

High performance liquid moulding resins for aircraft applications

Giulia Ognibene, Salvatore Mannino and Gianluca Cicala - University of Catania



Liquid moulding technologies are used in many composites applications. In 2003 Cytec Engineered Materials launched on the market the Priform technology which is claimed to lead to tough matrices with liquid moulding processes. This was a relevant advancement of the state of the art because traditional toughening strategies could not be applied straightforward to liquid moulding process due to high resin viscosities. The success of Priform technology was demonstrated later on with the development of innovative new spoiler assemblies for aircraft manufacturer Airbus Industrie's A330-300 and A340-500/600 commercial aircraft. This part was developed by Fischer Advanced



Fig. 1
A composite centre hinge fitting replaced a forged aluminium component on the Airbus A340-600 commercial jet
Una cerniera in composito al posto dell'alluminio su Airbus A340-600

Composite Components AG (FACC) with the support of Cytec. (Fig. 1)
Several alternatives to Priform

approach were proposed in the literature to toughen epoxy resins for liquid moulding technologies. One option are the so-called

hyperbranched polymers. They are considered as a new category of promising fillers which can improve the toughness and

courtesy of JEC Composites



Resine per liquid moulding ad alte prestazioni per applicazioni in aeronautica

Giulia Ognibene, Salvatore Mannino e Gianluca Cicala - Università di Catania

Le tecnologie liquid moulding sono utilizzate per molte applicazioni dei materiali compositi. Nel 2003 la Cytec Engineered Materials ha lanciato sul mercato la tecnologia Priform per tenacizzare le resine processabili per liquid moulding. Questo ha rappresentato un notevole avanzamento nello stato dell'arte dal momento che le tradizionali strategie di tenacizzazione non possono essere strettamente applicate ai processi liquid moulding a causa dell'eccessivo aumento di viscosità della resina. Il successo della tecnologia Priform è stato successivamente dimostrato dallo sviluppo dei

sistemi innovativi utilizzati per gli aerei commerciali Airbus Industrie's A330-300 e A340-500/600. Questa parte è stata sviluppata da Fischer Advanced Composite Components AG (FACC) con il supporto di Cytec. (Fig. 1)
In letteratura sono stati proposti diversi approcci alternativi a Priform per tenacizzare le resine epossidiche processabili per liquid moulding. Uno di essi è rappresentato dai polimeri iper-ramificati. Essi sono considerati una nuova categoria di filler promettenti in grado di migliorare contemporaneamente la durezza e le altre proprietà meccaniche delle resine

epossidiche. I polimeri iper-ramificati (HBP) hanno una forma semisferica altamente compatta, ampi gruppi terminali e cavità interne che consentono una buona solubilità, processabilità e compatibilità. Due di questi HBPs, Boltron H30 e Boltron E1 sono stati ampiamente studiati. Sebbene l'aggiunta di polimeri iper-ramificati rappresenti un possibile approccio per lo sviluppo di sistemi tenacizzati processabili per liquid moulding, è necessario prestare molta attenzione alla scelta dei gruppi funzionali dal momento che, i dati di letteratura dimostrano che in alcuni casi si

ottiene un deterioramento delle proprietà termiche del sistema epossido/HBP.
Una possibile alternativa all'utilizzo delle gomme reattive può essere rappresentata dalla dispersione di un polimero non miscibile in una forma predefinita, nella matrice epossidica. Durante gli ultimi dieci anni questo approccio è stato ampiamente sviluppato utilizzando preformed core-shell particles per tenacizzare le resine epossidiche. Seferis e Hillermeier hanno proposto, per ottenere un sistema processabile per VARTM, l'uso di particelle di PA6 disperse direttamente sul tessuto

other mechanical properties simultaneously. Hyperbranched polymers (HBPs) have highly compacted semi-spherical shape, ample terminal groups, and internal molecule-scale cavities, which lead to good solubility, processability, and compatibility. Among those HBPs, two typical commercialized hyperbranched polyesters, Boltorn H30 and Boltorn E1, had been extensively studied. The addition of hyper branched polymers is a feasible approach to develop toughened resins processable by liquid moulding. However, care must be taken to select the proper chemistry for the end groups of the HPB. The data reported in literature showed in many cases the deterioration of the thermal properties of the HPB/epoxy blends.

In order to overcome the limits imposed by the reactive rubbers, an alternative method that consisted of dispersing an immiscible polymer in a predefined form into the epoxy matrix was presented (Fig. 2). During the last decade, this approach has been investigated using preformed core-shell particles for toughening epoxy resin. Seferis and Hillermeier proposed, to have a system processable with VARTM, the use thermoplastic particles made of PA6 dispersed directly on the dry carbon fabric plies with two approach: spray coating of a DGEBA/PA6 particles solution; manual deposition of a mixture of PA6 particles and PT500 particles tackifier. However, the method still suffers for some limits due to the possible wash-out when resin pressure during injection is raised and

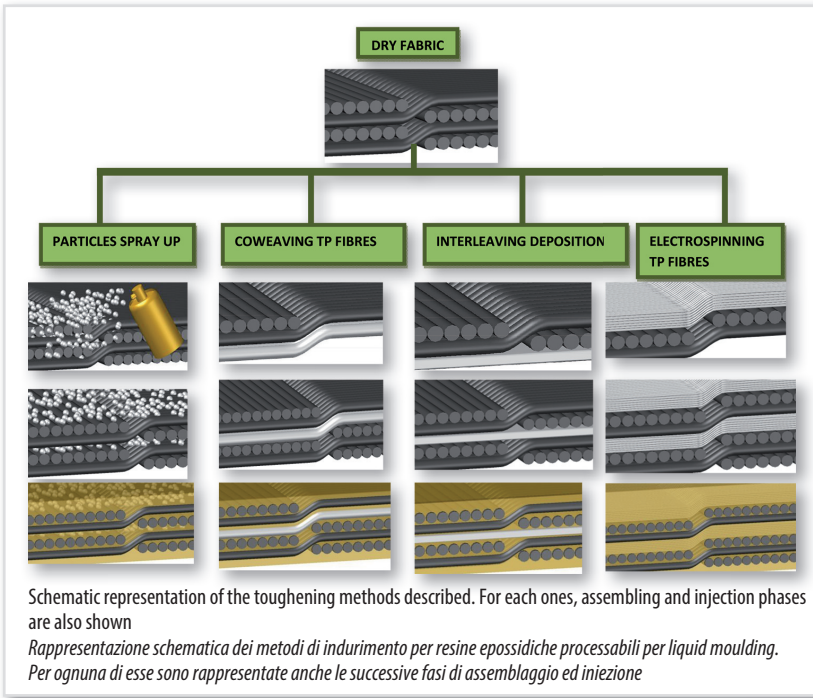
di carbonio utilizzando due approcci differenti: spruzzare una soluzione di DGEBA/PA6, deporre manualmente una miscela di particelle PA6 e particelle PT500. Tuttavia il metodo presenta ancora alcune limitazioni causate dal possibile wash-out dovuto all'aumento della pressione nella fase di iniezione, e dall'irregolare distribuzione delle particelle che potrebbe causarne una dispersione inappropriata.

L'utilizzo di fibre termoplastiche non solubili intrecciate con le fibre di rinforzo è stato proposto da Hogg. Egli sostiene che esse abbiano come scopo fondamentale quello di inibire la propagazione della delaminazione e che rivestano solo un ruolo secondario nella formazione iniziale della delaminazione durante l'impatto. (Fig. 2)

Recentemente sono stati svilup-

pati e proposti altri metodi per ottenere sistemi epossidici tenacizzati senza aumentarne la viscosità. Uno dei più rilevanti, e che consente uno svariato numero di applicazioni anche in campi differenti, si basa sull'utilizzo di fibre elettrospinnate. L'elettrospinning, utilizza un potenziale elettrostatico elevato per caricare una soluzione polimerica e produrre fibre ultra sottili. Con questa tecnica è possibile ottenere sia fibre solubili che fibre non solubili. Lo stato dell'arte dimostra che essa consente di depositare membrane porose di micro o nano fibre direttamente sul tessuto di rinforzo. Questo rappresenta un doppio vantaggio dal momento che la semplice processabilità si unisce alla possibilità di ottenere fibre di dimensioni nanometriche. La tabella mostra risultati interessanti





due to the uneven distribution that might be caused by inappropriate dispersion. The use of insoluble thermoplastic fibers was proposed by Hogg. The fibers were commingled with the reinforcing fibers. Hogg postulated the major role of the insoluble fibers is to inhibit the propagation of delaminations

with only a minor effect on the initial formation of those delaminations during impact. Recently, other approaches emerged as viable methods to obtain toughened epoxy systems without impairing resin's viscosity. One approach, which is relevant, and disclose novel applications is based on the

che confermano che l'utilizzo di fibre elettrospinnate permette di ottenere performance che competono con quelle degli approcci tradizionali. Per esempio, l'articolo mostra che, aggiungendo Nylon 66 con MWCNT si può ottenere un aumento di tenacità di 3,9 volte. Il Nylon 66 è insolubile (Fig. 2) nella matrice epossidica, e per questa ragione, si può assumere che questo metodo di tenacizzazione non modifichi la Tg. Le review riportate in letteratura, evidenziano il vantaggio dell'utilizzo di fibre solubili. Per esempio mostrano un aumento di tenacità di 2 e 2,8 volte rispettivamente senza registrare variazioni della Tg. La morfologia (Fig. 3) ottenuta conferma la completa dissoluzione delle fibre. Tuttavia bisogna considerare che tutti gli articoli

riportati in letteratura mancano ancora di qualche informazione dal momento che, tutti gli studi sono stati effettuati solo per un tipo di matrice epossidica. Le formulazioni commerciali, utilizzate negli aerei, sono miscele di monomeri epossidici con funzionalità differenti. Il nostro gruppo di ricerca ha sviluppato un approccio di tenacizzazione che somiglia a quello delle fibre solubili ma che permette di ottenere sistemi multifunzionali. (Fig. 4) Tuttavia l'applicazione delle fibre elettrospinnate non si limita solamente al campo della tenacizzazione di materiali compositi ma può estendersi alla creazione di materiali self-healing come hanno recentemente dimostrato Xiang-Fa Wu et all. Essi hanno

use of electrospun fibers. Electrospinning, uses high voltage to electrically charge a polymer solution for producing ultra-fine fibers. Both soluble and insoluble fibers can be produced with this technique. The add-on of this technique compared to the state of the art is that the electrospinning allow to deposit porous membranes made of nano or micro fibers directly onto the reinforcing fabric. This is particularly advantageous because of easiness of the process and, in prospective, to take advantage of the nano dimensions of the electrospun fibers. The table shows interesting results confirming that the use of electrospun fibers allows to obtain performances which compete with traditional approaches. For example, the paper by 12 shows that adding Nylon66 plus MWCNT lead to toughness increases of 3.9.

Nylon 66 is insoluble (Fig. 2) in the epoxy matrix and, for this reason, it can be assumed that no variation of Tg is experienced with this approach. The review of the literature highlighted the benefit of using soluble fibers. For example and show toughness increases of 2 and 2.8 respectively. No variation of Tg was registered. The morphology (Fig. 3) obtained confirmed the complete dissolution of the fibers. However, it has to be noted that the papers reported in the literature still lack of some data because all the studies consider one type of epoxy monomer only. The commercial formulations used in most aircrafts are mixtures epoxy monomers with different functionalities. Our research group developed a toughening approach which resemble the one based on soluble fibers but that allow to

TOUGHENING METHOD	RESIN	% MODIFIER	Δt_g	ΔG_{IC}	ΔG_{IIC}	ΔK_{IC}	ΔE	I.S	T.S	F.S	Ri f
HYPERBRANCHED POLYMERS											
Boltron E1	DGEBF	10	1	8,41		2,7	1				4
Hybrain S1200	DGEB A	10	1,1					1,6 1			18
HBPEE	DBEB A	10	1,0 4					1,5 6	1,2	1,2 4	19
HBPU	DBEB A	10	0,9 8					2,0 8		0,9 3	20
Boltron H-30	DGEB A	15	0,8 8	1,3		1,12					3
PREFORMED PARTICLES											
DuoMod DP5045	DGEB A	11	0,9 4	1,6	1,76						21
PDMS	DGEB A	10	1	1,25		1,1		1,3	1,4		22
GM(47/15)	DGEB A		0,9 9	4		1,93	0,8 3				23
Soluble MELT EXTRUDED FIBRES											
PhenoxyGrilon MS	DGEB A	10	1,0 2	1,24		1,21			1,2 1		24
Soluble E-SPUN FIBRES											
Phenoxyfibras	DGEB A	2	1,1	2,06	1,21						13
PSF fibras	TGDD M	5	1	2,8						1,0 5	14
Non Soluble E-SPUN FIBRES											
Nylon 6,6 fibras	DGEB A			1,04							1 25
PBI	DGEB A	12		3,1		1,95	1,2 6		1,3		26
PEK-C fibras	TGAP	0,5	1	1,64							27
P(St-co-GMA)		0,2	1,7		1,54			1,0 8		1,1	28
P(St-co-GMA)/MWCNT		0,2			1,68			1,2 3		1,1 4	28
Nylon 66/MWCNT	DGEB A			3,9	1,65						11

Comparison of toughening methods
 Confronto tra metodi di rinforzo

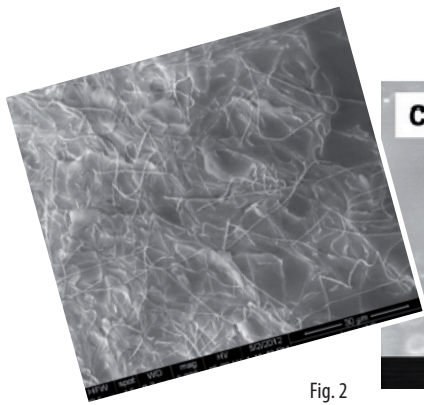


Fig. 2
SEM micrographs of the fracture surface under Mode I loading:
ES + 5%MWCNTs
Micrografia SEM della superficie di frattura (Mode I): ES+5%MWCNTs

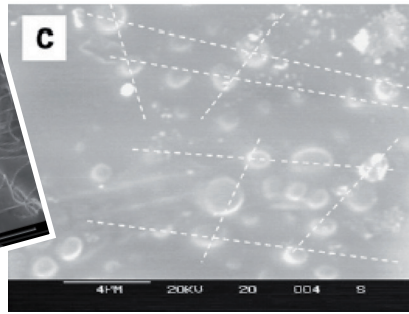


Fig. 3 SEM images of split surface of GIC specimens toughened by 5 wt% PSF nanofibrous membranes
Micrografia SEM della superficie di scissione per provini tenacizzati con il 5% di nanofibre di PSF

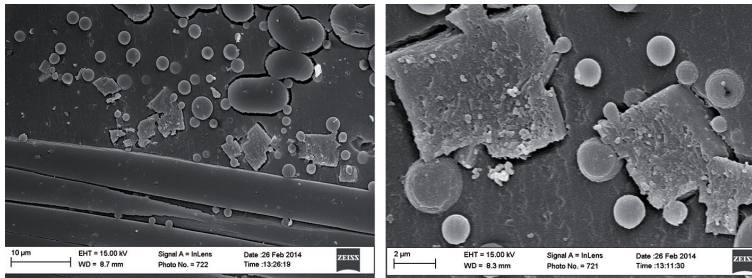


Fig. 4
SEM micrograph of carbon fiber VARTM specimens with spherical particles due to phase separation of thermoplastic fibers and square reinforcement due to nanoPOSS
Micrografia SEM di campioni in fibre di carbonio prodotte per VARTM con particelle semi-sferiche dovute alla separazione di fase del termoplastico e con nanorinforzo dovuto a particelle di nanoPOSS (quadrate)

obtain multifunctional systems. (Fig. 4)

The use of electrospun fibers is not limited to toughening only. The potential of electrospun nanofibers are not limited to traditional toughening but it can be applied to self-healing materials as recently showed by Xiang-Fa Wu et al. They produced novel



ottenuto un nuovo composito ibrido, fibre di carbonio/epossido, rinforzato all'interfaccia con fibre core-shell autoriparanti. Utilizzando infatti la tecnica low cost del coelettrospinning sono riusciti ad ottenere delle nanofibre core-shell caricate all'interno con un nuovo liquido riparante. Queste fibre sono state poi intercalate tra gli strati del PMC cosicché, dopo il ciclo di curing, si possano aggrovigliare nel layer tra strati successivi per formare un inter-layer ultrasottile tenacizzante e con proprietà autoriparanti. In questo modo, quando il materiale è soggetto ad un carico esterno, queste nanofibre core-shell possono agire da tenacizzanti attraverso la creazione di ponti. Inoltre, una volta avvenuta la scissione delle fibre causata dall'avanzare della cricca, esse rilasceranno il liquido autoriparante contenuto al loro interno che risanerà la crepa. In questo modo è possibile ottenere un materiale autoriparante, un recupero della durezza che va dal 70 al 100% e della resistenza a flessione che va dal 150 al 300% rispetto al materiale iniziale. Gualandi et al, hanno presentato un nuovo approccio per realizzare matrici 3d vascolarizzate che consentono di ottenere, con una procedura semplice, un sistema vascolare interconnesso grazie all'utilizzo di un tessuto di fibre continue prodotte per elettrospinning.

La formazione di nanocanali interconnessi è stata ottenuta dissolvendo nanofibre elettrospinnate in acqua mentre i nanotubi sono stati ottenuti dissolvendo delle fibre core-shell.

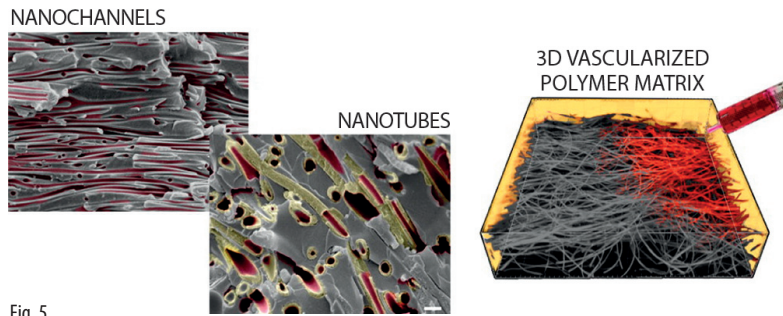


Fig. 5
Nanochannels, nanotubes and 3D vascularized polymer matrix obtained with electrospun fibres
Rappresentazione schematica dei nanocanali, nanotubi e matrici polimeriche 3D vascolarizzate realizzati con fibre elettrospinnate

liquid healant-loaded core-shell nanofibers by the low-cost co-electrospinning technique. These nonwoven core-shell nanofibers were incorporated at the ply interfaces of PMCs during laminate layup. Once nanofiber scission happens due to crack-opening, fiber stretching and pull-out induced breakage, the liquid healant stored in the cores-hell nanofiber network would auto-

nomically release at crack fronts and then heal the cracks, resulting in interfacial self-healing effect, and stiffness/ strength recovery. Chiara Gualandi et al presented a new approach to realize 3D vascularized matrices that enables one to obtain, with a simple and scalable procedure, an interconnected vasculature thanks to the use of nonwoven mats made of continuous fibers produced by

electrospinning. The formation of interconnected nanochannels has been achieved by dissolving water-soluble electrospun nanofibers whereas interconnected nanotubes were obtained by

dissolving the core of core-shell fibers.

Ref. Ognibene / Mannino / Cicala, High performance liquid moulding resins for aircraft applications

ABOUT THE AUTHOR

Giulia Maria Ognibene was born in Catania. She attended the Faculty of Physics at the University of Catania where earned a bachelor's degree in 2011. Later she enrolled in the Master of Science in Chemical Engineering for Industrial Sustainability at the University of Catania and graduated in July in 2013 with a thesis entitled "Multifunctional nanocomposites Obtained with electrospun fibers filled with nanoparticles" by honour degree. Currently attending the first year of PhD in Engineering systems, Energy, and Telecommunications at the University of Catania.

Giulia Maria Ognibene è nata a Catania. Ha frequentato la facoltà di Fisica presso l'Università degli Studi di Catania dove ha conseguito la laurea triennale nel 2011. Successivamente si è iscritta al corso di Laurea Magistrale in Chemical Engineering for Industrial Sustainability presso l'Università di Catania e si è laureata nel luglio nel 2013 con una tesi dal titolo: "Multifunctional nanocomposites obtained with electrospun fibres filled with nanoparticles" con una votazione di 100/110 e lode. Attualmente frequenta il primo anno di dottorato in Ingegneria dei Sistemi, Energetica, Informatica e delle Telecomunicazioni presso l'Università di Catania.