonite in EP6 resin equal to 3 wt. %.
2. The presence of bentonites modified with phosphonium salts in the resin used as a base of epoxy composites substantially improved mechanical properties of these composites.
3. Hybrid fillers (aluminum hydroxide, modified bentonite) substantially improve both fire resistance of composites reinforced with carbon fiber and their mechanical properties.
4. One of the proposed mechanisms of improving fire resistance of epoxy composites is an agglomeration of silica in the ash layers that are hardly penetrable for oxygen.
5. The effect of curing the epoxy resin in magnetic field was a reduction of glass transition temperature of the products.
6. An increase of tensile strength of epoxy composites in the directions of magnetic field was observed.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Publikacje:

1. Mossesy-Leszczak B., Włodarska M., Kowalik M., Łokaj K., Liquid-crystalline epoxy resins as matrices in nanocomposites with anisotropic fillers – przyjęte do druku w Macromolecular Symposia Konferencje:
1. Galina H., Modyfikacja Małocząsteczkowych żywic epoksydowych; Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7.06.2013; Materiały Polimerowe, praca zbiorowa pod redakcją T. i S. Spychaj, wyd. ZUT, Szczecin 2013, 31-32
2. Oleksy M., Heneczowski M., Oliwa R., Galina H., Hybrydowe kompozyty żywicy chemoutwardzalnych; Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7.06.2013; Materiały Polimerowe, praca zbiorowa pod redakcją T. i S. Spychaj, wyd. ZUT, Szczecin 2013, 57-58
3. Mossesy-Leszczak B., Galina H., Włodarska M., Kowalik M., Określenie wpływu pola magnetycznego na właściwości utwardzonych ciekłokrystalicznych kompozycji epoksydowych; Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7.06.2013; Materiały Polimerowe, praca zbiorowa pod redakcją T. i S. Spychaj, wyd. ZUT, Szczecin 2013, 93-94
4. Oliwa R., Heneczowski M., Oleksy M., Galina H., Laminaty epoksydowe o zwiększonej odporności na płomień; Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7.06.2013; Materiały Polimerowe, praca zbiorowa pod redakcją T. i S. Spychaj, wyd. ZUT, Szczecin 2013, 107-108

Prace inżynierskie:

1. Adam Kozub, Modyfikacje żywicy epoksydowych związkami fosforu i krzemu, promotor: prof. dr hab. inż. Henryk Galina, data obrony: 2013-02-06
2. Anna Rzeźnik, Kompozyty żywicy syntetycznych z dodatkiem wytopionych napelniaczy, promotor: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2013-02-06
3. Ewa Angrys, Żywice epoksydowe modyfikowane związkami krzemu, promotor: prof. dr hab. inż. Henryk Galina, data obrony: 2013-02-06
4. Karolina Skawińska, Kompozyty modyfikowanych żywic chemoutwardzalnych, promotor: dr hab. inż. Maciej Heneczowski, data obrony: 2013-02-06
5. Magdalena Sobczyk, Kompozyty polimerowe z dodatkiem wytopionych napelniaczy, promotor: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2013-02-06
6. Sabina Drozdowska, Termiczne i mechaniczne właściwości modyfikowanych żywic epoksydowych, promotor: prof. dr hab. inż. Henryk Galina, data obrony: 2013-02-06
7. Anna Szumier, Analiza wpływu dodatku wybranych napelniaczy na reaktywność kompozycji z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową, promotor: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak, data obrony: 2013-02-07
8. Dagmara Depa, Napelniacze pochodzenia naturalnego stosowane do modyfikacji żywicy epoksydowych, promotor: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak, data obrony: 2013-02-07
9. Dariusz Stec, Opracowanie metodyki przygotowania próbek kompozycji z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową do utwardzania w polu magnetycznym, promotor: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak, data obrony: 2013-02-07