

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

Politechnika Lubelska, Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska

Wyniki badań

WPROWADZENIE

W ramach prac nad otrzymaniem materiałów kompozytowych o zwiększonej wytrzymałości i odporności termicznej badano proces otrzymywania warstw organicznych fosforanów glinu na powierzchni g-oksowodorotlenku glinu (bemitu).

W pierwszej kolejności syntetyzowano i scharakteryzowano szereg czystych diorganofosforanów glinu zmieniając wymiary i charakter organicznego podstawnika. W wyniku tych prac określono strukturę, morfologię, szereg własności fizykochemicznych tej klasy związków oraz ich zmiany w wyniku stosowania różnych grup organicznych.

Następnie przeprowadzono próby pokrycia warstwą organicznych fosforanów glinu drobin bemitu oraz scharakteryzowano otrzymane produkty.

Diorganofosforany glinu

Synteza czystych diorganofosforanów glinu wymaga zastosowania rozpuszczalnego w wodzie źródła glinu (np.: mleczan lub chlorek glinu), diestru kwasu ortofosforowego (stosunek molowy P/Al = 3) oraz obecności wody, a przebiega według poniższego schematu:



Istnieje możliwość wykorzystania w tej syntezie odpowiednich triestrow, gdyż stosunkowo łatwo można przekształcić je in situ w diestry. Proces ten ma charakter hydrolytyczny:



lub termolityczny:



Zawartość pierwiastków w fazach b/DBP i b/DCEP otrzymanych w reakcjach DBP lub DCEP z bemitem prowadzonych przy różnych parametrach procesowych.

Lp.	Substrat	Substancje dodatkowe	Temp. (°C)	Czas reakcji (h)	Zawartość pierwiastka w produkcie (%)				Zawartość fazy Al(OP(O)(OR)) ₃ (%wag)
					C	H	Cl	P ^f	
1	DBP	Woda ^a / dioksan	100 ^c	24	4,2 ^d	1,8 ^e	-	1,4	9,5
2	DBP	Woda ^a	150 ^d	24	22,0	4,9 ^e	-	7,1	50,0
3	DBP	Woda ^a	150 ^d	48	30 ^f	6 ^f	-	10	68
4	DBP	Woda ^b	150 ^d	24	10,5	3,3 ^e	-	3,4	23,8
5	DBP	Woda ^a / H ₃ PO ₄ ^b	150 ^d	24	12,3	3,8 ^e	-	4,0	27,9
6	DBP	-	250 ^d	20	34,3	6,8 ^e	-	11,1	77,9
7	DCEP	Woda ^a	150 ^d	24	20,2	3,5 ^e	24,8	13,0	97,1
8	DCEP	Woda ^b	150 ^d	24	16,4	2,8 ^e	20,1	10,6	78,8
9	DCEP	Woda ^a / H ₃ PO ₄ ^b	150 ^d	24	19,0	3,1 ^e	26,6	12,2	91,3
10	DCEP	-	150 ^d	24	9,0 ^f	2,2 ^e	9,1 ^e	5,8	43,3

a stosunek woda/TBP(TCP) równy 3,3:1 (lub więcej), b woda lub H₃PO₄ 85 % użyte w ilościach katalitycznych, c reakcja prowadzona pod chłodnicą zwrotną, d reakcja prowadzona w reaktorze ciśnieniowym, e wartość wyznaczona w analizie spaleniowej (C, H) lub analizie mokrej (Cl) próbek, f zawartość węgla i wodoru w próbkach oszacowana w oparciu o analizę ilościową FT-IR, g zawartość fosforu w próbkach obliczona w oparciu o wyniki analizy elementarnej dla węgla przy założeniu, że stosunek C/P w badanych produktach wynosi zawsze 8 (dla DBP) lub 4 (dla DCEP), h wartość obliczona przy założeniu, że podstawniki organiczne w fazach b/DBP oraz b/DCEP występują wyłącznie w odpowiednim trisdialkylfosforanie glinu (R = Bu lub CH₂CH₂Cl), i wartość wyznaczona w analizie ESCA.

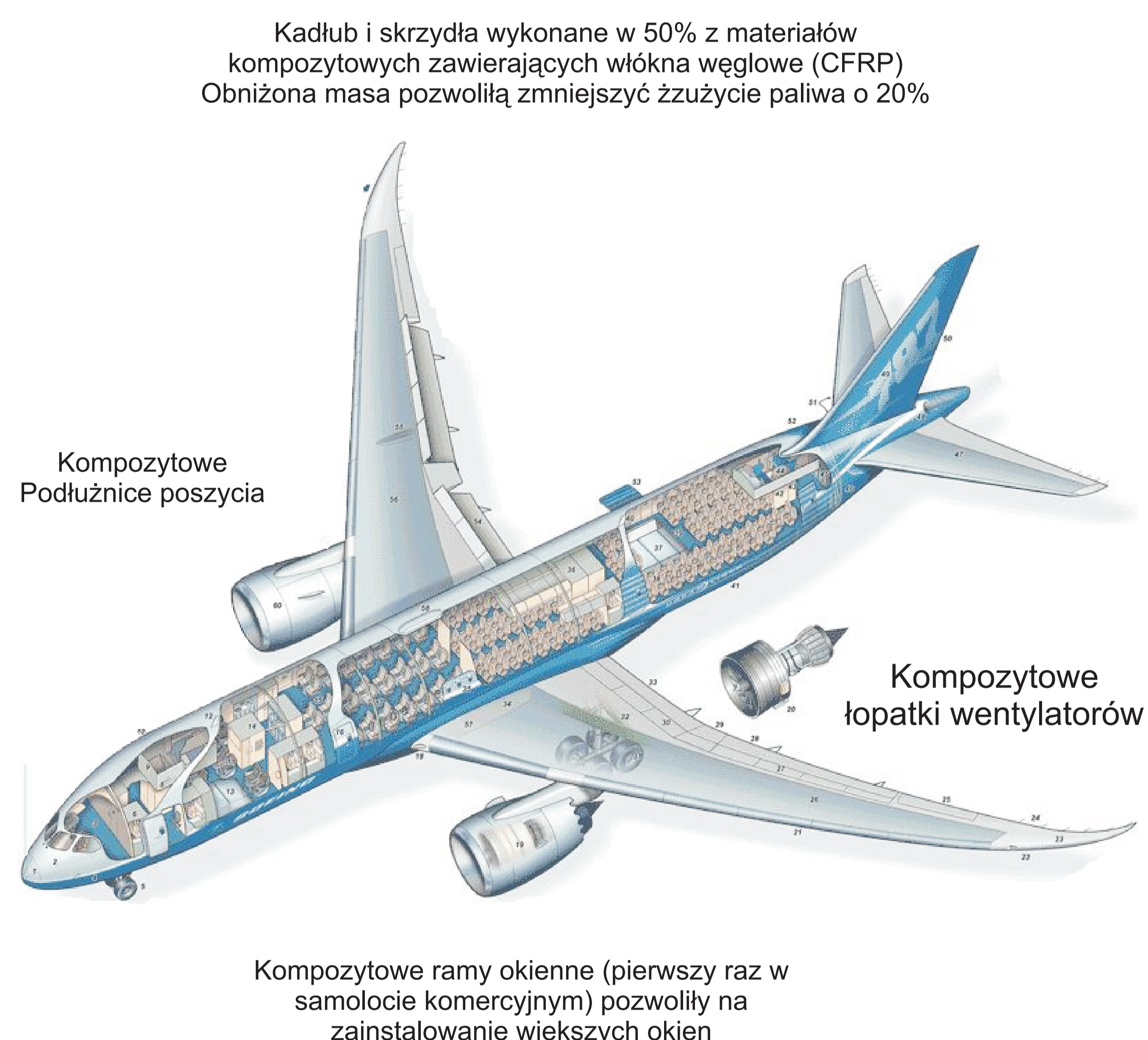
Stabilność termiczna obydwu produktów jest zbliżona. Rozkład zaczyna się w temperaturach 250 i 260 oC odpowiednio dla pochodnej 2-chloroetylowej i butylowej. Powolny spadek masy w przypadku pochodnej butylowej wynika z dużej zawartości oksowodorotlenku glinu w analizowanej próbce (ok. 32% wag) i odpowiada dehydroksylacji bemitu do g-Al₂O₃. Wydajność ceramiczna obu procesów wynosi odpowiednio 40,3 oraz 59%.

Wnioski

- Reakcję można prowadzić w kilku wariantach:
- w masie stosując stechiometryczne ilości reagentów. Wykorzystując triestry należy stosować temperatury rzędu 150°C dla procesu termolitycznego lub 100°C i wyższe dla hydrolytycznego;
 - w roztworze wodnym pod ciśnieniem atmosferycznym proces najlepszy dla syntez z estrów rozpuszczalnych w wodzie oraz diestrow, temperatura wrzenia mieszaniny;
 - w układzie dwufazowym pod zwiększonym ciśnieniem dla triestrow niemieszających się z wodą, wysoce lipofilowych, temperatura 100-150°C.

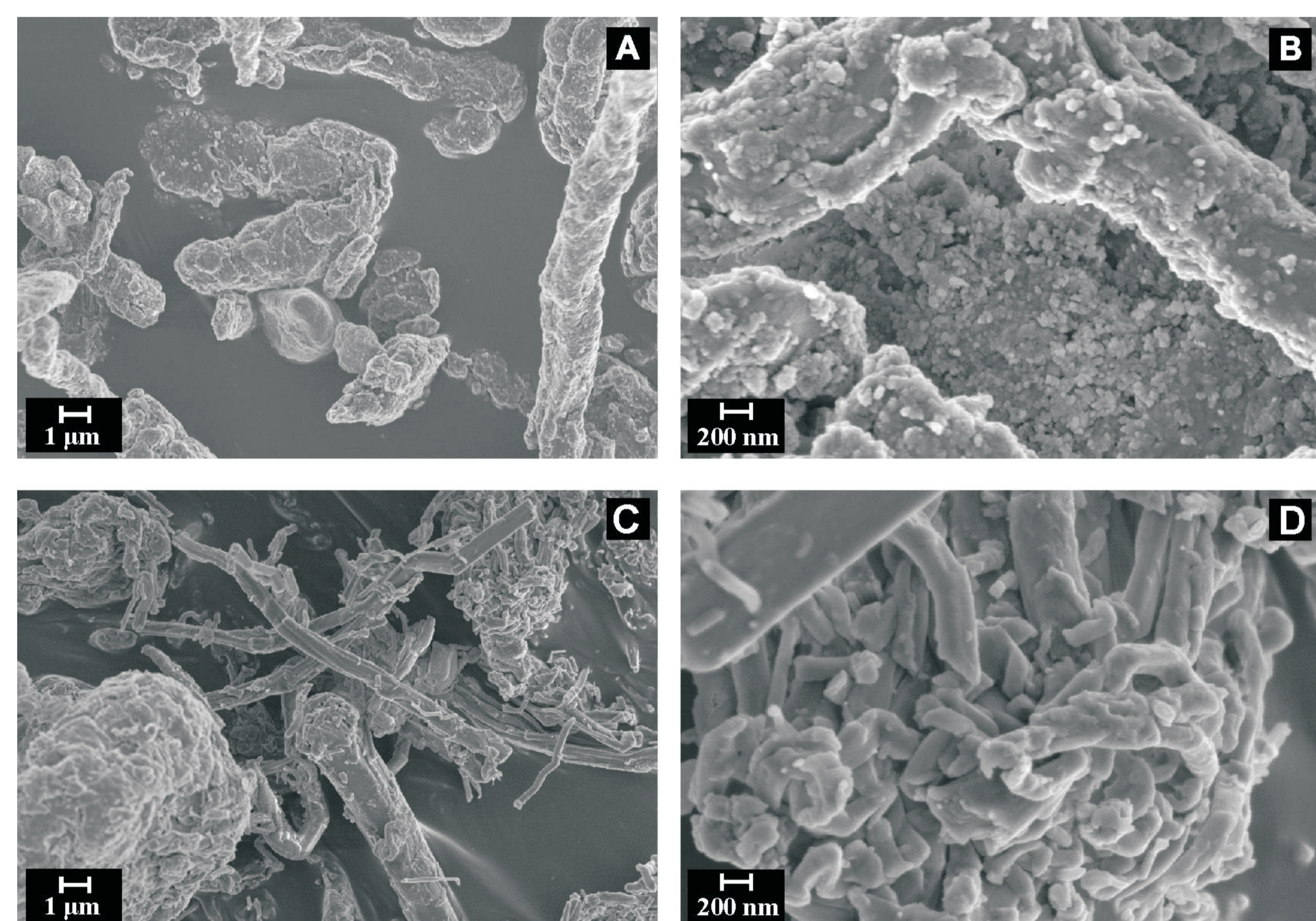
Przykłady zastosowania w lotnictwie

Możliwe zastosowania materiałów kompozytowych opartych na żywicach polimerowych Na przykładzie samolotu Boeing 787 "Dreamliner"

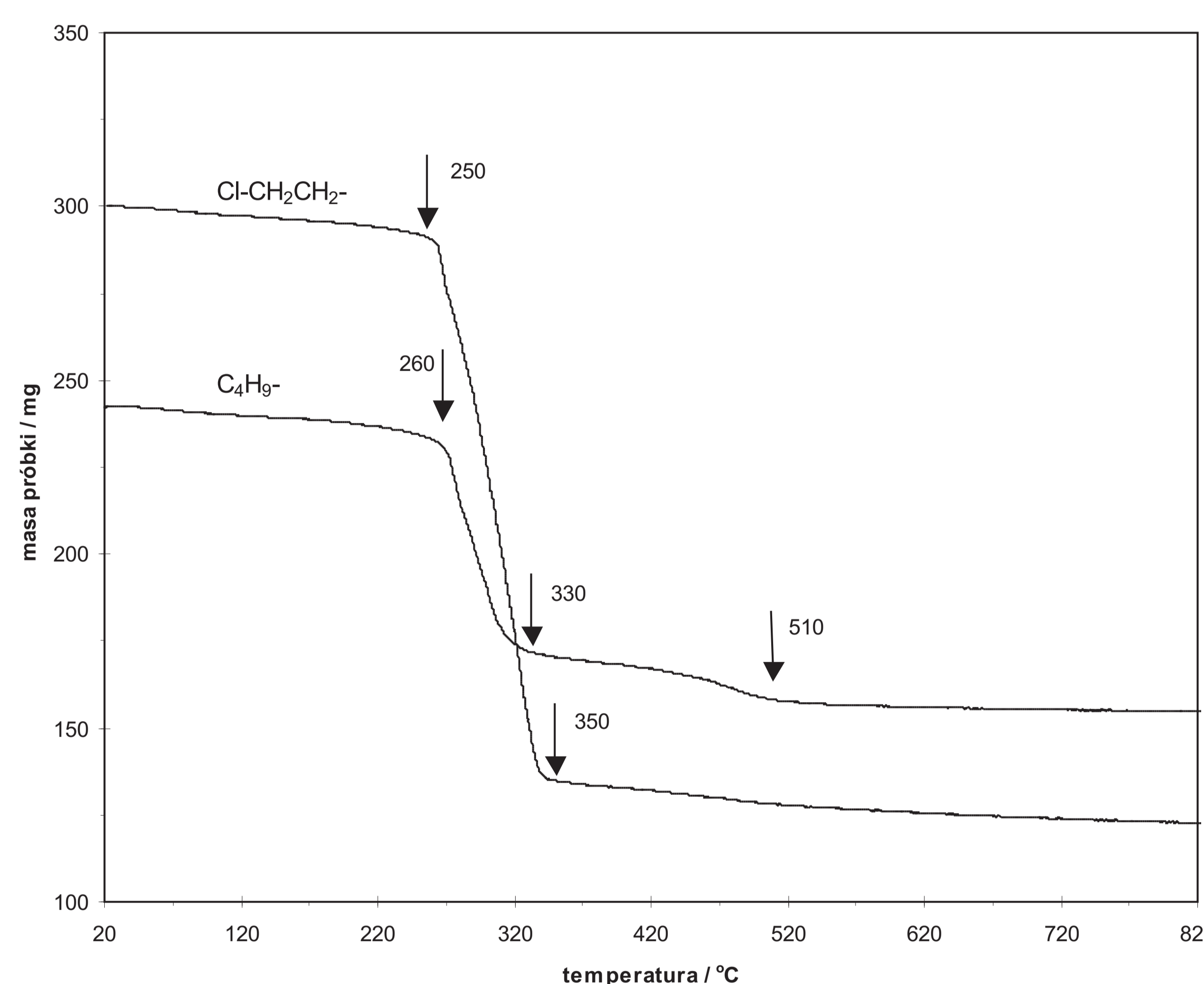


Kadłub i skrzydła wykonane w 50% z materiałów kompozytowych zawierających włókna węglowe (CFRP). Obniżona masa pozwoliła zmniejszyć zużycie paliwa o 20%.

Kompozytowe ramy okienne (pierwszy raz w samolocie komercyjnym) pozwoliły na zainstalowanie większych okien.



Zdjęcia SEM: A, B) Al[O₂P(OBu)₂]₃; C, D) Al[O₂P(OCH₂CH₂Cl)₂]₃.



Termogramy TGA Al[O₂P(O-n-Bu)₃] oraz Al[O₂P(O-C₂H₄Cl)₃] otrzymanych z bemitu

Wyniki badań

Synteza polimerów przewodzących i próby ich wykorzystania do otrzymania kompozytów na osnowie blend z żywicą epoksydową

W ramach prac badawczych postawiono sobie za zadanie sprawdzenie możliwości otrzymania i utwardzenia kompozytów żywicy epoksydowej z wysokoprzewodzącą formą polianiliny domieszkowanej wybranymi kwasami sulfonowymi, oraz wykonanie analogicznych prób z oligomerami aniliny.

Tab. 1. Skład kompozytów z Epidianu 5 zawierających PANI-DBSA i cykliczny węgiel propyleny.

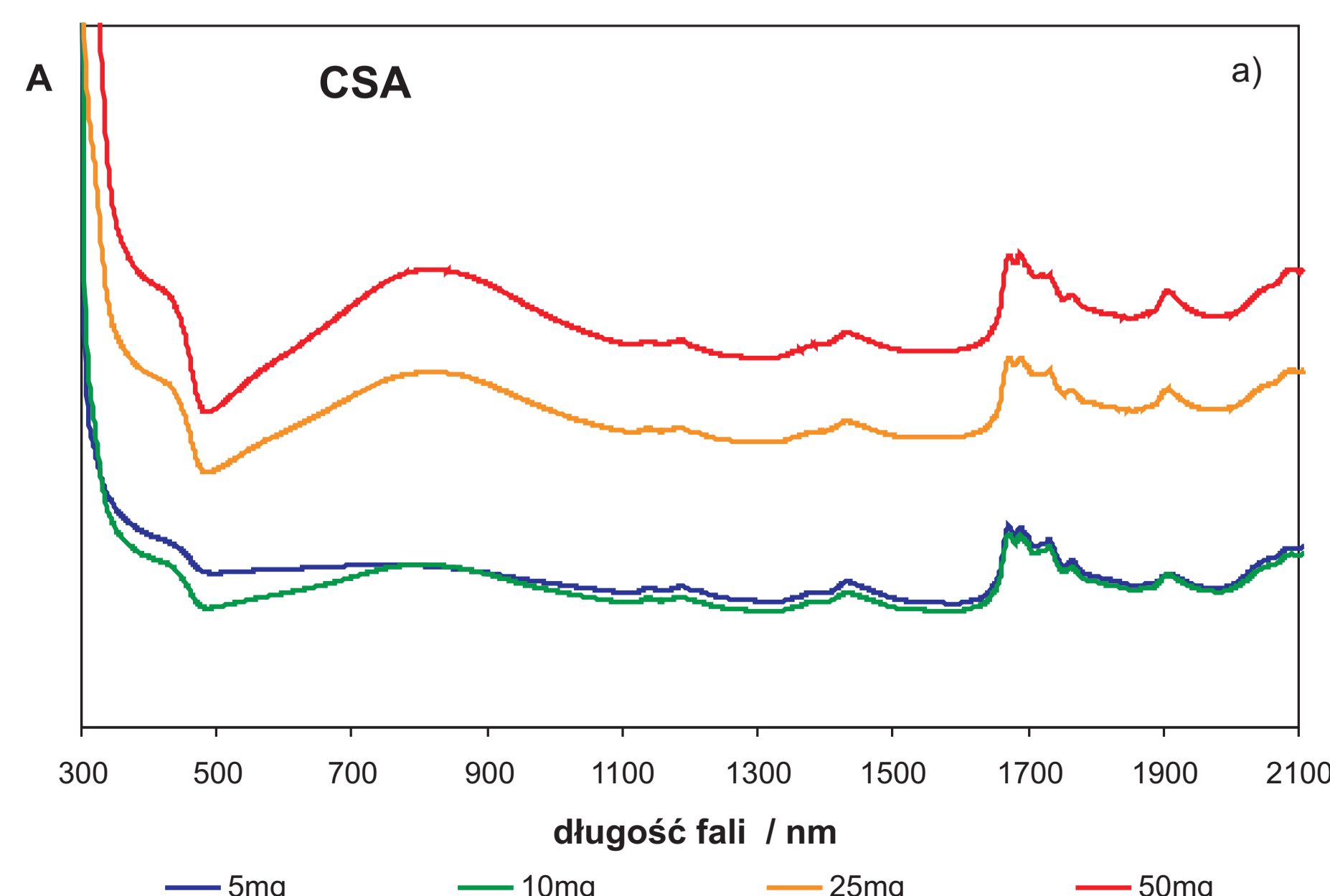
Nazwa próbki	Epox20	Epox21	Epox22	Epox23	Epox24	Epox25
zawartość PANI (forma zasadowa) [%wag]	-	0,025	0,047	0,109	0,197	0,351
pasta (50% PANI-DBSA + 50% PC) [g]	-	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100
katalizator (1% BF ₃ + 99% PC) [g]	0,065	0,107	0,150	0,430	0,975	1,505
żywica (80% Epidian 5 + 20% PC) [g]	3,520	3,583	3,590	3,649	3,534	3,521
przewodność	N	N	N	N	N	N

N – próbka nie przewodzi

Tab. 2. Skład kompozytów z Epidianu 5 zawierających PANI-CSA i cykliczny węgiel propyleny.

Nazwa próbki	Epox26	Epox27	Epox28	Epox29	Epox30
zawartość PANI (forma zasadowa) [%wag]	0,029	0,057	0,127	0,246	0,460
pasta (50% PANI-CSA + 50% PC) [g]	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100
katalizator (1% BF ₃ + 99% PC) [g]	0,193	0,323	0,645	0,688	1,161
żywica (80% Epidian 5 + 20% PC) [g]	3,554	3,526	3,652	3,532	3,524
przewodność	N	N	N	N	N

N – próbka nie przewodzi



Rys. 1. Widmo UV-vis-NIR kompozytów Epidianu 5 zawierających cykliczny węgiel propyleny oraz polianilinę domieszkowaną kwasem: a) CSA, b) DBSA.

Wnioski

Nie udało się otrzymać kompozytów żywicy epoksydowej z wysokoprzewodzącą formą polianiliny domieszkowanej w *m*-krezolu, niezależnie od stosowanego utwardzacza. Możliwe jest sieciowanie kompozytów zawierających polianilinę domieszkowaną kwasami sulfonowymi w zawieszynie w etanolu i rozpuszczoną w węglanie cyklicznym przez użycie katalizatora w postaci kwasu Lewisa (eterat BF₃) kompleksowanego w tym samym węglanie. Jednak znaczne ilości węgla powodują, że kompozyt traci cechy użytkowe (materiału konstrukcyjnego) i staje się kruchą gumą o małej spoiwości. Przekroczenie zawartości 0,5% PANI (w przeliczeniu na formę zasadową) w kompozycie powoduje, że układ nie daje się utwardzać BF₃. Taka ilość fazy przewodzącej jest mniejsza niż próg perkolacji – kompozyty nie wykazują przewodnictwa elektrycznego.

