



PREIMPREGNOWANE LAMINATY NA BAZIE WŁÓKIEŃ LNIANYCH DO PRZETWARZANIA W WARUNKACH NISKIEGO CIŚNIENIA

PREIMPREGNATED FLAX FIBRE LAMINATE FOR
PROCESSING UNDER LOW PRESSURE CONDITIONS

PARTNERZY PROJEKTU | PROJECT PARTNERS



Projekt nr CORNET/24/Celpreg/3/2017 współfinansowany przez
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu **CORNET**

Czas realizacji projektu: 01.06.2018 – 31.12.2020
Wartość projektu: 1 022 880 zł
Dofinansowanie NCBR: 989,448 zł
Wkład własny: 33 432 zł

Beneficjent Projektu:
Izba Bawełny w Gdyni
Gdynia Cotton Association
Wykonawca Badań:
Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich
Institute of Natural Fibres and Medicinal Plants

CEL PROJEKTU

Opracowanie preimpregnowanych laminatów wzmocnionych wyrobami z włókien lnianych na potrzeby lekkich konstrukcji strukturalnych. W projekcie opracowano struktury liniowych i płaskich wyrobów z włókien lnianych o parametrach zapewniających poprawny przebieg procesu formowania prepregów oraz wysoką jakość kompozytów.

Celem badań nad materiałem przeznaczonym do wzmocnienia kompozytów było uzyskanie tkanin o strukturze zapewniającej minimalizację porowatości produktu końcowego.

W celu zwiększenia adhezji włókna do naturalnej żywicy epoksydowej oraz obniżenia palności, wyroby lniane poddano procesom chemicznej modyfikacji. Laminaty wzmocniane wyrobami lnianymi wytworzono na drodze efektywnego ekonomicznie procesu, polegającego na wstępnej impregnacji oraz formowaniu prepregów w warunkach niskiego ciśnienia z wykorzystaniem naturalnej żywicy epoksydowej.

ETAPY PRAC I BADAŃ

Dobór włókna lnianego o właściwościach odpowiadających wymaganiom stawianym wzmocnieniom laminatów

Do projektu wybrano włókna pochodzące z różnych odmian lnu: Artemida, Luna, Sara, Modran oraz włókno pochodzenia belgijskiego. Włókno lniane przebadano pod kątem przydatności do wzmocnienia struktur z żywicy epoksydowej. Na podstawie wyników analiz metrologicznych i badań fizyko-chemicznych, do wytworzenia niedoprzędu w celu wykorzystania go jako wzmocnienie laminatów, **wytypowano włókno pochodzenia belgijskiego** (Rysunki 1-3).

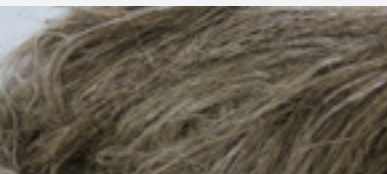
KARTA WŁÓKNA LNIANEGO WYTYPOWANEGO DO PRAC W PROJEKCIE

WŁÓKNO LNIANE POCHODZENIA BELGIJSKIEGO

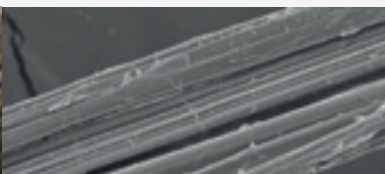
Włókno długie o jednolitym kolorze naturalnym, prawidłowo wyroszone, bez zapachu lotnych kwasów tłuszczowych. Włókno o charakterystycznym delikatnym miękkim chwycie, typowym dla włókna słańcowego. Surowiec jednorodny pod kątem masy liniowej (o niskim współczynniku zmienności masy liniowej), dobrze podzielony, z widoczną znikomą ilością zanieczyszczeń, przy jednoczesnym braku uszkodzeń włókna. Włókno charakteryzujące się najwyższą wartością długości średniej, największą wytrzymałością właściwą, najmniejszą energią powierzchniową, najwyższą stabilnością termiczną oraz najwyższą zdolnością chłonności wilgoci z powietrza, spośród wszystkich przebadanych odmian lnu.

WŁÓKNO BELGIJSKIE

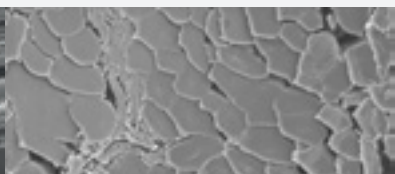
Źródło: dokumentacja projektowa



Rysunek 1. Włókno lniane.



Rysunek 2. Widok wzdłużny włókna lnianego.



Rysunek 3. Przekrój poprzeczny włókna lnianego.

PROJECT OBJECTIVE

The project concerns the development of preimpregnated laminates reinforced with flax fiber products for the needs of lightweight structural constructions. The project will develop the structures of linear and flat flax fiber products with parameters that ensure the correct process of the prepreg formation and the high quality of composites.

The aim of the research on composite reinforcement was to obtain fabric with structure ensuring minimalization of final product porosity.

In order to increase the adhesion of the fibers to the natural epoxy resin and reduce flammability, flax products will undergo chemical modification processes. Laminates reinforced with flax products will be produced through a cost-effective process of preimpregnation and formation of prepreps under low pressure conditions, using a natural epoxy resin.

PHASING OF WORK AND REASEARCH

Selection of flax fiber with properties corresponding to the requirements which should be met by the laminates

Fibers from few flax varieties were chosen for the project: Artemida, Luna, Sara, Modran, and a Belgian origin fiber. The flax fiber was tested for its usability in reinforcing epoxy resin structures. Basing on the results of metrological analysis as well as physical and chemical tests, **the Belgian original fiber** (Figures 1-3) was chosen to make roving to be applied as reinforcement of laminates.

SHEET OF THE FLAX FIBRE CHOSEN FOR WORKS OF THE PROJECT

FLAX FIBER OF BELGIAN ORIGIN

The fiber is long, with uniform, natural color, properly retted, without the smell of volatile fatty acids. The fiber has characteristic, delicate, soft touch typical of dew retted fiber. The raw material is of uniform linear mass (with low coefficient of linear mass variation), well separated, with a visible scanty number of impurities, without damaged fiber. Among all tested flax varieties, this fiber is characterized with the highest value of mean length, the highest tenacity, the lowest surface energy, the highest thermal stability, and the highest moisture absorption from the air.

BELGIAN FIBER

Source: project documentation

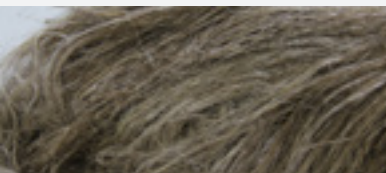


Figure 1. Flax fiber.

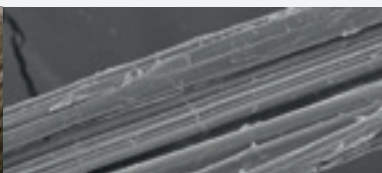


Figure 2. Longitudinal view of flax fiber.

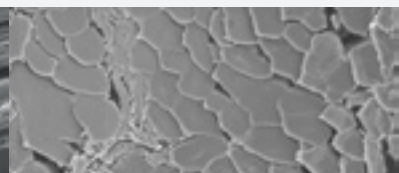


Figure 3. Cross-section view of flax fiber.

Z wytypowanego włókna wytworzono przędzę niskoskrętną o masie liniowej 68 tex oraz niedoprzędę o masach liniowych: 400tex, 2000tex i 2000 tex bielony (Rysunek 4).

a

b

c



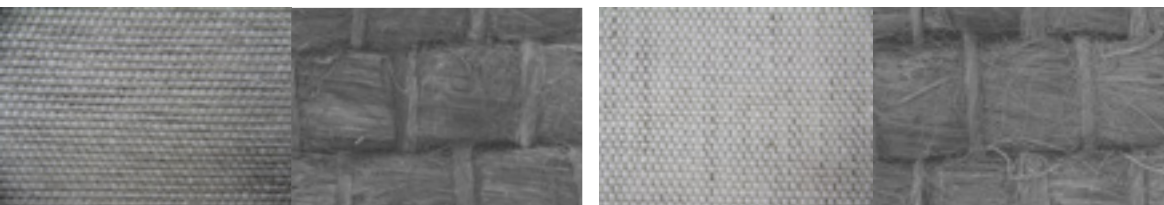
Rysunek 4. Przędza niskoskrętna o masie liniowej 68 tex (a) oraz niedoprzędę o masach liniowych: 400 tex (b) i 2000tex (c) naturalny i bielony.

Analizy fizyko-mechaniczne i chemiczne niedoprzędów oraz wyniki testów wykorzystania niedoprzędu do formowania kompozytów, pozwoliły wytypować niedoprzędę: naturalny i bielony o masie liniowej 2000 tex – do dalszych prac w celu wytworzenia tkanin (Rysunek 5).

Wytypowane do dalszych prac niedoprzędę charakteryzowały się najniższą liczbą skrętów, dzięki czemu osiągnięto równoległe względem siebie ułożenie włókien w wytworzonych z nich tkaninach przeznaczonych do wzmocnienia kompozytu.

a

b



Rysunek 5. Tkaniny lniane o splocie płóciennym wytworzone z przędzy niskoskrętniej 68 tex (osnowa) oraz niedoprzędów naturalnego (a) i bielonego (b) o masie liniowej 2000 tex (włótek), oraz obrazy mikroskopowe tkanin wykonane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM ze zmienną próżnią.

Opracowane tkaniny poddano ocenie parametrów strukturalnych, powierzchniowych oraz sorpcyjnych. Tkaniny charakteryzowały się wysokim wypełnieniem.

Development of fabric structure ensuring low porosity of composite.

The selected fibers were used to spin low twist yarn of linear density 68 tex and natural roving with linear density 400 tex and 2000 tex as well as bleached roving - 2000 tex (Figure 4).



Figure 4. Low-twist yarn of the linear mass of 68 tex (a), rovings of the linear masses of: 400 tex (b) and 2000 tex (c) natural and bleached.

Physical-mechanical and chemical analyses of rovings and results of trials of roving use as reinforcement to laminate forming allowed to select the following materials: the natural and bleached ones of the linear mass of 2000 tex - for fabric weaving in next stage of the research (Figure 5).

The selected roving had the lowest twist number and the fabric woven with use of the roving were characterised by parallelly laid fibers.



Figure 5. Flax fabrics with the plain weave, made from the 68 tex low-twist yarn (warp) and from natural (a) and bleached (b) rovings of the linear mass of 2000 tex (weft), and microscopic images of fabrics – under the scanning electronic microscope with changing vacuum mode.

The developed fabrics were subject for assessment of their structural, surface and sorption parameters. The fabrics were characterized by high cover factor.



Modyfikacja wybranych niedoprzędów i tkanin: parametry, skład, właściwości

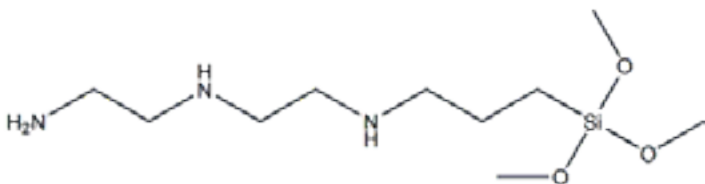
Opracowano proces chemicznej modyfikacji wyrobów z włókien lnianych przy użyciu metody silanizacji, a w szczególności:

- skład mieszaniny modyfikującej
- parametry procesu modyfikacji

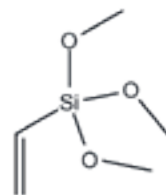
Celem procesu modyfikacji było:

- zmniejszenie palności niedoprzędów i tkanin z włókien lnianych,
- poprawa właściwości produktów uzyskanych w kolejnych etapach projektu (tkanina, kompozyt)
- polepszenie adhezji z nowo opracowanymi w projekcie naturalnymi żywicami epoksydowymi z nasion lnianych.

Wyselekcjonowano dwa silany o różnych strukturach: aminowy oraz winylowy (Rysunek 6). Charakteryzują się one zarówno najlepszą kompatybilnością z żywicą epoksydową, jak również największą redukcją palności modyfikowanych włókien lnianych.



3-(DIETYLTRIAMINO) PROPYLO TRIMETOKSYSILAN



WINYLO TRIMETOKSYSILAN

Rysunek 6. Silany wyselekcjonowane do projektu.

Proces modyfikacji prowadzony był zgodnie z określonym zakresem parametrów, takich jak stężenie silanu, temperatura, ciśnienie, czas.

Prowadzono modyfikację zarówno niedoprzędów jak i gotowych tkanin. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano właśnie w przypadku modyfikacji gotowych tkanin i to na nich prowadzono kolejne badania. Modyfikacja w tym przypadku była bardziej jednorodna i tym samym efektywna.



Modification of selected rovings and textiles: parameters, composition, properties

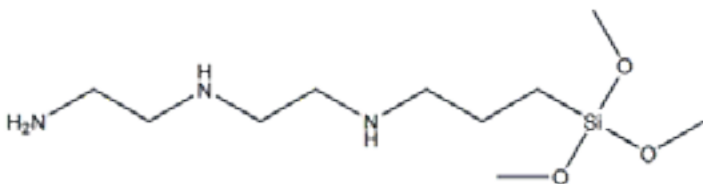
The process of chemical modification of flax fiber products using the silanization method has been developed, in particular for:

- the composition of the modifying mixture
- the parameters of modification process

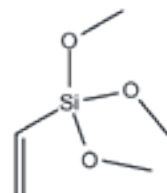
The aim of the modification process was:

- reduction of the flammability of rovings and fabrics made of flax fibers,
- improvement of the properties of products obtained in subsequent stages of the project (fabric, composite)
- improvement of the adhesion with the project's newly developed natural epoxy resins made of linseed.

Two silanes with different structures were selected: amine and vinyl (Figure 6). They are characterized by both, the best compatibility with epoxy resin, as well as the greatest reduction in flammability of modified linen fibers.



3- (DIETHYLTRI(AMINE) PROPYL TRIMETHOXYSILANE



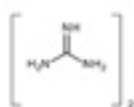
VINYL TRIMETHOXYSILANE

Figure 6. Silanes selected for the project.

The modification process was carried out in accordance to defined parameters, such as silane concentration, temperature, pressure, time.

Both, rovings and prepared fabrics, were modified. The most advantageous results were obtained in the case of modification of fabrics and those were selected for conducting the subsequent research. The modification in this case was more homogeneous, and thus effective.

Aby osiągnąć oczekiwaną redukcję palności **wyselekcjonowano cztery związki niepalniające** (Rysunek 7). Proces z ich udziałem prowadzono w wielu wariantach, testując otrzymane wyroby zarówno pod kątem obniżenia palności, jak i kompatybilności z opracowaną żywicą epoksydową (pkt IV).



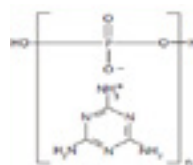
POLIFOSFORAN AMONU



WĘGLAN
GUANIDYNY



PENTAERYTRYT



POLIFOSFORAN
MELAMINY

Rysunek 7. Wyselekcjonowane związki niepalniające.

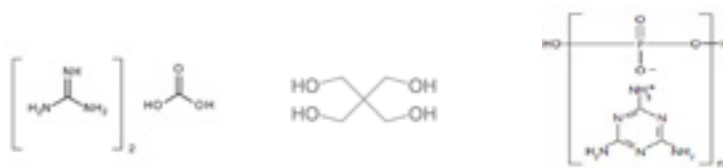
Najkorzystniejsza okazała się modyfikacja tkaniny opracowanej na bazie naturalnego niedoprzędu o masie liniowej 2000 tex z udziałem silanu winylowego w niskim stężeniu oraz dodatkiem polifosforanu amonu.

Poniżej, na rysunku 8, przedstawiono wyniki z mikrokalorymetru (PCFC), porównujące palność tkaniny zmodyfikowanej silanem winylowym oraz silanem z dodatkiem polifosforanu amonu. Uzyskano **spektakularne obniżenie palności tkaniny**.



Rysunek 8. Krzywe szybkości wydzielania ciepła tkaniny na bazie niedoprzędu o masie liniowej 2000 tex zmodyfikowanej silanem winylowym z dodatkiem różnych ilości polifosforanu amonu.

In order to achieve the expected reduction in flammability, **four flame retardant compounds were selected** (Figure 7). The process with their addition was carried out in many variants, testing the obtained products both, in terms of reduced flammability and compatibility with the developed epoxy resin (p. IV).



AMMONIUM POLYPHOSPHATE

GUANIDINE
CARBONATE

PENTAERYTHRIT

MELAMINE
POLYPHOSPHATE

Figure 7. Selected flame retardant compounds.

The modification of the fabric developed on the basis of a raw roving with a linear mass of 2000 tex with the addition of vinyl silane at a low concentration and the addition of ammonium polyphosphate **turned out to be the most advantageous**.

Figure 8 below shows the results from the microcalorimeter (PCFC) comparing the flammability of the fabric modified with vinyl silane and the silane with the addition of ammonium polyphosphate. A **spectacular reduction in the flammability** of the fabric was achieved.

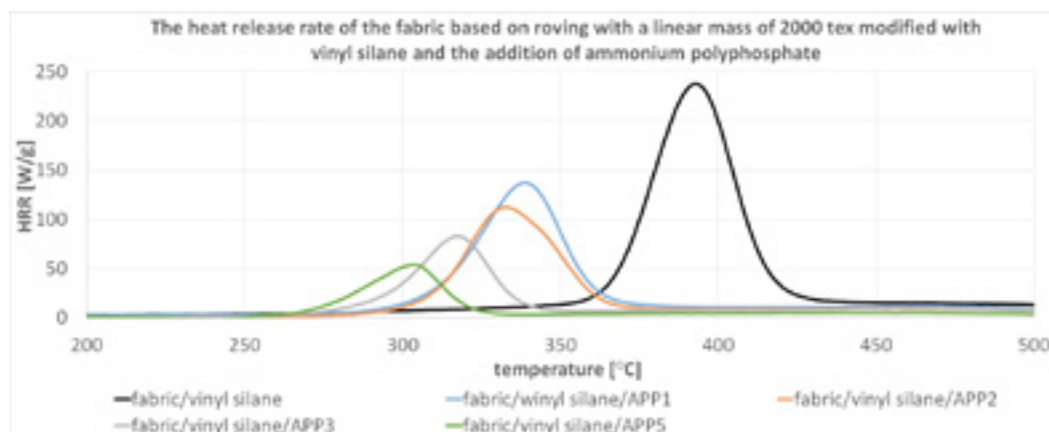


Figure 8. Curves of the heat release rate of the fabric based on roving with a linear mass of 2000 tex modified with vinyl silane and the addition of various amounts of ammonium polyphosphate.

IV Żywica epoksydowa na bazie oleju z siemienia lnianego – istotne parametry i modyfikacja

Syntetyczne epoksydy oparte na produktach petrochemicznych są dobrze poznane. Posiadają one wiele użytecznych właściwości, takich jak wysoka wytrzymałość na rozciąganie i wysoki moduł sprężystości, dobra przyczepność i właściwości izolacyjne oraz doskonała odporność na korozję chemiczną.

Naturalne żywice epoksydowe na bazie estrów kwasów tłuszczowych są natomiast dostępne w małej skali. Oba typy żywic mogą wykazywać właściwości mutagenne, jednak epoksydy pierwotne (otrzymane z produktów petrochemicznych) zawsze wykazują właściwości mutagenne, natomiast epoksydy pochodzenia naturalnego, np. estry kwasu tłuszczowego z *Vernonia galamensis* właściwości takich nie wykazują.

Należy zauważyć, że wydajność surowców z nasion oleistych, takich jak *Lallemantia Iberica* i *Linum isitatissimum*, wynosi około 750 kg oleju / ha.

Do badań w projekcie wybrano żywicę epoksydową na bazie oleju z siemienia lnianego. Zbadano różne modyfikacje systemu żywicznego. Metodą Dynamicznej Kalorymetrii Skaningowej ustalono wzrost temperatury zeszklenia o ponad 12%. W odniesieniu do normy DIN ISO 306 określono również 13% wzrost temperatury mięknienia Vicata.



Rysunek 9. Żywica epoksydowa na bazie siemienia lnianego. W jej skład wchodzi: zmodyfikowany epoksyd, utwardzacz, środek uniepalniający.

IV Linseed based epoxy – its important parameters and modifications.

Synthetic epoxies based on petrochemicals are well known. They have many useful properties, such as high tensile strength and modulus, good adhesion and insulation properties, and excellent resistance to chemical corrosion.

Native epoxies based on fatty acid esters are available in a small scale. Both types of resins can show mutagenic properties, however primary epoxides (obtained from petrochemical products) always show mutagenic properties, while native epoxies, e.g. fatty acid esters from *Vernonia galamensis*, do not.

It should be also noted that the yield of linseed raw materials such as *Lallemantia Iberica* and *Linum isitatissimum* is approximately 750 kg / ha of oil.

An epoxy resin based on linseed oil was selected for research in the project. Various modifications of the resin system were investigated. The increase of the glass transition temperature by over 12% was determined by the method of Dynamic Scanning Calorimetry. According to DIN ISO 306, a 13% increase in Vicat softening temperature was also determined.



Figure 9. Epoxy resin based on linseed. It consists of: modified epoxy, hardener, flame retardant.

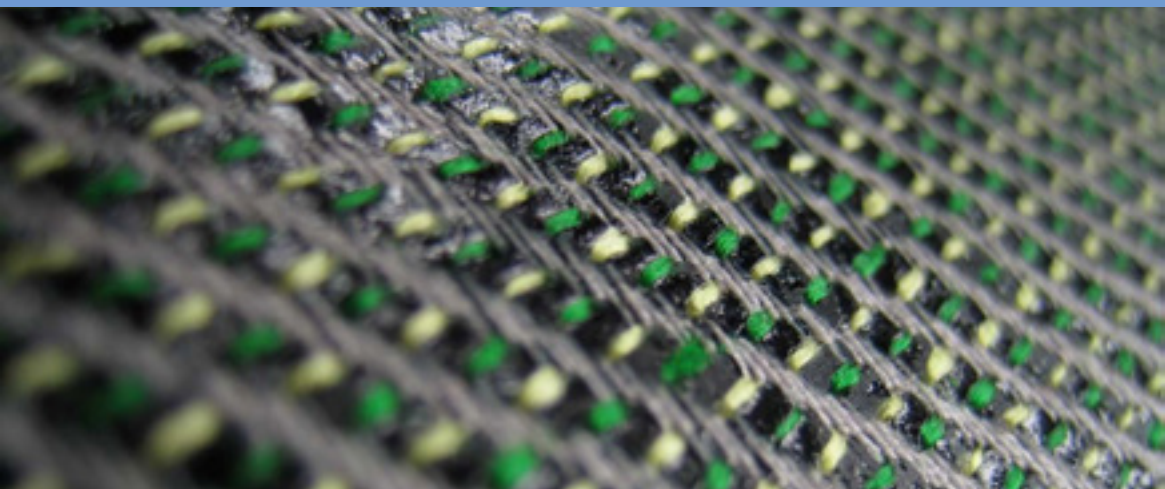
Na podstawie określonej energii powierzchniowej zmodyfikowanych włókien i żywicy epoksydowej zbadano przydatność środków zmniejszających palność. Skupiając się z jednej strony na odpowiedniej impregnacji włókien, a z drugiej na zmniejszonej palności powstałych laminatów, ustalono optymalne połączenie uniepalniacza i modyfikacji żywicy.

Porowatość laminatów przetwarzanych w warunkach niskiego ciśnienia została zredukowana, a wyniki palności metodą UL94 HB wskazują, że jest to laminat samogasnący. Powstałe w ten sposób laminaty z włókien naturalnych wykazują moduł sprężystości do 10 000 MPa.

Tak zwany „prepreg” w postaci warstwy tkaniny z włókien naturalnych pokrytej zmodyfikowanym systemem epoksydowym został przebadany pod kątem trwałości podczas przechowywania. Potwierdzono okres trwałości 6 miesięcy w temperaturze $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wytworzonych laminatów testowych w warunkach niskiego ciśnienia i temperaturze utwardzania około $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Rysunek 10. Konstrukcja typu sandwich z elementami zewnętrznymi wykonanymi z kompozytu na bazie bielonych włókien lnianych oraz żywicy epoksydowej na bazie oleju z siemienia lnianego.



Rysunek 11. Włókna naturalne jako widoczna struktura laminatu. Ma to zastosowanie szczególnie w przypadku włókien barwionych.

Basing on determined surface energy of modified fibers and epoxy system, the suitability of flame retardants was investigated. By focusing, on the one hand, on the appropriate impregnation of the fibers and, on the other hand, on the reduced flammability of the resulting laminates, the productive combination of flame retardant and resin modification was found.

The porosity of the laminates processed under low pressure conditions was reduced and the UL94 HB flammability results indicated that it is a self-extinguishing laminate. The resulting natural fiber laminates showed E-modulus up to 10.000 MPa.

A so-called "prepregs" in the form of a layer of natural fiber fabric coated with a modified epoxy system were tested for storability. A shelf life of 6 months was verified at -20 °C of the produced test laminates under low pressure conditions and a curing temperature of around 120 °C.



Figure 10. Sandwich construction with decking layer made out of natural fibre composite from bleached flax-fibre and linseed based epoxy

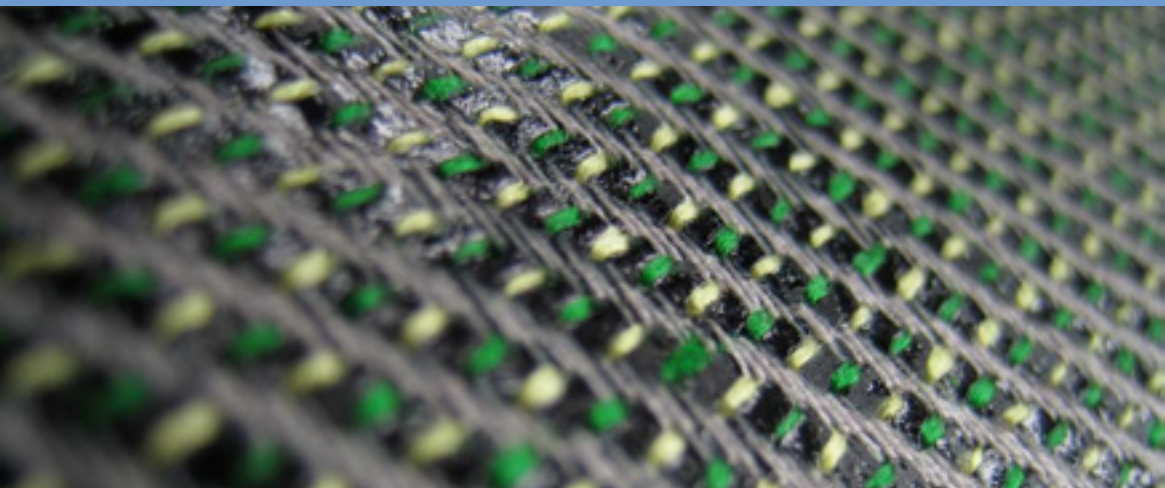


Figure 11. Natural fibers as the visible structure of the laminate. This is especially usable for dyed fibers.

Ostatecznie opracowany kompozyt o dużej zawartości związków pochodzących ze źródeł odnawialnych wykazuje wysoką ognioodporność.

Dostosowując rodzaj oraz ilość środków zmniejszających palność jak i modyfikację żywicy na potrzeby przetwórstwa, uzyskano dobrą kompatybilność między włóknem naturalnym a matrycą. W wyniku zoptymalizowanej impregnacji włókien w laminatach prasowanych i utwardzanych metodą niskociśnieniową zmniejszyła się ich porowatość.

Badany okres przechowywania pre-impregnowanych włókien naturalnych był porównywalny z konwencjonalnymi systemami typu prepreg, co daje możliwość przemysłowego zastosowania opracowanego kompozytu.

Finally developed composite shows high flame retardancy in a material system with high content of compounds from renewable resources.

By adjusting type and concentration of flame retardant compounds and resin modification to the needs of processing, good compatibility between fibre and matrix was achieved. In result of optimized fibre impregnation in low pressure pressed and cured laminates porosity was reduced.

Tested shelf time of pre-impregnated natural fibres was comparable to conventional prepreg-systems and promises the industrial use of the developed composite.



**Izba Bawełny w Gdyni
Gdynia Cotton Association**

(Koordynator / Coordinator)
ul. Derdowskiego 7, 81-369 Gdynia, Poland
www.bawelna.org.pl, www.cotton.org.pl



**Instytut Włókien
Naturalnych i Roślin Zielarskich**

Institute of the Natural Fibres and
Medicinal Plants
Wojska Polskiego 71b, 60-630 Poznań
www.iwnirz.pl



**Fraunhofer
IMWS**

**Fraunhofer Institute for
Microstructure of Materials and Systems**

Walter-Hülse-Strasse 1, 06120 Halle (Saale)
Sachsen-Anhalt, Germany
www.imws.fraunhofer.de



**Forschungsvereinigung
Werkstoffeausschwachsenden
Rohstoffene.V.**

Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt,
wnr@titk.de www.wnr-forschung.de

**KOMITET UŻYTKOWNIKÓW
USERS COMMITTEE**

**POLSKA
POLAND**

- EKOTEX MAREK RADWAŃSKI
- ALMA SERVICE EKO PRZEDSIĘBIORSTWO BADAWCZO PRODUKCYJNE
- „POLSKI LEN” SP. Z O.O.
- ŚWIĘCICKA KRYSZYNA
- GOFLAX BENOIT GAUWARD

**NIEMCY
GERMANY**

- FVK GMBH;
- O. LANGE + CO.;
- IFC COMPOSITE GMBH
- THERMO NATUR GMBH & AMP; CO. KG
- C3 TECHNOLOGIES GMBH

**SZWECJA
SWEDEN**

- DELLENCAT EKONOMISK FÖRENING

BIURO PROJEKTU



Izba Bawełny w Gdyni – Gdynia Cotton Association

ul. Derdowskiego 7, 81-369 Gdynia, Poland
tel. +48 58 6207598, e-mail: ib@gca.org.pl
www.bawelna.org.pl www.cotton.org.pl