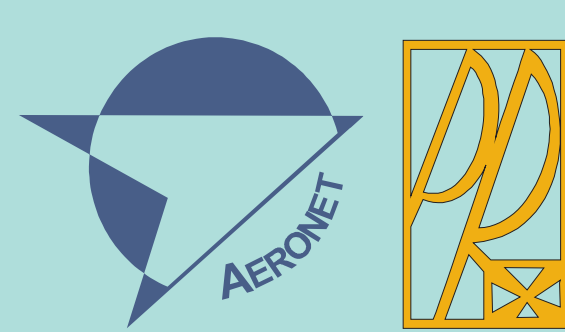


Nowoczesne technologie materiałów stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



KONFERENCJA
RADY PARTNERÓW CZT AERONET
i PANELE EKSPERTÓW
25-26 Maja 2015

ZB 6

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

Badanie wytrzymałości na rozciąganie udarowe laminatów wzmocnionych jednokierunkowymi tkaninami szklanymi i węglowymi z osnową epoksydową z dodatkiem modyfikowanych glinokrzemianów
Impact tensile strength of laminates reinforced with unidirectional glass or carbon fabrics with epoxy matrix containing modified aluminosilicates

Przygotowano kompozycje epoksydowe z dodatkiem 1-3% bentonitów modyfikowanych czwartorzędowymi solami amoniowymi i fosfoniowymi oraz handlowymi antypirenów (polifosforan amonu APP, dipentaerytrytol DPER) tak aby całkowita ilość dodatków nie przekraczała 23% mas., które wykorzystano jako osnowy laminatów wzmocnionych jednokierunkowymi tkaninami szklanymi i węglowymi. Ponadto zbadano wpływ zawartości modyfikowanych bentonitów na czas żelowania oraz energię aktywacji żelowania kompozycji epoksydowych oraz zbadano wytrzymałość na rozciąganie udarowe laminatów z osnowami tych kompozycji.

Otrzymano sztywne pianki poliuretanowe, które zostały wykonane jednoetapowo w wyniku spienienia przedmieszki polioliowej oraz diizocyanianu. Przedmieszkę polioliową wykonano poprzez homogenizację polioliu, stabilizatora piany i poroforu z antypirenami stosując szybkoobrotowy mieszalnik, w którym elementem homogenizującym jest mieszadło turbinowe (30 min.) oraz szybkoobrotowy mieszalnik typu cylinder w cylindrze (10min.). Otrzymane pianki poddano badaniom odporności na płomień w komorze UL-94 oraz w mikrokalorymtrze stożkowym.

Otrzymano kompozyty przekładkowe o zwiększonej odporności na płomień, składające się z laminatów szklanych i węglowych oraz sztywnych pianek poliuretanowych.

Epoxy compositions were prepared containing 1-3 wt.% of bentonite modified with quaternary ammonium or phosphonium salts as well as commercial flame retardants (ammonium polyphosphate APP, dipentaerythritol DPER) so that the total amount of the filler did not exceed 23 wt.%. The compositions were used as matrices for laminates reinforced with unidirectional glass and carbon fabrics. The effect of bentonite content on gelation time, and curing activation energy was determined and the impact tensile strength of the resulting laminates measured.

Novel rigid polyurethane foams were prepared in a one stage process of foaming a polyol premix and diisocyanate. The polyol premix was prepared by homogenizing polyol, foam stabilizer and flame retardants on a high-speed mixer equipped with a turbine propeller (for 30 min.) and then on a high-speed mixer of a cylinder-in-cylinder construction (for 10 min.). The flammability of foams was tested in an UL-94 chamber and in cone microcalorimeter.

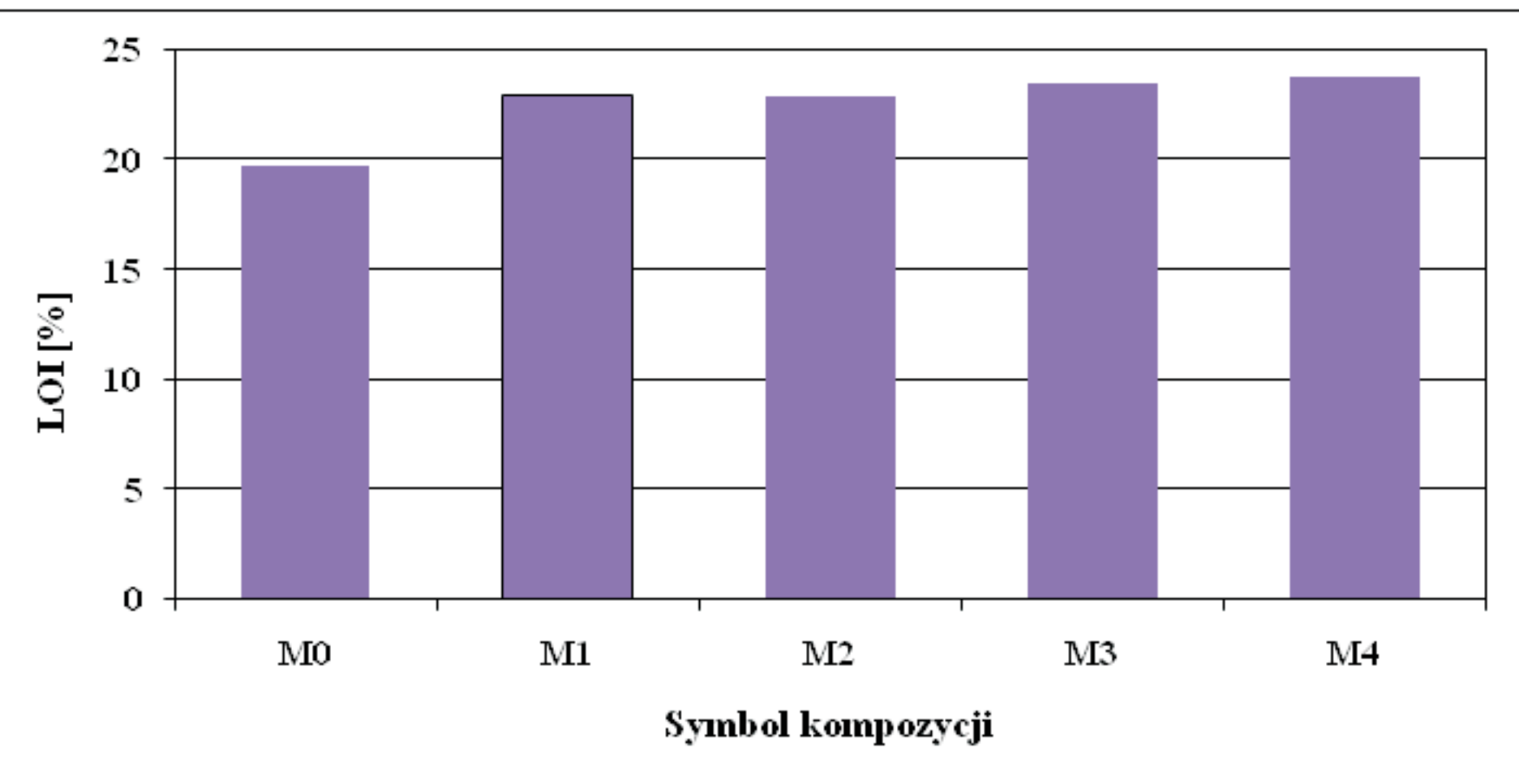
Multilayer composites of improved flame resistance were prepared consisting of glass or carbon laminates and rigid polyurethane foams.

Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowych zawierających dodatki uniepalniające
Preparation of rigid polyurethane foams containing flame retardants

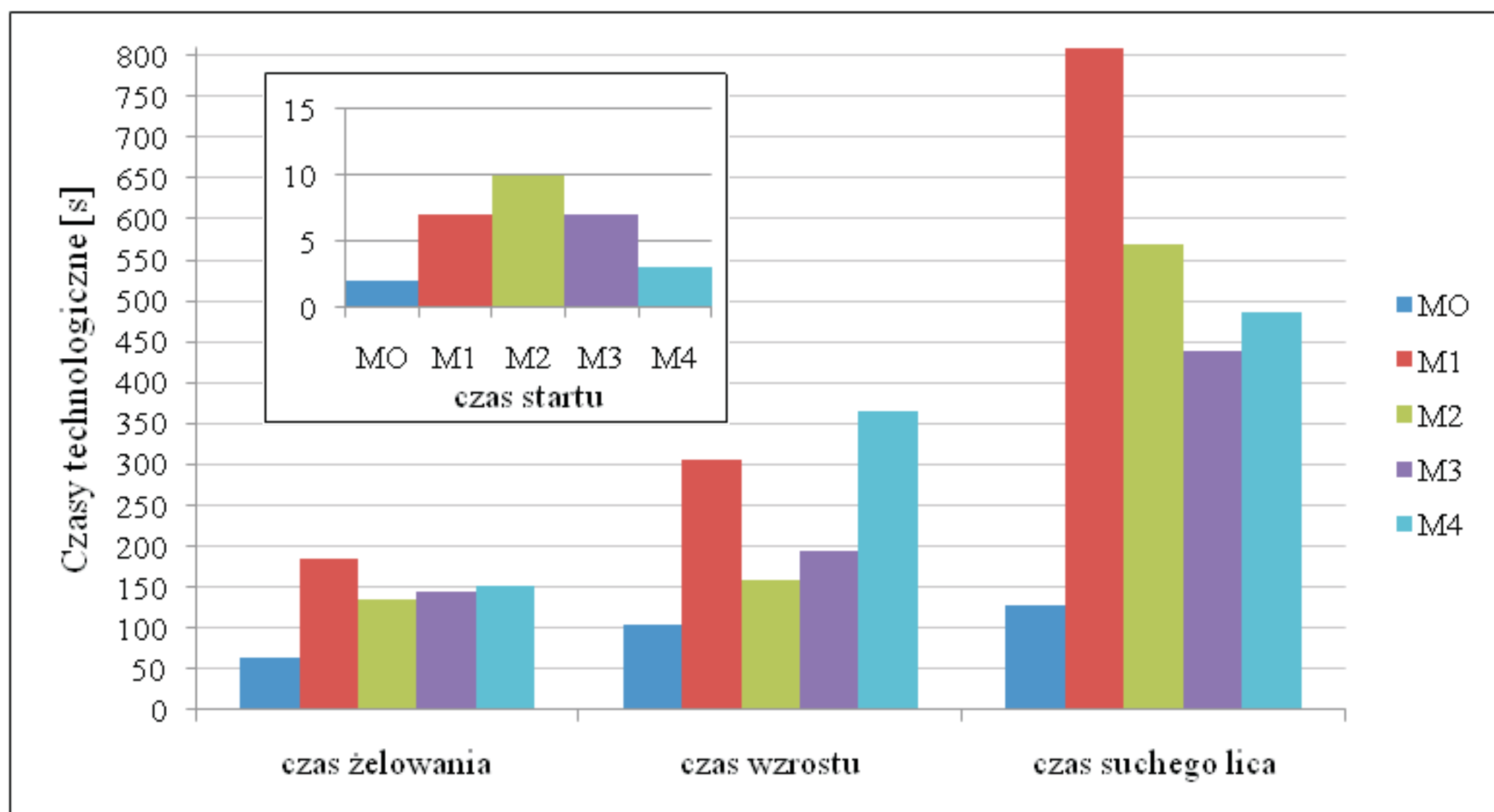
Tabela 2. Skład kompozycji poliuretanowych
Table 2. Composition of polyurethane polymers

Symbol kompozycji	M0	M1	M2	M3	M4
Rokopol G441	29,89	24,81	25,74	25,81	25,81
Glikol etylenowy	3,32	2,87	2,86	2,87	2,87
MDI	64,42	55,64	55,38	55,64	55,64
H ₂ O	1,46	1,43	1,43	1,43	1,43
DABCO	0,38	0,34	0,33	0,34	0,34
Momentive/NaxSilicone	0,33	0,29	0,37	0,29	0,29
TEP	-	4,30	4,29	4,30	4,30
BSQPS1	-	-	0,72	-	-
MH	-	-	-	0,72	-
GE	-	-	-	-	0,72
Kwas borsowy	-	0,73	-	-	-
APP	-	8,60	8,58	8,60	8,60

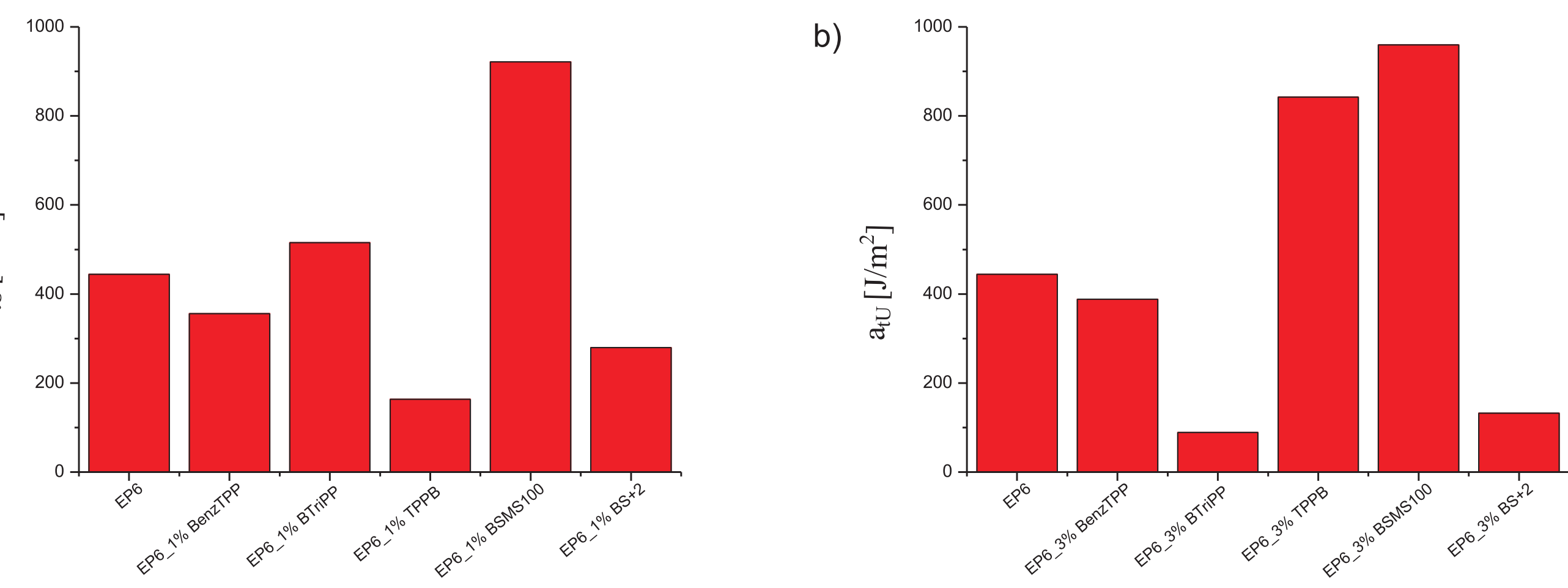
Wyjaśnienie skrótów:
MDI - 4,4'-dizocyanianudifenylometanu
DABCO - 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
TEP - fosforan trietylu
APP - poli(fosforan amonu)
GE - ekspandowany grafit
Rokopol G441 - polioli
Momentive Nax Silicone - środek stabilizujący piankę
BSQPS1 - bentonit modyfikowany solą fosfoniową
MH - haloizyt modyfikowany mocznikiem
FR - kombinacja antypirenów



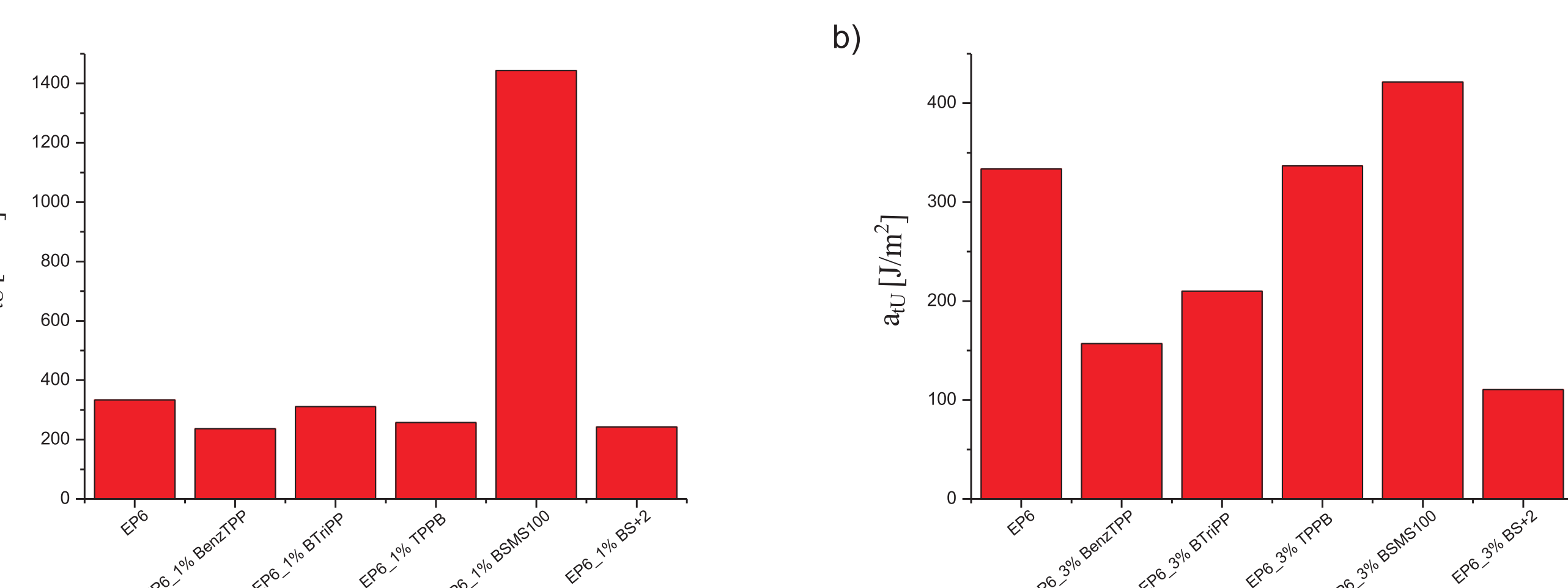
Rys. 5. Wartość indeksu tlenowego sztywnych pianek poliuretanowych
Fig. 5. Limiting Oxygen Index of rigid polyurethane foams



Rys. 6. Czasy technologiczne poszczególnych pianek poliuretanowych
Fig. 6. Processing times of polyurethane foams preparation



Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie udarowe laminatów węglowych z osnową EP6 oraz EP6 z dodatkiem: 1% (a) i 3% (b) modyfikowanych glinokrzemianów
Fig. 1. Impact tensile strength of laminates reinforced with unidirectional carbon fabrics with epoxy matrix containing: 1% (a) and 3% (b) modified aluminosilicates



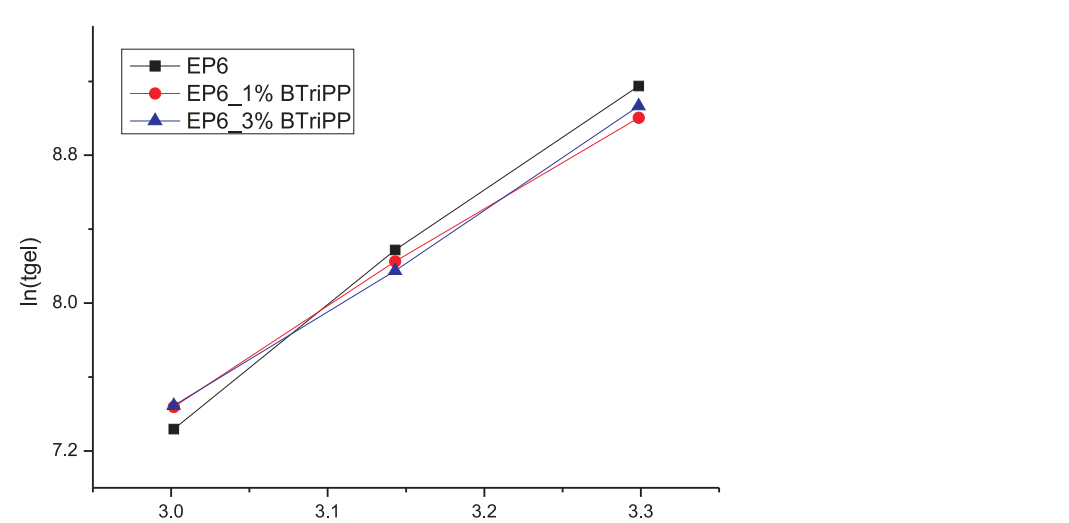
Rys. 2. Wytrzymałość na rozciąganie udarowe laminatów szklanych z osnową EP6 oraz EP6 z dodatkiem: 1% (a) i 3% (b) modyfikowanych glinokrzemianów
Fig. 2. Impact tensile strength of laminates reinforced with unidirectional glass fabrics with epoxy matrix containing: 1% (a) and 3% (b) modified aluminosilicates

Wyznaczanie czasu żelowania oraz energii aktywacji żelowania kompozycji epoksydowych z dodatkiem modyfikowanych glinokrzemianów
Gelation time and curing activation energy of epoxy compositions containing modified aluminosilicates

Tabela 1. Czasy żelowania i wartości energii aktywacji EP6 oraz kompozycji epoksydowych z dodatkiem modyfikowanych glinokrzemianów
Table 1. Gelation time and curing activation energy of EP6 and EP6 containing modified aluminosilicates

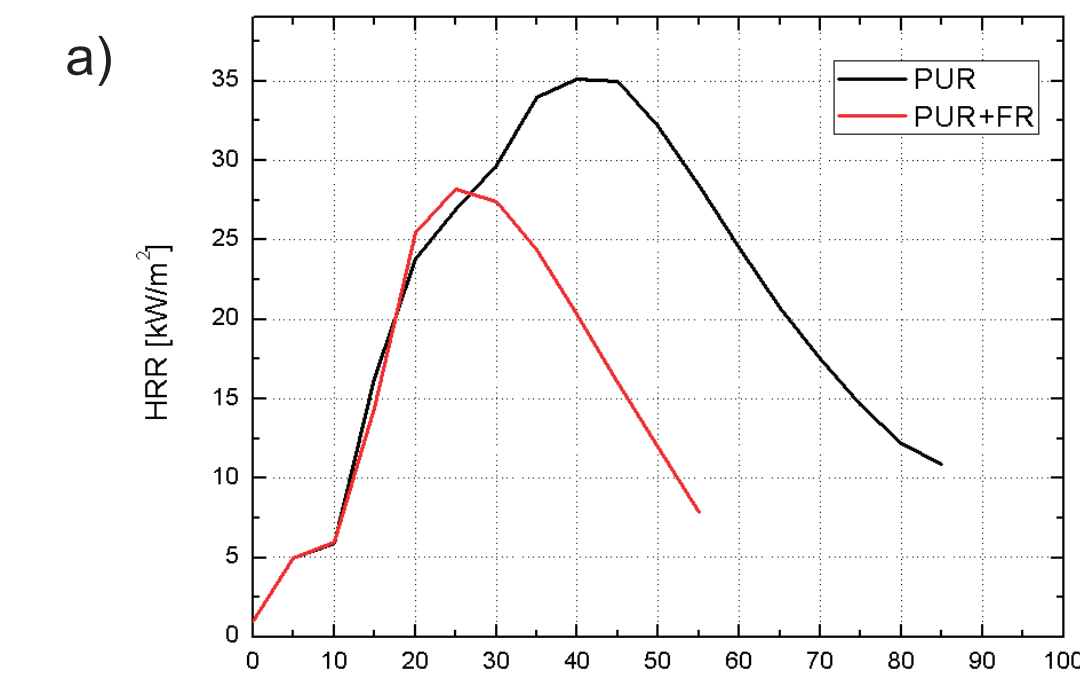
Kompozycja	Temperatura sieciowania [K]	Czas sieciowania [s]	Ea [J/mol]
EP6	303	9632	50,712
EP6_1%BS-1	318	3975	
	333	1508	
EP6_1%BS-2	303	8123	
	318	3737	
	333	1700	
EP6_3%BS-1	303	5765	
	318	3552	
	333	1712	
EP6_3%BS-2	303	9475	
	318	3626	
	333	1556	
EP6_3%BS-3	303	8916	
	318	3522	
	333	1550	
EP6_1%TPPBr	303	7985	
	318	3254	
	333	1499	
EP6_3%TPPBr	303	7531	
	318	3188	
	333	1116	
EP6_1%BSMS100	303	8847	
	318	3378	
	333	1542	
EP6_3%BSMS100	303	8506	
	318	3360	
	333	1652	
EP6_1%BS-2	303	9316	
	318	3784	
	333	1784	
EP6_3%BS-2	303	9746	
	318	3654	
	333	1768	

Rys. 3. Przebieg zmian modułu zachowawczego oraz strątności w trakcie żelowania EP6 w temperaturze 30°C
Fig. 3. Changes of storage and loss moduli during cure of epoxy resin EP6 at 30°C



Rys. 4. Wykres Arrheniusa oparty na czasie żelowania EP6
Fig. 4. Arrhenius plot for curing time of EP6 resin

Opracowanie założeń technologicznych do urządzenia laboratoryjnego do wytwarzania maty kompozytowej „Prepreg”
Technological data for the laboratory composite assembling line 'Prepreg'



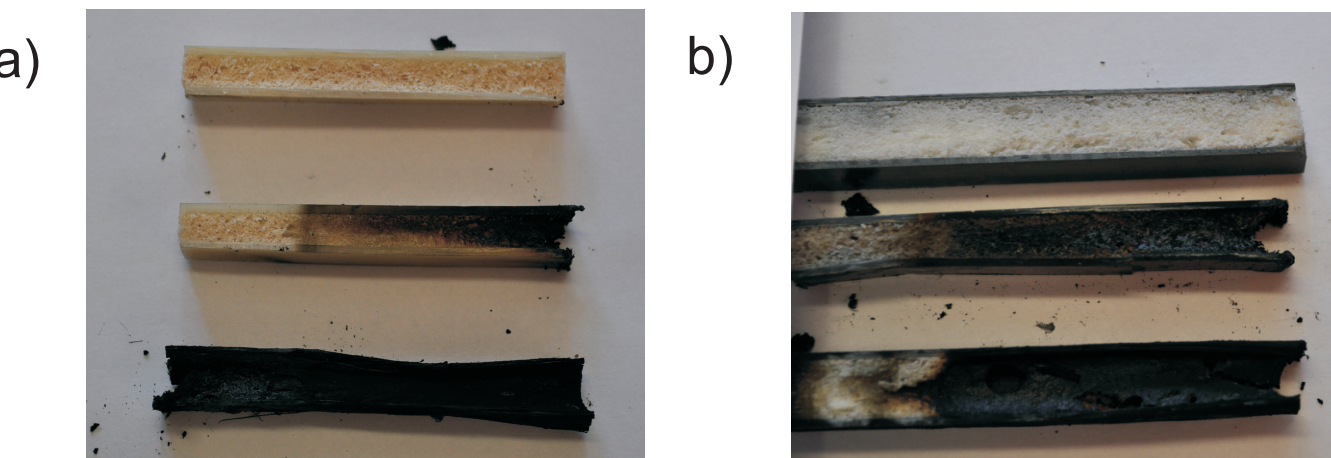
Rys. 7. Przebieg zmian wydzielonego ciepła (HRR) (a) oraz masy próbki (ML) (b) w funkcji czasu modyfikowanych i niemodyfikowanych sztywnych pianek poliuretanowych
Fig. 7. Time dependence of heat release rate (HRR) (a) and mass of specimen (ML) (b) for unmodified and modified rigid polyurethane foams

Tabela 3. Właściwości technologiczne pianek poliuretanowych oraz wyniki uzyskane podczas badania palności według LOI UL-94
Table 3. Technical parameters of polyurethane foams and flame resistance properties in LOI and UL-94 tests

Nazwa	M0	PUR+FR
Czas startu [s]	8	7
Czas żelowania [s]	64	112
Czas wzrostu [s]	100	143
Czas suchego lica [s]	139	267
Gęstość pozorną [kg/m³]	32	46
Nawilżalność [%]	5,4	6,0
Temperatura spieniania [°C]	154	123
Napięcie ściskające przy 10% odkształceniu [kPa]	264	187
UL-94 V	-	V-0
LOI	19,6	28

Otrzymywanie kompozytów przekładkowych “sandwich” o zwiększonej odporności na płomień
Preparation of multilayer composites “sandwich” with improved flame resistance

Rys. 9. Budowa kompozytu przekładkowego
Fig. 9. Structure of the multilayer composite



Rys. 10. Wygląd próbek kompozytów przekładkowych: szklanych (a), węglowych (b) po badaniu odporności na płomień wg normy UL-94
Fig. 10. Multilayer composite samples with glass (a) and carbon (b) face sheets after UL-94 flammability tests

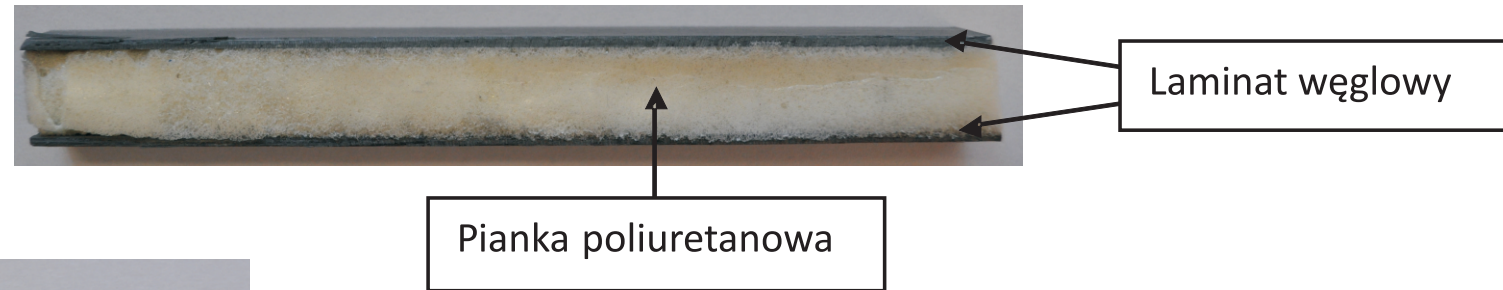
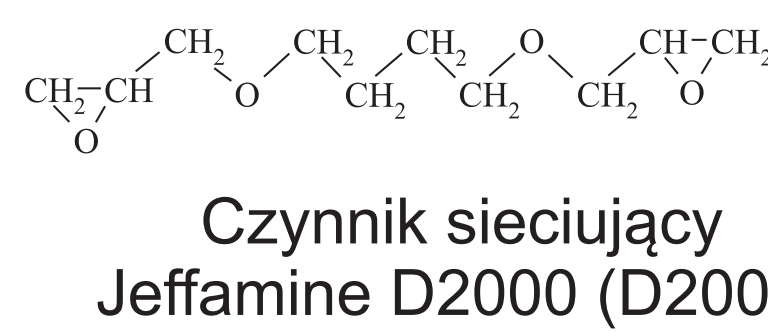


Tabela 4. Wyniki badania w komorze UL-94 oraz wartości LOI kompozytów przekładkowych
Table 4. Results of UL-94 and LOI flammability tests for the multilayer composites

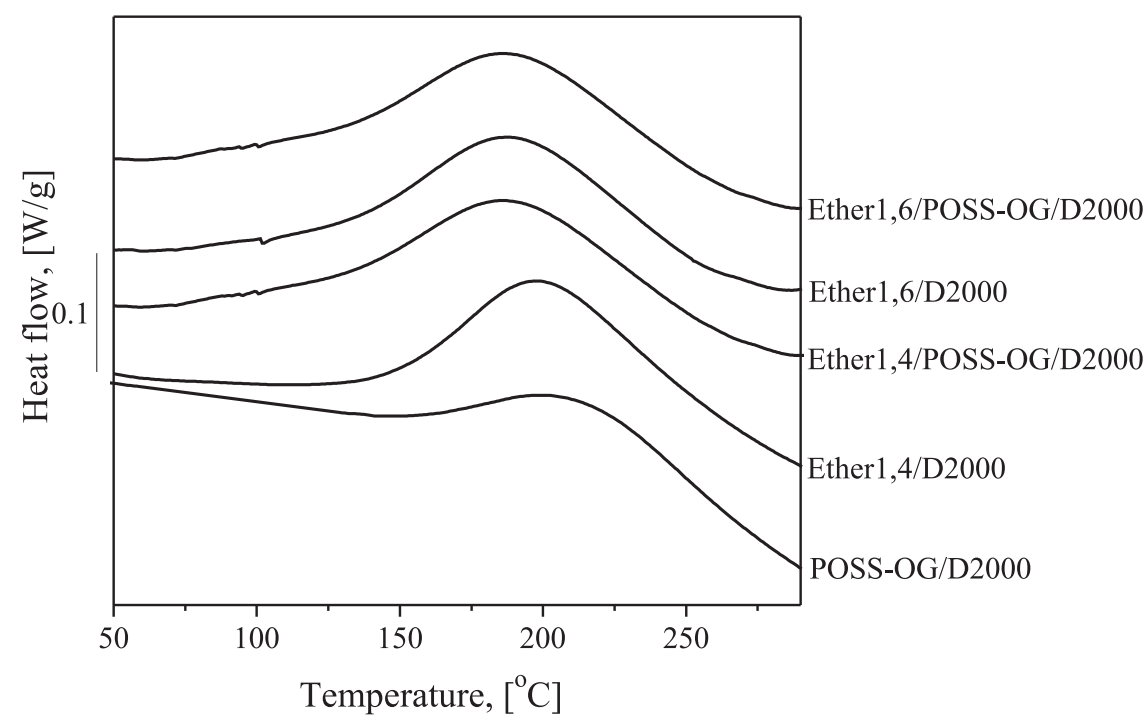
Nazwa	Ubytek masy [%]	Klasa palności	LOI [%]
EP6/Glass/M0	1,1	-	-
EP6+FR/Glass PUR+FR	1,8	V-1	-
EP6/carbon/M0	20,4	-	19,9
EP6+FR/carbon PUR+FR	26,2	V-1	25,9

Elastomery epoksydowe modyfikowane zmniejszającymi palność silseskwioxanami
Epoxy elastomers modified with flame retardants silsesquioxane

Struktury stosowanych żywic epoksydowych, reaktywnego napelniacza i czynnika sieciującego
Chemical structures of the epoxy resins, curing agent and the nanofiller
Żywicę epoksydową
Eter diglicydylowy 1,4-butanodiolu (Ether1,4)
Eter diglicydylowy 1,6-heksanodiolu (Ether1,6)

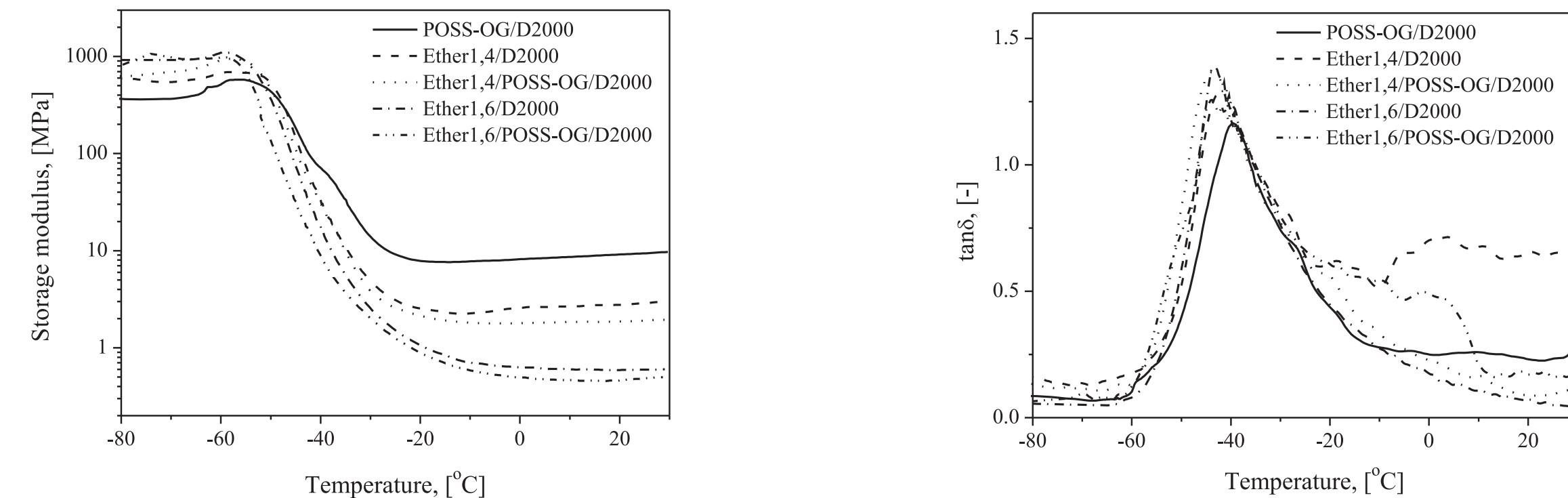


Analiza procesu sieciowania
Analysis of the crosslinking reaction



Rys. 11. Termogramy DSC kompozycji (szybkość ogrzewania: 10 K/min)
Fig. 11. DSC thermograms of epoxy compositions (heating rate: 10K/min)

Właściwości termomechaniczne usieciowanych kompozycji
Thermomechanical properties of the cross-linked compositions



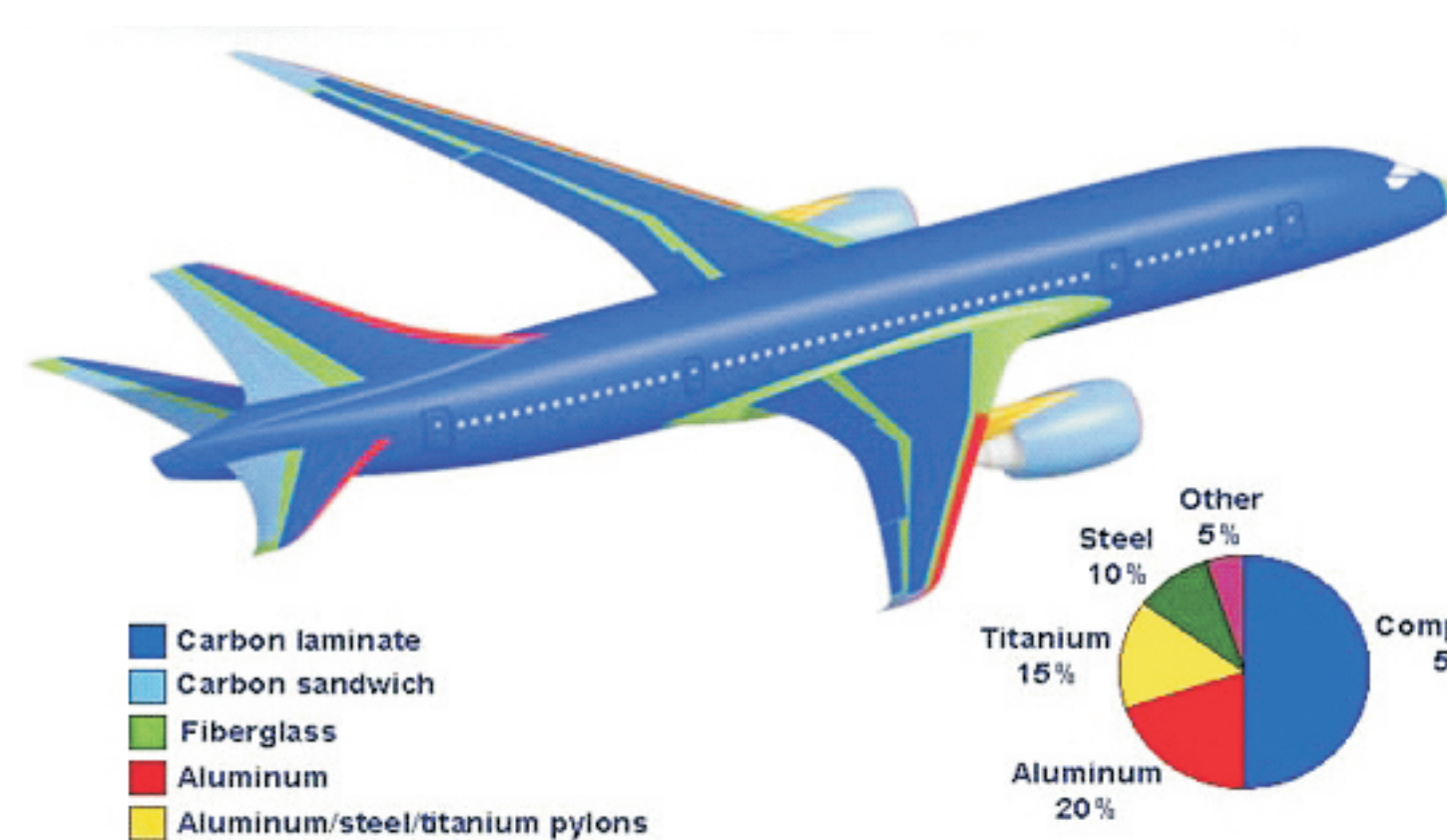
Rys. 12. Termogramy DMA usieciowanych kompozycji
Fig. 12. DMA thermograms of cured compositions

Rys. 13. Termogramy DMA usieciowanych kompozycji
Fig. 13. DMA thermograms of cured compositions

Wnioski Conclusions

- Czas żelowania kompozycji epoksydowych z dodatkiem modyfikowanych glinokrzemianów uległ skróceniu w porównaniu do nienapelnionej żywicy epoksydowej. Największą zmianę zaobserwowano dla kompozycji z dodatkiem 1% BSTPPBr.
- Dodatek modyfikowanych glinokrzemianów do żywicy epoksydowej spowodował zmniejszenie wartości energii aktywacji żelowania. Największy spadek Ea zaobserwowano dla kompozycji z dodatkiem 1% BSBrTPP.
- Dodatek modyfikowanych bentonitów do osnowy epoksydowej skutkowało zwiększeniem wytrzymałości na rozciąganie udarowe laminatów szklanych i węglowych. Największą zmianę uzyskano gdy jako osnowy użyto kompozycji z dodatkiem 1% bentonitu modyfikowanego solą amoniową MS100.
- Otrzymano kompozyty przekładkowe o klasie palności V-1 według normy UL-94.
- Dodatek POSS-OG do eterów diglicydylowych 1,4-butanodiolu i 1,6-heksanodiolu:
 - spowodował obniżenie bezwzględnej wartości entalpii reakcji sieciowania,
 - obniża wartość modułu zachowawczego i zwiększa elastyczność otrzymanych kompozycji.
- The gelation times of epoxy compositions containing modified aluminosilicates are shorter as compared with those for unfilled resin. The highest change was recorded for the resin containing 1 wt.% of bentonite BSTPPBr.
- The presence of modified aluminosilicates reduced the curing activation energy (Ea) of the filled epoxy resin. Again, the biggest reduction of Ea was observed for the sample containing 1 wt.% of BSTPPBr.
- The presence of modified aluminosilicates in the epoxy matrices improved the impact tensile strength of laminates reinforced with glass or carbon fabric. The best results was obtained for the matrix containing 1 wt.% of bentonite modified with ammonium salt MS100.
- Multilayered composites were prepared of flammability class V-1, according to UL-94 test.
- Addition of POSS-OG to 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol diglycidyl ethers:
 - resulted in a reduction of the absolute value of crosslinking reaction enthalpy,
 - leads to a decrease in their storage modulus and enhances elasticity of the obtained compositions.

Przykłady zastosowania w lotnictwie Examples of application in aviation



Glass reinforced laminates prepared using flame resistant epoxy matrix can be used, e.g. as a material for aircraft cabin floor. The carbon reinforced laminates could be used as elements of turbine shield, pressurized bulkheads, spoilers etc. The laminates with a matrix containing modified with aluminosilicates only can be used as elements of tail fin, fuselage fairing etc., where the flame resistance of material is not so strictly required.

Przykłady współpracy z przemysłem lotniczym Collaboration with aviation industry

Uzyskane wyniki badań nad opracowaniem i otrzymaniem laminatów szklanych i węglowych o zwiększonej odporności na płomień stanowią element kolejnego projektu w programie INNOLOT II przygotowywanego we współpracy z firmą MZL Mielec A Sikorsky Company. The results on development, preparation and processing of glass or carbon reinforced composites of improved flame resistance will be offered as a technology in a project INNOLOT II.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

- Publikacje**
1. Oliwa R., Heneczkowski M., Oleksy M., *Kompozyty epoksydowe do zastosowań w przemyśle lotniczym* Polimery, 2015, 60 (3), 167-178
2. Mossety-Leszczak B., Włodarska M., *Liquid-crystalline epoxy thermosets as matrices for ordered nanocomposites - a summary of experimental studies*, Polymer Composites, 2015,
3. Mossety-Leszczak B., Ostyńska P., Galina H., *Epoxy elastomers modified with silsesquioxane*, praca przyjęta do druku w Macromolecular Symposia
- Prace inż., mgr, dr, hab.**
prace habilitacyjne:
1. Dr hab. inż., Mariusz Oleksy, *Technologia Rapid Prototyping hybrydowych nanokompozytów polimerowych stosowanych na elementy maszyn*, Politechnika Rzeszowska, 13.05.2015
- prace doktorskie:**
1. Dr inż. Rafał Oliwa, *Kompozyty epoksydowe do zastosowań w lotnictwie*, Politechnika Rzeszowska, 14.01.2015, promotor: dr hab. inż. Maciej Heneczkowski, prof. PRZ
- prace inżynierskie:**
1. Kinga Labno, *Zbadanie wpływu parametrów formowania na właściwości kształtek otrzymanych techniką Fused Deposition Modeling (FDM)*, Politechnika Rzeszowska, 24.02.2015, promotor: dr hab. inż. Maciej Heneczkowski, prof. PRZ
2. Edyta Niemczyk, *Porowate kompozyty polimerowe o zmniejszonej palności*, Politechnika Rzeszowska, 02.02.2015, promotor: dr hab. inż. Maciej Heneczkowski, prof. PRZ
3. Sabina Lemiech, *Określenie wpływu pola magnetycznego na morfologię ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej*, Politechnika Rzeszowska, 30.01.2015, promotor: dr inż. Beata Mossety-Leszczak

PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ ZE ŚRODKÓW EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO