

Kompozyty epoksydowe do zastosowań w przemyśle lotniczym

Rafał Oliwa^{1), *)}, Maciej Heneczkowski¹⁾, Mariusz Oleksy¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.167](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.167)

Streszczenie: Badano wpływ zawartości (1,0–3,0 % mas.) bentonitów modyfikowanych solami amonionowymi i fosfoniowymi na właściwości użytkowe kompozytów na osnowie żywicy epoksydowej wzmocnionych włóknem szklanym. Oznaczono właściwości mechaniczne oraz odporność na płomień otrzymanych laminatów. Wykonano również badania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM). Stwierdzono, że laminaty z osnową epoksydową napełnioną modyfikowanymi bentonitami charakteryzują się znacznie większą odpornością na płomień i lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi niż laminaty wytworzone z żywicy nienapełnionej.

Słowa kluczowe: żywica epoksydowa, glinokrzemiany warstwowe, włókno szklane, modyfikacja, kompozyty, właściwości mechaniczne, uniepalnianie.

Epoxy composites for aviation industry

Abstract: The effect of the amount (1.0–3.0 wt %) of bentonites modified with quaternary ammonium or phosphonium salts on the properties of epoxy resin/glass fibre composites was studied. It was found that the mechanical properties and flame resistance of the laminates filled with the modified bentonites were significantly better than of laminates produced from an unfilled resin. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscope (AFM) studies were also performed to investigate the adhesion between the laminate components.

Keywords: epoxy resin, layered aluminosilicates, glass fibre, modification, composites, mechanical properties, flame retardation.

Kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, a stopień ich wykorzystania stale rośnie. Głównymi zaletami włóknistych kompozytów polimerowych są: duża wytrzymałość właściwa, moduł sprężystości, odporność na korozję. Ich wadą natomiast jest niewielka odporność matrycy polimerowej na płomień, silnie ograniczająca zastosowanie takich materiałów do wytwarzania elementów konstrukcji lub wyposażenia środków transportu publicznego: samolotów, samochodów, wagonów kolejowych i obiektów pływających. We wspomnianych gałęziach przemysłu, a szczególnie w lotnictwie, dąży się do wprowadzania nowoczesnych materiałów wykazujących lepsze właściwości wytrzymałościowe niż materiały dotychczas wykorzystywane, a jednocześnie umożliwiające otrzymanie konstrukcji o mniejszym ciężarze i zapewniające większe bezpieczeństwo użytkownika. W czasie eksploatacji na elementy konstrukcyjne oddziałują różne i często zmienne naprężenia oraz czynniki środowiskowe, powodujące starzenie osnowy polimero-

wej, a w konsekwencji pogorszenie wytrzymałości kompozytu [1]. Z tego względu dobór odpowiedniego materiału polimerowego jest jednym z ważniejszych czynników, które należy uwzględnić w procesie projektowania kompozytów. Żywica polimerowa, pełniąc rolę osnowy, stanowi powłokę ochronną, przejmuje część działających naprężeń i dzięki temu zapewnia dobrą wytrzymałość na ścinanie. W przypadku kontaktu z płomieniem nie może generować toksycznych spalin i dymów i powinna wykazywać właściwości samogasnące [2, 3]. Jako osnowy w kompozytach konstrukcyjnych najczęściej stosuje się żywice epoksydowe (EP) oraz żywice winyloestrowe (VE) lub nienasycone żywice poliestrowe (UP), które są tańsze i mają mniejszą lepkość niż epoksydy, charakteryzują się jednak gorszą wytrzymałością mechaniczną, chemiczną i termiczną oraz znacznie większym skurczem przetwórczym [4].

Usieciowane żywice epoksydowe cechuje niewielka odporność na płomień, dlatego prowadzi się liczne prace zmierzające do poprawy tej i innych właściwości użytkowych, w wyniku wprowadzenia dodatku różnych modyfikatorów, w tym nanonapełniaczy, z których najszerzej stosowane są modyfikowane glinokrzemiany warstwowe [5–10]. Glinokrzemiany mają budowę płytkową, z płytkami o rozmiarach mikrometrycznych i odległością

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, ul. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: oliwa@prz.edu.pl

między płytkami rzędu 1,2 nm. Odległość ta zwiększa się po modyfikacji, w wyniku wymiany obecnych w przestrzeni międzypłytkowej minerału kationów sodu lub innych metali na duże kationy organiczne, na przykład amoniowe, fosfoniowe. Dzięki natomiast odpowiedniemu doborowi sposobu przygotowania kompozytu — polimeryzacji monomeru *in situ* [11, 12], intensywnego mieszania w roztworze [13] lub mieszania w stopie polimerowym [14] — płytki mogą ulec eksfoliacji i rozproszeniu w osnowie polimerowej. Z tego względu nanoglinki (OMMT) wykorzystuje się do skutecznej poprawy wytrzymałości mechanicznej [15–18], odporności termicznej [19], zmniejszenia przepuszczalności par i gazów [20–22] oraz, niekiedy, biokompatybilności materiałów kompozytowych [23–25]. Niewielki stopień napełnienia (<10 % mas.), a jednocześnie dokładne zdyspergowanie nanonapełniacza powoduje, że granica faz w nanokompozycie, w porównaniu z kompozytem tradycyjnym, zwiększa się kilkakrotnie (nawet 1000 razy). Dzięki temu pojawia się możliwość tworzenia wiązań chemicznych, oddziaływań typu van der Waalsa lub oddziaływań elektrostatycznych między łańcuchami polimeru (osnową), a płytkami OMMT (nanonapełniaczem).

Efektom szerokiego stosowania OMMT w charakterze nanonapełniaczy w kompozytach polimerowych jest powstanie także wielu publikacji dotyczących laminatów polimerowych wzmocnionych włóknami. W przypadku kompozytów wzmocnionych włóknami jednym z głównych procesów zniszczenia jest delaminacja [26–28], co w istotnym stopniu odróżnia niszczenie takich kompozytów od mechanizmu zniszczenia kompozytów niezawierających włókien. Kompozyty hybrydowe, zawierające oprócz włókien nanonapełniacze lub napełniacze, stają się interesującym obiektem badań. Jak dotąd wiedza na temat wpływu dodatku nanoglinki na mechanizm i charakter zmian właściwości mechanicznych laminatów jest niepełna. W pracy [29] badano właściwości mechaniczne jednokierunkowych laminatów szklanych EP6/OMMT. Do napełnienia żywicy epoksydowej zastosowano bentonit modyfikowany solą oktaedecyloamoniową o nazwie handlowej Nanomer I.30E, w ilości 0,0; 2,5; 5,0 i 7,5 % mas. Wykazano, że wytrzymałość kompozytu na rozciąganie maleje wraz ze zwiększaniem zawartości glinki. Z kolei autorzy [30] uzyskali poprawę wspomnianej właściwości. Inni badacze [31] do modyfikacji żywicy epoksydowej również zastosowali bentonit modyfikowany solą oktaedecyloamoniową [31], a otrzymane kompozycje wykorzystali jako osnowę do sporządzenia laminatów wzmocnionych włóknem szklanym. Wytworzone materiały zawierające 5 % mas. nanoglinki wykazywały wytrzymałość na rozciąganie i zginanie o, odpowiednio, 30 % i 10,5 % większą niż kompozyty nienapełnione. Haque [32] stwierdził, że największą poprawę wytrzymałości na zginanie i udarności laminatów szklanych o, odpowiednio, 24 i 23 % można uzyskać w przypadku dodania do spoiwa epoksydowego 1 % mas. glinki.

Niniejsza praca stanowi rozszerzenie dotychczas prowadzonych w Zakładzie Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego badań, poświęconych kompozytom żywicy epoksydowej z dodatkiem modyfikowanego bentonitu, wykorzystywanym jako osnowy kompozytów z tkaninami z włókien szklanych [33–36]. Jednym z założonych celów była ocena wpływu dodatku glino-krzemianów i rodzaju IV-rzędowej soli użytej do ich modyfikacji na adhezję między włóknem a polimerem oraz na właściwości mechaniczne i odporność na płomień wytworzonych kompozytów, przeznaczonych do produkcji elementów konstrukcji lotniczych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Bentonit „Specjal” — produkt techniczny dostarczony przez Zakłady Górniczo-Metalowe „ZĘBIEC SA” w Zębcu k/Starachowic, oznaczony symbolem **BS**;

— chlorek benzylodimetylo(tetradecylo)amoniowy, oznaczony symbolem **QAS** oraz chlorek butylotrifenylfosfoniowy — **QPS**, produkcji Xiamen Pioneer Technology Inc., Chiny;

— dianowa żywica epoksydowa Epidian 6 — **EP6** — zawierająca średnio 1,11 ugrupowań 4,4'-difenyleno-2,2-propanu w cząsteczce oraz utwardzacz **Z-1** — trietylenotetramina o czystości technicznej — produkty Zakładów Chemicznych „Organika-Sarżyna-Ciech” w Nowej Sarżynie;

— jednokierunkowa tkanina szklana o gramaturze 220 g/m², produkcji Havel Composites.

Wszystkie materiały stosowano bez dodatkowego oczyszczania lub modyfikacji.

Modyfikacja bentonitów IV-rzędowymi solami amoniowymi i fosfoniowymi

Modyfikację glin smektycznych za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych lub fosfoniowych prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w pracach [37, 38]. Do termostатовanej zawiesiny bentonitu w wodzie wprowadzono roztwory wodne czwartorzędowych soli, nadmiar roztworu odsączano, a zmodyfikowany w taki sposób bentonit suszono, dokładnie mielono i przesiewano. Otrzymano modyfikowany bentonit — BSQAS i BSQPS — o wielkości ziaren <60 μm.

Przygotowanie kompozycji żywicy epoksydowej z dodatkiem modyfikowanych bentonitów

Sporządzono kompozycje EP6, zawierające 0,0; 1,0 lub 3,0 % mas. bentonitu BS, modyfikowanego QAS bądź QPS. Otrzymane kompozycje mieszano wstępnie za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego, z prędkością obrotową 500 min⁻¹, a następnie umieszczano na 30 min w myjce ultradźwiękowej, ogrzanej do temp.

50 °C. Kompozycje homogenizowano następnie w ciągu 30 min w termostатовanym (temp. 50 °C) mikserze szybkoobrotowym, wyposażonym w mieszadło turbinowe o prędkości obrotowej 10 000 min⁻¹. Uzyskane kompozycje poddano piętnastominutowej obróbce w homogenizatorze szybkoobrotowym z przystawką do ucierania, zapewniającym szybkość ścinania równą 10³ s⁻¹. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, dodaniu 13 % mas. Z-1 i dokładnym wymieszaniu przygotowane kompozycje wykorzystano jako osnowę do sporządzenia laminatów.

Otrzymywanie laminatów

Przygotowane kompozycje EP6 z udziałem modyfikowanego bentonitu (BSQAS lub BSQPS) użyto do wytworzenia kompozytów warstwowych z udziałem tkanin o jednokierunkowym ułożeniu włókien szklanych o gramaturze 220 g/m². Zastosowano kontaktową metodę formowania — przy użyciu ryflowanego wałka kolejno układane warstwy tkaniny przesycono żywicą. Warstwy umieszczano następnie na folii politetrafluoroetylenowej (PTFE), oddzielającej je od płyty stalowej o wymiarach 200 x 300 mm, stanowiącej dolną część formy przygotowywanego kompozytu. Po dokładnym przesyleniu warstw tkaniny i usunięciu nadmiaru żywicy, wierzchnią warstwę kompozytu przykrywano folią PTFE i kolejną płytą stalową oraz ścisano, stosując nacisk ok. 10 MPa. Tak otrzymane laminaty utwardzano wstępnie przez 24 h w temperaturze pokojowej, a następnie przez 6 h dotwardzano w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza, w temp. 100 °C. Z wytworzonych laminatów, o zawartości tkaniny szklanej sięgającej 43 % mas., za pomocą oscylującej tarczy tnącej wycinano próbki w kierunku równoległym {0} oraz prostopadłym {90} do kierunku ułożenia włókien. Kształtki wykorzystano do oznaczania właściwości użytkowych laminatów oraz do przygotowania próbek do badań ich morfologii, metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM).

Metody badań

Efektywność modyfikacji bentonitu

— Efektywność modyfikacji bentonitu oceniano na podstawie analizy bentonitu niemodyfikowanego oraz bentonitu modyfikowanego QAS lub QPS. Wykorzystano aparat typu Mettler Toledo DSC 822e; czas pomiaru 45 min, zakres temperatury 0–450 °C, szybkość ogrzewania 10 K/min.

— Rozsuniecie płytek w modyfikowanych bentonitach w postaci proszku badano metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS), z zastosowaniem dyfraktometru typu „Dron 234” produkcji dawnego ZSRR, z lampą Cu dla pasma K_α. Odległość

między płytkami bentonitu (d_{hkl}) obliczono ze wzoru Braggów [39].

Charakterystyka reologiczna oraz czas żelowania kompozycji

— Krzywe płynięcia kompozycji epoksydowych niezawierających utwardzacza wyznaczano przy użyciu reometru obrotowego RheoStress 6000, z programem sterującym HAAKE RheoWin Job Manager, z wykorzystaniem układu typu stożek—płytką HC20/2°, w temp. 25 ± 0,1 °C i zakresie szybkości ścinania 1–1000 s⁻¹. Wyniki rejestrowano i przeliczano za pomocą programu sterującego aparatem. Różnica pola pod krzywą wstępującą (przy wzrastających szybkościach ścinania) i pola pod krzywą zstępującą (przy malejących szybkościach ścinania), na uzyskanych krzywych histerezy lepkości, jest miarą właściwości tiksotropowych kompozycji [40].

— Kinetykę sieciowania kompozycji epoksydowych utwardzaczem Z-1 badano przy użyciu wspomnianego reometru obrotowo-oscylacyjnego z wykorzystaniem kombinacji jednorazowych, aluminiowych zestawów płytka-płytką o średnicy 20 mm. Warunki pomiaru: temp. 40 ± 0,1 °C, wysokość szczeliny 1 mm, częstotliwość oscylacji 1,0 Hz. Wynikiem oznaczenia były krzywe przebiegu zmian w czasie: modułu zachowawczego G' (miara właściwości sprężystych) oraz modułu stratności G'' (miara właściwości lepkich) badanej kompozycji.

Przecięcie krzywych, gdy $G' = G''$ a $\tan \delta = 1$, przez wielu badaczy jest uważane za punkt żelowania kompozycji [41–43].

Kąt zwilżania włókna szklanego

Kąty zwilżania tkaniny szklanej kompozycjami epoksydowymi wyznaczano za pomocą goniometru optycznego OCA15 Pro firmy DataPhysics, z kamerą cyfrową zamontowaną w osi obiektywu. Badanie prowadzono w temp. 24,5 ± 0,5 °C i wilgotności powietrza 40 %. Na powierzchni tkaniny szklanej, przy użyciu strzykawki zaopatrzonej w igłę o średnicy wewnętrznej 0,1 mm, osadzano jednolite krople kompozycji epoksydowych (4 μl); rejestrowano zmiany kształtu kropli w ciągu 30 s od chwili wkroplenia. Uzyskane obrazy poddano analizie geometrycznej za pomocą programu SCA20U sterującego urządzeniem; określano linię bazową i obrys kropli, obliczano także wartość kąta zwilżania.

Właściwości mechaniczne

— Wytrzymałość laminatów przy statycznym rozciąganiu określano zgodnie z normą ISO 527-1:1998, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu INSTRON 5967, wyposażonej w videoekstensometr, pozwalający na dwuosiowy pomiar odkształcenia próbek. Zastosowano prędkość rozciągania 2 mm/min.

– Wytrzymałość na zginanie określano zgodnie z normą EN ISO 14125:1998, w warunkach prędkości zginania 1 mm/min, z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej INSTRON 5967 z odpowiednio zmienionym oprzyrządowaniem.

– Udarność wg Charpy’ego próbek ($100 \times 10 \times 3$ mm), w kierunku prostopadłym do ułożenia włókien, oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1 z wykorzystaniem młota o energii udaru 1 J, firmy Ceast.

– Udarność wg Izoda próbek z karbem ($80 \times 8 \times 3$ mm), w kierunku równoległym do ułożenia włókien, oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 180:2004 z rejestracją siły w czasie, za pomocą młota wahadłowego o energii udarowej 5,5 J, firmy Ceast.

Morfologia kompozytów

– Morfologię kruchych przełomów laminatów analizowano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) typu Jeol 234a. Przełomy uzyskano po ochłodzeniu kształtek w suchym lodzie i ich złamaniu udarowym.

– Morfologię i skład chemiczny zgorzeliny nadpalonych próbek laminatów badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy HITACHI S-3400N, z przystawką EDS do mikroanalizy składu chemicznego. Stosowano detektor elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), napięcie przyspieszające 15 kV, rozmiar plamki (*Spot Size*) <10 nm. Analizę składu chemicznego w mikroobszarach wykonano metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS).

– Przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) techniką QNM obrazowano powierzchnię granicy faz włókno-polimer wybranych próbek laminatów. Na podstawie lokalnych zmian modułu Younga na powierzchni próbki określono wpływ zawartości modyfikowanych bentonitów na rozmiar obszaru granicy faz. Badania wykonano przy użyciu mikroskopu Nanoscope V firmy Bruker wyposażonego we wskazówkę diamentową (*cantilever*) o stałej $k = 409$ N/m. Zdjęcia rejestrowano z szybkością skanowania 1 kHz i rozdzielczością 256 linii a następnie analizowano za pomocą oprogramowania Nanoscope Analysis.

– Mapy IR powierzchni próbek kompozytów, uzyskane za pomocą mikroskopu FT-IR NICOLET iN10 MX, wykorzystano do określenia rozkładu intensywności pasm IR charakterystycznych dla drgań wiązań w grupach Si-O-Si. Na tej podstawie oceniano równomierność rozproszenia glinokrzemianów w kompozycie.

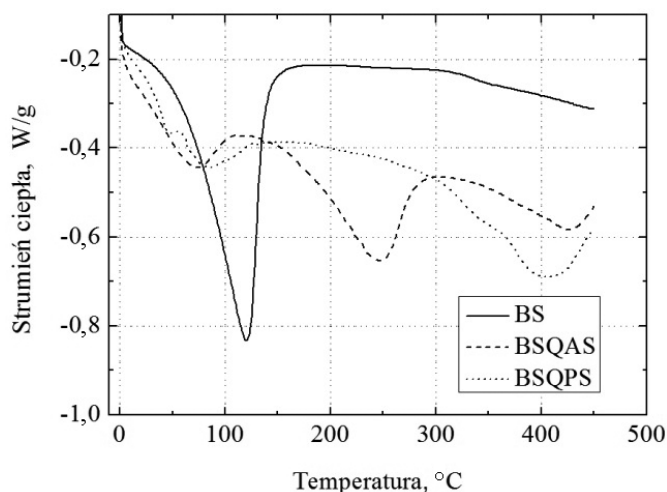
Odporność kompozytów na płomień

Wyznaczano wskaźnik tlenowy (*LOI – Limiting Oxygen Index*) próbek laminatów, zgodnie z normą EN ISO 4589-3, w temp. 25 °C, za pomocą aparatu firmy FTT Ltd. (Wielka Brytania).

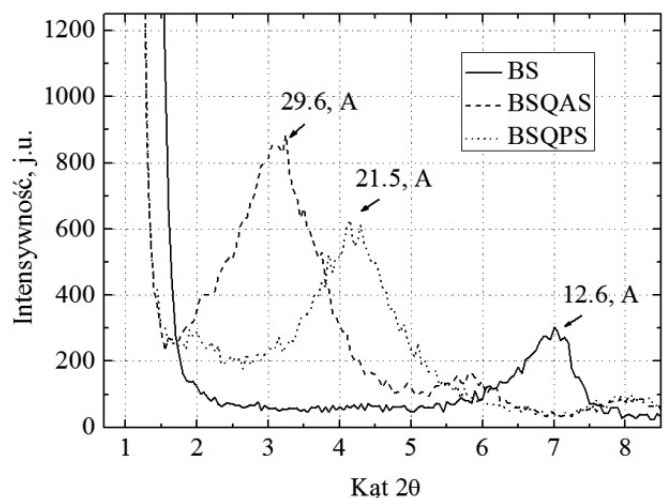
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Efektywność modyfikacji bentonitów

Na krzywej DSC niemodyfikowanego bentonitu (BS) jest widoczny jeden ostry pik w przedziale temperatury 70–140 °C, związany z odparowaniem wilgoci zaabsorbowanej przez próbkę i wody krystalicznej. Podobne efekty, ale w zakresie 40–100 °C i o wyraźnie mniejszej intensywności, występują również na krzywych odpowiadających BSQAS i BSQPS. Na krzywej DSC bentonitu BSQAS, w zakresie 220–280 °C i 410–430 °C, występują ponadto dwa wyraźne piki endotermiczne związane z rozkładem modyfikatora. W przypadku bentonitu BSQPS nastąpił łagodny rozpad tej soli i natychmiastowy rozpad fosfiny, któremu odpowiada endotermiczny pik



Rys. 1. Krzywe DSC badanych bentonitów: BS, BSQAS i BSQPS
Fig. 1. DSC curves of bentonites: BS, BSQAS and BSQPS



Rys. 2. Krzywe WAXS bentonitu: niemodyfikowanego BS oraz modyfikowanego BSQAS i BSQPS

Fig. 2. WAXS curves of bentonites: unmodified BS, modified BSQAS and BSQPS

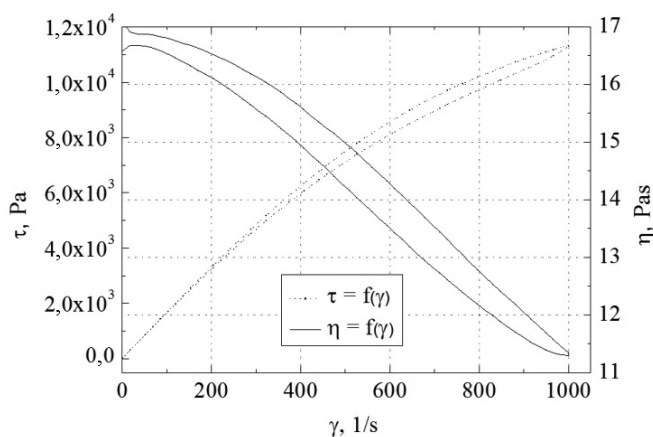
rozpoczynający się w znacznie wyższej temperaturze 310 °C (rys. 1). Na podstawie zarejestrowanych krzywych DSC można więc potwierdzić obecność modyfikatorów QAS lub QPS w próbkach modyfikowanych bentonitów, jednak nie można określić czy modyfikatory te zostały zaadsorbowane na powierzchni gliny, czy też wbudowane w przestrzeń międzywarstwową.

Metodą WAXS oceniano stopień rozsunęcia płytek glinokrzemianu niemodyfikowanego (BS) i modyfikowanego QAS (BSQAS) oraz QPS (BSQPS). Stwierdzono, że odległość pomiędzy płytkami bentonitu modyfikowanego wyraźnie się zwiększyła z 1,26 nm w niemodyfikowanym BS do ok. 2,15 nm w BSQPS, a w przypadku BSQAS nawet do 2,96 nm (rys. 2).

Właściwości reologiczne oraz punkt żelowania kompozycji epoksydowych

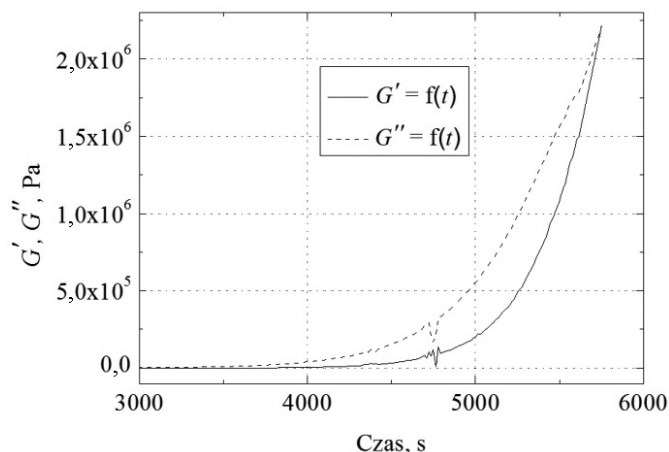
Przykładową pętlę histerezy lepkości badanych kompozycji przedstawiono na rys. 3. Wyniki zebrane w tabeli 1 świadczą o korzystnym wpływie dodatku modyfikowanych bentonitów na właściwości tiksotropowe kompozycji. Podczas laminowania wałkiem, pod działaniem naprężeń stycznych, lepkość takiej kompozycji maleje, co ułatwia przesycanie tkaniny. Zauważono również, że większa zawartość modyfikowanych glinokrzemianów w kompozycie powoduje zwiększenie pola powierzchni pętli histerezy, największa wartość odpowiada kompozycji EP6 + 3 % mas. BSQPS.

Stwierdzono (rys. 4, tabela 1), że dodatek QAS lub QPS wpływa w nieznacznym stopniu na czas żelowania kompozycji epoksydowych. Największą zmianę zaobserwowano w przypadku kompozycji z dodatkiem BSQPS, której czas żelowania zmniejszył się o 8,4 % w przypadku EP6 + 1 % mas. BSQPS, po czym się zwiększył o 7,5 % w przypadku EP6 + 3 % mas. BSQPS, w stosunku do wartości odpowiadającej żywicy epoksydowej bez dodatków.



Rys. 3. Krzywa histerezy lepkości kompozycji EP6 + 1 % mas. BSQPS

Fig. 3. Viscosity hysteresis loop of EP6 + 1 wt % BSQPS composition



Rys. 4. Krzywe zmian modułów: zachowawczego (G') i stratności (G'') podczas sieciowania kompozycji EP6 + 3 % mas. BSQPS

Fig. 4. Changes in shear storage (G') and loss (G'') moduli during the cross-linking process of EP6 + 3 wt % BSQPS composition

Tabela 1. Właściwości reologiczne oraz czas żelowania badanych kompozycji epoksydowych

T a b l e 1. Rheological parameters and gel time of epoxy compositions

Zawartość i rodzaj modyfikowanego bentonitu, % mas.	Bez bentonitu	BSQPS		BSQAS	
	0,0	1,0	3,0	1,0	3,0
Pole powierzchni pętli histerezy lepkości $\cdot 10^5$, J/m ³	1,604	3,163	5,572	2,136	2,831
Czas żelowania, s	5350	4900	5750	5150	5350

Właściwości mechaniczne laminatów

Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu w kierunku równoległym do ułożenia włókien {0}

Stwierdzono, że dodatek 1 % mas. BSQPS do osnowy żywicy epoksydowej wpływa na poprawę naprężenia zrywającego (o 7,9 %) i modułu Younga (o 8,2 %) laminatów w porównaniu z odpowiednimi wartościami laminatów z osnową EP6 bez udziału modyfikowanych bentonitów (tabela 2). W przypadku laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem BSQAS naprężenie zrywające zwiększyło się o 6 %, a moduł Younga — o 7,5 %. Wbrew oczekiwaniom zwiększenie do 3 % mas. zawartości w EP6 bentonitu modyfikowanego zarówno solą amoniową, jak i fosfoniową, nie wpłynęło na dalszą poprawę wytrzymałości kompozytu, a nawet zaobserwowano niewielkie pogorszenie modułu Younga, wynoszące ok. 4 % w przypadku kompozytu na osnowie EP6/BSQPS (tabela 2). Prawdopodobnie jest to efektem tworzenia się aglomeratów tych napełniaczy, które mogą być miejscem koncentracji naprężeń. Ponadto mniej równomierne rozproszenie glinki w osnowie w mniejszym stopniu wpływa na poprawę adhezji włókno—polimer.

Tabela 2. Właściwości wytrzymałościowe i palność badanych laminatów

Table 2. Mechanical properties and flammability of the prepared laminates

Właściwość	Kierunek ułożenia włókien	Rodzaj nanonapełniacza				
		—	BSQPS		BSQAS	
			—	1,0 % mas.	3,0 % mas.	1,0 % mas.
Napężenie zrywające, MPa	{0}	215,4 ± 20,2	232,4 ± 15,4	226,1 ± 12,5	228,0 ± 16,12	230,0 ± 14,23
Moduł Younga przy rozciąganiu, GPa	{0}	11,27 ± 0,55	12,20 ± 0,44	10,77 ± 0,29	13,00 ± 0,39	11,91 ± 0,32
Napężenie zginające, MPa	{0}	591,8 ± 30,3	494,1 ± 32,2	429,1 ± 31,4	536,2 ± 24,5	490,5 ± 52,3
	{90}	52,76 ± 1,90	62,61 ± 2,40	55,77 ± 2,22	58,76 ± 2,12	58,34 ± 1,12
Moduł Younga przy zginaniu, GPa	{0}	17,59 ± 1,80	15,97 ± 1,39	13,93 ± 1,47	17,73 ± 0,37	16,87 ± 0,23
	{90}	4,39 ± 0,02	4,66 ± 0,10	4,56 ± 0,11	4,91 ± 0,14	4,82 ± 0,19
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m ²	{90}	4,37 ± 0,26	5,36 ± 0,35	4,53 ± 0,30	5,18 ± 0,26	4,71 ± 0,47
Udarność wg Izoda, kJ/m ²	{0}	124,3 ± 6,1	154,7 ± 7,27	127,3 ± 7,4	151,1 ± 8,1	133,2 ± 9,2
Indeks tlenowy, %	{0}	19,5 ± 0,2	23,4 ± 0,2	25,2 ± 0,1	22,2 ± 0,2	23,1 ± 0,2

± — Odchylenie standardowe. ± — Standard deviation.

Wytrzymałość na zginanie w kierunku równoległym do ułożenia włókien {0}

Wprowadzenie cząstek modyfikowanych bentonitów do żywicy epoksydowej, stanowiącej osnowę laminatów szklanych, wpłynęło na pogorszenie napężenia zginającego i modułu Younga w kierunku równoległym do włókien, kompozytów na osnowie nienapełnionej EP6. Stwierdzono również, że większa zawartość (do 3 % mas.) modyfikowanych bentonitów w osnowie laminatów wzmacnia ten efekt (tabela 1). Jest to prawdopodobnie związane z mniejszą odpornością laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem glinki na pęknięcie międzywarstwowe, ponieważ głównym mechanizmem zniszczenia kompozytu podczas zginania jest delaminacja [26–28]. Ponadto ułożenie glinki wzdłuż włókien — korzystne ze względu na sztywność w płaszczyźnie — może pogarszać odporność na pęknięcie laminatu.

Wytrzymałość na zginanie w kierunku prostopadłym do ułożenia włókien {90}

Wytrzymałość na zginanie laminatów w kierunku poprzecznym do ułożenia włókien określają właściwości polimerowej osnowy i adhezja włókno-polimer. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że napełnienie żywicy epoksydowej cząstkami modyfikowanych bentonitów korzystnie wpływa na oddziaływania międzyfazowe włókno szklane-żywica w laminacie, gdyż zwiększyła się wartość zarówno napężenia zginającego, jak i modułu Younga. Najlepszą wytrzymałość na zginanie w kierunku prostopadłym do ułożenia włókien wykazywały laminaty na osnowie EP6 z dodatkiem 1 % mas. BSQAS lub BSQPS — napężenie zginające wzrosło o, odpowiednio, 11,4 i 18,7 % w stosunku do wartości odpowiadających laminatowi na osnowie nienapełnionej EP6. Należy zauważyć, że w przypadku kompozytów na osnowie EP6 z dodatkiem 1 % mas. modyfikowanych bentonitów większe

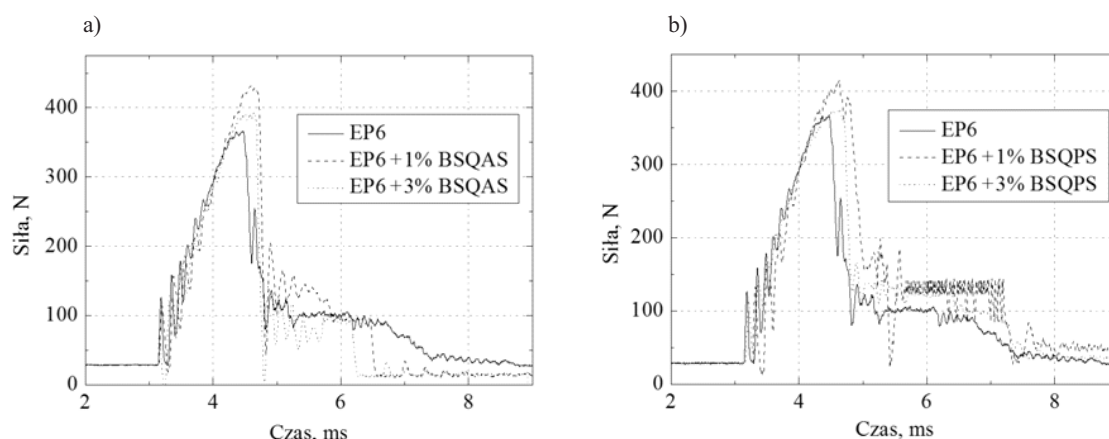
napężenie przy zginaniu wykazywał kompozyt z osnową z żywicy napełnionej bentonitem modyfikowanym solą fosfoniową (BSQPS). Natomiast w przypadku kompozytów na osnowie EP6 z udziałem 3 % mas. bentonitu modyfikowanego, większa jest wytrzymałość kompozytu zawierającego BSQAS. Może to wynikać z większego rozsunienia płytek glinokrzemianu modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową, co ułatwia migrację łańcuchów polimerowych między warstwy glinki, a tym samym skutkuje lepszym rozproszeniem bentonitu w osnowie żywicy epoksydowej.

Udarność wg Charpy'ego w kierunku prostopadłym do ułożenia włókien {90}

Dodatek bentonitu modyfikowanego solami QAS lub QPS do żywicy epoksydowej EP6 powodował zwiększenie udarności w kierunku poprzecznym wytworzonych laminatów (tabela 2) o 18,5–7,8 % — laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem BSQAS oraz o 22,6–3,7 % — laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem BSQPS.

Udarność wg Izoda w kierunku równoległym do ułożenia włókien {0}

Stwierdzono, że dodatek bentonitów modyfikowanych QAS i QPS do osnowy żywicy epoksydowej wpływał na zwiększenie udarności wg Izoda wytworzonych laminatów (tabela 2). Jest to szczególnie wyraźne w przypadku laminatów na osnowie EP6 z udziałem 1 % mas. BSQPS lub BSQAS, udarność wg Izoda wzrosła tu o, odpowiednio, 24,4 % i 18,9 % w stosunku do wartości udarności laminatów z nienapełnioną żywicą EP6. Przebieg zmian siły w czasie, rejestrowany podczas udarowego złamania próbek laminatów, potwierdza uzyskany efekt (rys. 5). Widoczny na krzywych pik odpowiadający maksymalnej sile potrzebnej do złamania próbki laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem modyfikowanych bentoni-



Rys. 5. Krzywe zmian siły w czasie rejestrowane podczas udarowego złamania próbek laminatów na osnowie EP6 oraz EP6 z dodatkiem bentonitu modyfikowanego: a) BSQAS, b) BSQPS

Fig. 5. Variation of the applied force as a function of time during the impact fracture of laminates based on EP6 and EP6 filled with modified bentonites: a) BSQAS, b) BSQPS

tów, jest wyższy i szerszy niż pik odnoszący się do laminatu z osnową nienapełnioną bentonitem. Jednym z mechanizmów zniszczenia laminatu podczas badania jego udarności w kierunku równoległym do ułożenia włókien jest wrywanie włókien z matrycy polimerowej [44]. Większa wartość udarności wg Izoda kompozytów zawierających BSQAS lub BSQPS, świadczy więc o bardziej rozwiniętej granicy faz włókno-polimer, a tym samym o lepszym przeniesieniu obciążeń przez napełnioną osnowę.

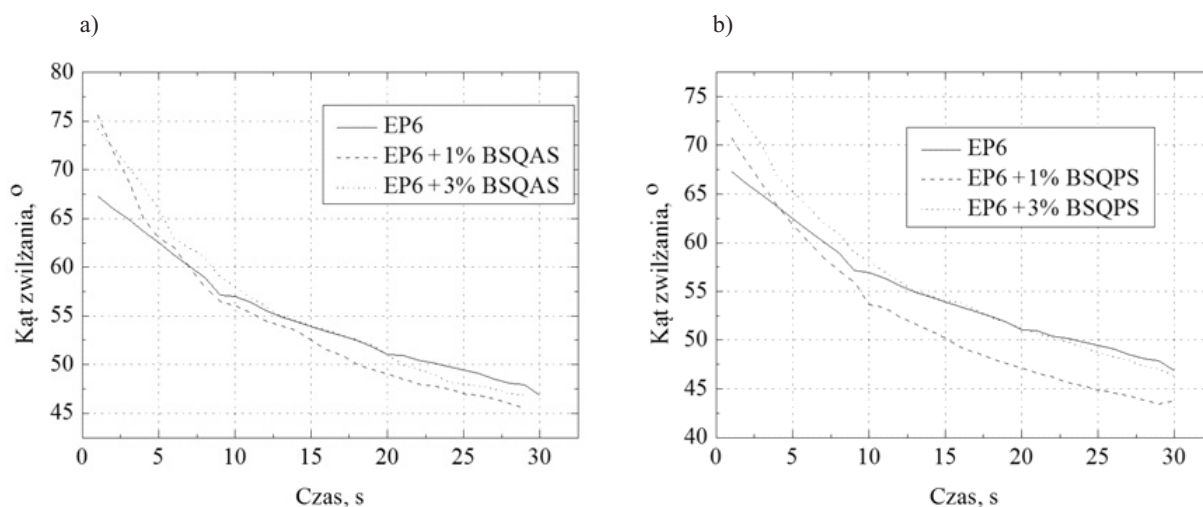
Wskaźnik tlenowy

Na podstawie uzyskanych wartości *LOI* laminatów można stwierdzić, że udział bentonitu modyfikowanego – QAS lub QPS – w osnowie żywicy epoksydowej

korzystnie wpłynął na odporność na płomień wytworzonych kompozytów (tabela 2). Zdecydowanie większą zmianę zaobserwowano w przypadku próbek kompozytów zawierających 1,0 lub 3 % mas. BSQPS, których wartość *LOI* zwiększyła się, odpowiednio, o 23,4 i 25,2 %.

Adhezja włókno-polimer w badanych laminatach

Kompozycje EP6 z dodatkiem modyfikowanych bentonitów lepiej zwilżają tkaninę szklaną niż kompozycja niemodyfikowanej żywicy epoksydowej (rys. 6). Kąt zwilżania kompozycją z dodatkiem 1 % bentonitu modyfikowanego QAS lub QPS zmniejsza się po 15 s, odpowiednio, o 2,8 i 7 %, a po 30 s o 4,8 i 9 % w porównaniu z kątem zwilżania niemodyfikowaną żywicą. Większa zwilżalność w połączeniu z lepszymi właściwościami



Rys. 6. Przebieg zmian kąta zwilżania włókna szklanego niemodyfikowaną żywicą epoksydową EP6 oraz kompozycjami: a) EP6 + BSQAS, b) EP6 + BSQPS

Fig. 6. Contact angle between glass fibre and resin as a function of time for the unmodified epoxy resin EP6 and compositions: a) EP6 + BSQAS, b) EP6 + BSQPS

tiksotropowymi wytworzonych kompozycji zapewnia efektywniejsze przesycenie tkaniny szklanej w wyniku laminowania.

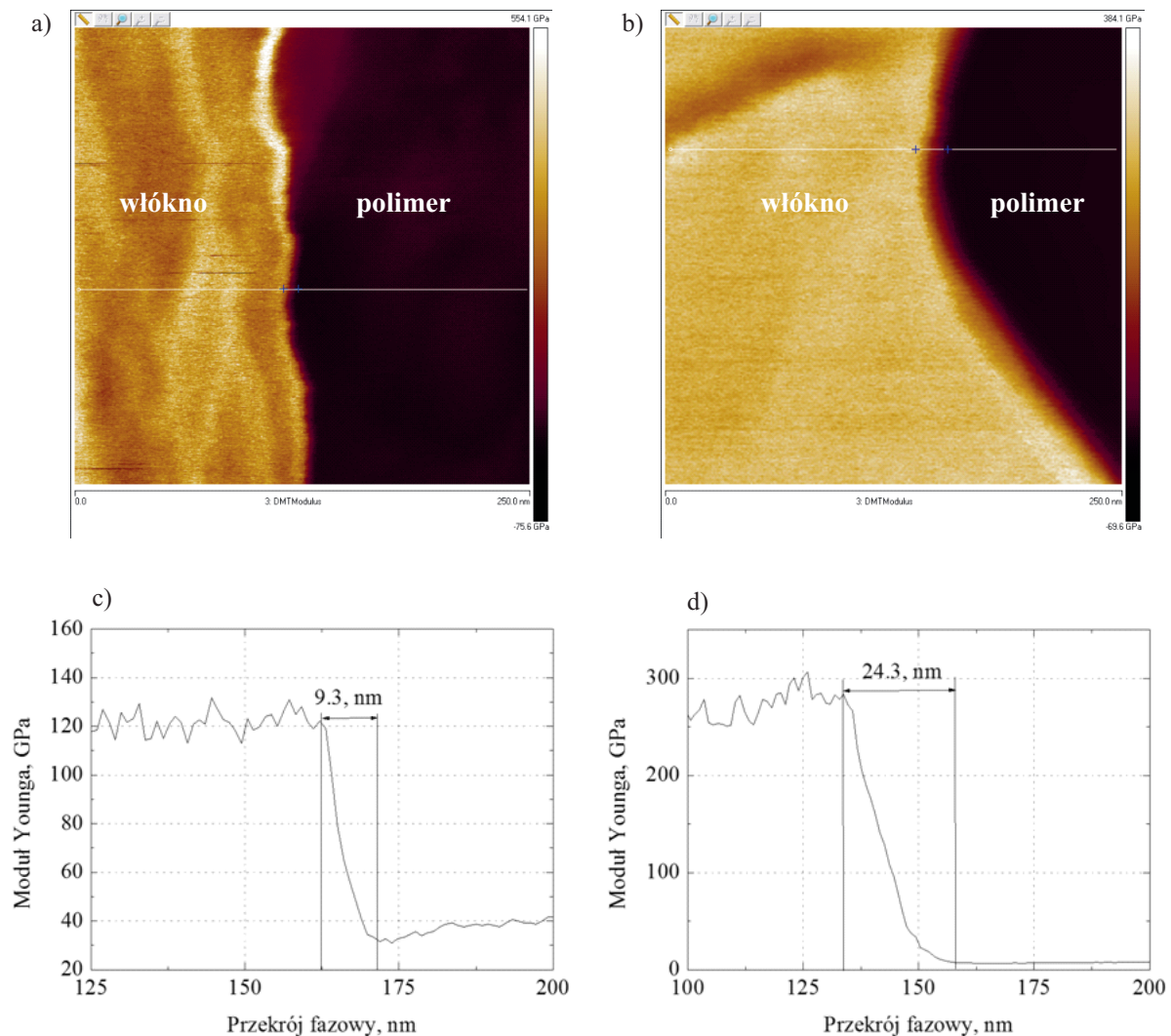
Morfologia otrzymanych laminatów

Obrazy AFM powierzchni zglądów kompozytów na granicy faz włókno-polimer

W celu uniknięcia efektów topograficznych próbki polerowano, aby ich powierzchnia była gładka i płaska, a różnice wysokości nie przekraczały 35 nm. Uzyskane metodą AFM wykresy zmian modułu Younga pozwalają na określenie obszaru granicy faz włókno-polimer. Początkowi międzyfazy odpowiada miejsce na powierzchni włókna, w którym lokalne właściwości włókna – w wyniku jego oddziaływania z osnową polimerową – zaczynają się zmieniać. Obszar granicy faz rozciąga się aż

do miejsca, w którym wartość modułu Younga zbliża się do wartości typowych dla osnowy z EP6. Rysunek 7 przedstawia przykładowe zdjęcia powierzchni międzyfazowej i odpowiadający im profil liniowy granicy faz włókno-polimer. W celu zminimalizowania efektów morfologicznych na granicy faz, przebieg zmian modułu Younga wyznaczono w odniesieniu do 10 różnych przekrojów, a szerokość obszaru granicy faz jest wartością średnią.

Stwierdzono, że dodatek modyfikowanych bentonitów do żywicy epoksydowej wpływa na zwiększenie powierzchni granicy faz włókno-osnowa w wytworzonym laminacie szklanym. Powierzchnia międzyfazowa kompozytów na osnowie żywicy epoksydowej z dodatkiem 1 % mas. bentonitu modyfikowanego solą fosfoniową zwiększa się najbardziej, bo o ok. 163 % w stosunku do powierzchni międzyfazowej kompozytów na osnowie nienapełnionej EP6. Większy udział modyfikowanego



Rys. 7. Zdjęcia AFM uzyskane techniką QNM powierzchni granicy faz włókno-żywica oraz wykresy zmian modułu Younga na granicy faz laminatów na osnowie: a, c) EP6; b, d) EP6 + 1 % mas. BSQPS

Fig. 7. AFM images of fibre-resin interphase surface obtained by QNM technique and changes in the Young modulus at the phase boundary of laminates based on: a, c) unmodified EP6; b, d) EP6 + 1 wt % BSQPS

bentonitu (3 % mas.) w mniejszym stopniu wpływa na poprawę adhezji włókno-polimer — średnia szerokość granicy faz w tym przypadku zwiększyła się o ok. 86 %.

Analiza SEM/EDS próbek nadpalonych laminatów

Na podstawie wyników badań nadpalonych laminatów na osnowie: EP6, EP6 + 1 % mas. BSQPS oraz EP6 + 3 % mas. BSQPS, przedstawionych na rys. 8 i w tabeli 3, stwierdzono, że w nadpalonym miejscu próbek wytworzyła się szklista zwęglina, która może utrudniać dostęp tlenu do kolejnych warstw kompozytów i ograniczać tym samym ich palność. Prawdopodobnie wiąże się to z obecnością krzemu w nadpalonej warstwie kompozytów oraz zachowaniem dużego stężenia węgla w tych obszarach, co umożliwia powstawanie węgla krzemu (tabela 3). Zwiększenie zawartości bentonitu w osnowie EP6 wpływa na wzrost zawartości krzemu w zgorzelinie, a to z kolei wzmacnia efekt samogaśnięcia, co jest zgodne z wynikami pomiaru *LOI*.

Zdjęcia SEM kruchych przełomów laminatów

Morfologia kruchych przełomów laminatów na osnowie żywicy epoksydowej napełnionej 1,0 % mas. BSQPS różni się znacznie od morfologii kompozytów na osnowie nienapełnionej żywicy EP6 (rys. 9). W przypadku laminatu z niemodyfikowaną osnową powierzchnia przełomu jest gładka, co świadczy o łatwej propagacji tworzących się pęknięć. Ponadto, widać pojedyncze włókna i wolne miejsca po wyrwanych włóknach (rys. 9a). Powierzchnia przełomu laminatu z osnową zawierającą bentonit jest nieregularna, szorstka, posiada liczne bruzdy, przeciwdziałające propagacji pęknięć, bez śladów po wyciągniętych włóknach, do których w tym przypadku ściśle przylega żywica epoksydowa (rys. 9b).

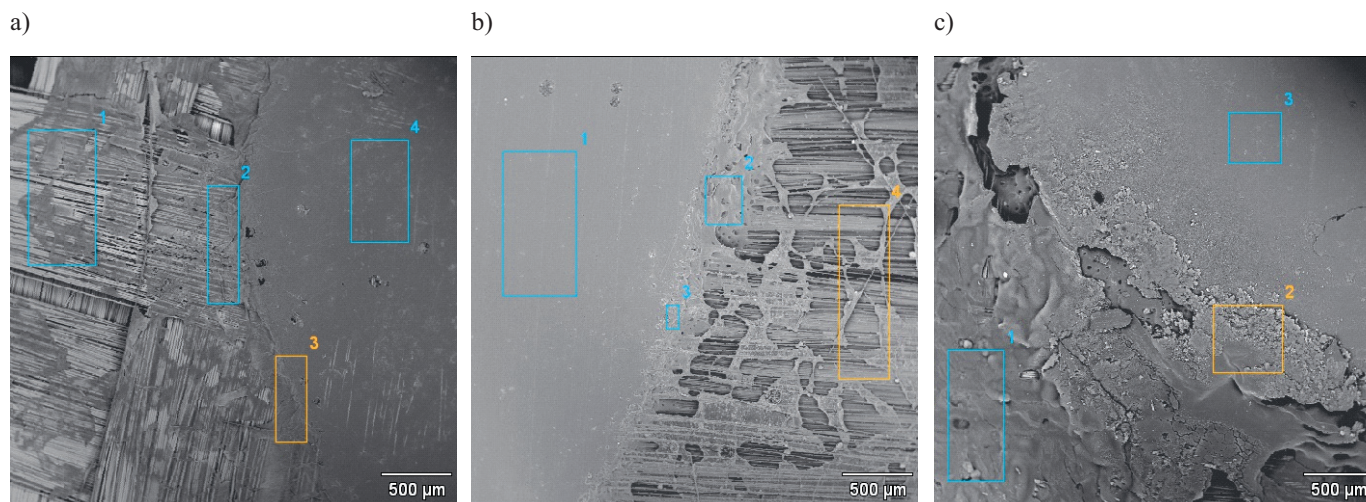
T a b e l a 3. Wyniki analizy elementarnej techniką EDS nadpalonych próbek laminatów

T a b l e 3. Results of the EDS analysis of partly burned laminate samples

Symbol kompozytu	Numer obszaru wg rys. 8	Zawartość pierwiastków, %				
		C	N	O	Si	P
EP6	1	77,87	1,94	13,52	3,57	—
	2	86,06	3,56	6,93	1,41	—
	3	88,89	4,12	6,32	0,41	—
	4	87,34	4,53	8,04	0,10	—
EP6 + 1 % mas. BSQPS	1	88,05	4,78	7,13	0,05	0,02
	2	90,54	3,43	5,81	0,16	0,03
	3	90,45	3,69	5,78	0,09	0,04
	4	93,65	3,85	2,09	0,30	0,01
EP6 + 3 % mas. BSQPS	1	91,09	4,76	3,67	0,36	0,03
	2	89,05	8,60	2,29	0,06	0,03
	3	93,87	2,47	3,57	0,09	0,09

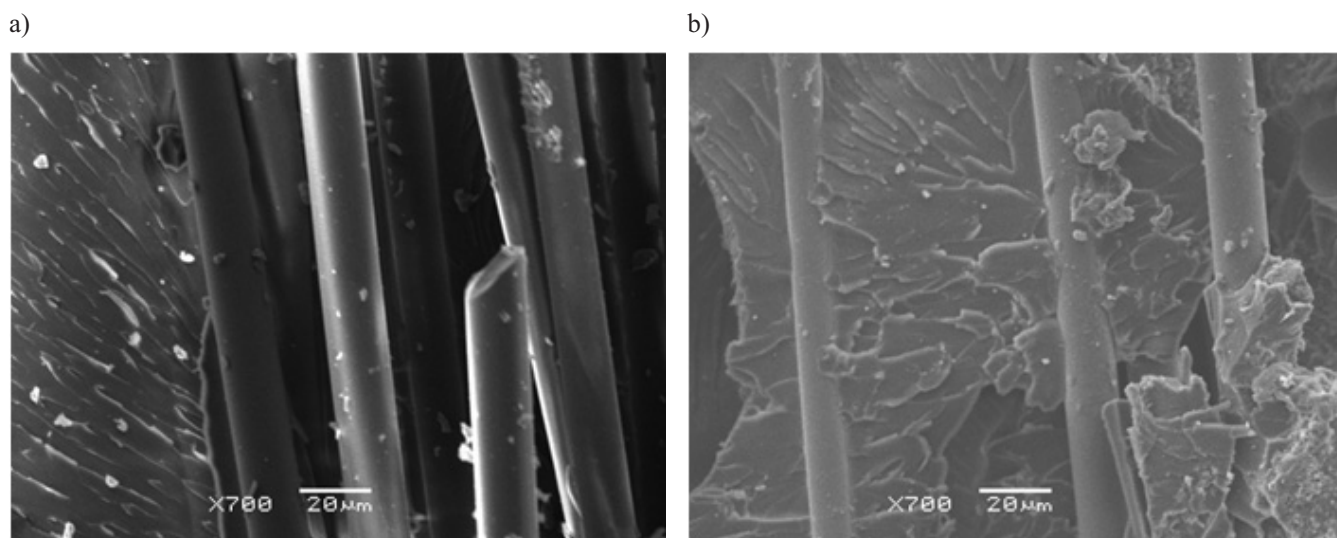
Mapy IR powierzchni kompozytów

Na podstawie intensywności pasma 1045 cm^{-1} , charakterystycznego dla wiązań Si-O-Si, widocznego na zarejestrowanych mapach IR wybranych obszarów powierzchni próbek laminatów, określano stopień rozproszenia cząstek modyfikowanych bentonitów w osnowie z żywicy epoksydowej. Pasma to jest również charakterystyczne dla wiązań obecnych w tkaninie szklanej (rys. 10a), dlatego w przypadku kompozytów zawierających 1 % mas. modyfikowanych bentonitów widać niewielkie zwiększenie jego intensywności (rys. 10b). W odniesieniu do kompozytów na osnowie EP6 + 3 % mas. BSQPS, oprócz znacznego zwiększenia intensywności

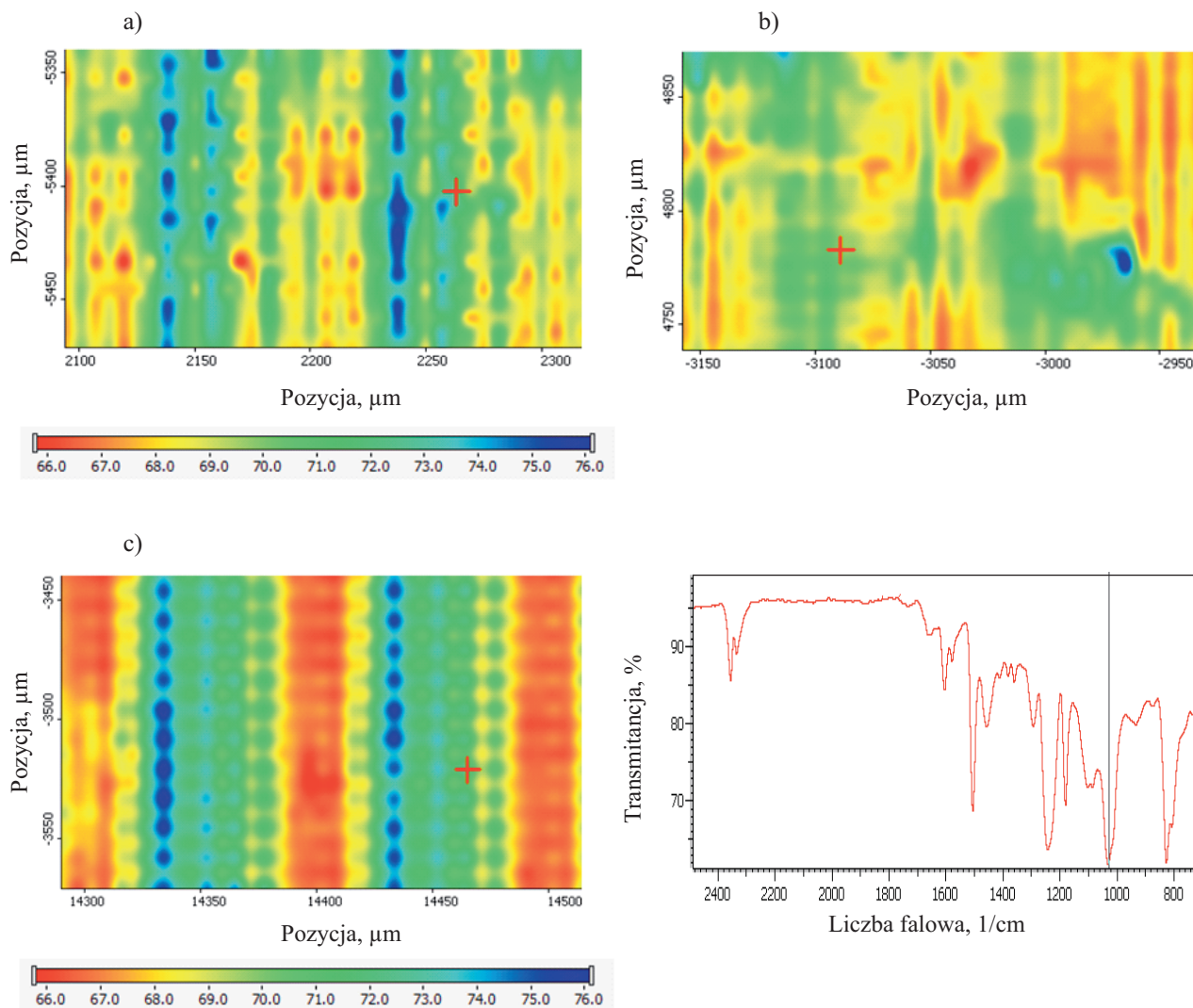


Rys. 8. Mikrofotografie SEM nadpalonych próbek laminatów na osnowie: a) EP6, b) EP6 + 1 % mas. BSQPS, c) EP6 + 3 % mas. BSQPS; cyframi 1–4 zaznaczono obszary poddane analizie elementarnej metodą EDS

Fig. 8. SEM microphotographs of partially burned laminates with: a) EP6, b) EP6 + 1 wt % BSQPS, c) EP6 + 3 wt % BSQPS as matrices; 1–4 were marked areas for EDS analysis



Rys. 9. Mikrofotografie SEM kruchych przełomów laminatów na osnowie: a) EP6, b) EP6 + 1 % mas. BSQPS
 Fig. 9. SEM microphotographs of brittle fracture surface of laminates with: a) EP6, b) EP6 + 1 wt % BSQPS as matrices



Rys. 10. Mapy IR przedstawiające rozmieszczenie pasma 1040 cm^{-1} charakterystycznego dla grup $-\text{Si-O-Si}-$ obecnych w laminatach na osnowie: a) EP6, b) EP6 + 1 % mas. BSQPS, c) EP6 + 3 % mas. BSQPS
 Fig. 10. IR maps showing the distribution of adsorption band at 1040 cm^{-1} , corresponding to $-\text{Si-O-Si}-$ groups on the surface of laminates with: a) EP6, b) EP6 + 1 wt % BSQPS, c) EP6 + 3 wt % BSQPS as matrices

pasma widać wyraźne ułożenie napełniacza wzdłuż włókien (rys. 10c — pomarańczowe, podłużne prążki). Taka orientacja cząstek bentonitu powoduje powstawanie aglomeratów oraz koncentrację makronaprężeń, co wpływa na mniejszą, w tym przypadku, poprawę wytrzymałości mechanicznej laminatu.

PODSUMOWANIE

— Wyznaczone czasy żelowania kompozycji epoksydowych świadczą o tym, że dodatek bentonitów modyfikowanych QAS i QPS nie wpływa w istotnym stopniu na proces sieciowania.

— Dodatek do żywicy epoksydowej bentonitów modyfikowanych solami amoniowymi lub fosfoniowymi powoduje tworzenie struktury tiksotropowej. Wraz z zawartością napełniacza pole powierzchni pętli histerezy się zwiększa.

— Udział modyfikowanych bentonitów w żywicy epoksydowej wpłynął na polepszenie podstawowych właściwości wytrzymałościowych laminatów z włóknem szklanym na osnowie z EP6.

— Dodatek modyfikowanych bentonitów korzystnie poprawia adhezję na granicy faz włókno szklane-polimer, a powierzchnia międzyfazowa się zwiększa.

— Najlepszą poprawę odporności na płomień wykazywały laminaty szklane na osnowie EP6 + 3 % mas. BSQPS, co prawdopodobnie jest efektem zwiększenia ilości krzemu w próbce i powstania warstw spieku, utrudniających zarówno migrację gazów spalinowych, jak i dopływ tlenu.

Badania realizowane w ramach Projektu „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00, w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

LITERATURA

- [1] Zhu H.-G., Leung Ch.K.Y., Kim J.-K., Liu M.-Y.: *J. Compos. Mater.* **2012**, 46 (18), 2179. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998311430424>
- [2] Xiaoping H., Shenliang H., Liang Y.: *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 63, 155.
- [3] Mouritz A.P., Mathys Z., Gibson A.G.: *Composites, Part A* **2006**, 37, 1040. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.030>
- [4] Callister W.D.: “Materials science and engineering: An introduction”, Wiley, 2003, str. 505–550.
- [5] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E.: *J. Compos. Mater.* **2006**, 40 (17), 1511. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998306067321>
- [6] Zhou Y., Pervin F., Biswas M.A., Rangari V.K., Jeelani S.: *Mater. Lett.* **2006**, 60 (7), 869. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.042>
- [7] Kornmann X., Thomann R., Mulhaupt R. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86 (10), 2643. <http://dx.doi.org/10.1002/app.11279>
- [8] Brunner A.J., Necola A., Rees M. i in.: *Eng. Fract. Mech.* **2006**, 73 (16), 2336. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfrac-mech.2006.05.004>
- [9] LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.: *J. Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 11. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4)
- [10] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M. i in.: *J. Mater. Res.* **1993**, 8 (5), 1179. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1993.1179>
- [11] Chin I., Thurn-Albrecht T., Kim H. i in.: *Polymer* **2001**, 42 (13), 5947. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00898-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00898-3)
- [12] Ratna D., Manoj N.R., Varley R. i in.: *Polym. Int.* **2003**, 52 (9), 1403. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1166>
- [13] Yano K., Usuki A., Okada A. i in.: *J. Polym. Sci., Part A* **1993**, 31, 2493. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1993.080311009>
- [14] Cho J.W., Paul D.R.: *Polymer* **2001**, 42 (3), 1083. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00380-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00380-3)
- [15] Tjong S.C.: *Mater. Sci. Eng.: R* **2006**, 53, 73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001>
- [16] Wang L., Wang K., Chen L. i in.: *Composites, Part A* **2006**, 37, 1890. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.04.018>
- [17] Subramaniyan A.K., Sun C.T.: *Composites, Part A* **2006**, 37 (12), 2257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.12.027>
- [18] Subramaniyan A.K., Sun C.T.: *Composites, Part A* **2007**, 38 (1), 34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.021>
- [19] Lomakin S.M., Zaikov G.E.: *Polym. Sci., Ser. B* **2005**, 47, 9.
- [20] Kim J.K., Hu C.G., Woo R.S.C. i in.: *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 805. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compsci-tech.2004.10.014>
- [21] Frounchi M., Dadbin S., Salehpour Z., Noferesti M.: *J. Membr. Sci.* **2006**, 282, 142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.016>
- [22] Xu B., Zheng Q., Song Y., Shangguan Y.: *Polymer* **2006**, 47, 2904. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.069>
- [23] Schubel P.J., Johnson M.S., Warrior N.A., Rudd C.D.: *Composites, Part A* **2006**, 37, 1757. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.09.012>
- [24] Jawahar P., Gnanamoorthy R., Balasubramanian M.: *Wear* **2004**, 261, 835. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.01.010>
- [25] Ray S.S., Bousmina M.: *Prog. Mater. Sci.* **2005**, 50 (8), 962. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>
- [26] Lin L.-Y., Lee J.-H., Hong C.-E. i in.: *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66 (13), 2116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compsci-tech.2005.12.025>
- [27] Quaresimin M., Varley R.J.: *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68 (3–4), 718. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compsci-tech.2007.09.005>
- [28] Barbezat M., Brunner A.J., Necola A. i in.: *J. Compos. Mater.* **2009**, 43, 959. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998308100799>
- [29] Jia-Lin Tsai, Ming-Daw Wu: *J. Compos. Mater.* **2008**, 42, 553. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998307087514>
- [30] Velmurugan R., Mohan T.P.: *J. Reinf. Plast. Compos.* **2009**, 28, 17.

- [31] Karippal J.J., Murthy H.N.N., Rai K.S. i in.: *J. Compos. Mater.* **2011**, 45 (18), 1893. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998310389087>
- [32] Haque A., Shamsuzzoha M., Hussain F., Dean D.: *J. Compos. Mater.* **2003**, 37, 1821. <http://dx.doi.org/10.1177/002199803035186>
- [33] Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Polimery* **2006**, 51, 799.
- [34] Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 3, 793. <http://dx.doi.org/10.1002/app.21512>
- [35] Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Przem. Chem.* **2010**, 89, 1487.
- [36] *Pat. Pol.* 216 081 (2014).
- [37] *Pat. Pol.* 178 900 (1999).
- [38] *Pat. Pol.* 178 866 (1999).
- [39] LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J.: *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 11. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4)
- [40] Oleksy M., Galina H.: *Polimery* **1999**, 44, 430.
- [41] Nunez-Regueira L., Gracia-Fernandez C.A., Gomez-Barreiro S.: *Polymer* **2005**, 46, 5979. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.060>
- [42] Cicha-Szot R., Falkowicz S.: *Nafta-Gaz* **2010**, 12, 1102.
- [43] Liangfeng S.: "Thermal rheological analysis of cure process of epoxy prepreg", PhD Thesis, Louisiana State University 2002.
- [44] Khan S.-U., Iqbal K., Munir A., Kim J.-K.: *Composites, Part A* **2011**, 42 (3), 253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.11.011>

Otrzymano 6 V 2014 r.

Politechnika Krakowska i firma FAMPUR

zapraszają do udziału

w Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej

„Poliuretany 2015 — współpraca na rzecz innowacji”

Kraków, 9–11 września 2015 r.

Konferencja odbędzie się w ramach obchodów Jubileuszu 70-lecia Politechniki Krakowskiej

Patronat nad konferencją objęli: Rektor Politechniki Krakowskiej — prof. dr hab. inż. Kazimierz Furtak
Dziekan Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej — prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski

Patronat medialny: Czasopismo „Polimery”

Tematyka konferencji:

- surowce i substancje pomocnicze do otrzymywania poliuretanów
- materiały poliuretanowe (pianki, elastomery, kompozyty, materiały powłokowe, kleje, tworzywa skóropodobne i inne)
- modyfikacja układów PUR
- struktura, właściwości, zastosowanie materiałów PUR
- zrównoważony rozwój i technologie utylizacji tworzyw poliuretanowych
- aktualny stan rozwoju poliuretanów w Polsce
- maszyny i urządzenia do wytwarzania i przetwórstwa PUR
- zagadnienia prawno-organizacyjne

Język konferencji: polski, angielski (tłumaczenia simultaniczne)

Terminy: Zgłoszenie udziału w konferencji z prezentacją oraz przesłanie tytułu wystąpienia i abstraktu (maks. 100 słów) — 15 lutego 2015 r.

Przesłanie streszczenia do materiałów konferencyjnych — 31 marca 2015 r.

Zgłoszenie udziału w konferencji bez prezentacji — 30 czerwca 2015 r.

Zgłoszenia należy kierować na adres: Leonard Szczepkowski, FAMPUR Adam Przekurat, ul. Gersona 40/30, 85-305 Bydgoszcz, e-mail: L.Szczepkowski@fampur.pl lub fax: 52 373 59 63 z dopiskiem: Poliuretany 2015

Abstrakty, teksty i prezentacje do materiałów konferencyjnych należy przesyłać na adres e-mail: mkuranska@chemia.pk.edu.pl

Miejsce konferencji: Politechnika Krakowska, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24

Informacja o konferencji i pliki do pobrania znajdują się na stronie:

<http://bbpm.pk.edu.pl/index.php/en/polyurethanes2015.html>