

Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry

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

Composite materials of increased strength and thermal resistance with the use of polymeric resins applied in aviation

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska

Wyniki badań Results

Wprowadzenie Introduction

Głównym celem prac realizowanych w ostatnim półroczu są badania nad syntezą i właściwościami hybrydowych nieorganiczno-organicznych napelniaczy zawierających atomy cynku lub glinu oraz ligandy monofenylfosforanowe. Prace te obejmują również określenie wpływu zsyntezowanych dodatków na właściwości mechaniczne i ognioodporność kompozytów na bazie dostępnych w handlu żywic polimerowych EPIDIAN 6 i POLIMAL 109-32K. Obiektami naszych badań są 2 dodatki o przewidywanym wzorze ogólnym $Zn[O_3P(OPh)]_2$ lub $Al_2[O_3P(OPh)]_2$. Ze względu na zdolność ligandu organicznego do koordynacji centrów metalicznych przez 3 atomy tlenu możliwym jest otrzymanie związków o budowie warstwowej.

The main aim of work carried out in the last six months have been studies on the synthesis and properties of inorganic-organic hybrid fillers containing zinc or aluminum atoms and monophenylphosphate ligands. These studies also include the determination of the effect of synthesized additives on mechanical properties and fire retardancy of composites based on commercially available polymer resins EPIDIAN 6 and POLIMAL 109-32K.

The subjects of our studies are 2 additives for which the predicted general formula is $Zn[O_3P(OPh)]_2$ or $Al_2[O_3P(OPh)]_2$. Due to the ability of an organic ligand to the coordination of metal centers through 3 oxygen atoms one can expect the formation of layered compounds.

Stosowane skróty Abbreviations

MPPNa₂ - dwuhydrat soli disodowej fosforanu fenylu
Zn(OAc)₂·2H₂O - dihydrat octanu cynku
ZnMPP - sól cynkowa fosforanu fenylu
MPPAI - sól glinowa fosforanu fenylu
CIS - udarność Charpy'ego
UTS - wytrzymałość na rozciąganie
ε_{max} - wydłużenie przy zerwaniu
LOI - indeks tlenowy

MPPNa₂ - sodium phenyl phosphate dibasic dihydrate
Zn(OAc)₂·2H₂O - zinc acetate dihydrate
ZnMPP - zinc phenyl phosphate
MPPAI - aluminum phenyl phosphate
CIS - Charpy impact strength
UTS - ultimate tensile strength
ε_{max} - elongation at break
LOI - limiting oxygen index

Synteza i właściwości napelniaczy Synthesis and properties of additives

Badane napelniacze zsyntezowano wykorzystując reakcję szybkiej wymiany jonowej biegnącą w mieszaninie wodnych roztworów soli sodowej monoestru fenylowego kwasu fosforowego(V) oraz octanu cynku (I) lub chlorku glinu (II). Procesy te przebiegały w temperaturze pokojowej, w warunkach intensywnego mieszania, a nierozpuszczalne produkty (ZnMPP lub MPPAI) oczyszczano poprzez przemycie wodą i osuszenie pod obniżonym ciśnieniem. Analizy metodami spektroskopii w podczerwieni (Rys. 1) oraz analizy termogravimetrycznej (Rys. 2), w połączeniu z analizą składu pierwiastkowego (Tabela 1) pozwoliły stwierdzić, że zsyntezowane napelniacze mają postać hydratów.

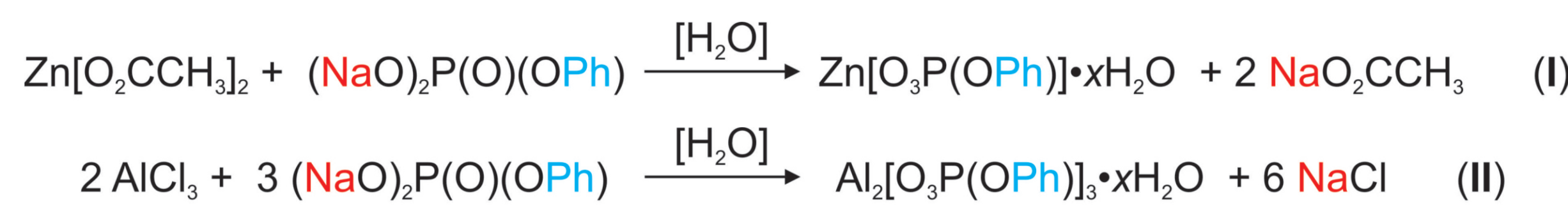
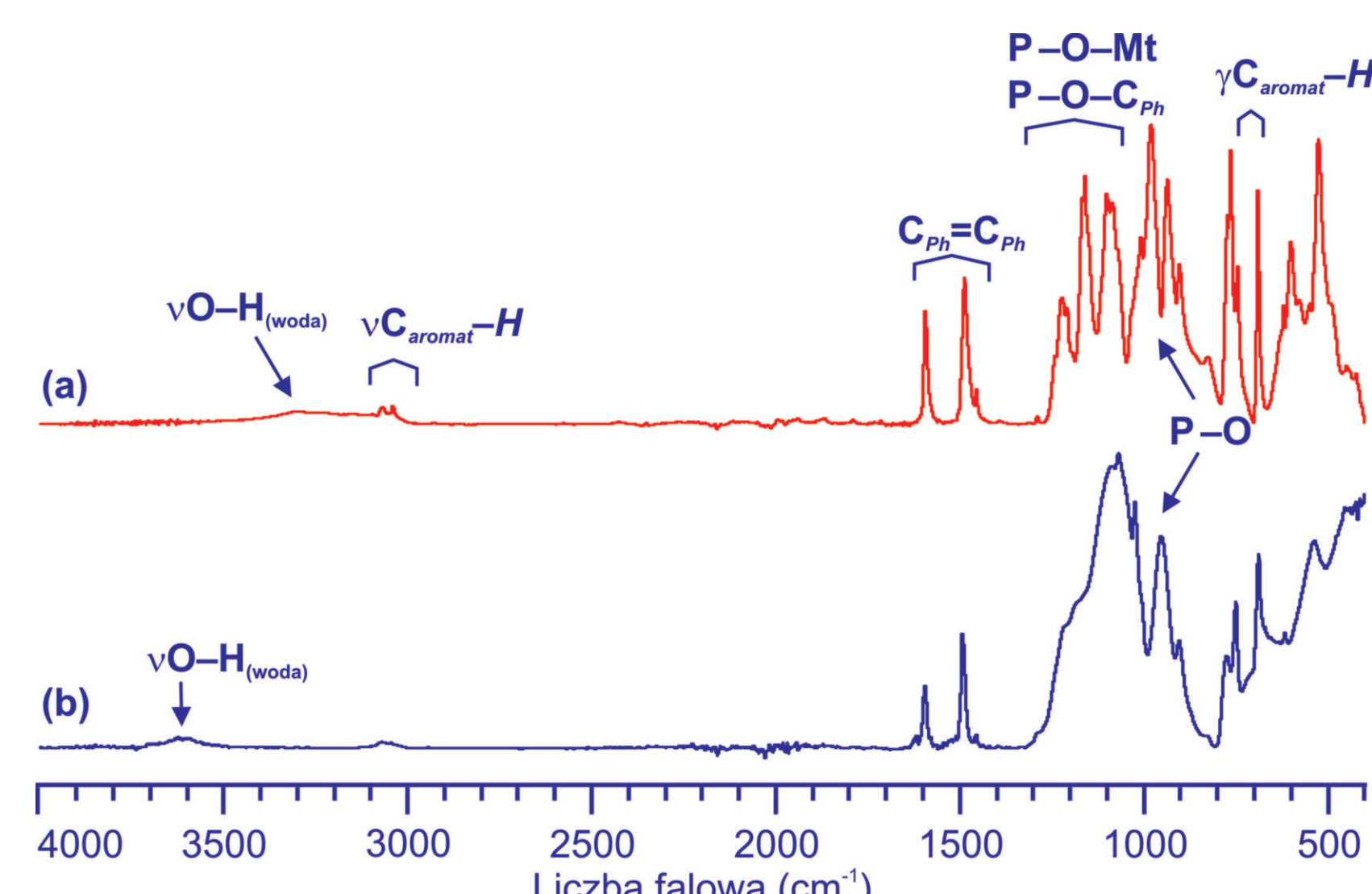


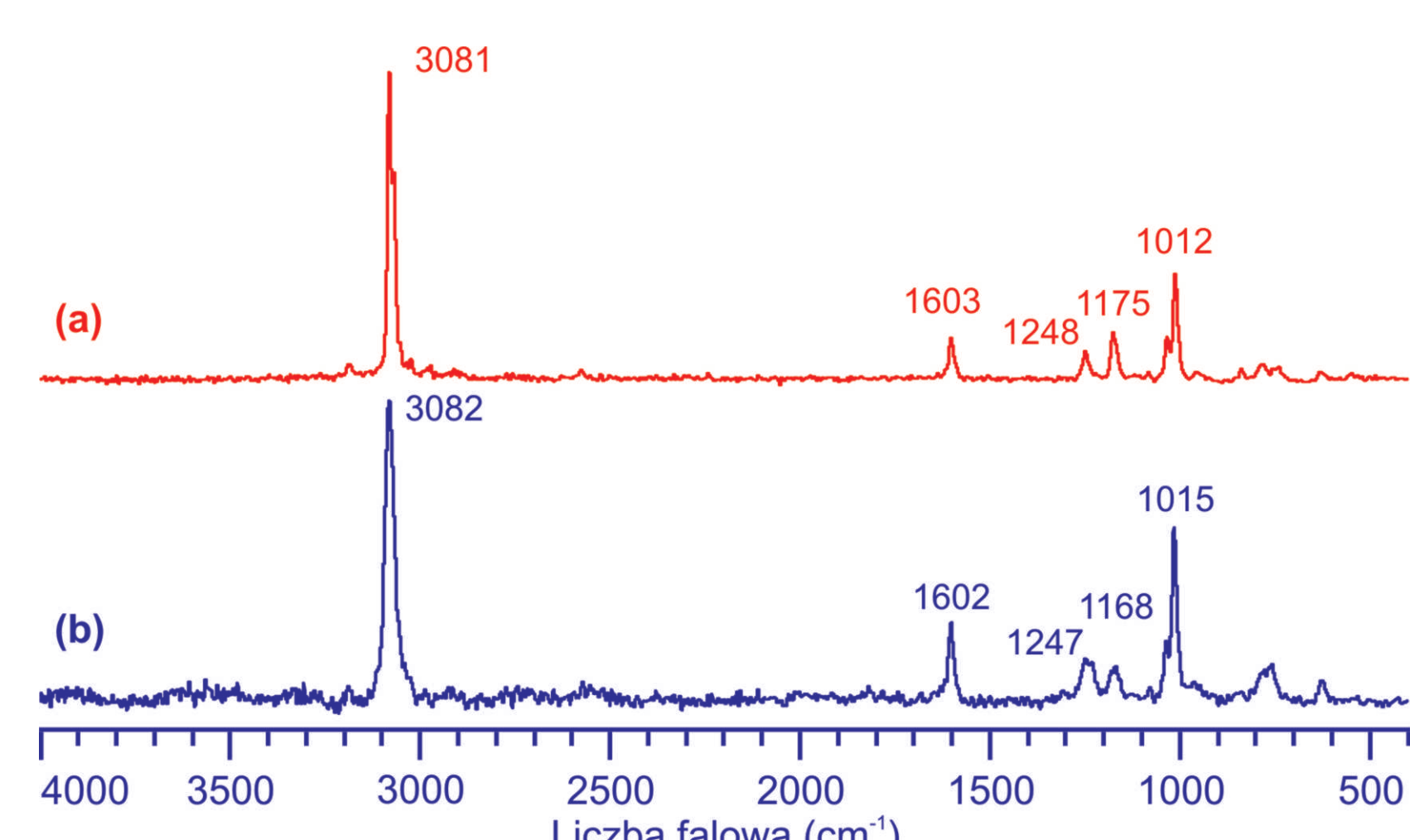
Tabela 1. Analiza elementarna napelniaczy.
Table 1. Elemental analysis of the additives.

Napelniacz	Zawartość pierwiastka w produkcie (%w _{wag}) ^a	
	C	H
ZnMPP	29,57 (30,34)	3,58 (2,12)
MPPAI	31,77 (37,92)	3,60 (2,65)

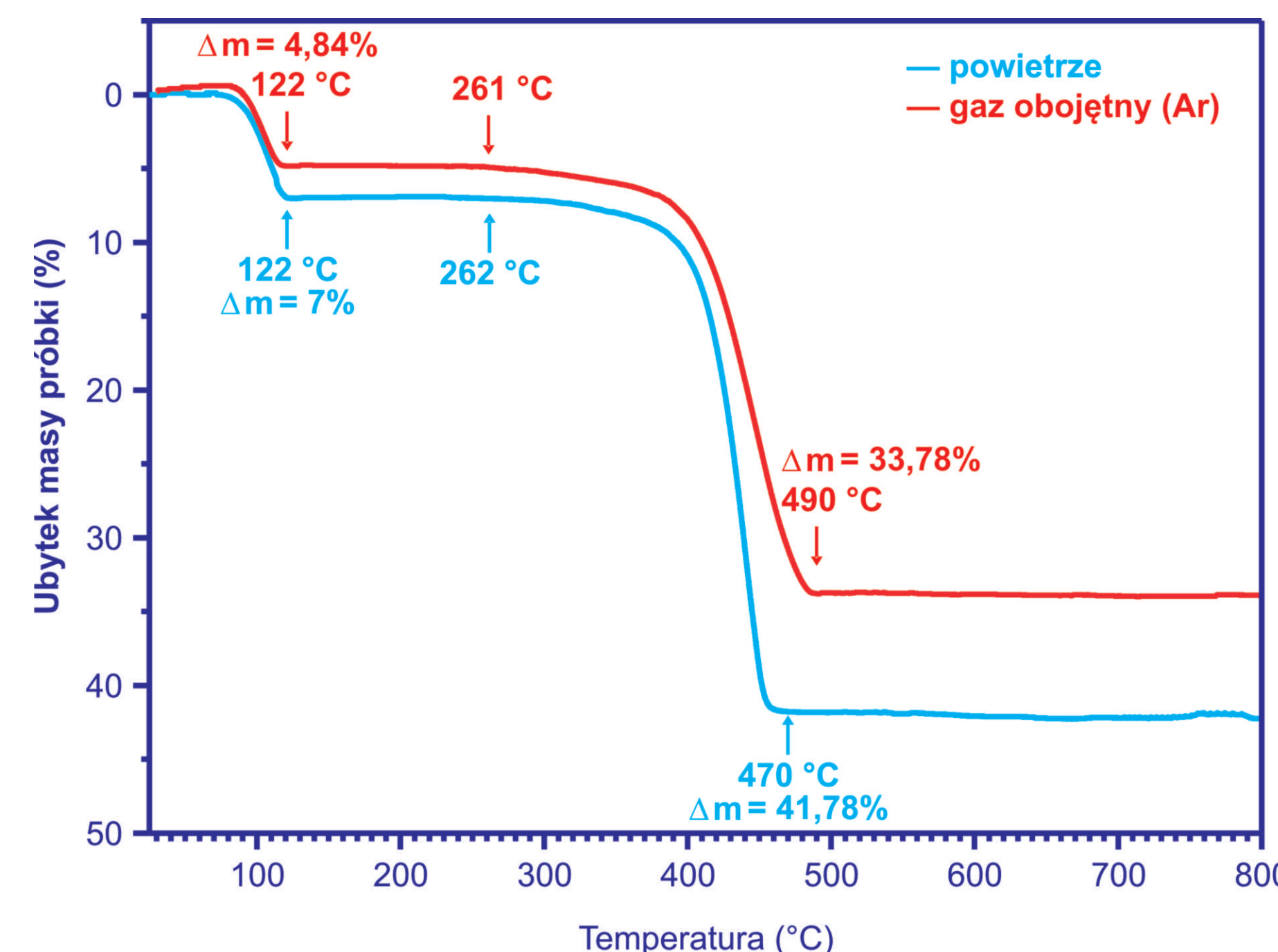
^a w nawiasach podano teoretyczne wartości wyznaczone dla związków o wzorze $Zn[O_3P(OPh)]_2$ lub $Al_2[O_3P(OPh)]_2$.
^b theoretical values calculated for the compounds with general formula $Zn[O_3P(OPh)]_2$ or $Al_2[O_3P(OPh)]_2$ are presented in parentheses.



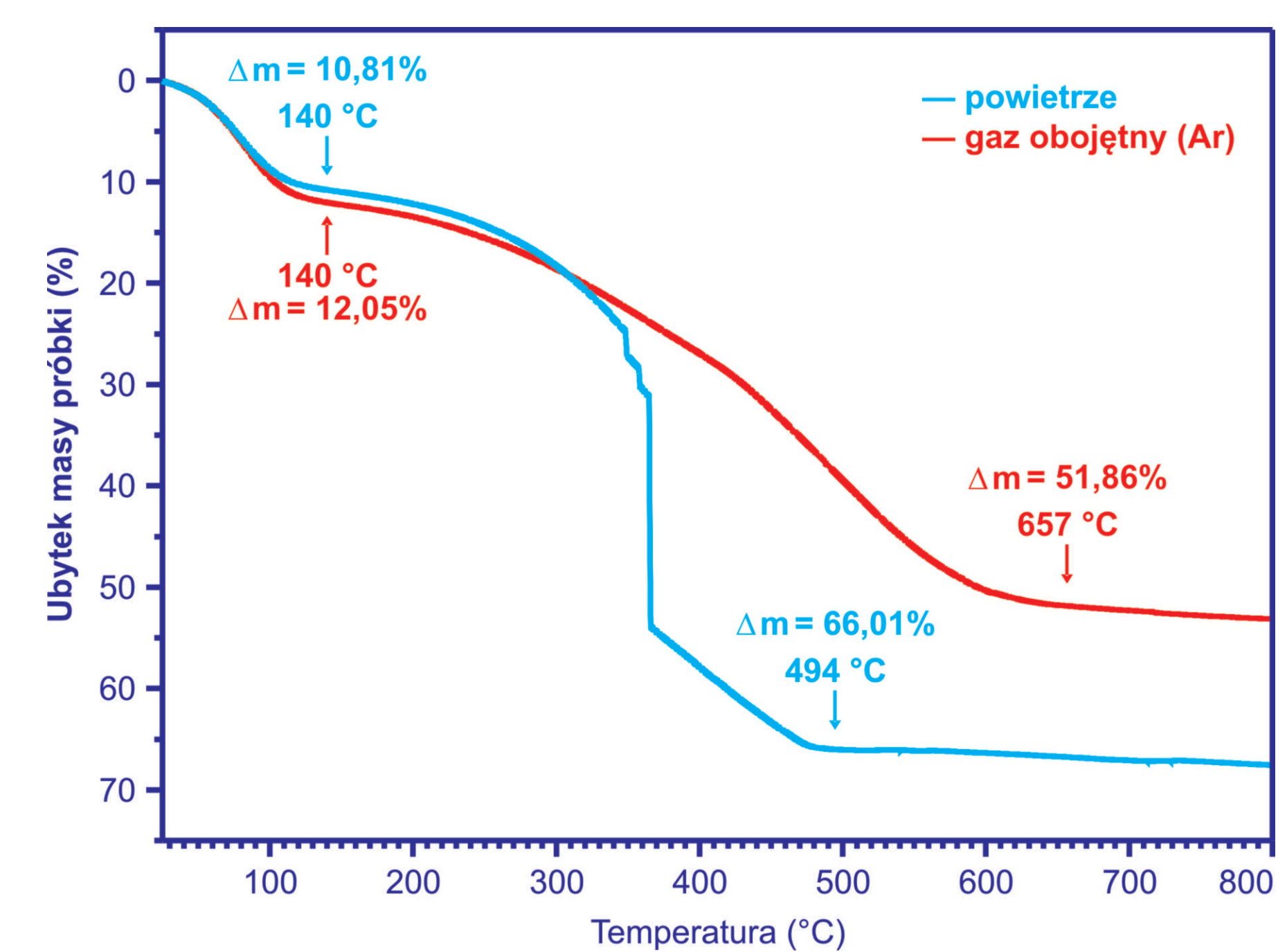
Rys. 1. Widma FTIR: (a) ZnMPP, (b) MPPAI
Fig. 1. FTIR spectra of (a) ZnMPP, (b) MPPAI



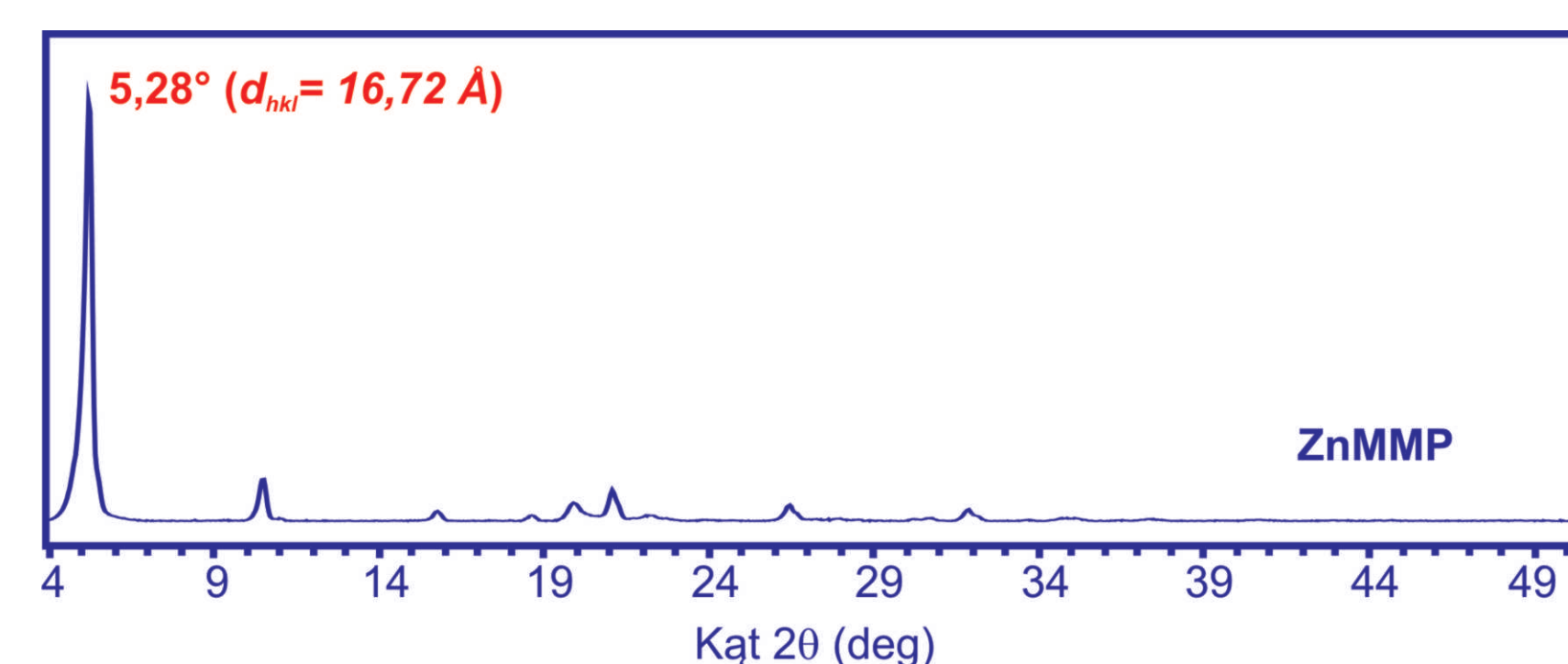
Rys. 2. Widma Ramana: (a) ZnMPP, (b) MPPAI
Fig. 2. Raman spectra of (a) ZnMPP, (b) MPPAI



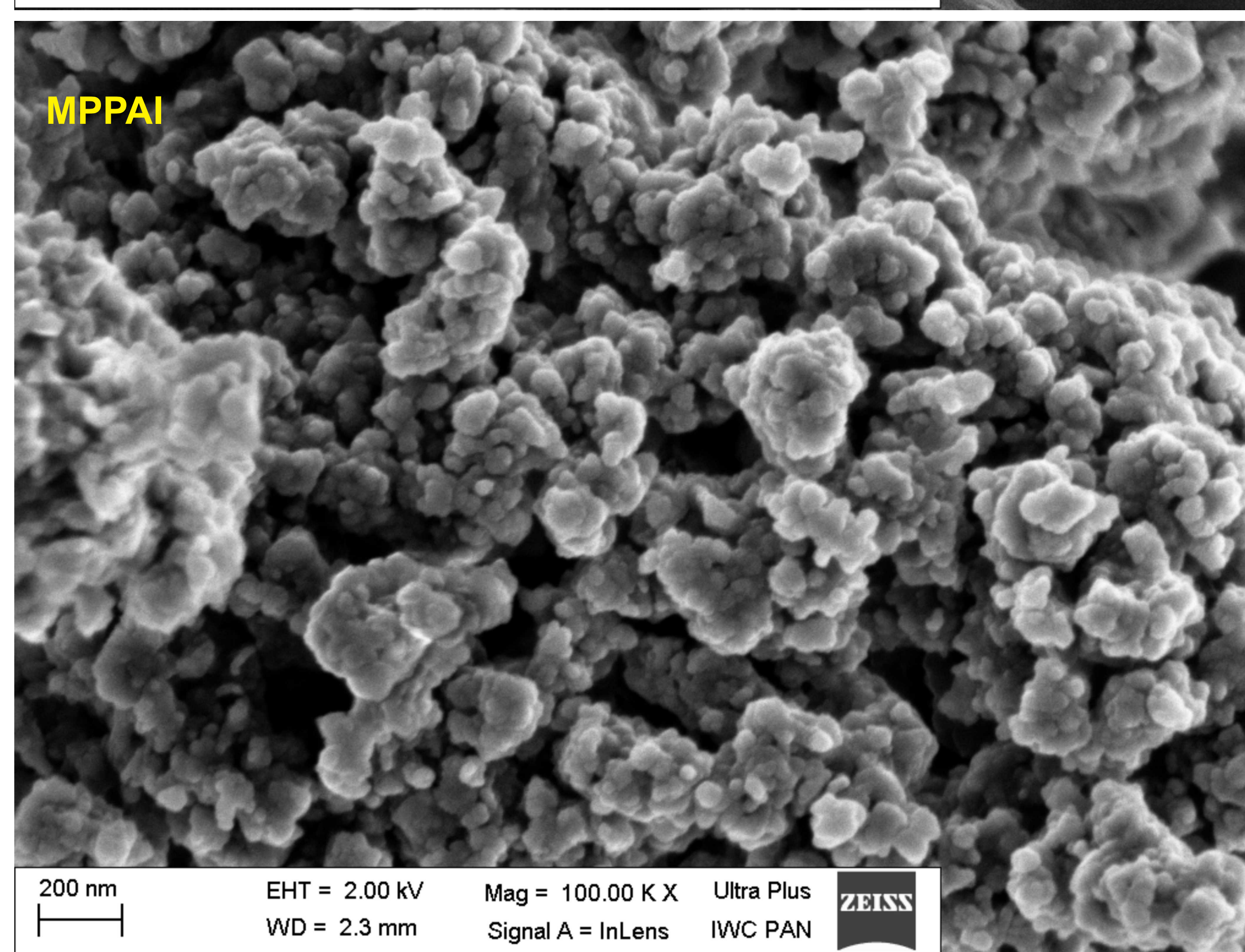
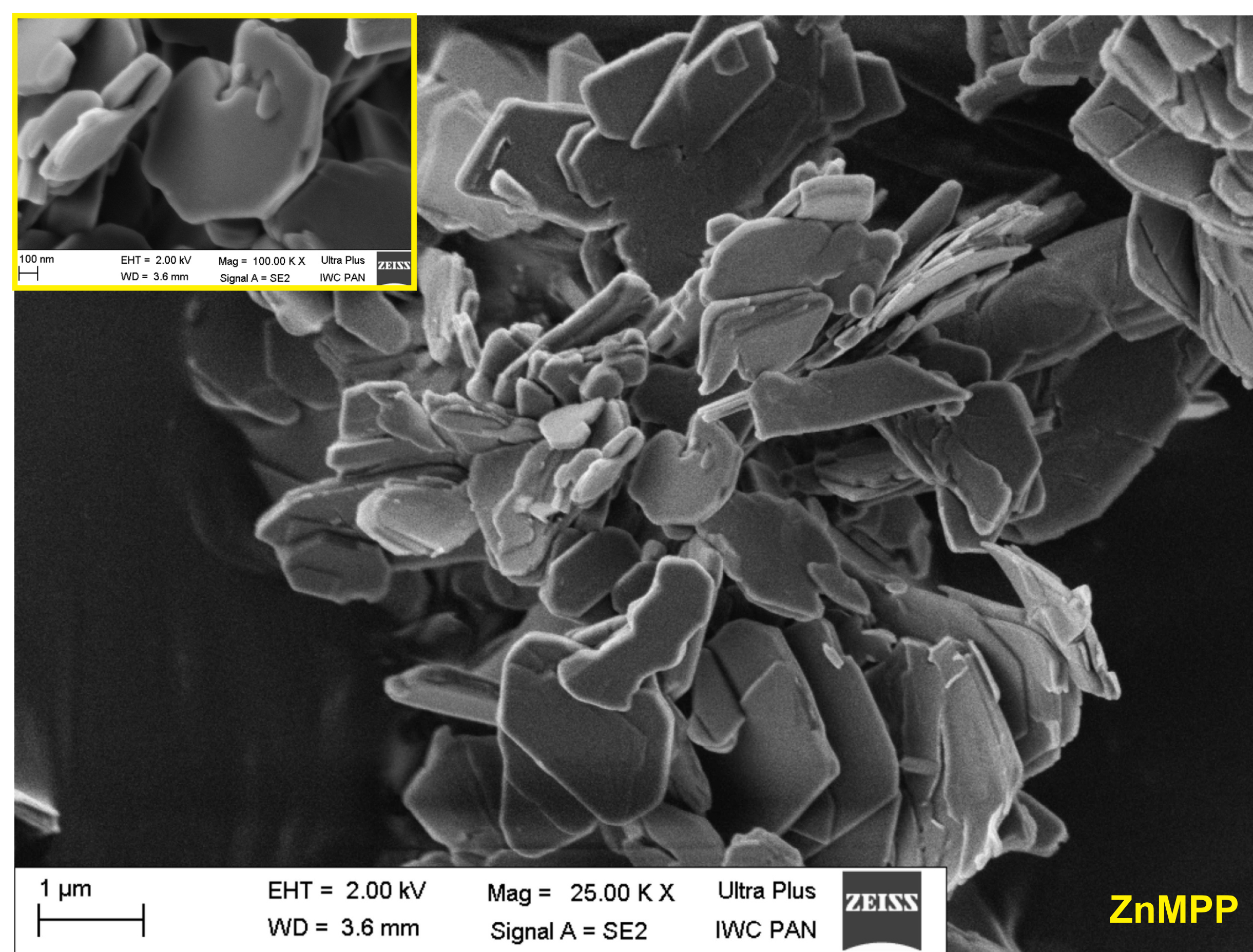
Rys. 3. Termogramy TGA ZnMPP. Pomiary w obecności gazu obojętnego (Argon) lub powietrza.
Fig. 3. TGA thermograms of ZnMPP. Measurements in inert gas (argon) or air.



Rys. 4. Termogramy TGA MPPAI. Pomiary w obecności gazu obojętnego (Argon) lub powietrza.
Fig. 4. TGA thermograms of MPPAI. Measurements in inert gas (argon) or air.



Rys. 5. Dyfraktogram proszkowy XRD ZnMPP. Na rysunku przedstawiono dane dotyczące położenia sygnału o najwyższej intensywności oraz związanej z nim odległości międzypłaszczyznowej d_{nn}.
Fig. 5. Powder XRD diffractogram of ZnMPP. Data on the position of the highest intensity signal together with corresponding interplanar distance are presented.



Rys. 6. Zdjęcia SEM: ZnMPP (góra) i MPPAI (dół).
Fig. 6. SEM images of ZnMPP (top) and MPPAI (bottom).

Optymalizacja właściwości mechanicznych kompozytów żywic polimerowych Optimization of mechanical properties of polymer resin composites

Tabela 2. Właściwości mechaniczne kompozytów żywic polimerowych zawierających ZnMPP lub MPPAI.
Table 2. Mechanical properties of polymer composites containing ZnMPP or MPPAI.

Lp.	Żywica polimerowa	Napelniacz	Ilość napelniacza	Analizowane właściwości usieciowanych kompozytów ^a
1	Epidian 601	ZnMPP	1 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI
2	Epidian 601	ZnMPP	3 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI
3	Epidian 601	MPPAI	1 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI
4	Epidian 601	MPPAI	3 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI
5	Polimal 109-32K	ZnMPP	1 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI
6	Polimal 109-32K	ZnMPP	3 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI
7	Polimal 109-32K	MPPAI	1 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI
8	Polimal 109-32K	MPPAI	3 phr	UTS, moduł E, CIS, LOI

^a badania w toku;
^b under investigation;

Wnioski Conclusions

- ZnMPP lub MPPAI można zsyntezować z handlowo dostępnego dihydratu octanu cynku lub chlorku glinu oraz monoestru fenylowego kwasu fosforowego(V) wprowadzanego w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej. Procesy te opierają się na szybkiej reakcji wymiany jonowej biegnącej w temperaturze pokojowej, a nierozpuszczalne produkty są łatwo izolowane od nieprzereagowanych substratów w wyniku przemycania wodą.
- ZnMPP or MPPAI can be synthesized from commercially available zinc acetate dihydrate or aluminum chloride and phosphoric acid phenyl monoester introduced to the reaction mixture in the form of its water-soluble salt. These processes are based on a quick ion-exchange reaction proceeding at ambient temperature and the insoluble products are easily isolated from any unreacted substrate by washing with water.

- obecność na widmach FTIR szerokich pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań O-H wskazuje, że ZnMPP i MPPAI są w rzeczywistości hydratami. Wniosek ten dodatkowo potwierdzają wyniki analizy elementarnej oraz postać termogramów TGA. Jak można zauważyć na rysunkach 3 i 4 ZnMPP i MPPAI tracą 5-10% swojej masy w trakcie wygrzewania do 120-140 °C.

- in case of FTIR spectra the presence of the broad band associated with stretching vibrations of O-H bonds suggests that ZnMPP and MPPAI are, in fact, hydrates. This thesis is further confirmed by the results of elemental analysis and the shapes of TGA curves. As can be seen in Figures 3 and 4 both ZnMPP and MPPAI lose 5-10% of their initial weight during heating up to 120-140 °C.

- główne pasmapojawiające się na widmach Ramana ZnMPP i MPPAI (Rys. 2) wykazują praktycznie identyczne, położenie co pozwala sądzić, że w tej technice spektroskopowej aktywne są jedynie wiązania w ugrupowaniach estrowych POC₂H₅.
- the main bands appearing in Raman spectra of ZnMPP and MPPAI (Fig. 2) are located at the same positions, which suggests that only the bonds occurring in POC₂H₅ ester groups are active in this spectroscopic technique.

- ZnMPP po usunięciu wody hydratacyjnej jest stabilny termicznie do temperatury ok. 261°C zarówno w środowisku gazu obojętnego, jak i w powietrzu. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się II etap termolizy, który znacznie przyspiesza po przekroczeniu ok. 380 °C i kończy się w 470 °C (powietrze) lub 490 °C (gaz obojętny) (Rys. 3). Warto zauważyć, że w środowisku utleniającym maksymalny ubytek masy w trakcie ogrzewania ZnMPP jest o 8% większy niż w przypadku pomiarów przeprowadzonych w atmosferze gazu obojętnego. Podobny efekt występuje w przypadku MPPAI.

- after the removal of water of hydration, ZnMPP is thermally stable up to 261°C, both in air or in inert gas. Above that temperature a second stage of thermolysis begins, which significantly accelerates above ca. 380 °C and ends at 470 °C (air) or 490 °C (inert gas) (Fig. 3). It is worth noting that in oxidizing environment the maximum weight loss during ZnMPP heating is larger by 8% compared to the measurement conducted in inert gas atmosphere. The very same phenomenon occurs in case of MPPAI (Fig. 4).

- ZnMPP jest związkiem o budowie krystalicznej (Rys. 5). Na podstawie analizy zdjęć SEM (Rys. 6, część górna) można przypuszczać, że podstawową jednostką strukturalną jest w nim warstwa atomów Zn połączonych wiązaniami mostkowymi przez grupy fenylfosforanowe. Analiza proszkowego XRD pozwala sądzić, że odległość pomiędzy tymi warstwami może wynosić ok. 1,7 nm.

- ZnMPP is a crystalline compound (Fig. 5). Based on SEM analysis (Fig. 6, top part) one can assume that it is built of the layers of Zn centers connected by phenylphosphate groups. Powder XRD analysis (Fig. 5) indicates that the distance between each monolayer might be equal to ca. 1.7 nm.

- analiza SEM wskazuje, że MPPAI nie tworzy drobin o budowie warstwowej (Rys. 6, część dolna).
- SEM analysis indicates that MPPAI does not form layered particles (Fig. 6, bottom part).

- prace dotyczące optymalizacji właściwości kompozytów żywic polimerowych z monofenylfosforanami glinu lub cynku są w trakcie realizacji.
- the studies aimed at the optimization of properties of the polymer resin composites containing aluminum- or zinc monophenyl phosphates are in progress.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Referaty

1. Żurawski K., Dębowski M., Florjańczyk Z., Kundys A., Guńka P., Dranka M., Zachara J.: *Structure of zinc diorganophosphates hybrid polymers*. XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, 5-9 kwietnia 2014, Świeradów-Zdrój, Polska

Prace mgr, dr, hab.

Prace inżynierskie obronione

Maciej Suszek: *Optymalizacja syntezy polimerów hybrydowych na bazie soli cynkowej kwasu dialilofosforowego i ich zastosowanie jako napelniacza w usieciowanych kompozytach na podstawie nienasyconej żywicy poliestrowej*. Promotor: dr inż. Maciej Dębowski. Opiekun naukowy mgr inż. Konrad Żurawski

Prace magisterskie obronione

Beata Modzelewska: *Nanonapelniacze bazujące na fosforanach cynku, zawierające fragmenty poli(kwasu mlekowego) oraz ich kompozyty*. Kierujący pracą: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk. Opiekun naukowy: dr inż. Maciej Dębowski, mgr inż. Konrad Żurawski, grudzień 2013

Prace inżynierskie planowane

Arkadiusz Lesiak: *Materiały kompozytowe na podstawie żywic epoksydowych do zastosowań w przemyśle lotniczym*. Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, Praca wydrukowana, planowany termin obrony pracy: czerwiec 2014

Prace magisterskie planowane

Olha Khimka: *Synteza i właściwości kompozytów polimerowych o obniżonej palności zawierających dioorganofosforany cynku*. Kierujący pracą: dr inż. Maciej Dębowski. Opiekun naukowy: mgr inż. Konrad Żurawski, planowany termin obrony pracy: wrzesień 2014