

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

Tytuł rozwiązania Innowacyjnego
Title of the innovative solution

Sposób otrzymywania modyfikatorów ciekłych żywic epoksydowych i uniepalniania nimi tych żywic
Method of preparing modifiers for liquid epoxy resins and reducing flammability thereof

Krótki opis rozwiązania
Brief description of the solution

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania przyjaznych dla środowiska modyfikatorów ciekłych żywic epoksydowych i uniepalniania nimi tych żywic oraz wykorzystania ich do uzyskania dobrych właściwości mechanicznych i odporności na ogień gotowych kompozytów epoksydowych.

W proponowanym rozwiązaniu organicznie modyfikowane fosforany glinu zawierające ugrupowania alkilowe (np. etylowe) lub aryłowe (np. fenylowe) rozpuszcza się w alifatycznej poliaminie w temperaturze z zakresu 20–130 °C, przy czym w przypadku prowadzenia procesu w temperaturach przekraczających 60 °C korzystnym jest zastosowanie poduszki gazu obojętnej. Powstający klarowny roztwór, oczyszczony poprzez filtrację, wprowadzany jest w ilości 10–14 %_{wag.} do małowiskotowej żywicy epoksydowej i mieszany do całkowitej homogenizacji układu. Otrzymana cieka kompozycja może być wykorzystana do odlania, w odpowiednich formach, kształtek lub przesylenia mat/ tkanin szklanych, po czym przeprowadza się proces sieciowania w temperaturze pokojowej (20 h) oraz dosięciowania w temperaturze z zakresu 80–100 °C (3–6 h).

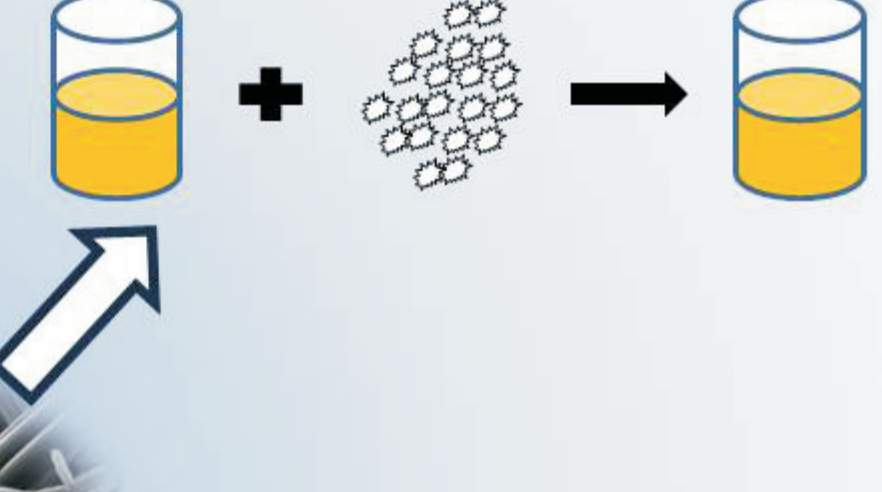
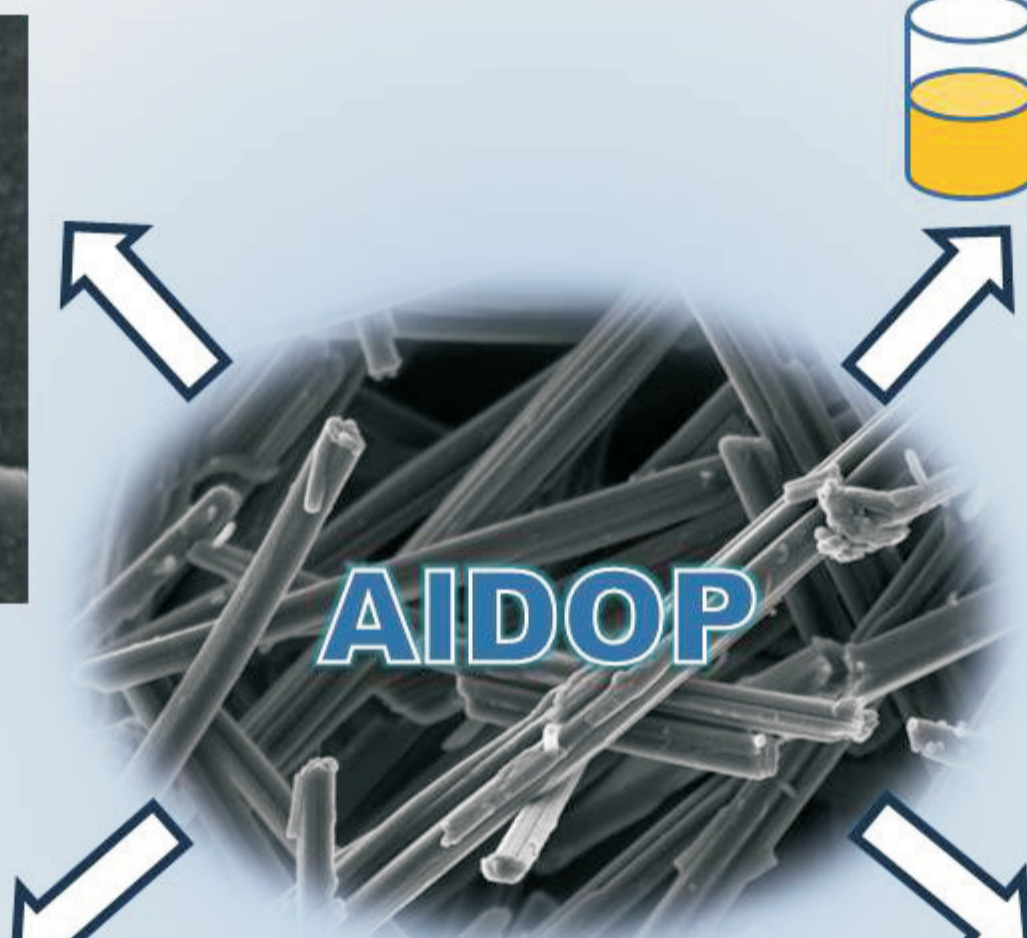
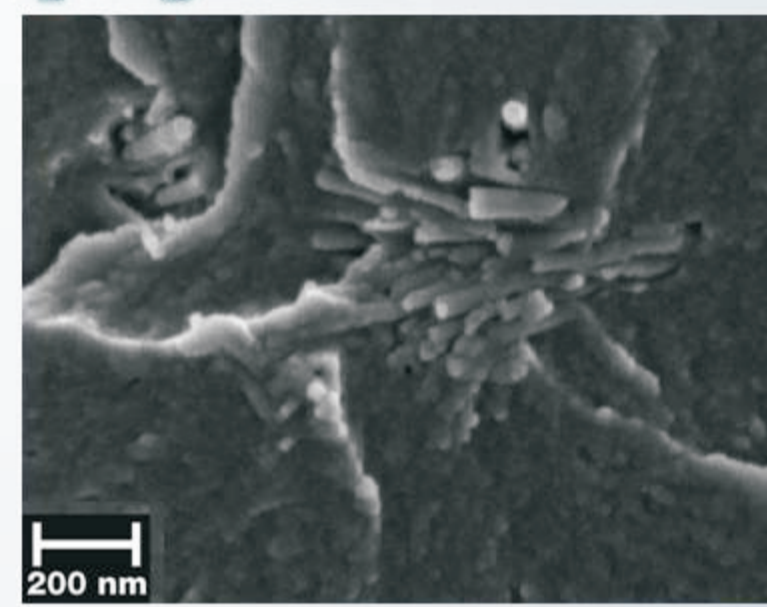
The subject of the invention is the method of manufacturing the environment-friendly modifiers of liquid epoxy resins and using them to reduce flammability of the said resins and improving their mechanical properties.

According to the proposed invention, organically modified aluminum phosphates containing alkyl (e.g. ethyl) or aryl (e.g. phenyl) groups are dissolved in aliphatic polyamine at temperature between 20 and 130 °C, while keeping the system under nitrogen should the temperature exceed 60 °C. The resulting clear solution obtained after filtration, is introduced into low-molecular-weight liquid epoxy resin in the amount of 10–14 wt.%, and the components are effectively mixed until reaching complete homogenization of the system. The resulting clear composition can be cast into suitable molds or utilized for impregnation of glass mats or woven roving glass fabrics, after which it is left to harden at room temperature (20 hrs), and postcure at

Graficzna prezentacja rozwiązania innowacyjnego
Visualization of the innovative solution

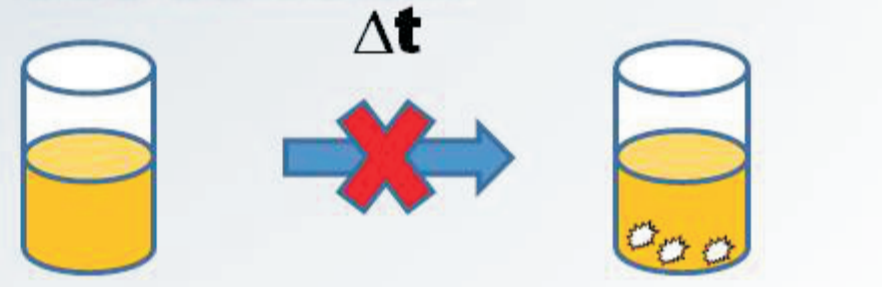
Tworzy nanostruktury w usieciowanej żywicy epoksydowej.
Forms nanostructures in cured epoxy resin

Rozpuszczalne w aminach.
Soluble in amines.



Obniża palność tworzyw sztucznych.
Reduce flammability of polymer materials.

Tworzy stabilne łatwe w użyciu roztwory.
Forms stable and easy to use solution.



Zalety i ograniczenia rozwiązania innowacyjnego
Advantages and restrictions of innovative solution

Wśród głównych **zalet** rozwiązania należy wymienić:
• nowa rodzina bezhalogenowych, przyjaznych środowisku uniepalniaczy dla żywic epoksydowych charakteryzujących się niskim poziomem toksyczności produktów gazowych i dymów tworzących się podczas pożaru;
• synteza wewnątrznie kompatybilizowanych, **hybrydowych napełniaczy** charakteryzujących się dobrym powinowactwem względem osnowy polimerowej;
• **wprowadzanie napełniacza do osnowy polimerowej w postaci homogenicznego układu sieciującego aktywnego w niskich temperaturach**;
• **stabilność roztworów napełniacza w aminie alifatycznej** umożliwiające długotrwałe przechowywanie i sprzedaż gotowego układu sieciującego żywicy epoksydowej;
• uzyskanie **wysokiego stopnia homogeniczności** dyspersji napełniacza w usieciowanym kompozycie, poprzez jego wstępne rozpuszczenie w utwardzacz aminowym i następujące po nim łatwe mieszanie ciekłych składników kompozycji;
• **wyeliminowanie procesów separacji fazowej i sedimentacji** występujących w czasie magazynowania gotowych dyspersji napełniaczy (np. Al(OH)₃) w żywicy epoksydowej;
• **łatwe wytwarzanie nanocząstek** napełniacza podczas procesu sieciowania kompozytu, eliminujące konieczność stosowania wyrafinowanych, trudnych do realizacji i kosztownych metod mechanicznego rozdrabniania drobin modyfikatora;
• wytwarzanie usieciowanych kompozytów epoksydowych wykazujących **wzrost wskaźnika tlenowego przy braku pogorszenia** takich właściwości mechanicznych jak udarność i wytrzymałość na rozciąganie.

The main advantages of the proposed invention are:
• development of a new family of non-halogen, environmentally benign antipirenes for epoxy resins with a low level of toxicity of gases and smokes to be released in case of fire;
• synthesis of internally compatibilized, hybrid fillers exhibiting good affinity toward the polymer matrix;
• incorporation of the filler into polymer matrix in the form of homogeneous curing system active at low temperatures;
• high stability of the filler-aliphatic amine solutions enabling a long-term storage and selling of the complete curing system for epoxy resins;
• high degree of homogeneity of filler dispersion within the cured composite due to its preliminary dissolution in amine hardener, followed by very easy mixing of the liquid components;
• complete elimination of phase separation and sedimentation processes usually occurring on storage in case of some typical filler-resin systems;
• easy method of manufacturing of filler nanoparticles during curing of the composite, that eliminates the need for sophisticated, difficult to implement and expensive methods of mechanical crushing of the modifier;
• manufacturing of the cured epoxy composites exhibiting an increase in oxygen index combined with no deterioration of such mechanical properties as impact strength and tensile strength;

Wśród głównych **wad i ograniczeń** rozwiązania należy wymienić:
• ograniczenie jego stosowania do kompozytów na osnowie żywicy epoksydowej oraz układów sieciujących bazujących na aminach;
• dostępność i cena estrów kwasu fosforowego stosowanych jako substraty w syntezie napełniaczy;
• konieczność stosowania atmosfery gazu ochronnego i podwyższonej temperatury w celu relatywnie szybkiego rozpuszczenia napełniacza w aminie alifatycznej;
The main disadvantages and restrictions of the proposed invention are:
• its application to composites based on epoxy resins, as well as amine-based curing systems;
• availability and price of phosphoric acid esters used as substrates during synthesis of filler;
• inert gas atmosphere and high temperatures required to ensure relatively quick dissolution of the filler in amine hardener;

Możliwe zastosowania w lotnictwie i innych galeziach gospodarki
Examples of application in aviation and other branches

Potencjalnym obszarem zastosowania w lotnictwie opracowanych kompozytów wydaje się być zastąpienie tych elementów konstrukcji i wyposażenia wnętrza samolotu, które już teraz są wytwarzane z kompozytów polimerowych a wymagają obniżonej palności na powietrzu. To samo odnosi się do przemysłu samochodowego.

Potencjalnym obszarem zastosowania opracowanych kompozytów epoksydowych może być również produkcja elementów dekoracyjnych i wykończeniowych w budownictwie.

A possible area of application in aviation of the proposed innovation appears to be the replacement of those aircraft structural or interior components that are currently produced from polymer composites and require a reduced flammability in air. The same applies to the automotive industry.

Potentially, the said innovative epoxy composites can be used for production of some decorative elements and finishing materials in construction industry.

Oferta dla przemysłu
The offer for industry

(A) Know-how w odniesieniu do syntezy napełniaczy na bazie organicznie modyfikowanych fosforanów glinu.

(B) Licencje na wytwarzanie homogenicznych kompozytów żywic epoksydowych o obniżonej palności i nadających się do zastosowań konstrukcyjnych, według metody chronionej patentem europejskim (EP 2 628 766 A1).

(A) Know-how concerning a synthesis of the fillers based on organically modified aluminum phosphates.
(B) Licence to manufacture homogeneous epoxy resin composites exhibiting reduced flammability and suitable for various construction applications, according to a method protected by an european patent (Patent No. EP 2 628 766 A1).

Tytuł rozwiązania Innowacyjnego
Title of the innovative solution

Transparentne kompozyty żywicy epoksydowej o zwiększonej odporności na ogień
Transparent composites of epoxy resin exhibiting improved fire resistance

Krótki opis rozwiązania
Brief description of the solution

Przedmiotem proponowanego rozwiązania jest sposób otrzymywania kompozytów na bazie żywicy epoksydowej charakteryzujących się zarówno poprawą parametrów udarnościowych oraz zwiększonymi wartościami indeksu tlenowego.

W proponowanym rozwiązaniu organicznie modyfikowane fosforany wapnia zawierające ugrupowania alkilowe (np. metylowe) dysperguje się w małowiskotowej żywicy epoksydowej, przy czym zawartość modyfikatora wynosi 3–6 %_{wag.} Po dodaniu utwardzacza aminowego i rozpoczęciu homogenizacji układu stały modyfikator ulega rozpuszczeniu. Otrzymana transparentna kompozycja cieka może być wykorzystana do odlania, w odpowiednich formach, kształtek lub przesylenia mat/ tkanin szklanych. W wyniku zastosowania standardowej procedury sieciowania (20 h w temperaturze pokojowej, a następnie 6 h w temperaturze 100 °C) powstają transparentne kompozyty. W przypadku materiałów otrzymywanych metodą odlewania, w zależności od stopnia modyfikacji, obserwuje się **wzrost udarności o 100–155%** i **zmniejszenie palności o 20–30%** względem niemodyfikowanej żywicy.

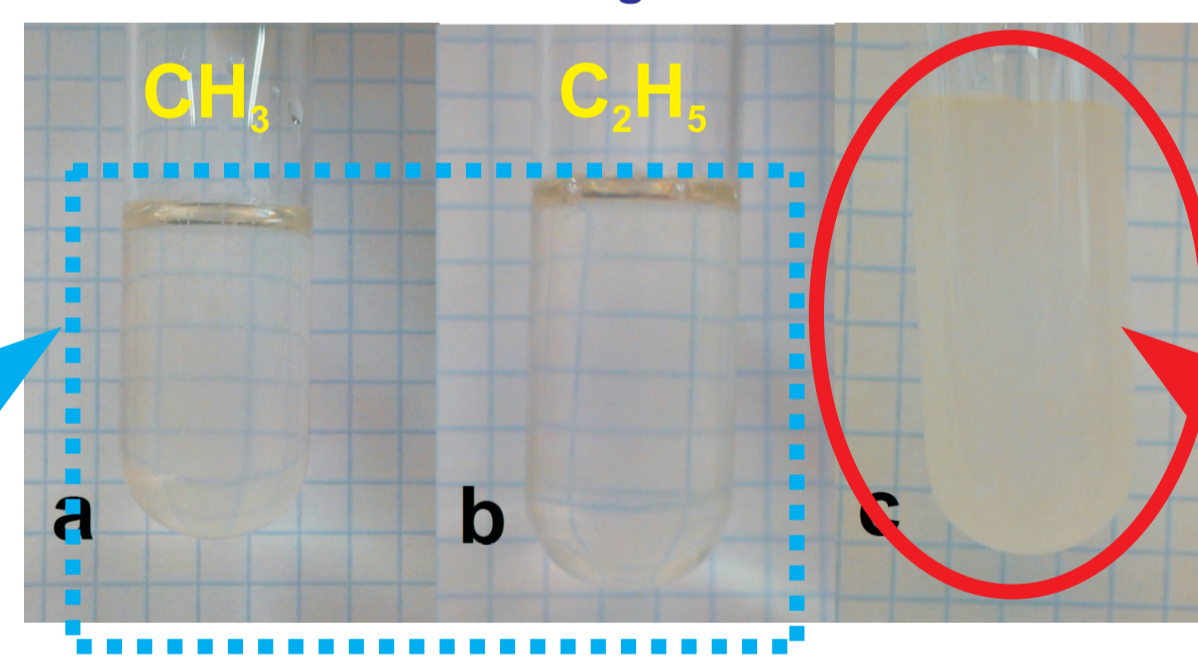
The subject of the invention is the method of manufacturing epoxy resin composites characterized by improved impact strength, as well as increased values of oxygen index.

According to the proposed invention organically modified calcium phosphates containing alkyl (e.g. methyl) groups are dispersed in low-molecular-weight liquid epoxy resin, in the amount of 3–6 wt.%. After the addition of amine hardener and homogenization of the resultant mixture the solid modifier dissolves. The obtained clear liquid composition can be cast into suitable molds or utilized for impregnation of glass mats or woven roving glass fabrics. A standard curing procedure (20 hrs at room temperature, followed by another 6 hrs at 100 °C) gives transparent epoxy composites. In the case of materials obtained by molding one can observe **impact strength improved by 100–155 %** and **flammability reduced by 20–30 %** (in comparison to the unmodified resin), depending on the degree of modification.

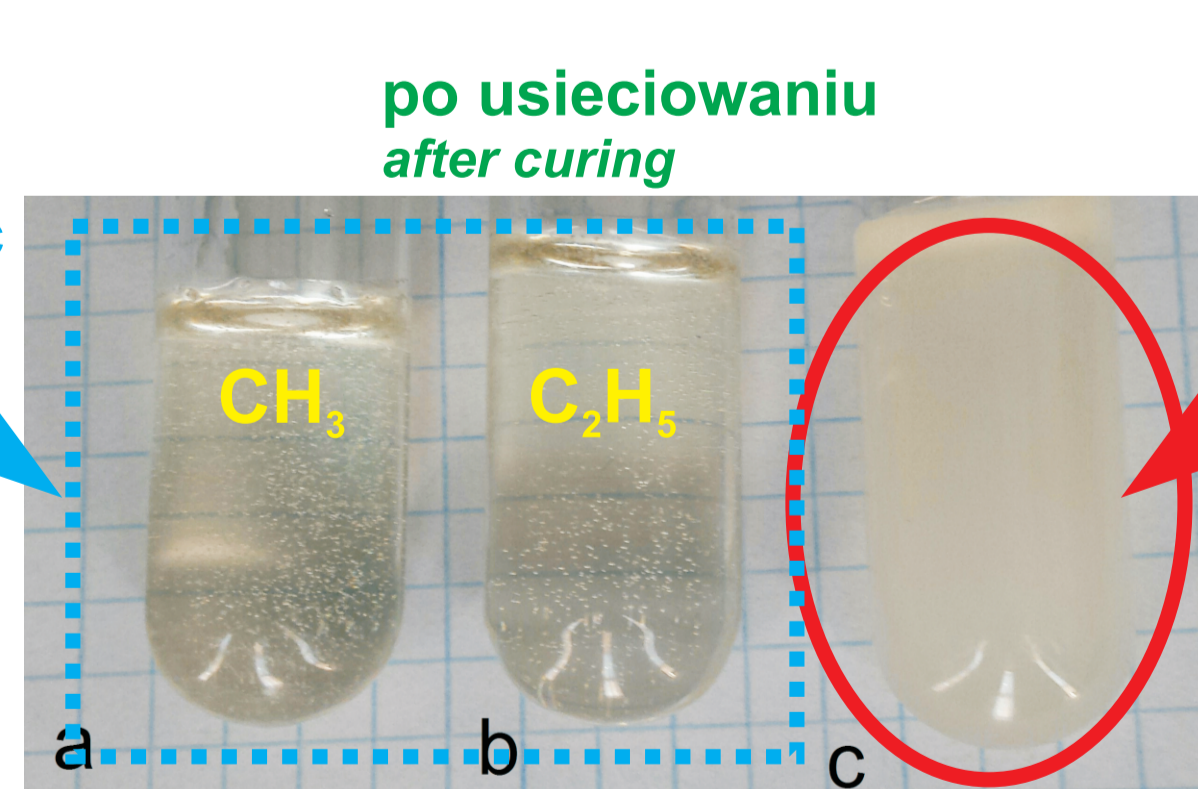
Graficzna prezentacja rozwiązania innowacyjnego
Visualization of the innovative solution

CaDOP = diorganofosforan wapnia
CaDOP = calcium diorganophosphate

przed usieciowaniem
before curing

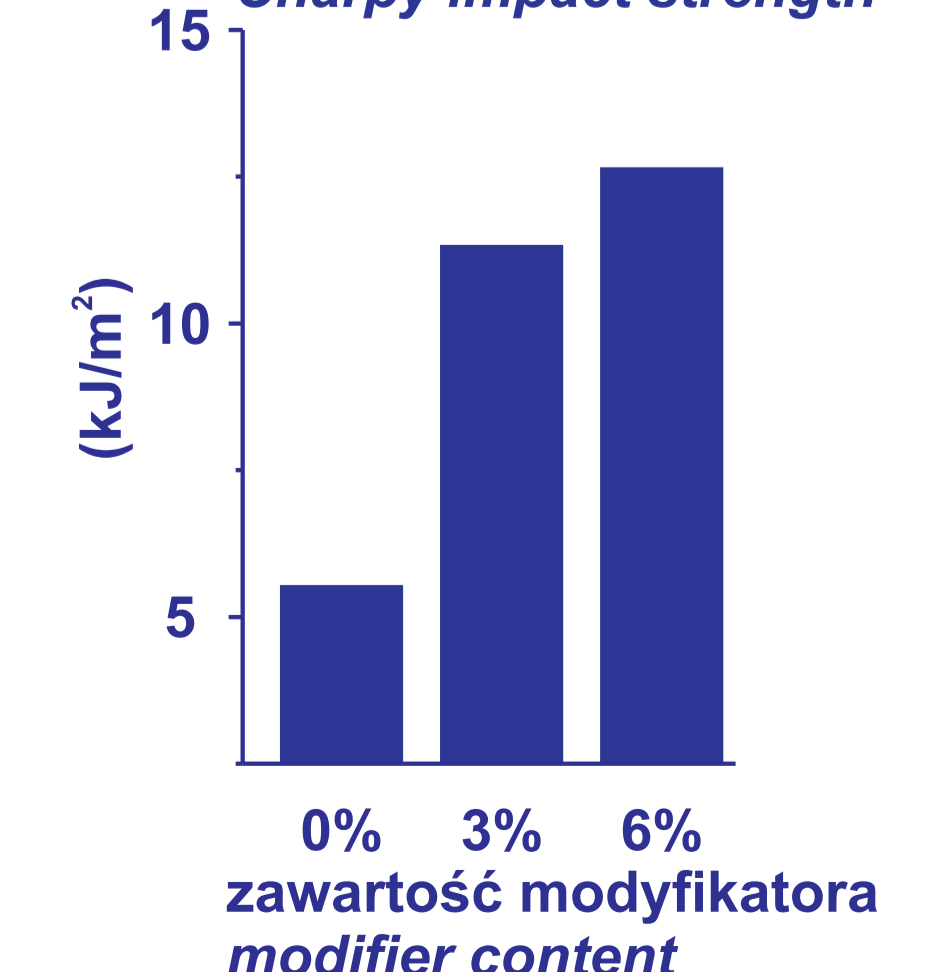


„innowacyjny” kompozyt:
3 %_{wag.} CaDOP
„innovative” composite:
3 wt.% CaDOP

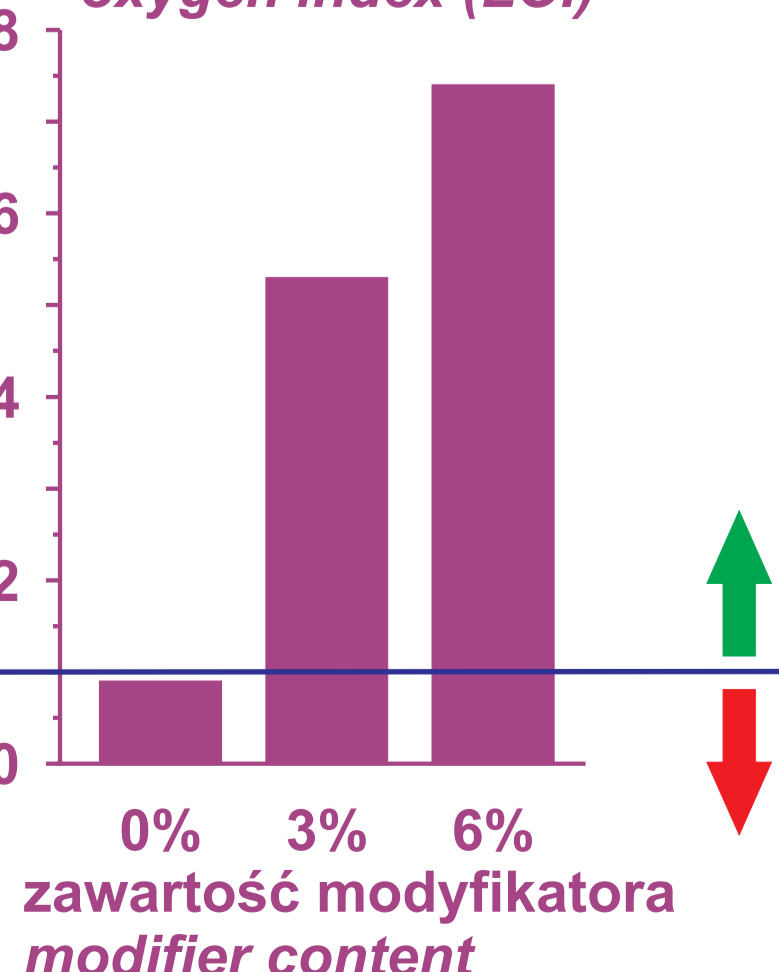


„konwencjonalny” kompozyt:
3 %_{wag.} kredy (CaCO₃)
„conventional” composite:
3 wt.% chalk (CaCO₃)

udarność Charpy'ego
Charpy impact strength



indeks tlenowy (LOI)
oxygen index (LOI)



niepalny na powietrzu
non-inflammable in air atmosphere

palny na powietrzu
inflammable in air atmosphere

Zalety i ograniczenia rozwiązania innowacyjnego
Advantages and restrictions of innovative solution

Wśród głównych **zalet** proponowanego rozwiązania należy wymienić:
• obniżenie palności żywicy epoksydowej bez konieczności użycia uniepalniaczy zawierających atomy halogenowców (metoda przyjazna środowisku);

• synteza wewnątrznie kompatybilizowanych, **hybrydowych napełniaczy** charakteryzujących się dobrym powinowactwem względem osnowy polimerowej;

• uzyskanie **wysokiego stopnia transparentności** syntezowanego kompozytu na bazie żywicy epoksydowej, nawet przy stosunkowo dużej zawartości hybrydowego modyfikatora;

• uzyskanie ponad dwukrotnej poprawy udarności materiału względem niemodyfikowanej żywicy już przy zawartości napełniacza poniżej 10%_{wag.};

• wytwarzanie usieciowanych kompozytów epoksydowych wykazujących 20–30% **wzrost wskaźnika tlenowego** i osiągającego poziom LOI odpowiadający całkowitemu brakowi palności na powietrzu;

The main advantages of the proposed invention are:

• reduction of epoxy resin flammability without the need for use of halogen-containing antipirenes (environmentally benign method);

• synthesis of internally compatibilized, hybrid fillers exhibiting good affinity toward the polymer matrix;

• high degree of transparency of the composite based on epoxy resin, even at a relatively high content of the modifier;

• Charpy impact strength of the composite over 2 times higher than that of the unmodified resin, even at the content of the filler below 10 wt.%;

• manufacturing of the cured epoxy composites exhibiting an increase of 20–30% in oxygen index value and reaching the level of LOI corresponding to the total flame retardancy in air;

Wśród głównych **wad i ograniczeń** rozwiązania należy wymienić:

• ograniczenie jego stosowania do kompozytów na osnowie żywicy epoksydowej;

The main disadvantages and restrictions of the proposed invention are:

• its application to composites based on epoxy resins;

• inert gas atmosphere and high temperatures required to ensure relatively quick dissolution of the filler in amine hardener;

Możliwe zastosowania w lotnictwie i innych galeziach gospodarki
Examples of application in aviation and other branches

Potencjalnym obszarem zastosowania w lotnictwie proponowanego rozwiązania wydaje się być zastąpienie tych elementów konstrukcji i wyposażenia wnętrza samolotu, które już teraz są wytwarzane z kompozytów polimerowych a wymagają wysokiej odporności na pękanie kruche połączonej z obniżoną palnością na powietrzu. To samo odnosi się do przemysłu samochodowego.

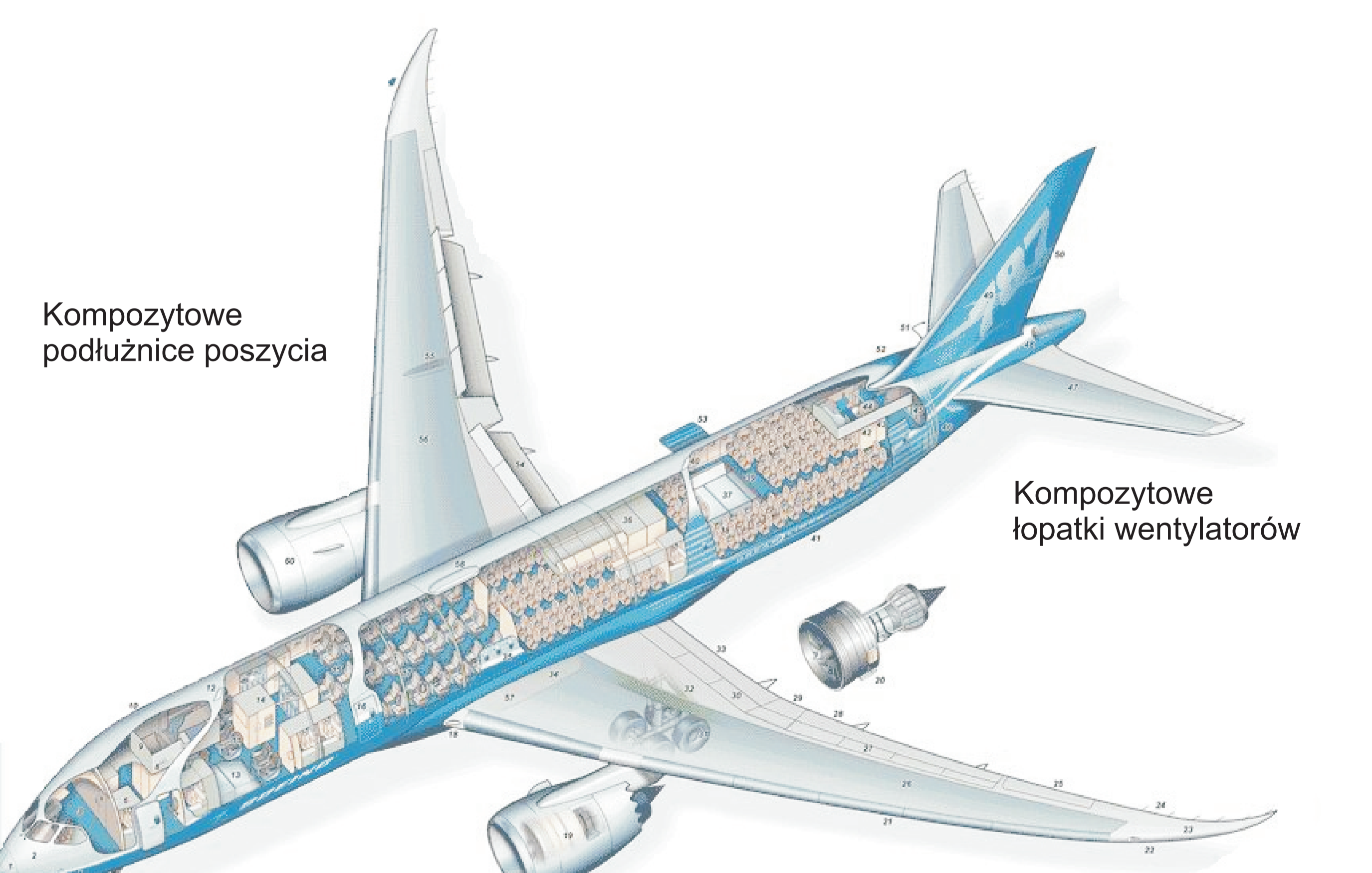
Potencjalnym obszarem zastosowania opracowanych kompozytów epoksydowych może być również produkcja elementów dekoracyjnych i wykończeniowych w budownictwie.

A possible area of application in aviation of the proposed innovation appears to be the replacement of those aircraft structural or interior components that are currently produced from polymer composites and require high impact strength, as well as a reduced flammability in air. The same applies to the automotive industry.

Potentially, the said innovative epoxy composites can be used for production of some decorative elements and finishing materials in construction industry.

Możliwe zastosowania materiałów kompozytowych opartych na żywicach polimerowych na przykładzie samolotu Boeing 787 “Dreamliner”

Kadlub i skrzydła wykonane w 50% z materiałów kompozytowych zawierających włókna węglowe (CFRP)
Obniżona masa pozwoliła zmniejszyć zużycie paliwa o 20%



Kompozytowe podłżnice poszycia
Kompozytowe łopatki wentylatorów
Kompozytowe ramy okienne (pierwszy raz w samolocie komercyjnym) pozwoliły na zainstalowanie większych okien

Oferta dla przemysłu
The offer for industry

(A) Know-how w odniesieniu do syntezy napełniaczy na bazie organicznie modyfikowanych fosforanów wapnia.

(B) W przygotowaniu jest wniosek o ochronę patentową niniejszego rozwiązania.
(A) Know-how concerning the synthesis of fillers based on organically modified calcium phosphates.
(B) An application for patent protection concerning the proposed invention.