

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE  
TECHNICAL TRANSACTIONS  
MECHANICS

WYDAWNICTWO

POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009

ZESZYT 3

ROK 106

ISSUE 3

YEAR 106

MARIUSZ MAJEWSKI, MICHAŁ PRZERWA, WOJCIECH KUCHARCZYK\*

## TERMOOCHRONNE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH Z GLINOKRZEMIANAMI WARSTWOWYMI

### THERMOPROTECTIVE PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES WITH LAYERED ALUMINOSILICATES NANOFILLERS

#### Streszczenie

Zaprezentowano wyniki badań termoochronnych właściwości ablacyjnych kompozytów epoksydowych z warstwowymi nanonapełniaczami glinokrzemianowymi. Na osnowy kompozytów użyto żywice *Epidian 601* i *Epidian 52* sieciowane utwardzaczami *PAC* lub *Z-1*, a nanonapełniaczem był *Bentonit Specjal Ekstra*. Opisano wpływ ilościowy oraz jakościowy składu fazowego na termoochronne właściwości ablacyjne kompozytu: ablacyjny ubytek masy  $U_a$  i temperaturę tylnej powierzchni ścianki izolującej kompozytu  $t_s$ , oraz na wytrzymałość  $R_m/\gamma$  i sztywność  $E/\gamma$  właściwe.

*Słowa kluczowe:* ablacyjne kompozyty termoochronne, glinokrzemiany warstwowe, epoksydy

#### Abstract

Thermoisolation researches of epoxy composites with layered silicates nanofiller are presented in the paper. The thermoprotective properties were characterized by the ablation tests used ablation gun with temperature stabilization. Based on experimental plan of 1<sup>st</sup> category of type 2<sup>3</sup> material specimens were prepared. Hardeners *Z-1* or *PAC* cured the epoxy resins *Epidian 52* and *Epidian 601*. Layered silicates filler - *Bentonit Specjal Ekstra* with 75% content of calcium montmorillonite modified properties of composites. Quantitative and qualitative effects of phase type-matter on ablative properties: the ablation mass waste  $U_a$  and the back side temperature of specimen  $t_s$ , as well as the specific tensile stiffness  $E/\gamma$  and the specific tensile strength  $R_m/\gamma$  were presented.

*Keywords:* thermoprotective ablative composites, layered silicates nanofillers, epoxy composites

\* Mariusz Majewski, Michał Przerwa, dr inż. Wojciech Kucharczyk, Instytut Budowy Maszyn, Wydział Mechaniczny, Politechnika Radomska.

## 1. Wstęp

Celem badań właściwości termoochronnych kompozytów epoksydowych z nanonapełniaczami glinokrzemianowymi jest ustalenie ilościowego i jakościowego składu fazowego kompozytu, pod kątem zastosowania go w procesie ablacji do zabezpieczania urządzeń funkcjonujących w warunkach zagrożenia pożarowego lub krótkotrwałego intensywnego oddziaływania strumienia cieplnego, będących skutkami np. zamachów terrorystycznych (1995 – *Murrah Federal Building* w Oklahoma City, 2001.09.11 – *WTC* w Nowym Yorku) lub wybuchów materiałów łatwopalnych (pożary w tunelach pod Alpami: *św. Gottharda*, *św. Bernarda*, tunelu pod *Mont Blanc* w latach 1999 do 2001) [1].

Dobre właściwości termoochronne kompozytowych osłon i powłok polimerowych można uzyskać stosując typowe osnowy kompozytów ablacyjnych (żywice fenolowe, epoksydowe, silikonowe, melaminowe) z napełniaczami (nanonapełniaczami) zwiększającymi stabilność cieplną kompozytu [1]. Takie możliwości może dać użycie glinokrzemianowych nanonapełniaczy warstwowych.

Montmorylonit (*MMT*), uwodniony hydrokrzemian glinu, jest jednym z krzemianów warstwowych najczęściej stosowanych jako nanonapełniacz kompozytów polimerowych [2]. Stanowi on podstawowy składnik bentonitu – minerału pochodzenia wulkanicznego, będącego iłem pęczniącym występującym także w Polsce [2]. *MMT* użyty w niewielkich ilościach w kompozytach polimerowych poprawia ich stabilność cieplną i podwyższa temperaturę rozkładu [2], może więc wpłynąć znacząco na poprawę ablacyjnych właściwości termoochronnych kompozytów – zmniejszyć ablacyjny (erozyjny) ubytek masy  $U_a$  i obniżyć temperaturę tylnej powierzchni ścianki próbki termoizolacyjnej  $t_s$ .

Zastosowanie niskich zawartości mineralnych nanonapełniaczy warstwowych sprzyja także zwiększeniu właściwości wytrzymałościowych kompozytów polimerowych [2], cech istotnych w przypadku termoochronnych, autonomicznych osłon ogniozaporowych.

## 2. Badania ablacyjne właściwości termoochronnych

Badania ablacyjne kompozytów epoksydowych z nanonapełniaczem *MMT* realizowano dla przyjętych założeń: charakterystyki termofizyczne materiałów nie ulegają zmianie w czasie; strumień doprowadzanego ciepła nie ulega zmianie w czasie próby ablacyjnej; powierzchnia ablacyjna jest izotermiczną powierzchnią frontu ablacji; pominięta jest wymiana ciepła z otoczeniem na powierzchni zewnętrznej [1].

Na osnowy kompozytów wybrano żywice epoksydowe *Epidian 52 (E52)* oraz *Epidian 601 (E601)*, a do ich utwardzenia utwardzacze *Z-1 (13 ns)* i *PAC (60 ns)* – materiały produkowane przez *ZCh Organika-Sarzyna* w Nowej Sarzynie. Właściwości termoochronne żywicy modyfikowano *Bentonitem Special Ekstra* (o minimalnej zawartości 75% *MMT*), produkowanym przez Zakłady Górniczo-Metalowe „*Zębiec*” w Zębcu S.A. Objętościowy współczynnik wypełnienia kompozytów bentonitem wynosił 5% lub 20%.

Udziały objętościowe napełniacza proszkowego – *Bentonitu Special Ekstra* ( $x_1$ ), rodzaj zastosowanej na osnowę żywicy ( $x_2$ ) oraz rodzaj utwardzacza żywicy ( $x_3$ ) stanowiły zmienne niezależne planu badań I rzędu typu  $2^3$  (8 składów fazowych) z powtórzeniami (2 serie prób) [3]. Składowymi funkcji obiektu badań były: ablacyjny ubytek masy  $U_a$  [%] oraz końcowa temperatura tylnej powierzchni ścianki izolującej  $t_s$  [°C].

Próbki ablacyjne (kostki 10 x 25 x 35) umieszczono w osłonie z ogniotrwałej płyty kartonowo-gipsowej, gdzie były poddawane oddziaływaniu ustabilizowanego strumienia gazów palnych w czasie  $\tau = 120$  sekund. Źródłem ciepła było spalanie czystego propanu, dającego temperaturę płomienia 1900°C. Płomień stabilizowano w dyszy palnika typu *JT539T* firmy *Berenzomatic*. Oś palnika umieszczono prostopadle, w osi największej powierzchni próbki, a wylot jego dyszy w odległości 30 mm od powierzchni ablacyjnej. Dzięki takiemu ustawieniu i stabilizacji płomienia w dyszy palnika – na całej powierzchni próbki uzyskano prawie jednakową wartość temperatury powierzchni ablacyjnej  $t_{pa}$  w całym obszarze oddziaływania płomienia gazów palnych.

W trakcie prób dokonywano w sposób ciągły pomiarów temperatury powierzchni ablacyjnej  $t_{pa}$  oraz temperatury tylnej powierzchni ścianki próbki  $t_s$  i rejestrowano je przy użyciu oprogramowania *DASYLab 90* oraz *Compact Connect*. Temperaturę powierzchni ablacyjnej  $t_{pa}$  rejestrowano używając pirometru optycznego *OPTCT2MHCF* firmy *Optris GmbH*, a temperaturę tylnej powierzchni ścianki próbki  $t_s$  mierzono stosując termoelement typu *TP-204N* (NiCrSi-NiSi), produkcji *Czaki Thermo-Product* oraz modułu pomiarowego *USB-4718* firmy *ADVANTECH*.

### 3. Wyniki badań właściwości termoochronnych

Średnie wartości wyników prób ablacyjnych: maksymalnej  $t_{pa}$ , końcowej  $t_s$  oraz ubytku  $U_a$  przedstawiono w tabeli 1, a ich graficzną interpretację na rys. 1a.

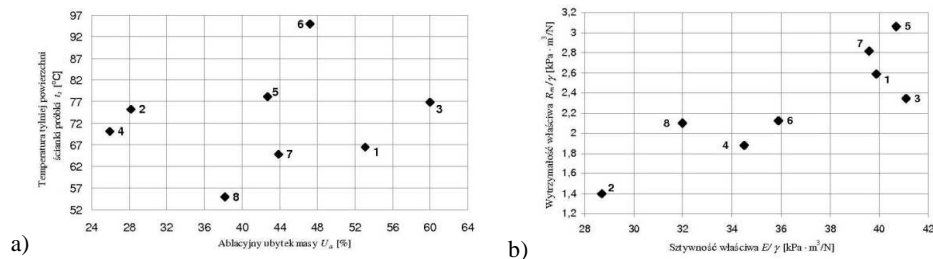
Tabela 1

#### Wyniki prób ablacyjnych i parametry wytrzymałościowe kompozytów

Parametr	Numer próby							
	1	2	3	4	5	6	7	8
bentonit [%]	5	20	5	20	5	20	5	20
osnowa	<i>E52 + Z-1</i>		<i>E601 + Z-1</i>		<i>E52 + PAC</i>		<i>E601 + PAC</i>	
max $t_{pa}$ [°C]	1003	990	943	991	793	744	865	774
końcowa $t_s$ [°C]	66,4	75,3	76,8	70,2	78,2	95,0	64,8	54,9
$U_a$ [%]	53,1	28,2	60,0	25,9	42,7	47,2	43,9	38,2
$R_m/\gamma$ [kPa · m <sup>3</sup> /N]	2,59	1,40	2,34	1,88	3,06	2,12	2,82	2,10
$E/\gamma$ [kPa · m <sup>3</sup> /N]	39,9	28,7	41,1	34,5	40,7	35,9	39,6	32,0

Zaprezentowano także wyniki średniej wytrzymałości właściwej  $R_m/\gamma$  ( $\gamma$  – ciężar właściwy) oraz średniej sztywności właściwej  $E/\gamma$  badanych kompozytów obliczone na podstawie pomiarów statycznej próby rozciągania (rys. 1b). Parametry te są podstawowymi miarami właściwości mechanicznych badanych kompozytów i mają szczególne znaczenie dla autonomicznych osłon ogniozaporowych.

Najlepsze właściwości termoochronne mają te kompozyty, które osiągnęły najniższą, końcową temperaturę tylnej powierzchni ścianki próbki  $t_s$  (zapewniają największą redukcję temperatury) i najmniejszy ablacyjny ubytek masy  $U_a$  (mają największą stabilność cieplną). Osłony autonomiczne powinny posiadać także wysokie parametry wytrzymałościowe.



Rys. 1. Wyniki badań: a) ablacyjny ubytek masy  $U_a$  i maksymalna temperatura tylnej powierzchni ścianki próbki izolującej  $t_s$ , b) sztywność  $E/\gamma$  i wytrzymałość  $R_m/\gamma$  właściwe

Fig. 1. Results of researches: a) the ablation mass waste  $U_a$  and the maximum backside temperature of specimen  $t_s$ , b) specific tensile stiffness  $E/\gamma$  and specific tensile strength  $R_m/\gamma$

#### 4. Wnioski

1. Zmniejszenie ubytku  $U_a$  można uzyskać stosując większą zawartość nanonapełniacza. Udział 20% bentonitu powoduje zwiększenie stabilności cieplnej kompozytów, cechy istotnej dla autonomicznych osłon ogniozaporowych. Najmniejszym ubytkiem  $U_a$  charakteryzuje się próbka numer 4 o składzie fazowym: 20% *Bentonitu Export Specjal* oraz 80% osnowy z żywicy *Epidian 601* sieciowanej utwardzaczem Z-1.
2. Kompozyty z większym, 20% udziałem glinokrzemianu w osnowie żywicy *Epidian 601* z utwardzaczem PAC (skład nr 8) charakteryzują się najniższą, końcową temperaturą  $t_s$ . Jest to najważniejsza cecha z punktu widzenia stopnia redukcji temperatury na grubości ścianki termoizolacyjnej i zabezpieczenia konstrukcji przed strumieniem ciepła.
3. Rodzaj osnowy i użytego utwardzacza ma znaczny wpływ na termoochronne właściwości ablacyjne. Stosując żywicę *Epidian 601* z utwardzaczem PAC uzyskuje się najniższą temperaturą tylnej powierzchni ścianki próbki  $t_s$ , a ta sama żywica sieciowana utwardzaczem Z-1 zwiększa stabilność cieplną kompozytu (najniższy ubytek masy  $U_a$ ).
4. Utwardzacz Z-1 poprawia stabilność cieplną kompozytów z oboma rodzajami żywic wpływając na zmniejszenie o ponad 100% ubytku  $U_a$  dla próbek z 20% zawartością bentonitu (nr 2 i 4) w stosunku do próbek z 5% zawartością glinokrzemianów (nr 1 i 3).
5. Większa niż 5% zawartość bentonitu powoduje spadek zarówno wytrzymałości, jak i sztywności materiału, potwierdzając tym mechanizm umocnienia kompozytu polimerowego nanocząstkami o niskim udziale objętościowym, ale wysokiej dyspersji.

#### Literatura

- [1] Kucharczyk W., Opara T., Kula P., *Termoochronne zabezpieczenia infrastruktury polimerowymi kompozytami proszkowymi o właściwościach ablacyjnych*, Biuletyn WAT, Vol. LVII 3 (651), Warszawa 2008, 315-327.
- [2] Królikowski W., Rosłaniec Z., *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty (Composites), 4 (2004) 9.
- [3] Polański Z., *Planowanie doświadczeń w technice*, PWN, Warszawa 1984.