

## Materiały kompozytowe o zwiększonej wytrzymałości i odporności termicznej z wykorzystaniem żywic polimerowych do zastosowań w lotnictwie

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska

### Wyniki badań

#### WPROWADZENIE

Głównym celem badań w okresie od stycznia do czerwca 2011 roku było opracowanie nowych, hybrydowych układów sieciujących do żywic epoksydowych.

Objektami badań były:

- układy heterogeniczne wykorzystujące produkt reakcji gipsytu  $[Al(OH)_3]$  z kwasem 4-hydroksybenzoowym, sieciowane trietylenotetraaminą (TETA)
- układy homogeniczne oparte na roztworach tris(dietylofosforanu) glinu w trietylenotetraaminie

#### STOSOWANE SKRÓTY

HOBZA - kwas 4-hydroksybenzoowy

g/HOBZA - produkt reakcji gipsytu z kwasem 4-hydroksybenzoowym

DEPAI - tris(dietylofosforan) glinu

TETA - trietylenotetraamina

IO - indeks tlenowy

#### UKŁADY HETEROGENICZNE

##### (A) Optymalizacja procesu modyfikacji gipsytu kwasem 4-hydroksybenzoowym

Przetestowano 3 warianty prowadzenia syntezy: reakcję w bloku (w temperaturze 225 °C, reakcję w zawiesinie ksylenu (w temperaturze ok. 140 °C) oraz proces przebiegający w środowisku wodnym w temperaturze 130 °C (realizowany w reaktorze ciśnieniowym).

Otrzymane produkty (g/HOBZA) charakteryzowano metodami analizy elementarnej (zawartość C i H), spektroskopii FTIR (Rys. 1) i MAS-NMR ( $^{27}Al$  i  $^{13}C$ , odpowiednio Rys.2 i Rys.3) oraz mikroskopii SEM (Rys. 4). W tabeli 1 przedstawiono dane dotyczące zawartości węgla i wodoru w zsyntezowanych układach.

Tabela 1. Zawartość pierwiastków w produktach reakcji gipsytu z kwasem 4-hydroksybenzoowym.

Lp.	Stosunek molowy HOBZA/gipsyt (mol/mol)	Rozpuszczalnik	Temp. (°C)	Czas reakcji (h)	Zawartość pierwiastka w produkcie (% <sub>wag</sub> )	
					C	H
1	1	brak	225	0,25	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
2	1	brak	225	0,50	20,06	3,93
3	1	brak	225	0,75	21,03	4,21
4	1	brak	225	1,0	22,44	4,06
5	1	ksylen	140 <sup>b</sup>	12	- <sup>c</sup>	- <sup>c</sup>
6	1	ksylen	140 <sup>b</sup>	24	- <sup>c</sup>	- <sup>c</sup>
7	2	ksylen	140 <sup>b</sup>	12	- <sup>c</sup>	- <sup>c</sup>
8	2	ksylen	140 <sup>b</sup>	24	- <sup>c</sup>	- <sup>c</sup>
9	1	woda	130 <sup>d</sup>	6	11,72	4,53
10	1	woda	130 <sup>d</sup>	12	19,26	4,19
11	1	woda	130 <sup>d</sup>	24	22,00	4,22
12	2	woda	130 <sup>d</sup>	6	17,16	4,26
13	2	woda	130 <sup>d</sup>	12	28,43	3,93
14	2	woda	130 <sup>d</sup>	24	32,68	3,86

<sup>a</sup> brak jednorodności próbki, <sup>b</sup> temperatura wrzenia mieszaniny reakcyjnej, <sup>c</sup> produkt nie powstał, <sup>d</sup> reakcja prowadzona w reaktorze ciśnieniowym.

#### UKŁADY HOMOGENICZNE

##### (A) Badania rozpuszczalności tris(dietylofosforanu) glinu w aminach

Przeprowadzono próby rozpuszczania DEPAI w wybranych aminach I-, II- i III-rzędowych. Wykazano, że warunkiem koniecznym do uzyskania roztworów DEPAI jest obecność grup  $NH_2$  (patrz Tabela 2).

Tabela 2. Dane dotyczące rozpuszczalności DEPAI w aminach.

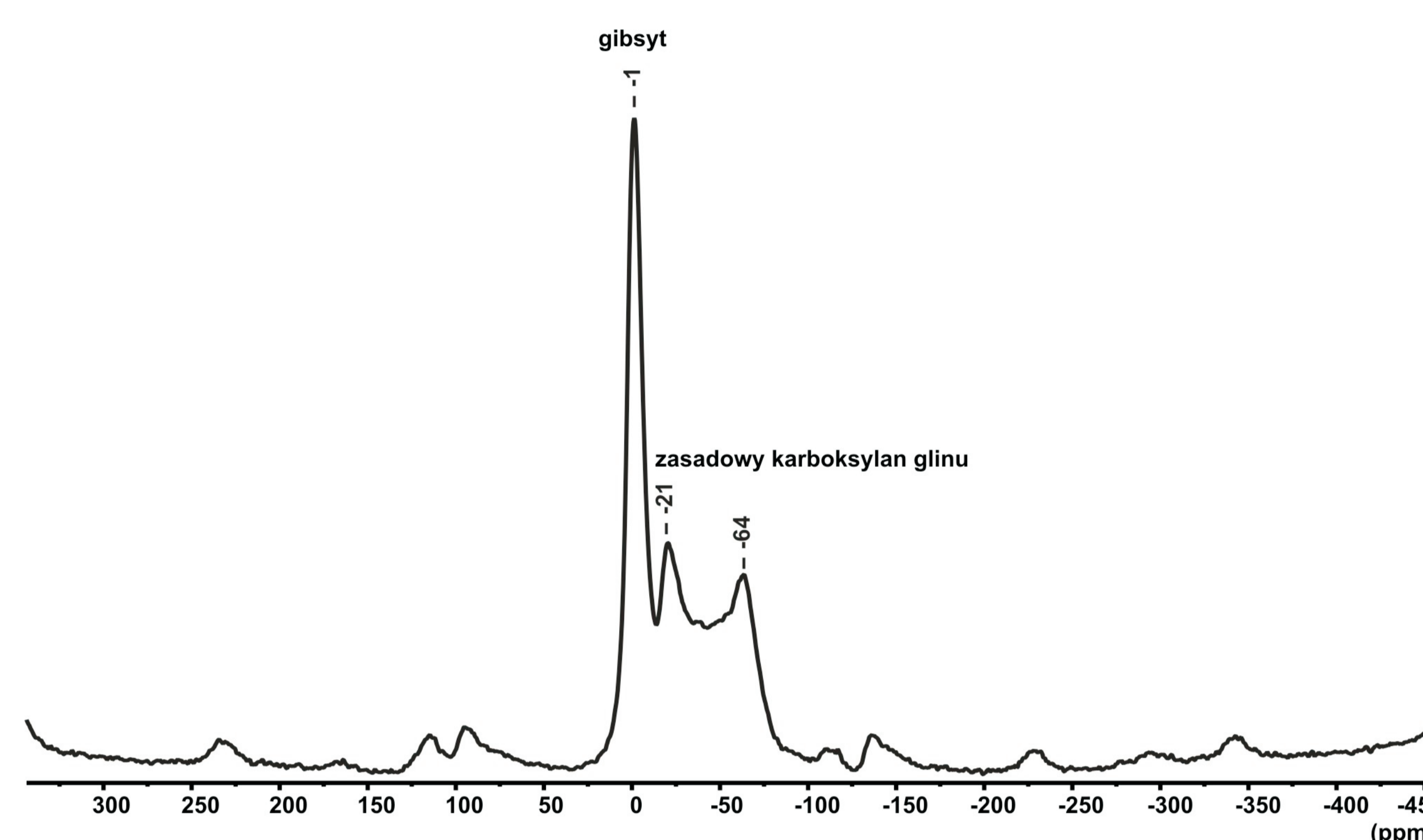
Lp.	Amina	Wzór aminy	Rozpuszczalność
1	trietyloamina	$(CH_3CH_2)_3N$	brak
2	dietyloamina	$(CH_3CH_2)_2NH$	brak
3	pirydyna	$C_5H_5N$	brak
4	n-heksyloamina	$CH_3(CH_2)_6NH_2$	+
5	heksametylenodiamina	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	+
6	trietylenotetraamina	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$	+

Do dalszych badań wytypowano TETA i zoptymalizowano proces rozpuszczania DEPAI. Wykazano również, że rozpuszczaniu DEPAI w aminie towarzyszy dysocjacja wiązań fosforanowych.

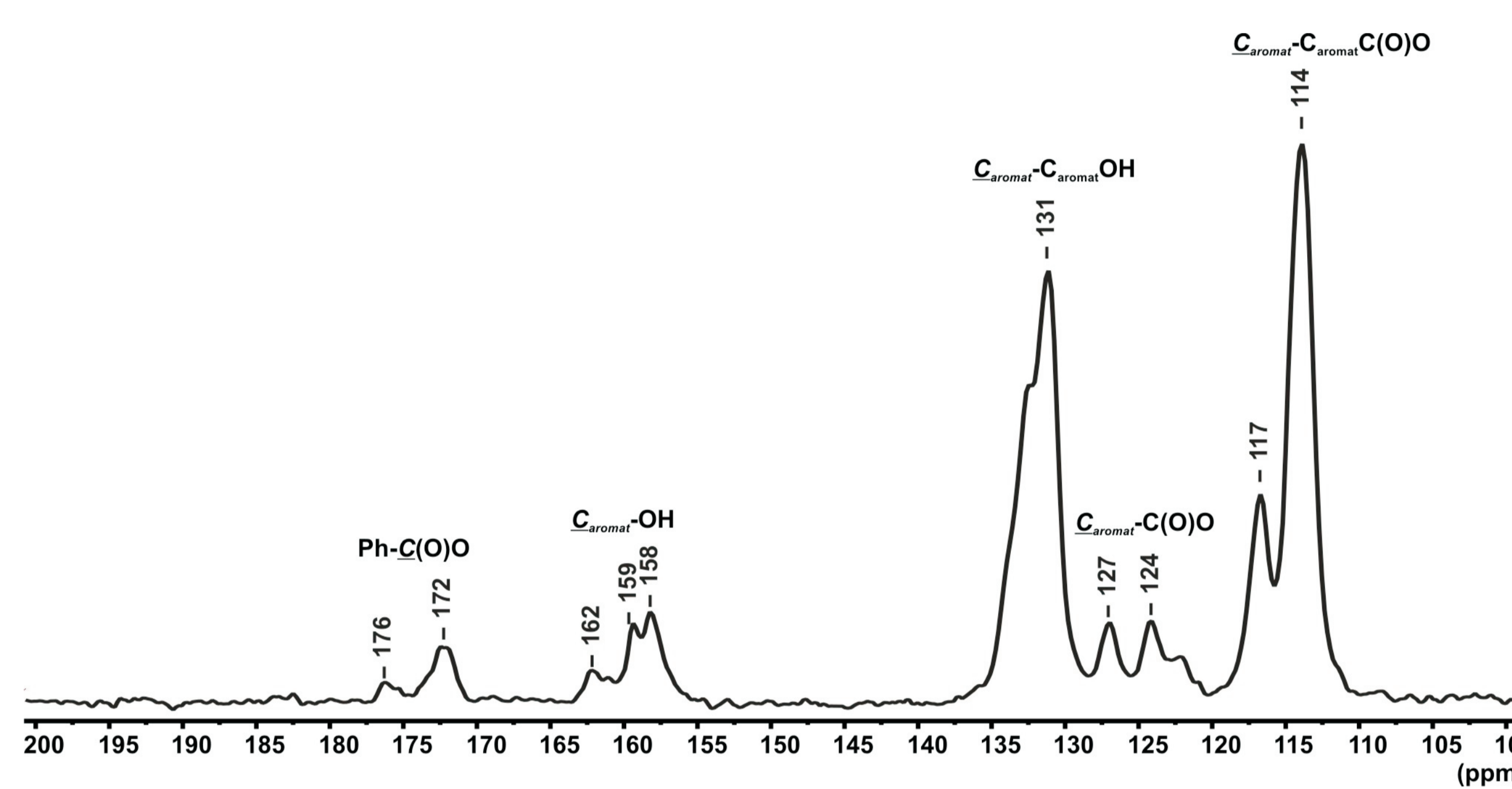
##### (B) Synteza kompozytów DEPAI z żywicą epoksydową Epidian 5

Do usieciowania żywicy epoksydowej wykorzystano 10% roztwór DEPAI w TETA. W wyniku utwardzania otrzymano kompozyty o zawartości napelnacza fosforanowego: 0,86, 1,72 i 2,59 %<sub>wag</sub>. Wstępne wyniki analiz tych układów wskazują, że dodatek DEPAI powoduje niewielką zmianę indeksu tlenowego materiału: IO zwiększał się o jedną jednostkę na każdy gram dodanego napelnacza.

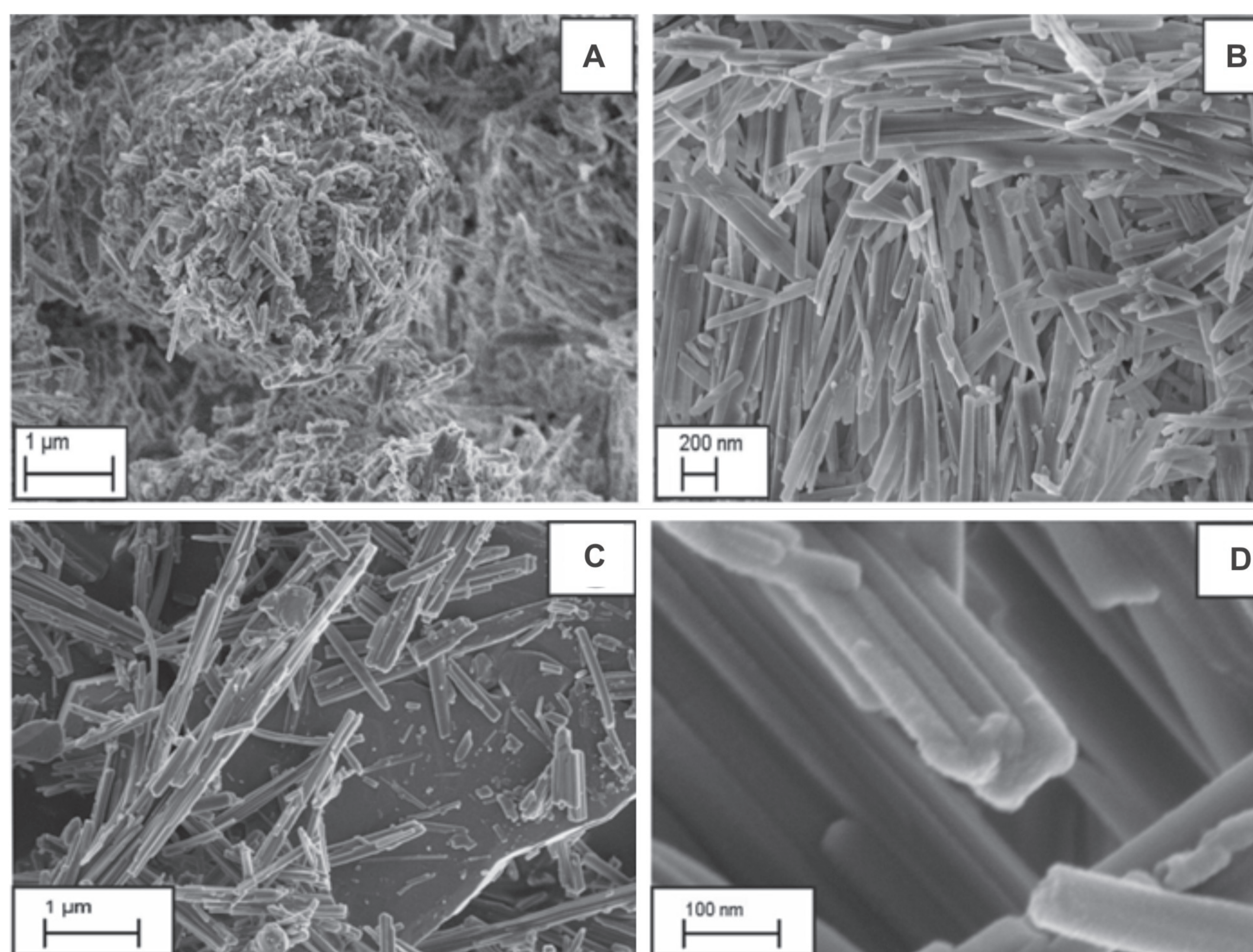
*W celu dalszych badań Partnerom z Politechniki Rzeszowskiej przekazano partię roztworu hybrydowego utwardzacza, jak również próbki usieciowanych kompozytów z żywicą epoksydową.*



Rys. 2. Widmo  $^{27}Al$  MAS-NMR g/HOBZA (RO 12 kHz).



Rys. 3. Widmo  $^{13}C$  MAS-NMR g/HOBZA (RO 12 kHz).

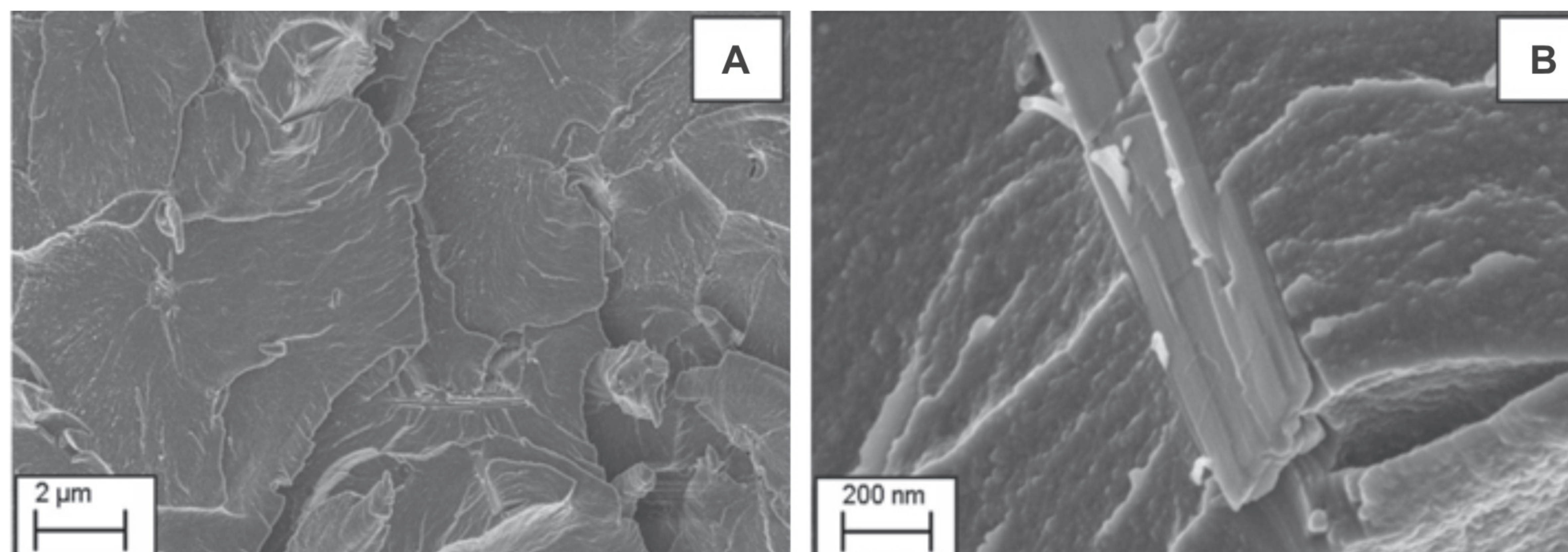


Rys. 4. Zdjęcia SEM g/HOBZA syntezowanego przy stosunku molowym HOBZA/gipsyt= 1: (A, B) w bloku przez 1h oraz (C, D) w wodzie przez 15h;

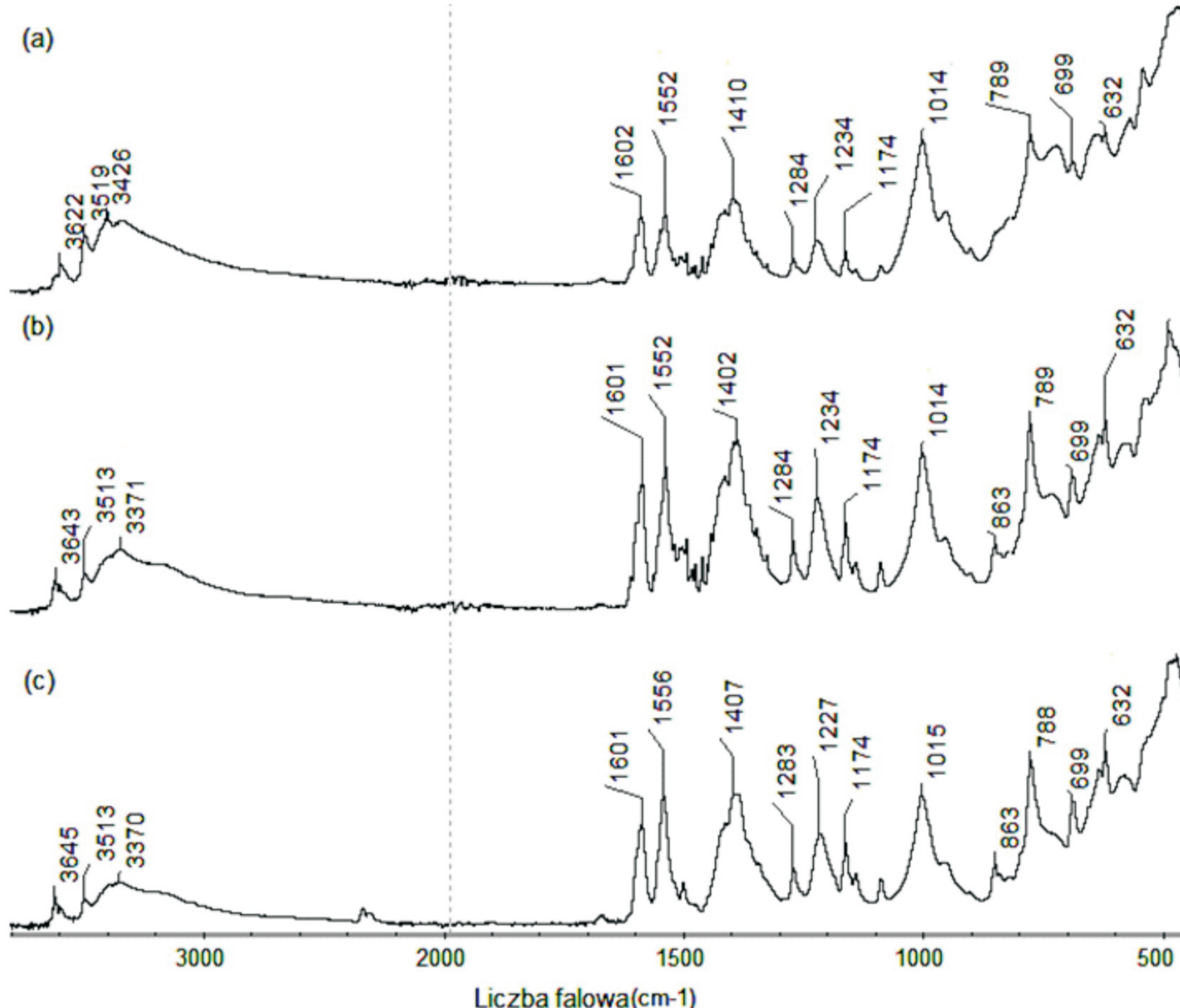
**Analiza uzyskanych danych wskazuje, że po modyfikacji powstaje produkt charakteryzujący się dużą anizotropią kształtu cząstek, zawierających rdzeń z wodorotlenku glinu pokryty warstwą zasadowego 4-hydroksybenzoosanu glinu.**

##### (B) Synteza utwardzonych kompozytów z żywicą epoksydową Epidian 5

W kolejnym etapie prac otrzymano napelniacz hybrydowy (g/HOBZA) dyspergowano przez 24h w ciekłej żywicy epoksydowej (Epidian 5), a następnie powstałą ciekłą kompozycję sieciowano dodatkiem TETA. Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia SEM przelomu usieciowanego kompozytu. Ich analiza pozwala zauważyć, że włókna napelnacza są dobrze zdyspergowane w żywicy, a ich powierzchnia wykazuje dużą adhezję do matrycy organicznej.



Rys. 5. Zdjęcia SEM utwardzonego kompozytu g/HOBZA z żywicą epoksydową Epidian 5 (przelom).



Rys. 1. Widma FTIR g/HOBZA syntezowanego w wodzie, przy stosunku molowym HOBZA/gipsyt = 1 - produkt reakcji prowadzonej przez: (a) 6h, (b) 15h oraz (c) 24h. Przy wartości 2000  $cm^{-1}$  nastąpiła zmiana skali liczb falowych.