

# 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 napełnianiem żywicy Epidian 6 (EP6) bentonitem Spezial (BS), modyfikowanym IV-rz. solami amoniowymi (QAS) i fosfoniowymi (QPS). Wykorzystano następujące modyfikatory:

- chlorek benzyldodecyldimetyloamoniowy (QAS1)
- chlorek didodecyldimetyloamoniowy (QAS2)
- chlorek butylotriphenylofosfoniowy (QPS1)
- bromek 4-karboksy-trifenylofosfoniowy (QPS2)

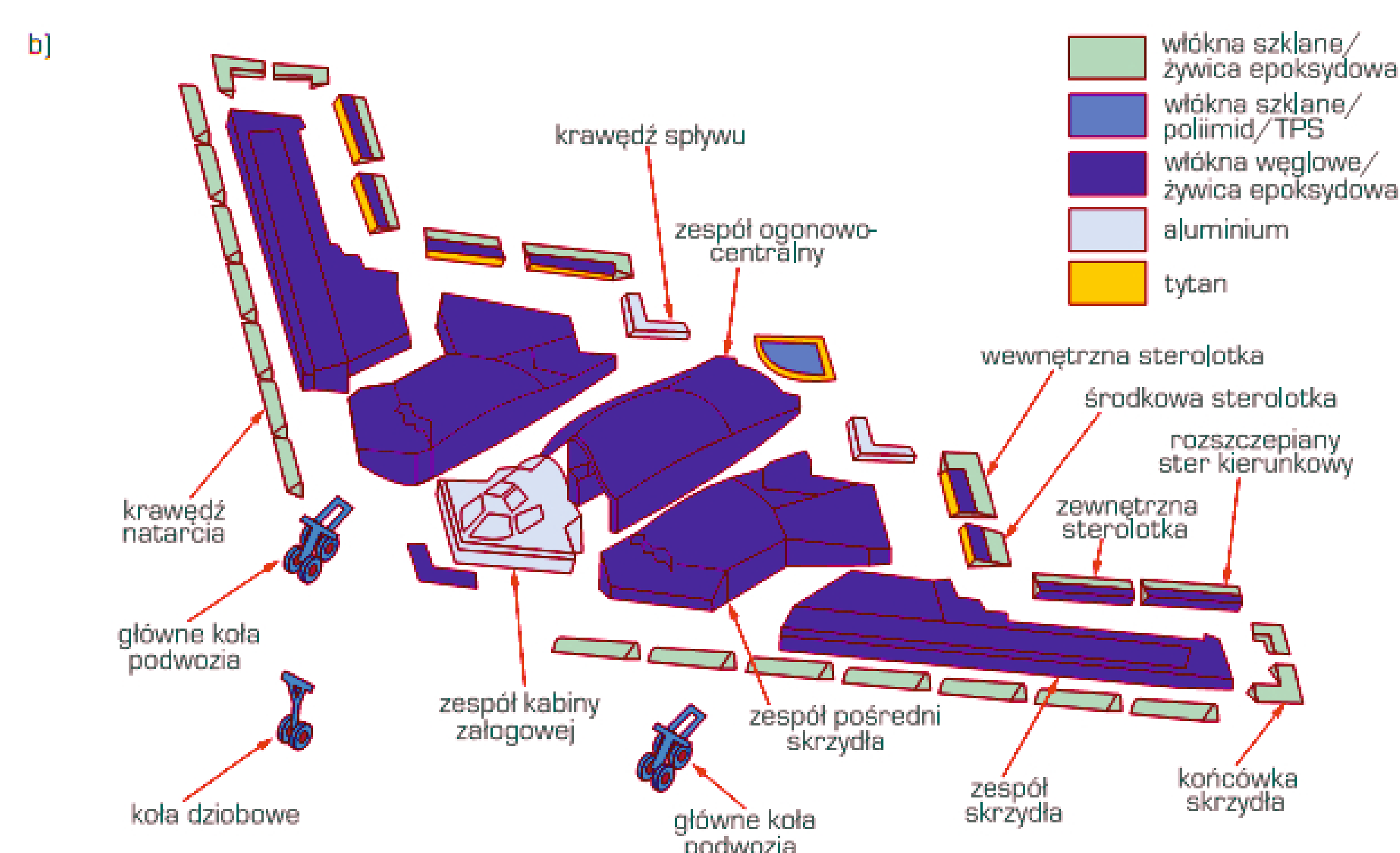
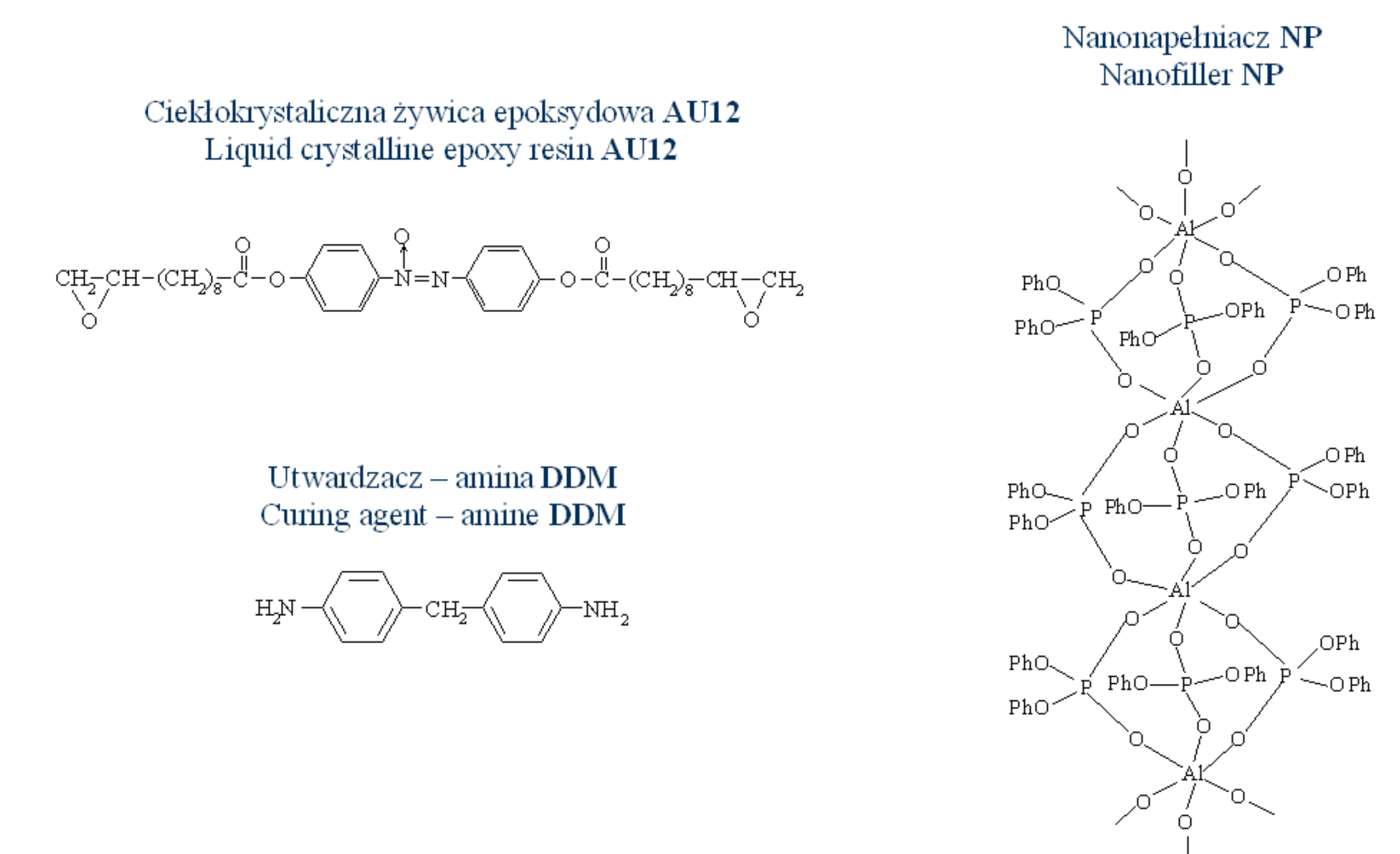
Zbadano wpływ zawartości modyfikowanego bentonitu na właściwości użytkowe otrzymanych nanokompozytów oraz laminatów na osnowie badanych nanokompozytów wzmocnionych tkaninami szklanymi. Udział modyfikowanych bentonitów zmieniano w zakresie 1,5-4,5 % mas. Oceniono właściwości mechaniczne oraz odporność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

A commercial epoxy resin Epidian® 6 (EP6) was filled with bentonite 'Spezial' (BS) modified with quaternary ammonium salts (QAS) and phosphonium salts (QPS). The following modifiers were used:

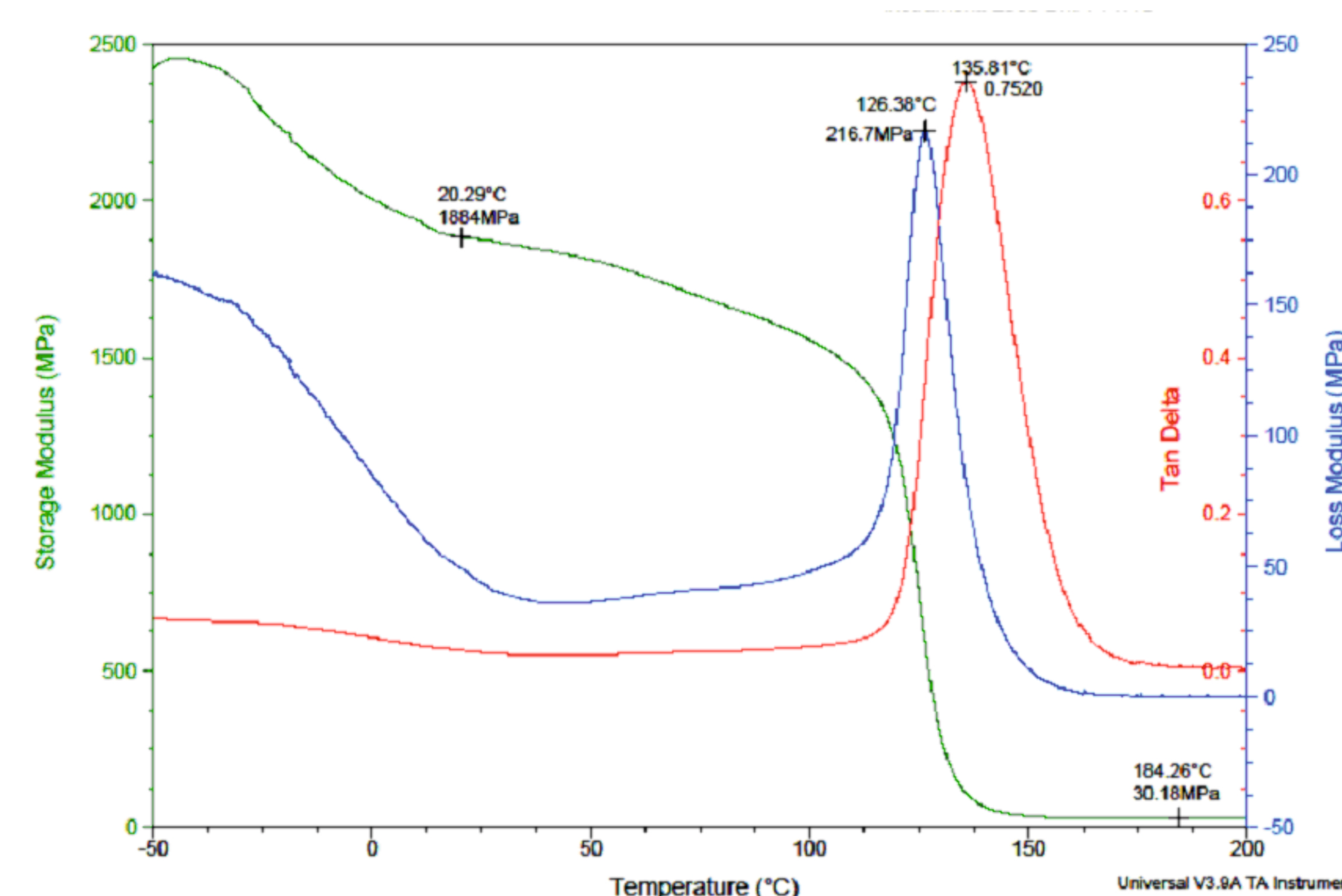
- benzyldodecyldimetylammonium chloride (QAS1)
- didodecyldimetylammonium chloride (QAS2)
- butylotriphenylphosphonium chloride (QPS1)
- 4-carboxy-triphenylphosphonium bromide (QPS2)

The effect was studied of the amount and method of incorporation of the modified bentonites into the resin on the properties of nanocomposites and laminates reinforced with glass fabrics prepared using the epoxy compositions. The content of modified bentonites was changed in the range of 1.5 to 4.5 wt.%. Mechanical properties of the composites and laminates prepared therefrom were determined and their flammability assessed from the point of view of possible application of the epoxy compositions in aviation industry. The composites with epoxy matrix containing BS modified with QAS and QPS and the laminates prepared therefrom had much improved flame resistance as compared to unfilled EP6 and its laminates.

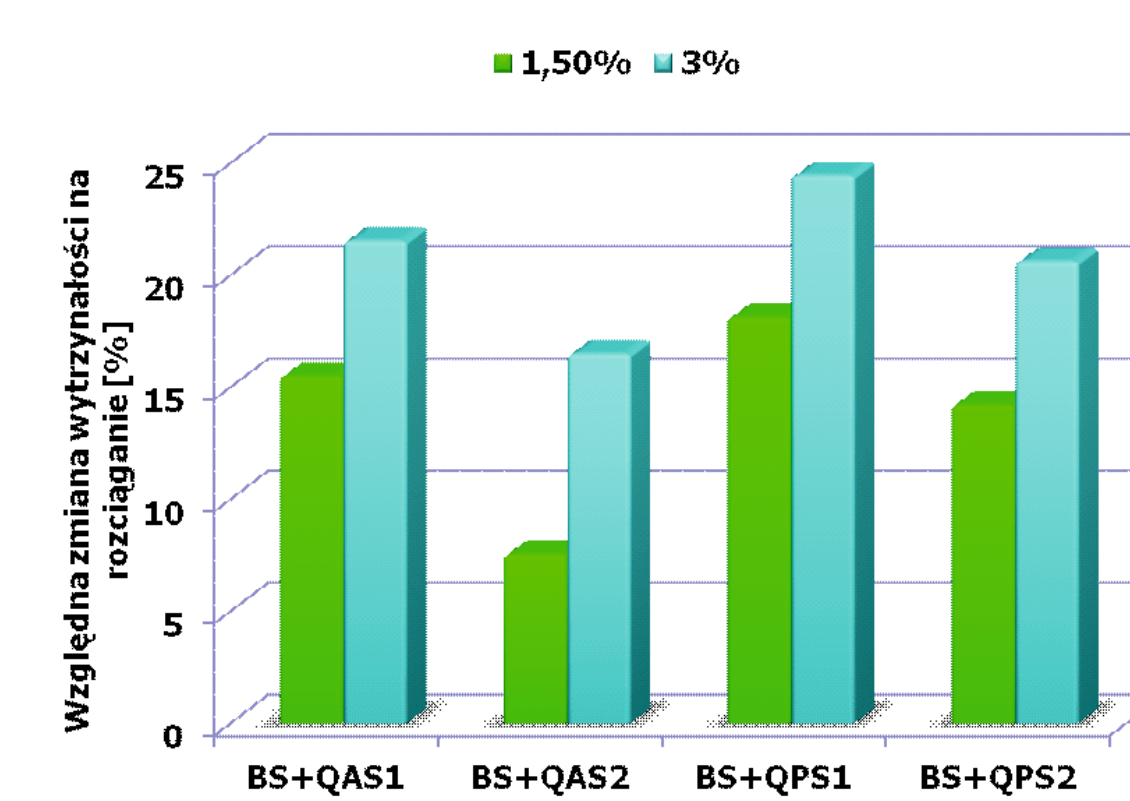
#### SKŁADNIKI KOMPOZYCJI COMPONENT OF THE COMPOSITION



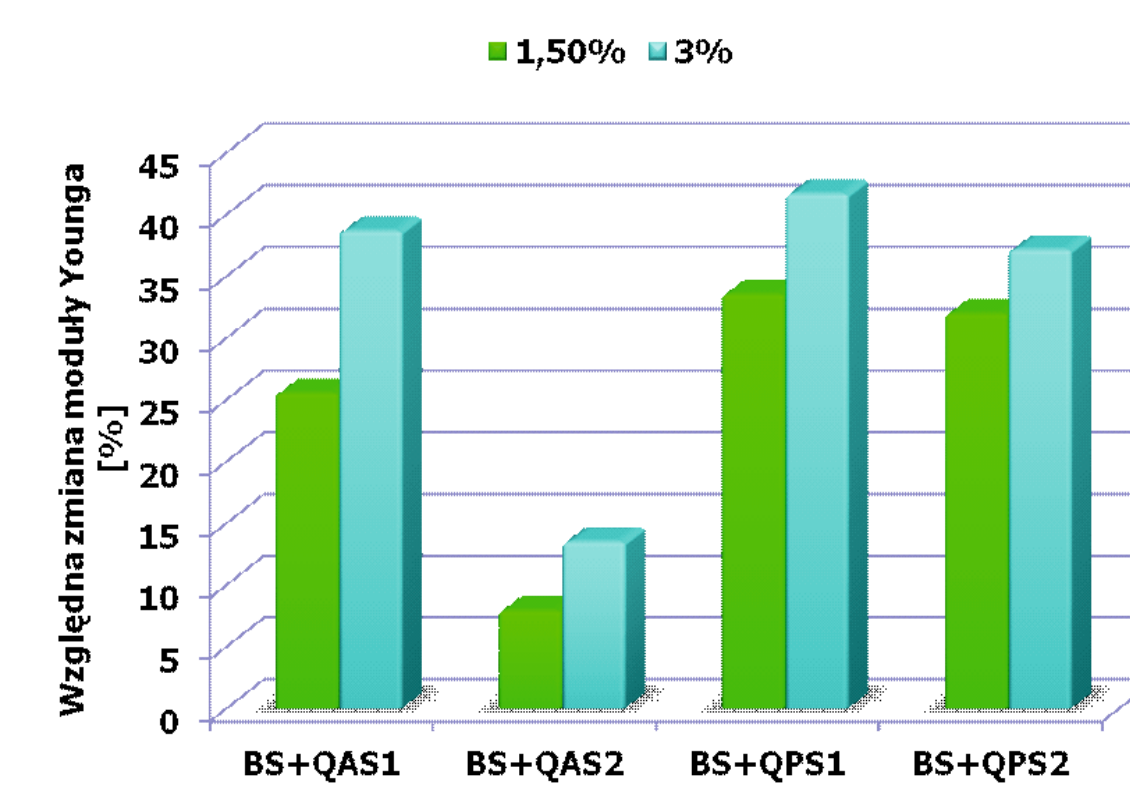
Rys. 1. Wykorzystanie materiałów kompozytowych w samolocie wojskowym „B-2 Spirit”  
Fig. 1. Use of composite materials of military airplane „B-2 Spirit”



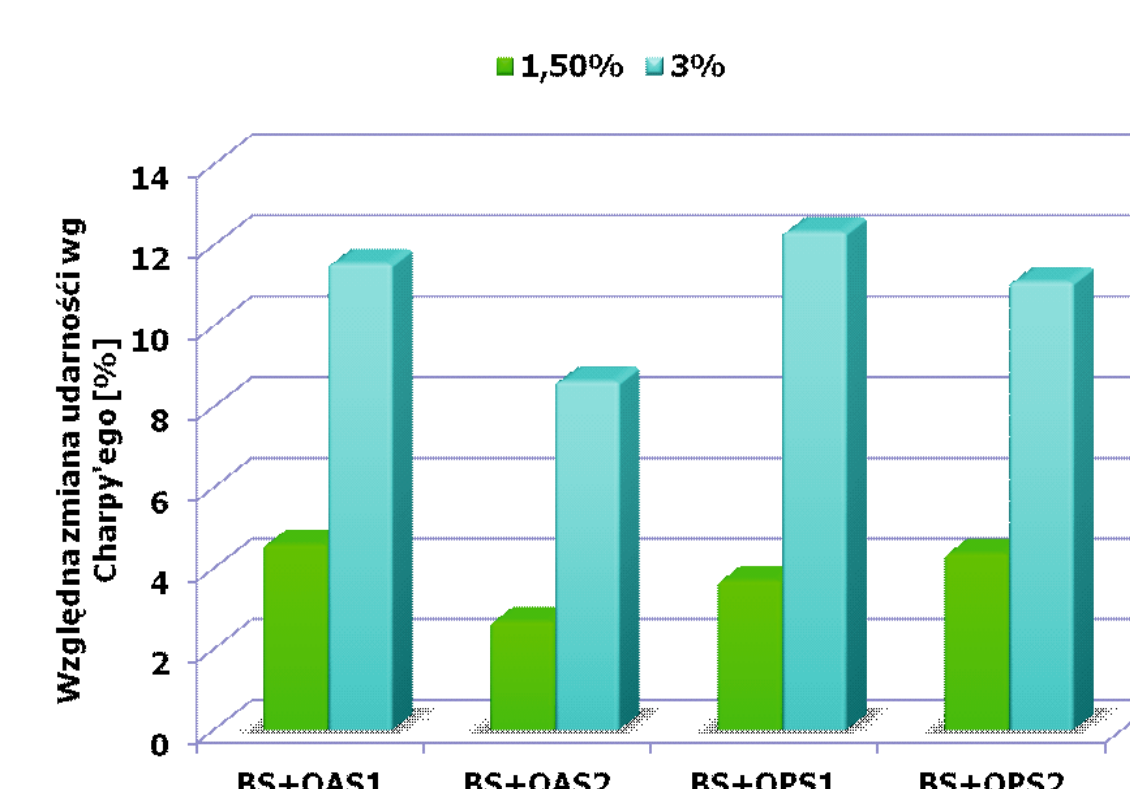
Rys. 5. Termogram DMA kompozytu EP+3%BSQPS1  
Fig. 5. DMA thermogram of composite EP+3%BSQPS1



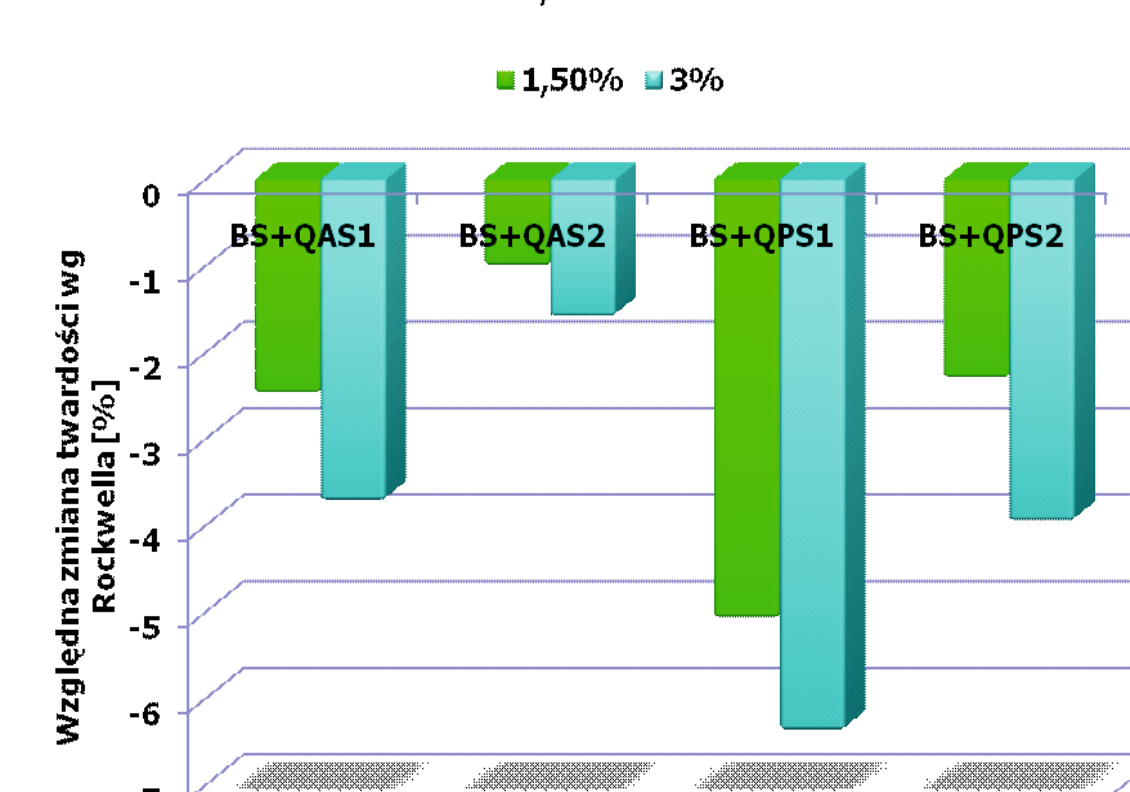
Rys. 6. Względna zmiana wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu laminatów na osnowie EP z dodatkiem modyfikowanych bentonitów.  
Fig. 6. Relative changes of static tensile strength of GRPC laminates based on epoxy resin modified with bentonites



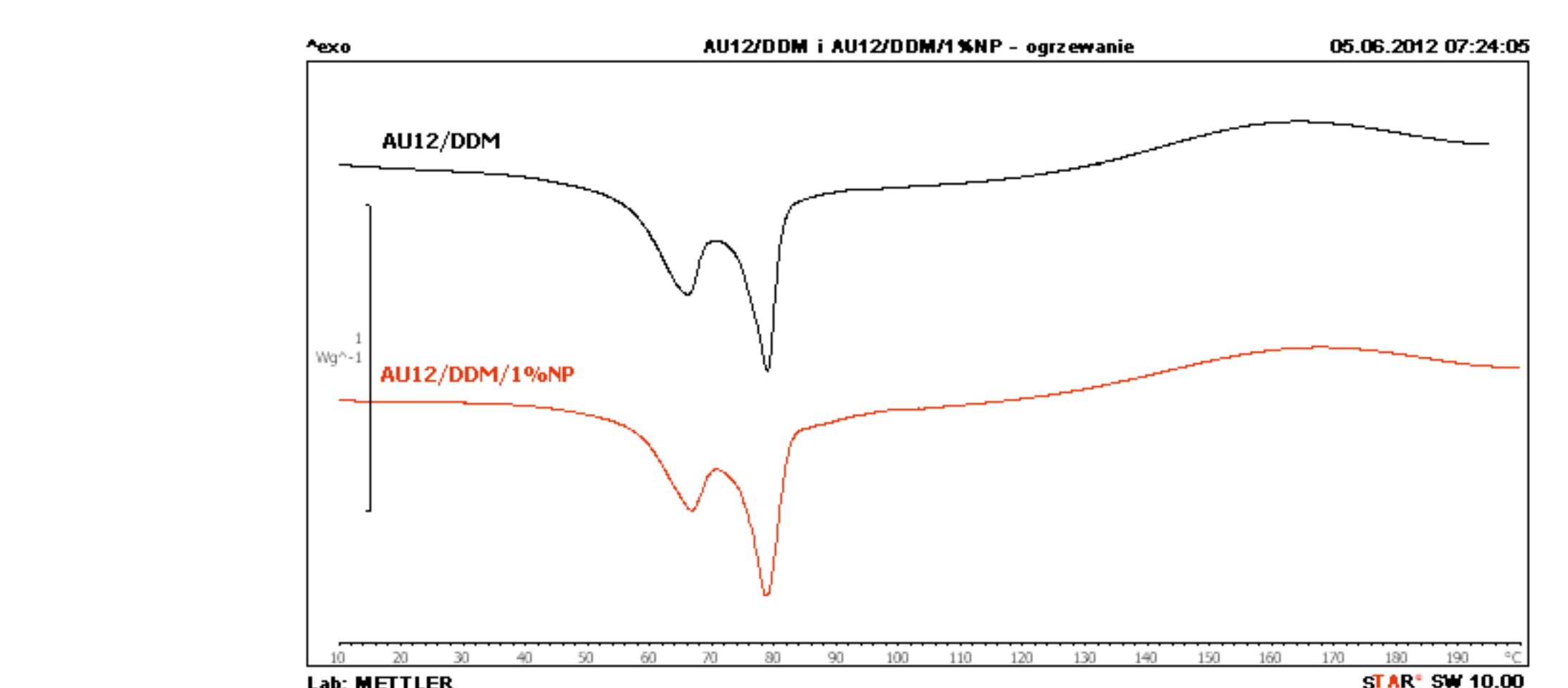
Rys. 7. Względna zmiana modułu Younga laminatów na osnowie EP z dodatkiem modyfikowanych bentonitów.  
Fig. 7. Relative changes of Young modulus of GRPC laminates based on epoxy resin modified with bentonites



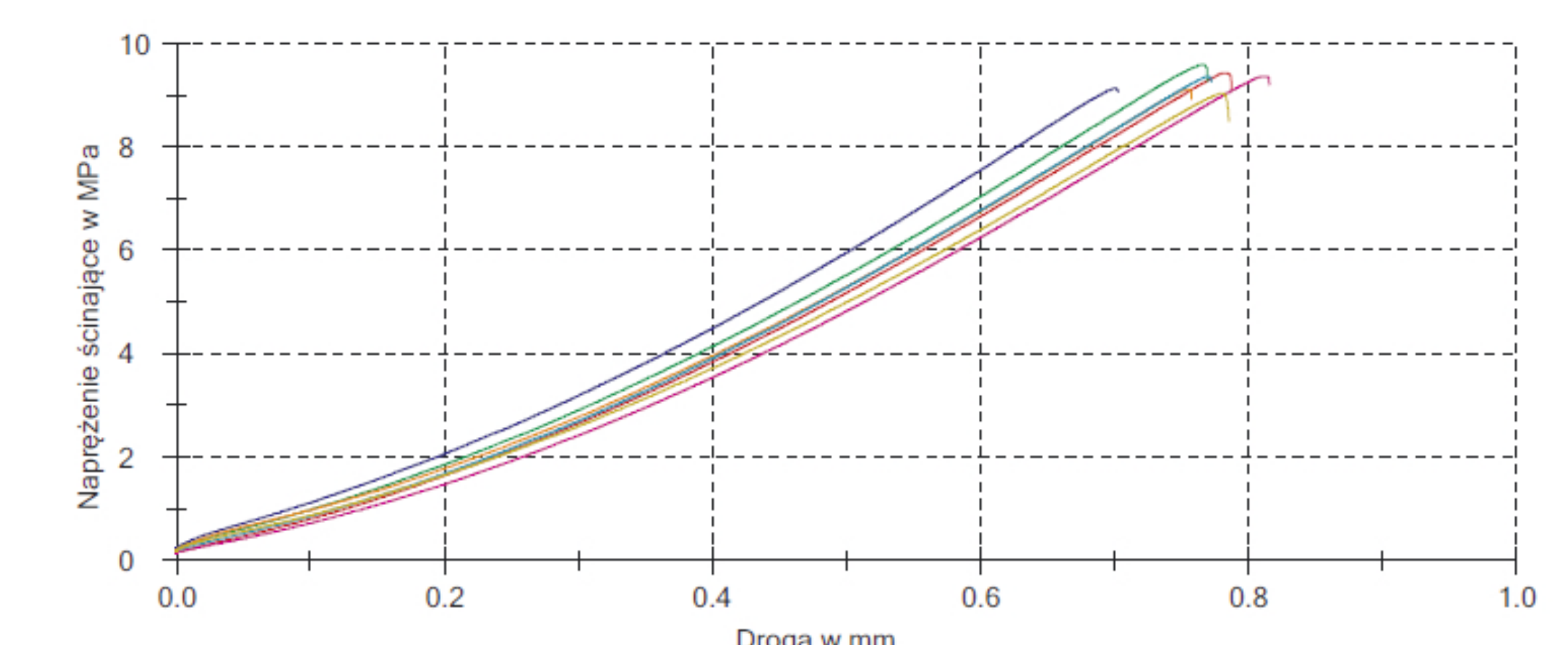
Rys. 8. Względna zmiana udarności wg. Charpy'ego laminatów na osnowie EP z dodatkiem modyfikowanych bentonitów.  
Fig. 8. Relative changes of Charpy impact strength of GRPC laminates based on epoxy resin modified with bentonites



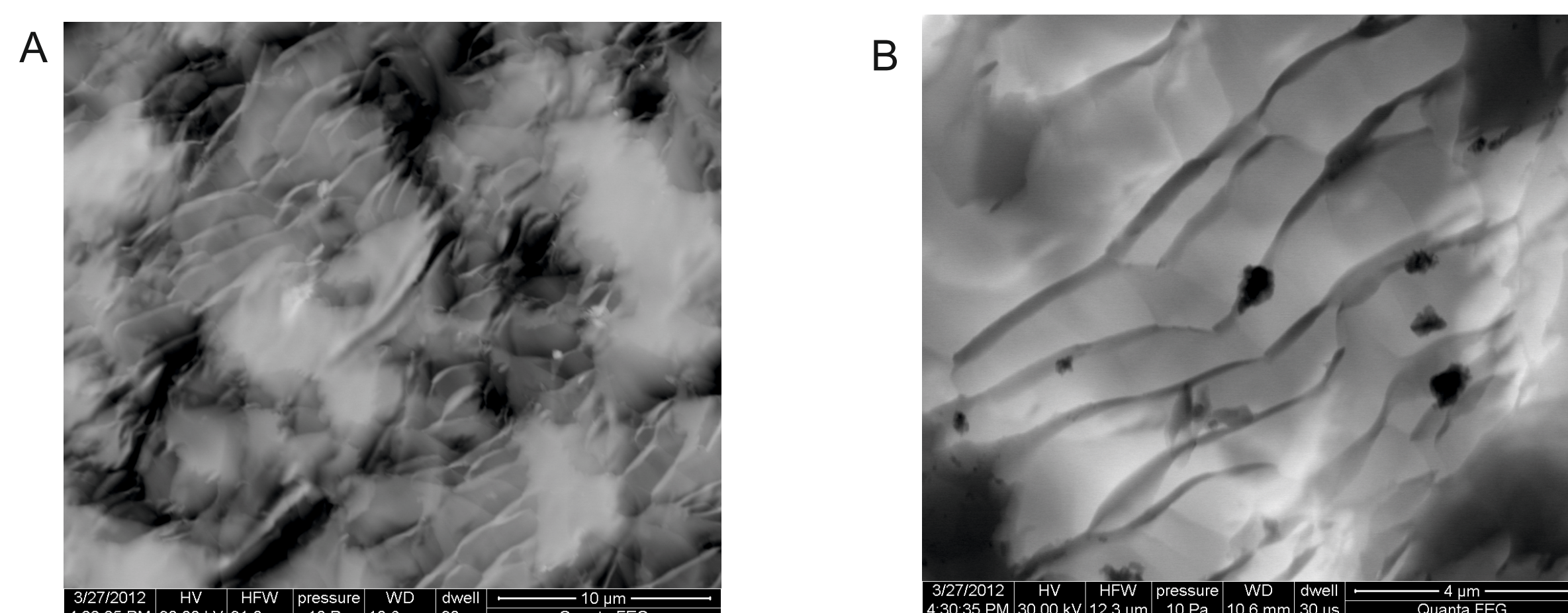
Rys. 9. Względna zmiana twardości wg Rockwella laminatów na osnowie EP z dodatkiem modyfikowanych bentonitów.  
Fig. 9. Relative changes of Rockwell hardness of GRPC laminates based on epoxy resin modified with bentonites



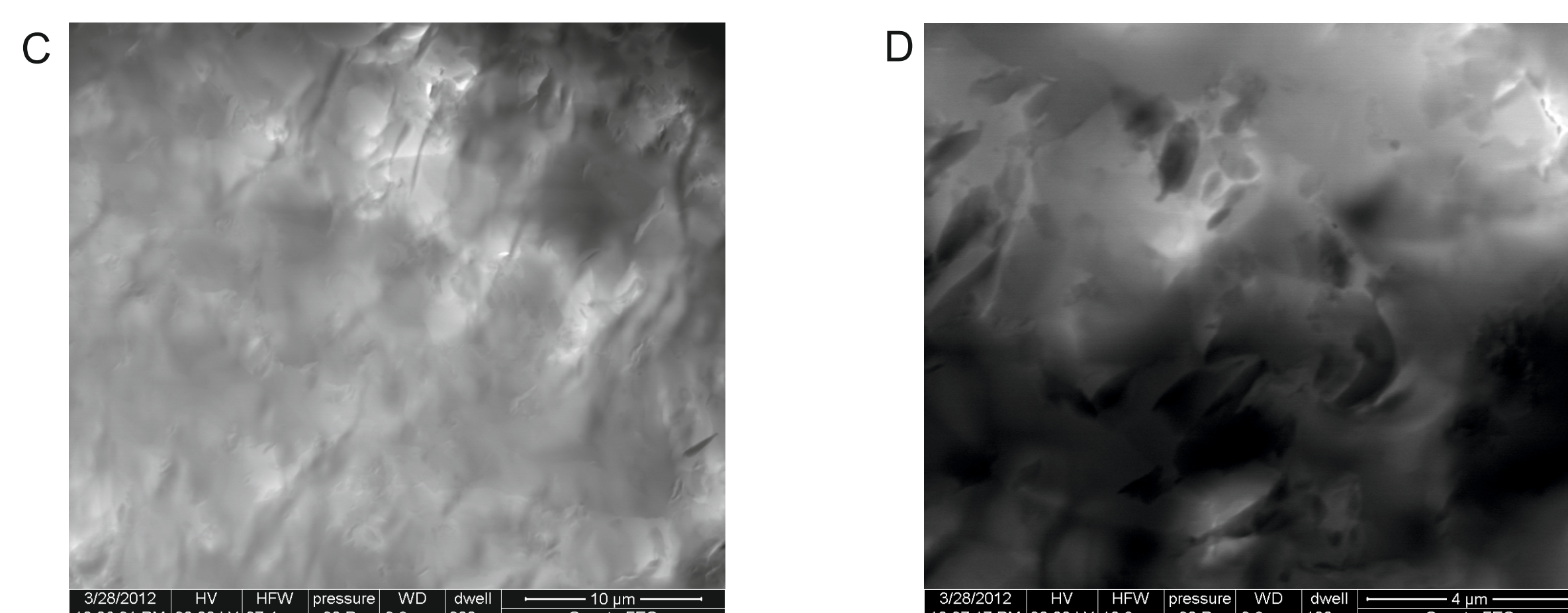
Rys. 11. Termogramy DSC kompozycji AU12/DDM i AU12/DDM/NP; szybkość zmian temperatury: 5 deg/min  
Fig. 11. DSC thermograms of AU12/DDM and AU12/DDM/NP composites; heating rate: 5 deg/min



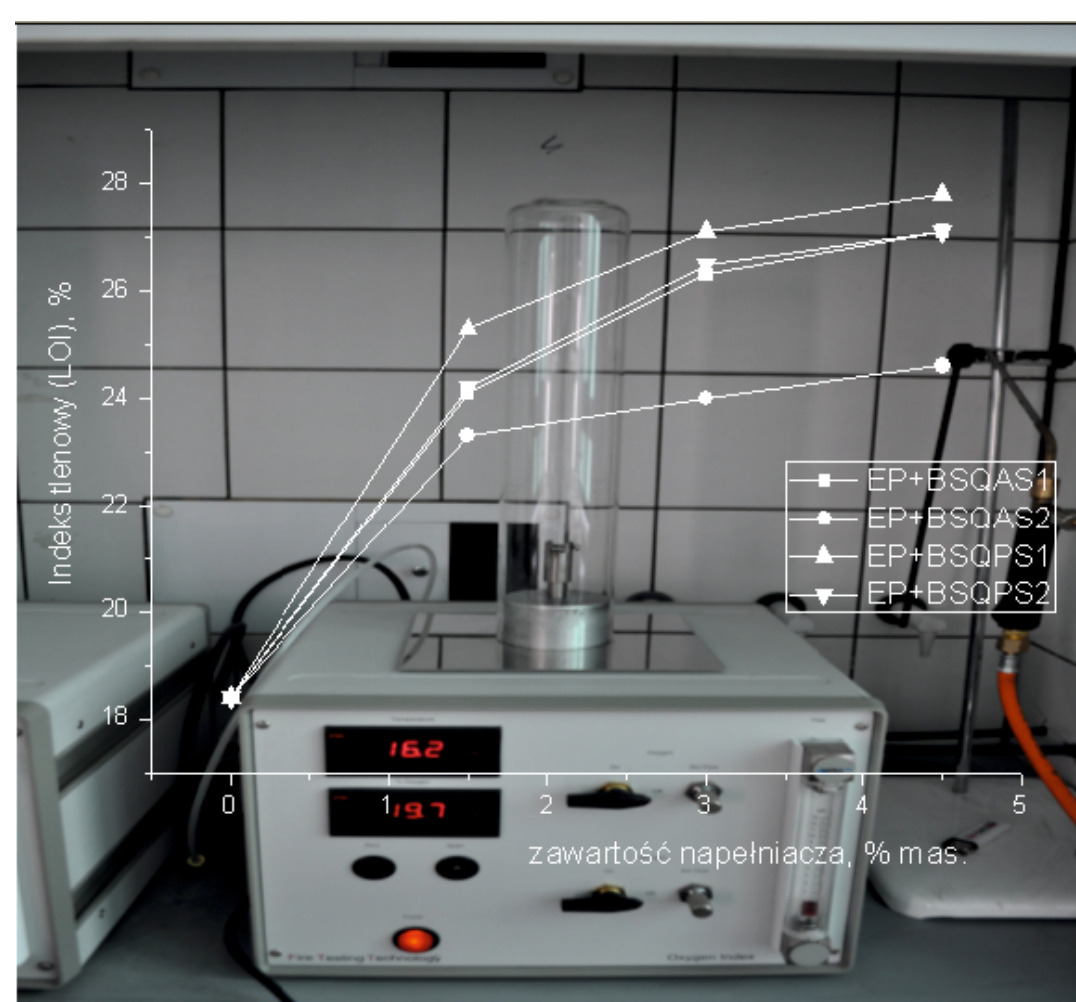
Rys. 12. Przykładowe wyniki pomiarów adhezji utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych siloksanami.  
Fig. 12. Examples of adhesion measurements for cured epoxy resins modified with siloxanes.



Rys. 2. Mikrografie TEM scinków ultramikrotomowych: a i b) nanokompozytu EP6 z 3% dodatkiem BSQAS1, c i d) nanokompozytu EP6 z 3% dodatkiem BSQPS1.  
Fig. 2. TEM images of ultramicrotome sections: a i b) nanocomposite EP6 + 3% BSQAS1, c i d) composite EP6 + 3% BSQPS1



Rys. 3. Indeksy tlenowe (LOI) kompozytów EP6 z dodatkiem BSQAS1, BSQAS2, BSQPS1 i BSQPS2.  
Fig. 3. Limiting oxygen indices of composites EP6 containing BSQAS1, BSQAS2, BSQPS1 and BSQPS2.



Rys. 4. Zdjęcia SEM kruchych przełomów próbek laminatów tkaniny szklanej z matrycą: a) EP6 i b) EP6 z 3%BSQPS1  
Fig. 4. SEM micrographs of brittle fracture surfaces of glass fabric reinforced composite and matrix: a) EP6

#### Wnioski Conclusions

1. Obecność modyfikowanych bentonitów QAS i QPS w EP6 wpłynęła na istotną poprawę właściwości wytrzymałościowych (naprężenie rozciągające, moduł Younga, udarność wg Charpy'ego) oraz odporności na płomień utwardzonych nanokompozytów, a także laminatów z tkaninami z włókna szklanego. Najlepsze właściwości uzyskano dla nanokompozytów, zawierających 3% BSQAS1 i 3%BSQPS1, a także laminatów na osnowie tej kompozycji.
2. Optymalny dodatek modyfikowanego bentonitu do żywicy epoksydowej mieści się w zakresie 1,5-3,0 % mas.
3. Otrzymano kompozyty epoksydowe o właściwościach anizotropowych poprzez zastosowanie ciekłokrystalicznych prekursorów.
4. Żywice epoksydowe modyfikowane oligosiloksanami wykazują lepszą adhezję do powierzchni aluminiowych, niż żywice niemodyfikowane.

1. The presence of bentonites modified with QAS and QPS in EP6 significantly improved both toughness of the epoxy polymers (impact strength, Young modulus, Charpy impact strength) and the flame resistance of the resulting nanocomposites as well as laminates reinforced with glass fabrics. The best results were obtained for nanocomposites containing 3% BSQAS1 and 3% BSQPS1 and for laminates prepared from this resin.
2. The optimal content of the modified bentonite in epoxy resin is in the range of 1.5 to 3.0 wt.%.
3. Anisotropic epoxy composites were obtained by applying liquid-crystalline precursors.
4. Epoxy resins modified with oligosiloxanes exhibit better adhesion to aluminum surface than unmodified resins.

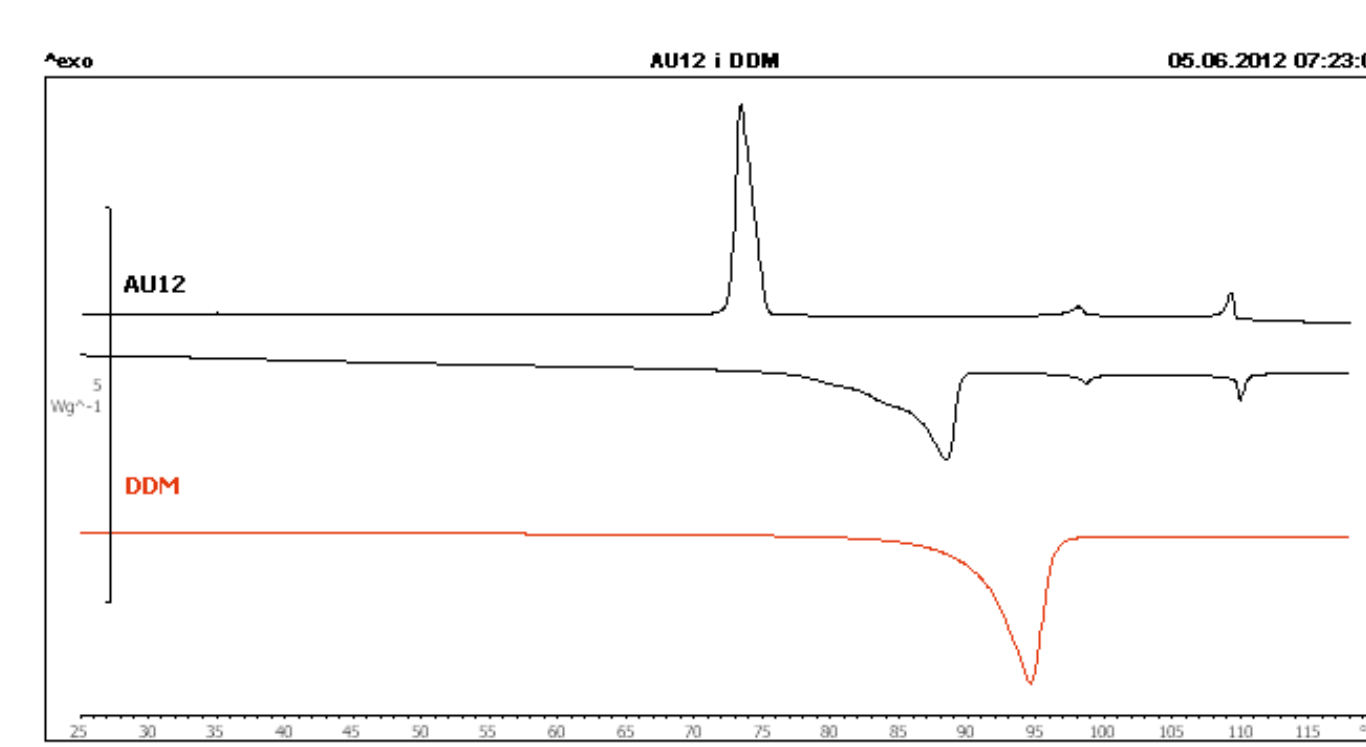
#### Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

- Referaty:**
1. Henryk Galina, Mariusz Oleksy, Maciej Heneczowski, **Uniepalniający efekt wprowadzenia modyfikowanych bentonitów do kompozytów polimerowych**, Konferencja "NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE", Pułtusk, 19-20 kwietnia 2012 r.
  2. Wykład seminaryjny: Henryk Galina i wsp., **Epoxy resins of reduced flammability for aviation industry**, w Instytucie Lekkich Konstrukcji i Techniki Polimerowych Wydziału Maszynoznawstwa Uniwersytetu w Dreźnie, 4-5 marzec 2012.

- Publikacje:**
1. Beata Mossesy-Leszczak, **Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe jako matryce kompozytów i nanokompozytów**, Polimery 2012, 57(3), 182-191.
  2. Mariusz Oleksy, **Kompozyty handlowych nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem nanonapełniaczy Nanobent®**, Polimery 2012, 57(3), 212-220.
  3. Mariusz Oleksy, Rafał Oliwa, Maciej Heneczowski, Beata Mossesy-Leszczak, Henryk Galina, Grzegorz Budzik, **Kompozyty żywicy epoksydowej z modyfikowanymi bentonitami dla potrzeb przemysłu lotniczego**, Polimery 2012, 57(3), 228-235.

- Prace hab., dr, mgr i inż.:**  
**Prace dyplomowe inżynierskie:**
- Wojciech Domański: **Opracowanie metody syntezy estru diepoksydowego bisfenolu A**, opiekun: dr inż. Beata Mossesy-Leszczak (data obrony: 3.02.2012)
  - Mateusz Hendzel: **Metody wyznaczenia temperatury zeszklenia polimerów**, opiekun prof. dr hab. inż. Henryk Galina (data obrony: 6.02.2012)
  - Ewelina Kuna: **Kompozycje żywicy epoksydowej z modyfikowanymi bentonitami**, opiekun dr inż. Mariusz Oleksy (data obrony: 27.01.2012)
  - Szarlota Suchocka: **Kompozycje żywicy epoksydowej stosowane w przemyśle lotniczym** opiekun dr inż. Mariusz Oleksy (data obrony: 27.01.2012)
  - Aleksandra Buczek: **Polimery wzmocnione włóknami z modyfikowanymi glinokrzanami**, opiekun: dr inż. Maciej Heneczowski (data obrony: 27.01.2012)

- Patenty:**
1. Henryk Galina, Mariusz Oleksy, Maciej Heneczowski, Rafał Oliwa, Beata Mossesy-Leszczak: **Kompozycja epoksydowa o zmniejszonej palności oraz podwyższonej odporności termicznej i sposób jej otrzymywania**, zgłoszenie patentowe nr P. 395821 z dnia r. 01-08-2011
  2. Zbigniew J. Florjańczyk, Krzysztof Łokaj, Maciej Dębowski, Maciej Heneczowski, Henryk Galina, Mariusz Oleksy: **Sposób otrzymywania modyfikatorów ciekłych żywic epoksydowych i uniepalniania nim tych żywic**, zgłoszenie patentowe nr P. 398101 z dnia r. 14-02-2012



Rys. 10. Termogramy DSC żywicy AU12 i aminy DDM; szybkość zmian temperatury: 5 deg/min.  
Fig. 10. DSC thermograms of resin AU12 and amine DDM; heating rate: 5 deg/min