

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

ŠETRNÁ METODA EXTRAKCE POLYARAMIDOVÉHO VLÁKNA Z EPOXIDOVÉHO KOMPOZITU

JAKUB PODZIMEK a ZDENĚK MAŠEK

*Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Beranových 130,
199 05 Praha – Letňany
podzimek@vzlu.cz, zdenek.masek@vzlu.cz*

Došlo 23.1.13, přijato 9.4.13.

Klíčová slova: kompozit, epoxid, polyamid, vlákno,
extrakční spalování

Úvod

Epoxidový kompozit je s oblibou navrhován pro konstrukce špičkových mechanických vlastností, zejména pro letecké konstrukce. Jeho podstatou je vytvrzená epoxidová pryskyřice vyztužená vhodnou textilní nebo vláknovou výztuží. Proces návrhu, pevnostního výpočtu a testování konstrukce vyžaduje kvantitativní určení podílu komponent, tedy podíl výztuže, epoxidové matrice a obsahu nežádoucích dutin. Klíčovým z výše vyjmenovaných je právě objemový podíl výztuže kompozitu. Podíl výztuže lze zjistit přímo destrukcí vzorku a extrakcí vláknové výztuže. Jsou-li k dispozici údaje o hustotě vzorku a jeho komponent, lze navíc dopočítat i podíly zbývajících komponent. Veškeré vztahy (a v nich se vyskytující veličiny), používané v literatuře pro potřebné výpočty, jsou uvedeny v tab. I.

Podíl výztuže lze zjistit i nedestrukčně pouze výpočtem při zanedbání objemu dutin. Pro výpočet je ovšem třeba znát celkovou hustotu vzorku, společně se znalostí hustoty pryskyřice a výztuže. Z bilance hmotnosti pryskyřice a výztuže v kompozitu a při zanedbání objemu dutin lze odvodit vztah pro podíl výztuže (tab. I).

Hustota komponent tvořících kompozit se zjistí z údajů výrobce nebo ji lze získat přímým měřením. Měření hustoty se provádí pyknometrem nebo imerzní metodou¹, která spočívá ve vážení vzorku na vzduchu a v imerzní kapalině (tzv. metoda dvojího vážení). Vztah pro vyčíslení hustoty kompozitního vzorku imerzní metodou je rovněž uveden v tab. I.

Používané postupy mají své výhody a nedostatky. Nedestrukční výpočet sice zanedbává objem dutin, ale dává rychlou, většinou dostatečnou informaci o podílu výztuže a pryskyřice v kompozitu.

Jednoduchým a přesným destrukčním postupem je spalování vzorků v laboratorní elektrické peci. Spalovací

komora pece je tvořena keramickým pouzdrem, které je na vnější straně vyhříváné elektrickými odporovými články. Spalovací komora je uzavřená, ale je vybavena průduchy pro přístup vzduchu. Postup spalování je vhodný pro kompozity vyztužené skelným vláknem², ale je nepoužitelný pro uhlíková nebo polyamidová vlákna. Uhlíková vlákna se při typických spalovacích teplotách (650 °C) již výrazně oxidují a polyamidová vlákna jsou zcela spálena³. Kompozity s uhlíkovým vláknem lze analyzovat „extrakčním spalováním“ za mokra v prostředí koncentrované kyseliny sírové a peroxidu vodíku. Extrakční spalování v kyselině sírové je zdlouhavé, náročné z hlediska preciznosti laboratorního provedení a nepoužitelné pro kompozity vyztužené polyamidovou výztuží, která podléhá též razantní oxidaci.

Obsahem příspěvku je návrh postupu šetrného rozkladu kompozitních vzorků vyztužených polyamidovým vláknem a rozbor výsledků získaných tímto postupem. Navržený postup je založen na extrakčním spalování v prostředí koncentrované kyseliny fosforečné, tj. na modifikaci standardního postupu pro uhlíkové kompozity, který je popsán normou⁴. Cílem je ukázat, že polyamidové vlákno lze extrahovat z epoxidového kompozitu, aniž by

Tabulka I

Seznam symbolů a vztahů pro zjištění podílu výztuže

Symbol, vztah	Význam	Rozměr
W_f	hmotnostní zlomek výztuže	
ρ_C	hustota kompozitního vzorku	kg m^{-3}
ρ_f	hustota výztuže	kg m^{-3}
ρ_R	hustota pryskyřice	kg m^{-3}
m_1	vážení vzorku na vzduchu	kg
m_6	vážení vzorku v imerzní kapalině	kg
ρ_{IM}	hustota imerzní kapaliny	kg m^{-3}
m_f	hmotnost výztuže ve vzorku	kg
$W_f = m_f/m_1$	hmotnostní zlomek výztuže	
$V_f = W_f \rho_C / \rho_f$	objemový zlomek výztuže	
$W_R = 1 - W_f$	hmotnostní zlomek pryskyřice	
$V_R = (1 - W_f) \rho_C / \rho_R$	objemový zlomek pryskyřice	
$V_o = 1 - V_f - V_R$	objemový zlomek pórů	
$V_f = (\rho_C - \rho_R) / (\rho_f - \rho_R)$	objemový zlomek výztuže z bilance hmotnosti	
$\rho_C = \rho_{IM} m_1 / (m_1 - m_6)$	hustota imerzní metodou (dvojí vážení)	kg m^{-3}

došlo k jeho hmotnostnímu úbytku.

Strukturu polyaramidového vlákna lze nalézt např. na internetu⁵.

Experimentální část

Předběžné pokusy rozkladu polyaramidového kompozitu

Předběžné pokusy ukázaly, že zahřátá 85% kyselina fosforečná rozrušila epoxidovou pryskyřici a současně nenarušila polyaramidovou tkaninu. Rozklad epoxidové pryskyřice však nebyl dokonalý, na vláknech výztuže ulpěly zbytky nerozložené pryskyřice viditelné pod optickým mikroskopem. Nepomohla ani prodloužená několika-hodinová extrakce ve vroucí 85% kyselině fosforečné. Další pokusy pak ukázaly, že kombinace extrakce v 85% kyselině fosforečné a oxidace s použitím 30% peroxidu vodíku vede k získání čistých, neporušených polyaramidových vláken. Podle předběžných pokusů byly navrženy dvě varianty postupu.

Podstata postupu 1

Nejprve je provedeno rozrušení vzorku ve vroucí 85% kyselině fosforečné, které trvá 60–90 minut. Tím dojde k oddělení jednotlivých vrstev tkaniny. Po této extrakci je roztok zbarven rozpuštěnými organickými látkami. Následuje spalování extrahovaných organických látek přikapáváním 30% peroxidu vodíku. Dávkování peroxidu vodíku probíhá, dokud není roztok zcela čirý.

Podstata postupu 2

Vzorek se umístí do 85% kyseliny fosforečné a po zahřátí na teplotu 160 °C se okamžitě přikapává 30% peroxid vodíku. Dávkování se ukončí v okamžiku dosažení dokonale čirého roztoku. Tento postup přesně aplikuje standardní metodu^{4,6}, jen je použito jiného extrakčního média.

Příprava zkušebních těles

Zkušební těleso ve tvaru desky bylo připraveno technologií VIP (Vacuum Infusion Process). Byla použita aramidová tkanina Aramid SEAL a epoxidové pryskyřice MGS LR 385 a směs tvrdidel MGS LH 385 a MGS LH 386 v poměru 1:1. Jde o běžný typ pryskyřice vzniklé kondenzací bisfenolu A a bisfenolu F s epichlorhydrinem. Proces vytvrzování probíhá adicí aminového vodíku na epoxidovou skupinu. Jako síťovadlo je použita směs alifatických a cyklických polyaminů.

Struktura kompozitní desky vznikla následným kladením 10 vrstev polyaramidové tkaniny s plátňovou vazbou takovým způsobem, aby každá následující vrstva byla oproti předcházející pootočená o 90°. Vzniklo tak složení označované 0/90°, kdy směry vláken jednotlivých vrstev

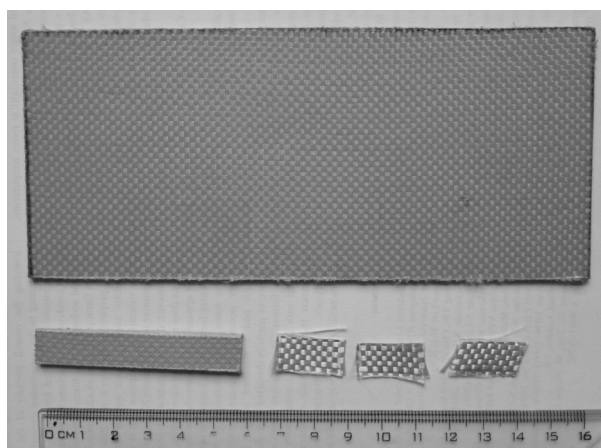
jsou vůči sobě rovnoběžné nebo kolmé. Následně byly připraveny technologické součásti procesu VIP a pryskyřice byla do suchých vrstev injektována za asistence vakua. Po 24 hodinách byla deska vyjmuta a dotvrzena 5 hodin při 70 °C. Z desky o tloušťce asi 2 mm byla nařezána zkušební tělesa o rozměrech 15 × 10 × 2 mm.

Podrobný postup 1

Vzorek byl vložen do skleněné baňky a následně bylo přidáno 25–75 ml 85% kyseliny fosforečné. Skleněná baňka byla opatřena vzdušným chladičem a umístěna na topné desce. Výkon topení byl nastaven tak, aby byl v baňce udržován var po dobu 60–90 min. Následně byl po kapkách přidáván 30% roztok peroxidu vodíku rychlostí asi 1–2 kapky za sekundu. V této fázi bylo odstaveno topení, neboť ve směsi vznikalo teplo v důsledku exotermních reakcí. Dávkování peroxidu vodíku pokračovalo až do úplného odbarvení roztoku. Po vychladnutí roztoku byla vlákna separována ve skleněné filtrační nálevce s vtavenou fritou pórovitosti S2 na odsávací baňce, promyta 400 ml destilované vody a následně 20 ml acetonu. Nakonec byla vlákna sušena při 90 °C po dobu 45 min.

Podrobný postup 2

Vzorek byl umístěn do skleněné baňky s 25 ml 85% kyseliny fosforečné. Teplota v baňce byla sledována skleněným rtuťovým teploměrem. Obsah baňky byl zahřát na teplotu 160 °C a při dosažení této teploty byl přikapáván 30% peroxid vodíku. Během přikapávání peroxidu vodíku se udržovala stále teplota 160 °C pomocí výkonu topné desky. Rychlost dávkování kapek peroxidu vodíku se měnila, během prvních 10 min 1 kapka za 2 sekundy, později až 2 kapky za 1 s. Po úplném odbarvení roztoku byla vlákna oddělena ve skleněné filtrační nálevce s vtavenou fritou pórovitosti S2 na odsávací baňce, promyta 400 ml vody,



Obr. 1. Vzhled zdrojové desky polyaramidového kompozitu a tří extrahovaných vrstev po extrakční oxidaci v kyselině fosforečné

poté propláchnuta 20 ml acetonu a nakonec sušena při 90 °C po dobu 45 min.

Výsledky a diskuse

V tab. II jsou shrnuty výsledky předběžných pokusů bez použití oxidace peroxidem vodíku. Tyto pokusy ukázaly, že samotná extrakce kyselinou fosforečnou nepostačuje k oddělení vlákna od matrice. Na vláknech zůstávaly hrubé zbytky matrice, jak je také vidět z hmotnostních zlomků v tab. II. Rovněž se ukázalo, že teplota kyseliny fosforečné při extrakci nesmí být překročena. U vzorku č. 4 byla při extrakci odpařena část vody, což vedlo ke zvýšení teploty a k degradaci polyamidového vlákna.

V tab. III jsou shrnuty výsledky dle postupu 1 (extrakce v 85% kyselině fosforečné s následným dávkováním peroxidu vodíku). Objemové zlomky vlákna a pryskyřice jsou dopočteny podle údajů z měření hustoty vzorků v parafinovém oleji.

V tab. IV jsou shrnuty výsledky dle postupu 2 (současná extrakce v 85% kyselině fosforečné a dávkování 30% peroxidu vodíku). V této sérii zkoušek byly použity odřezky různých hmotností z připravené kompozitní 2mm desky. Objemové zlomky vlákna a pryskyřice jsou dopočteny podle údajů z měření hustoty vzorků v isopropanolu.

Během předběžných pokusů vyšlo najevo, že důležitým parametrem je tloušťka vzorků. Pro tloušťky nad 5 mm se již doba rozkladu neúměrně prodlužuje, neboť rozklad probíhá postupně po vrstvách tkaniny, ze které byl

kompozit vyroben. Rovněž existuje relace mezi spotřebou peroxidu vodíku a hmotností vzorku. Vzorky 0,5–0,6 g vyžadovaly spotřebu do 25 ml 30% peroxidu vodíku (25 ml je náplň dávkovací pipety a daný objem postačuje s výraznou rezervou).

Slepý pokus

Ve slepém pokusu byla čistá polyamidová tkanina podrobena extrakčnímu spalování, aby se prokázalo, zda postup nevede ke změně hmotnosti polyamidové tkaniny. Byly použity tři shodné vzorky čisté polyamidové tkaniny. První, resp. druhý vzorek tkaniny byly podrobeny extrakčnímu spalování podle varianty 1, resp. varianty 2. Třetí vzorek byl nejdříve podroben sušení při teplotě 90 °C po dobu 45 min a po zvážení na úbytek vlhkosti byl extrahován ve vroucím acetonu. Tkanina byla ve všech třech případech před pokusem kondicionována v laboratorních podmínkách, tj. při 23 °C a 60% vlhkosti. Na třetím vzorku byl zjištěn úbytek hmotnosti sušením a následně úbytek hmotnosti extrakcí povrchové úpravy (sizingu). Tkanina podrobená extrakčnímu spalování nejevila známky poškození ani při pohledu v optickém mikroskopu. Úbytek hmotnosti extrakčním spalováním podle varianty 1 činil 4,5 % a podle varianty 2 byl 5,6 %. Hmotnost povrchové úpravy a adsorbované vlhkosti zjištěné extrakcí v acetonu činily 5,1 %. Z těchto čísel je patrné, že při slepém pokusu byla odstraněna toliko povrchová úprava vláken a adsorbovaná vlhkost v rámci dostupné přesnosti pokusu.

Tabulka II

Výsledky předběžných pokusů, extrakce v 85% kyselině fosforečné bez následné oxidace peroxidem vodíku

Číslo pokusu	Hmotnost vzorku [g]	Hmotnostní zlomek vlákna	Teplota [°C]
1	0,5678	0,9102	160
2	0,5591	0,9961	160
3	0,5711	1,0594	160
4	0,5372	0,7870	220

Tabulka III

Výsledky extrakčního spalování dle postupu 1. Objemové zlomky dle měření hustoty v parafinovém oleji

Číslo pokusu	Hmotnost vzorku [g]	Hmotnostní zlomek		Objemový zlomek		
		vlákna	pryskyřice	vlákna	pryskyřice	dutina
5	0,5606	0,6415	0,3585	0,5720	0,3699	0,0582
6	0,5593	0,6540	0,3460	0,5720	0,3500	0,0780
7	0,5321	0,6269	0,3731	0,5445	0,3748	0,0807
8	0,5290	0,6127	0,3873	0,5338	0,3904	0,0757
9	0,5655	0,6387	0,3613	0,5580	0,3651	0,0770
10	0,5255	0,6598	0,3402	0,5738	0,3423	0,0839

Tabulka IV

Výsledky extrakčního spalování dle postupu 2. Objemové zlomky dle měření hustoty v isopropanolu

Číslo pokusu	Hmotnost vzorku [g]	Hmotnostní zlomek		Objemový zlomek		
		vlákna	pryskyřice	vlákna	pryskyřice	dutin
11	1,7387	0,6102	0,3898	0,5462	0,4036	0,0501
12	2,1138	0,6125	0,3875	0,5464	0,3999	0,0537
13	2,0818	0,6259	0,3741	0,5550	0,3838	0,0612
14	2,1154	0,6143	0,3857	0,5474	0,3977	0,0549
15	2,0932	0,6144	0,3856	0,5488	0,3985	0,0527
16	1,6317	0,6078	0,3922	0,5449	0,4067	0,0484
17	0,5716	0,6053	0,3947	0,5375	0,4055	0,0569

Závěr

Byla navržena modifikovaná metoda rozkladu kompozitních vzorků používající kyselinu fosforečnou namísto kyseliny sírové, která je používána ve standardním postupu. Modifikovaná metoda je použitelná právě pro rozklad vzorků obsahujících polyaramidové vlákno. Dále byl proveden slepý pokus s extrakčním spalováním samotné polyaramidové tkaniny. Slepý pokus s extrakčním spalováním polyaramidové tkaniny prokázal, že při použitých podmínkách extrakčního spalování v prostředí kyseliny fosforečné nedochází k hmotnostním ztrátám polyaramidového polymeru a že zjištěný úbytek hmotnosti odpovídá toliko hmotnosti povrchové úpravy a adsorbované vlhkosti.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace.

LITERATURA

1. ČSN EN ISO 1183-1: *Plasty – Metody stanovení hustoty nelehčených plastů.*
2. ČSN EN 2331: *Letectví a kosmonautika. Skelné prepregy. Stanovení obsahu pryskyřice, vláken a plošné hmotnosti vláken.*
3. Mašek Z.: *R4903 – Kinetika teplotního oxidačního rozkladu epoxidového kompozitu vyztuženého uhlíkovým vláknem.* VZLU, Praha 2010. (Zpráva R4903 je interním materiálem Výzkumného a zkušebního leteckého ústavu, a.s. a je dostupná na požádání.)
4. ČSN EN 2564: *Uhlíkové prepregy – Stanovení obsahu vláken, pryskyřice a pórů.*
5. cs.wikipedia.org/wiki/Aramidova_vlakna, staženo 15.10.2013.
6. ČSN EN 2559: *Uhlíkové prepregy – Stanovení obsahu pryskyřice a vláken a plošné hmotnosti vláken.*

J. Podzimek and Z. Mašek (*Aerospace Research and Test Establishment, Prague*): **Gentle Extraction of Aramid Fibre from Epoxide Composite**

A modified method of extraction oxidation was proposed for the decomposition of epoxy composites reinforced with aramid fibers. Instead of sulfuric acid used so far for the standard decomposition of epoxy composites reinforced by carbon fibers, phosphoric acid together with 30% H₂O₂ was tested. The process was verified by the oxidation extraction of neat aramid fabric: the weight loss due to oxidative extraction and the humidity and sizing of neat aramid fabric were in a good agreement.