

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 Lubelska, Politechnika Warszawska

Wyniki badań Results

Wprowadzenie Introduction

Głównym celem prac realizowanych w ostatnim półroczu są badania nad syntezą i właściwościami hybrydowych nieorganiczno-organicznych napelnaczy będących solami cynku z ligandami diorganofosforanowymi. Oprócz tego kontynuowano prace mające na celu optymalizację zarówno składu jak i właściwości kompozytów epoksydowych na bazie dostępnej w handlu żywicy epoksydowej EPIDIAN 601 oraz organicznie modyfikowanych fosforanu i/lub wodorotlenku glinu.

Objektami naszych badań są:

- układy zawierające tris(difenylofosforan) glinu stosowany jako składnik homogenicznego układu sieciującego oraz organicznie modyfikowany wodorotlenek glinu funkcjonujący jako napelniacz;
- bis(diorganofosforany) cynku o wzorze ogólnym $Zn[O_2P(OR)]_2$, gdzie R = $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-C_6H_5$;

The main aim of work carried out in the last six months have been studies on the synthesis and properties of inorganic-organic hybryde fillers that were zinc salts containing diorganophosphate ligands. In addition we have continued the studies aimed at optimization of the composition and properties of epoxy composites based on commercially available epoxide resins EPIDIAN 601 and organically modified zinc phosphate and/or hydroxide.

The subjects of our studies are:

- systems containing aluminum tris(diphenylphosphate) applied as a constituent of homogeneous curing system and organically modified aluminum hydroxide used as a filler;
- zinc bis(diorganophosphate)s with general formula $Zn[O_2P(OR)]_2$, where R = $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-C_6H_5$;

Stosowane skróty Abbreviations

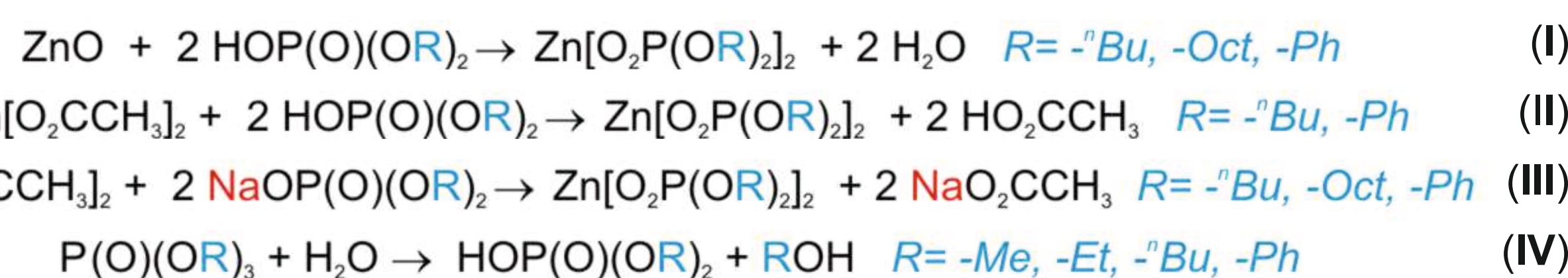
DBP - fosforan di-n-butylu
DXPNa - sól sodowa fosforanu bis: n-butylu (X= B) lub 2-etyloheksylu (X= EH)
TPP - fosforan trifenylu
DPPAI - tris(difenylofosforan) glinu
g/TPP - gibbsyt fizycznie modyfikowany fosforanem trifenylu (stosunek wagowy 1:1)
Zn(OAc) $_2$ ·2H $_2$ O - dihydrat octanu cynku
ZnDXP - bis(diorganofosforan) cynku: X= M (metylu), E (etyl), B (n-butyl), EH (2-etyloheksyl), P (fenyli)
CIS - udarność Charpy'ego
UTS - wytrzymałość na rozciąganie
 ϵ_{max} - wydłużenie przy zerwaniu
LOI - indeks tlenowy

DBP - dibutyl phosphate
DXPNa - sodium bis: n-butylphosphate (X= B) or (2-ethylhexyl)phosphate (X= EH)
TPP - triphenyl phosphate
DPPAI - aluminum tris(diphenylphosphate)
g/TPP - gibbsite physically modified with triphenyl phosphate (1:1 weight ratio)
Zn(OAc) $_2$ ·2H $_2$ O - zinc acetate dihydrate
ZnDXP - zinc bis(diorganophosphate): X= M (methyl), E (ethyl), B (n-butyl), EH (2-ethylhexyl), P (phenyl)
CIS - Charpy impact strength
UTS - ultimate tensile strength
 ϵ_{max} - elongation at break
LOI - limiting oxygen index

Synteza i właściwości bis(diorganofosforanów) cynku Synthesis and properties of zinc bis(diorganophosphate)s

(A) Optymalizacja syntezy czystego ZnDPP (A) Optimization of pure ZnDPP synthesis

Przetestowano kilka wariantów prowadzenia syntezy, w której substratami były Zn(OAc) $_2$ ·2H $_2$ O lub ZnO oraz diestry kwasu fosforowego(V) stosowane w czystej postaci (I, II), jako rozpuszczalne w wodzie sole z kationem sodowym (III) lub powstające *in situ* w wyniku hydrolyzy odpowiednich triestrów (IV). Większość procesów opisanych równaniami I-III przebiegała w temperaturze pokojowej, natomiast syntezy wykorzystujące hydrolyzę TPP wymagały zastosowania podwyższonej temperatury i dłuższego czasu reakcji.



W tabeli 1 przedstawiono parametry przeprowadzonych reakcji syntezy ZnDOP oraz uzyskane wydajności procesów. Produkty zbadano metodami: spektroskopii FTIR (Rys. 1), termogravimetrii (Rys. 2-3), analizy XRD (Rys. 4) i rentgenostrukturalnej (Rys. 5) oraz mikroskopii SEM (Rys. 6).

Tabela 1. Parametry i wydajności syntezy ZnDOP.
Table 1. Parameters and yields of ZnDOP synthesis.

Lp.	Metoda syntezy	Substrat fosforowy	Rozpuszczalnik	Temp. °C	Czas reakcji /h	Wydajność ZnDOP /%
1	(I)	DBP	Ksylene	150	24	68
2	(II)	DBP	Woda	25/60*	0,5/1*	67
3	(III)	DBPNa	Woda	25/60*	0,5/1*	66
4	(III)	DEHPNa	Woda	25/60*	0,5/1*	97
5	(IV) ^b	TMP	Woda	T _{wz}	24	95
6	(IV) ^b	TEP	Woda	T _{wz}	63	57
7	(IV) ^c	TBP	Woda	150	72	34
8	(IV) ^c	TPP	Woda	130	24	57

* synteza prowadzona w 2 etapach; * reaction with ZnO; * reakcja z Zn(OAc) $_2$ ·2H $_2$ O; * two-step synthesis; * reaction with ZnO; * reaction with Zn(OAc) $_2$ ·2H $_2$ O;

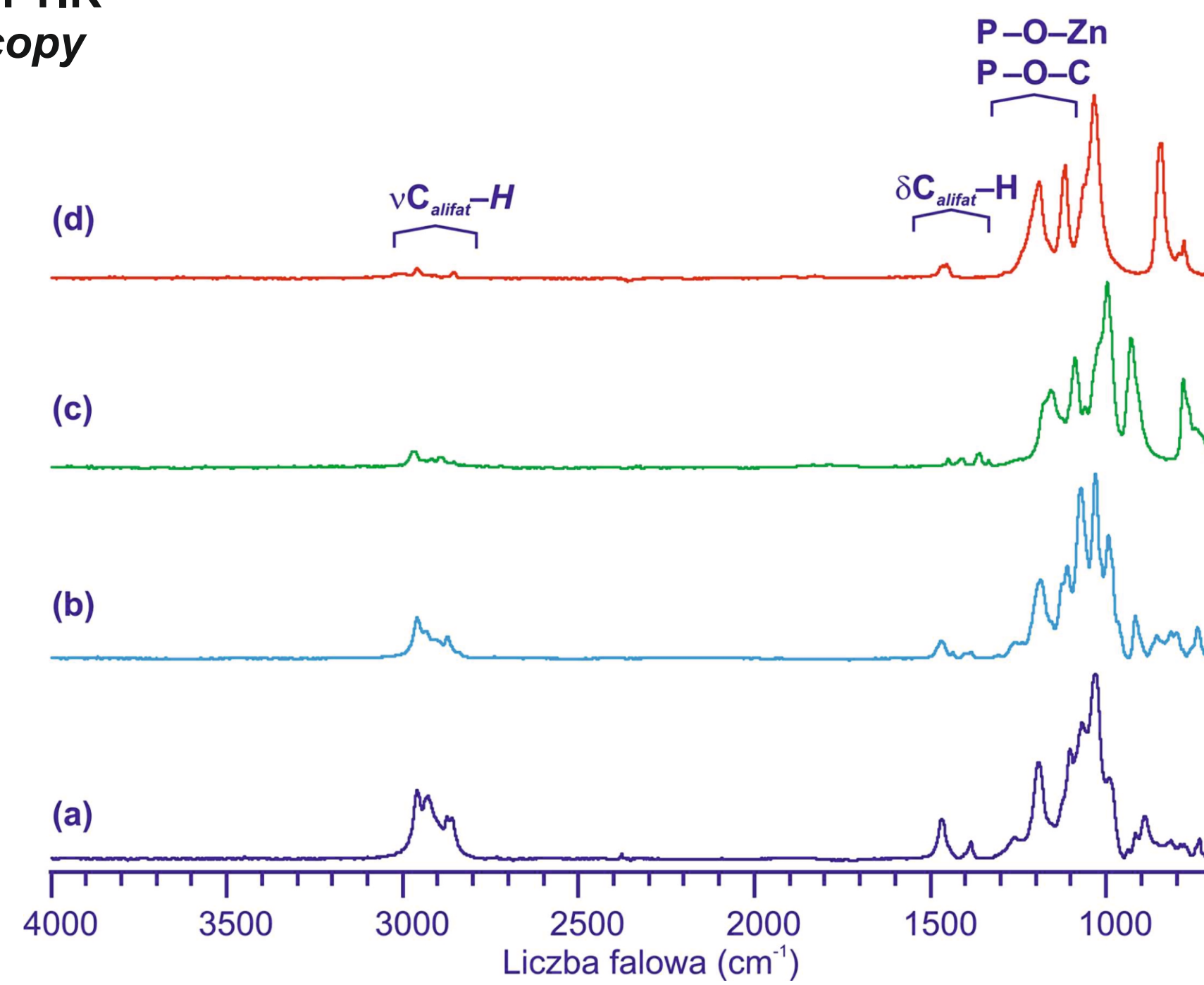
(B) Właściwości fizykochemiczne bis(diorganofosforanów) cynku (ZnDOP) (B) Physicochemical properties of zinc bis(diorganophosphate)s (ZnDOP)

W tabeli 2 przedstawiono dane dotyczące rozpuszczalności bis(diorganofosforanów) cynku w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Tabela 2. Dane dotyczące rozpuszczalności ZnDOP w wybranych rozpuszczalnikach
Table 2. Data on ZnDOP solubility in selected solvents

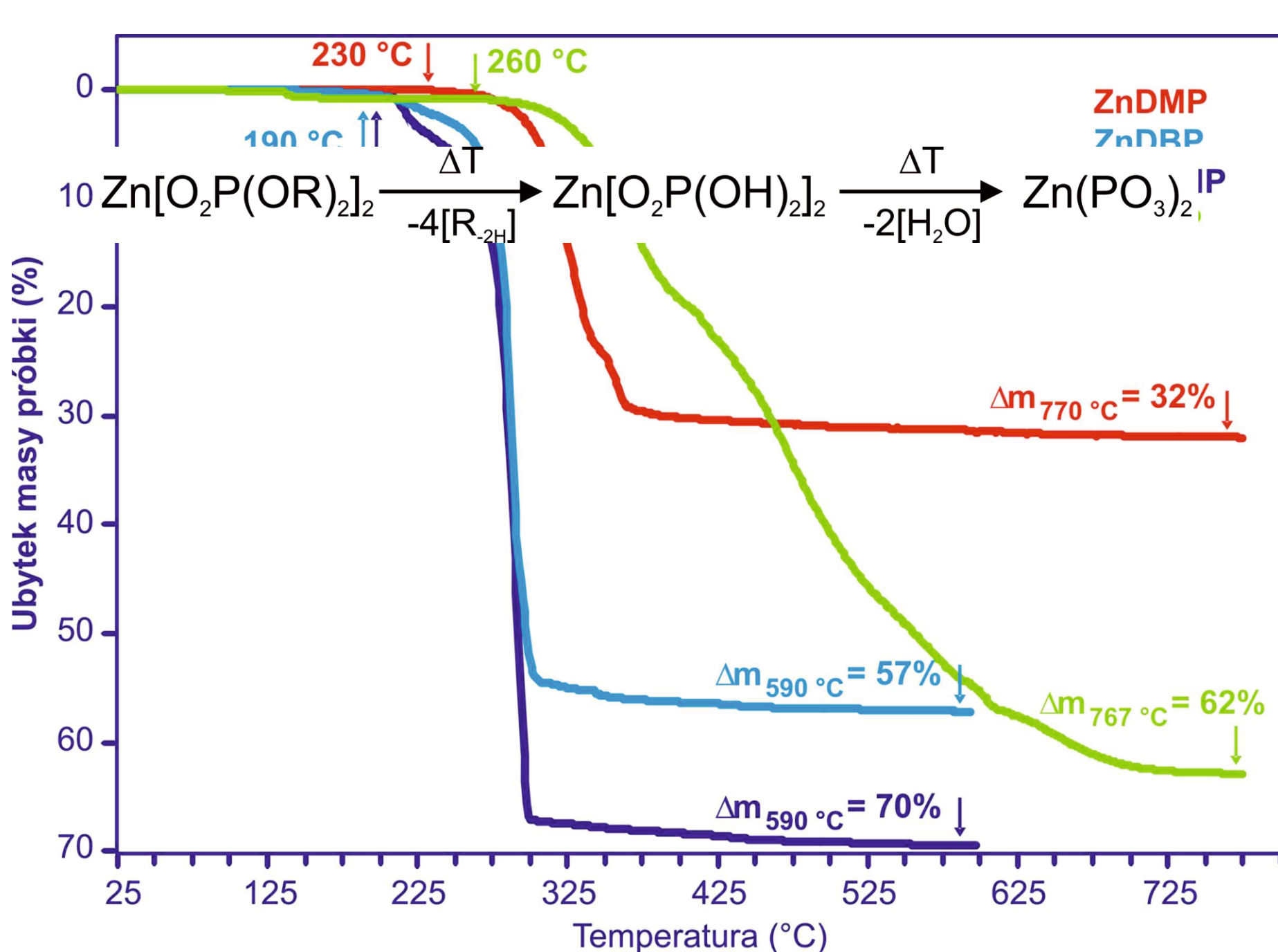
Lp.	Związek	Rozpuszczalnik
1	ZnDMP	woda, chloroform, metanol, sulfotlenek dimetylu
2	ZnDEP	woda, chloroform, metanol, sulfotlenek dimetylu
3	ZnDBP	chloroform, metanol, sulfotlenek dimetylu, toluen, benzen
4	ZnDEHP	chloroform, sulfotlenek dimetylu, toluen, benzen
5	ZnDPP	chloroform, metanol, sulfotlenek dimetylu

Spektroskopia FTIR FTIR spectroscopy

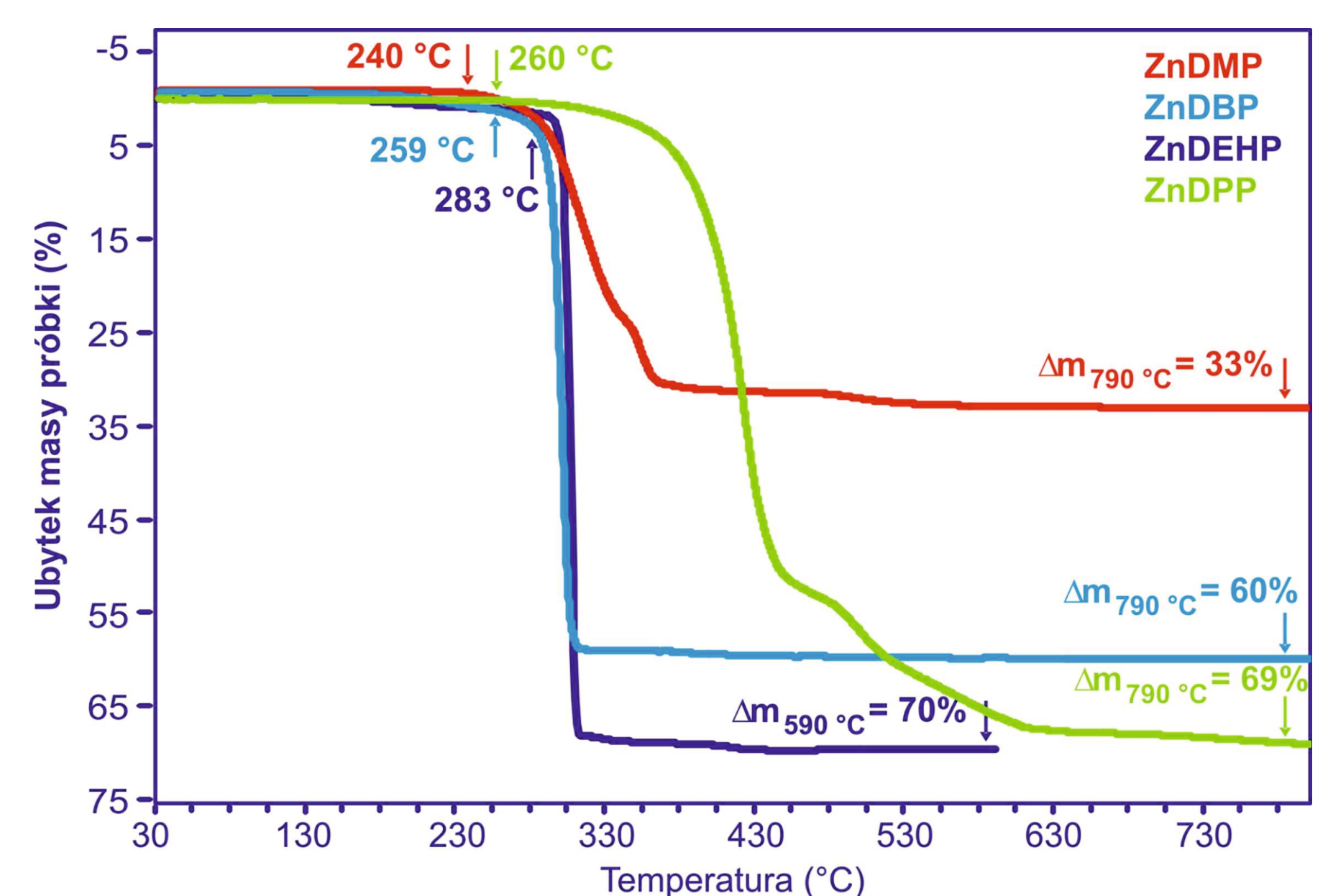


Rys. 1. Widma FTIR ZnDOP: (a) ZnDEHP, (b) ZnDBP, (c) ZnDEP oraz d) ZnDMP
Fig. 1. FTIR spectra of ZnDOP: (a) ZnDEHP, (b) ZnDBP, (c) ZnDEP and d) ZnDMP

Właściwości termiczne ZnDOP Thermal properties of ZnDOP

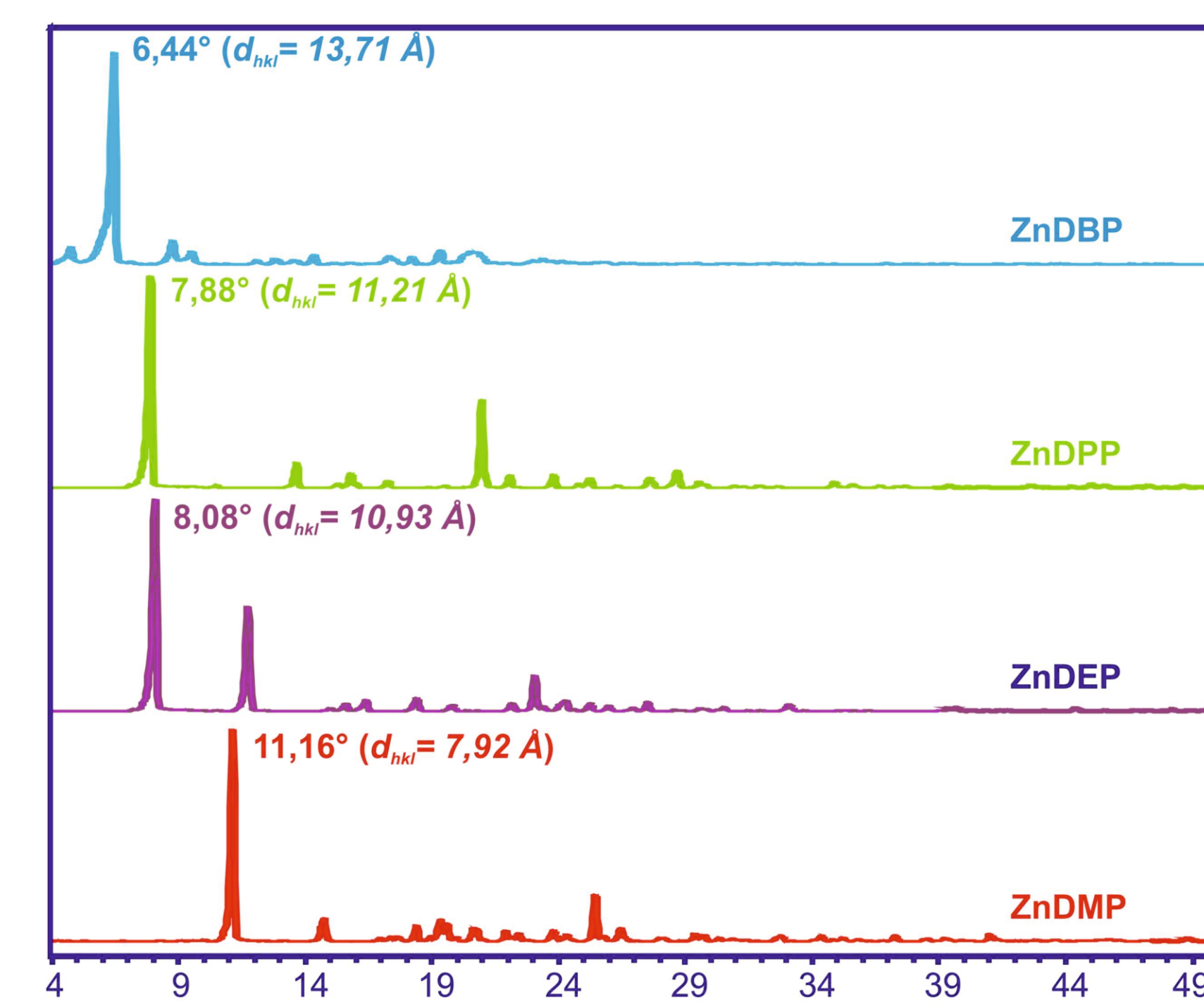


Rys. 2. Termogramy TGA ZnDOP: (a) ZnDEHP, (b) ZnDBP, (c) ZnDPP oraz d) ZnDMP. Pomiar w obecności powietrza. Na rysunku przedstawiono temperatury początku pirolizy oraz maksymalne zmiany masy próbki.
Fig. 2. TGA thermograms of ZnDOP: (a) ZnDEHP, (b) ZnDBP, (c) ZnDPP and d) ZnDMP. Measurements in air. Thermolysis onset temperatures and maximum changes of sample weight are presented.

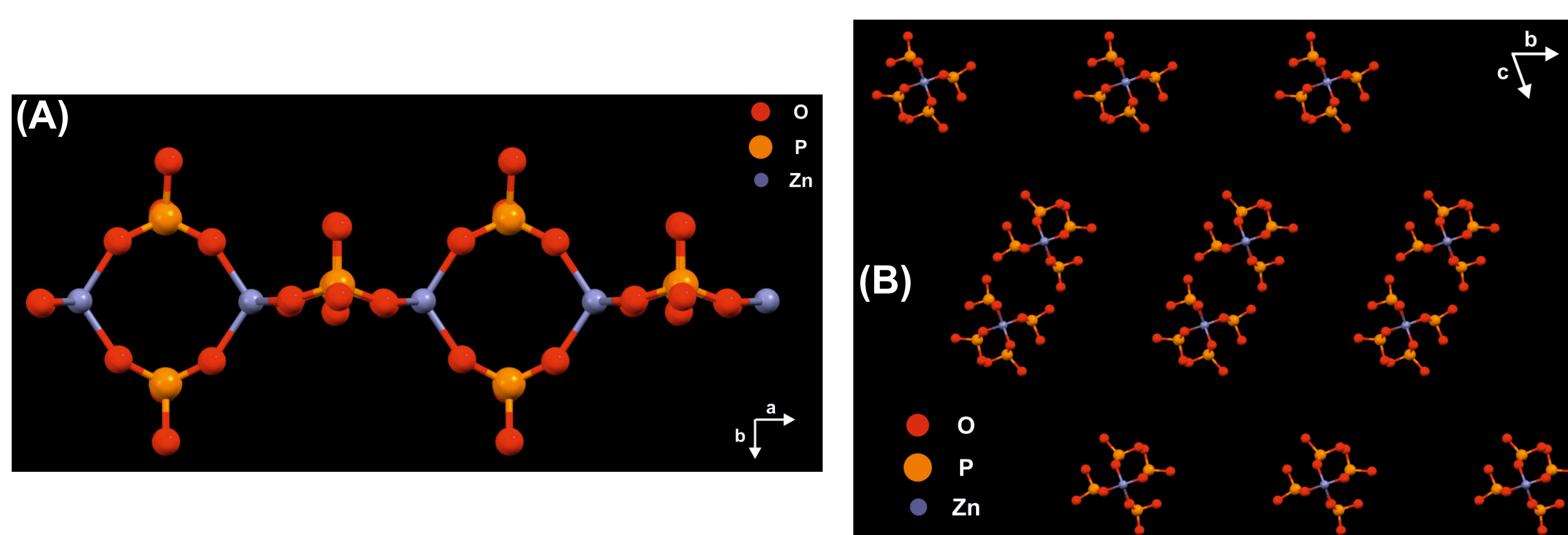


Rys. 3. Termogramy TGA ZnDOP: (a) ZnDEHP, (b) ZnDBP, (c) ZnDPP oraz d) ZnDMP. Pomiar w obecności gazu obojętnego. Na rysunku przedstawiono temperatury początku pirolizy oraz maksymalne zmiany masy próbki.
Fig. 3. TGA thermograms of ZnDOP: (a) ZnDEHP, (b) ZnDBP, (c) ZnDPP and d) ZnDMP. Measurements in inert gas. Thermolysis onset temperatures and maximum changes of sample weight are presented.

Struktura ZnDOP Structure of ZnDOP

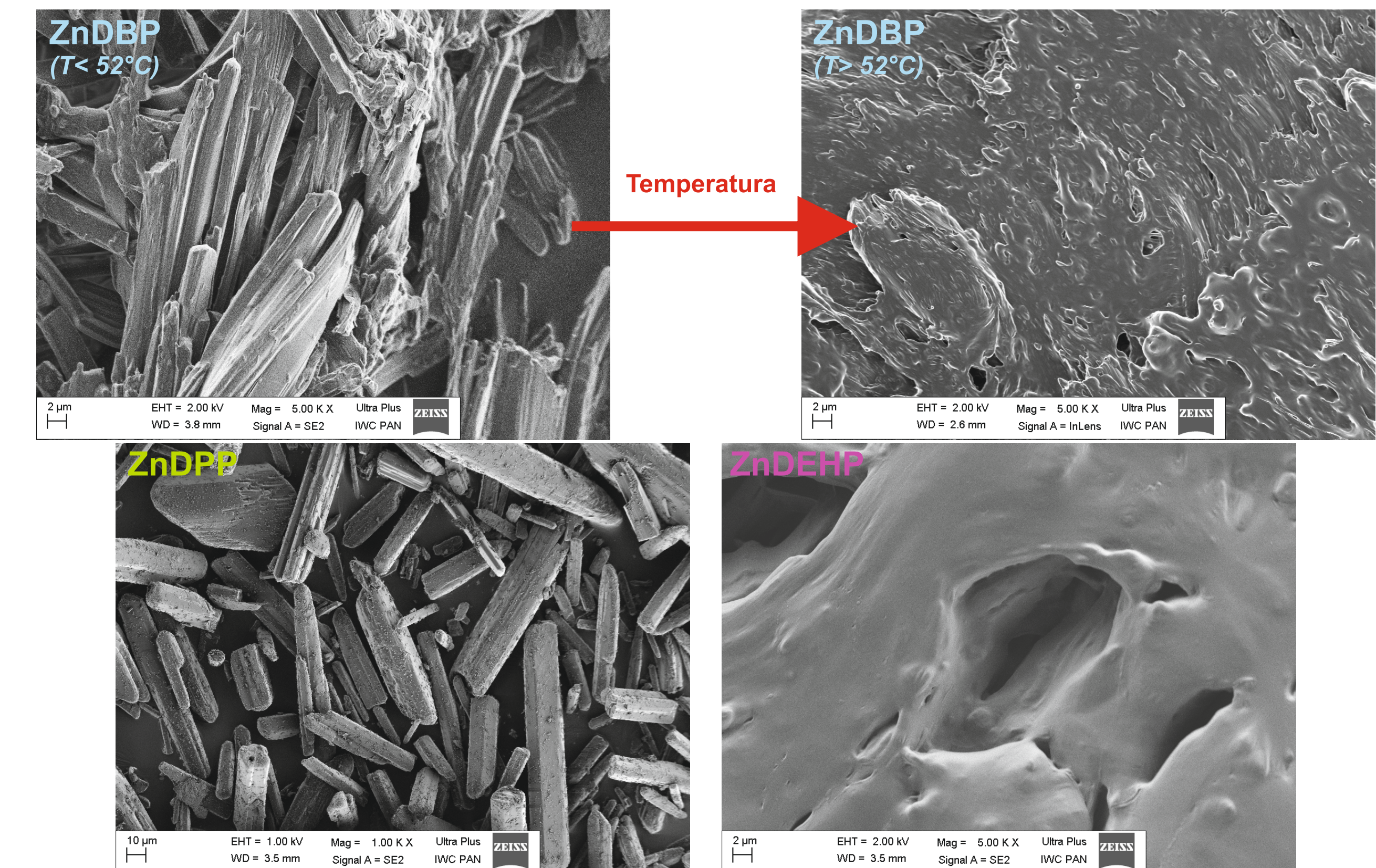


Rys. 4. Dyfraktogramy proszkowe XRD ZnDOP: (a) ZnDMP, (b) ZnDEP, (c) ZnDPP oraz ZnDBP. Na rysunku przedstawiono dane dotyczące położenia sygnału o najwyższej intensywności oraz związanej z nim odległości międzypłaszczyznowej d_{max} .
Fig. 4. Powder XRD diffractograms of ZnDOP: (a) ZnDMP, (b) ZnDEP, (c) ZnDPP and d) ZnDBP. Data on the position of the highest intensity signal together with corresponding interplanar distance are presented.



Rys. 5. Struktura ZnDBP: (A) widok pojedynczego łańcucha ZnDBP w płaszczyźnie prostopadłej do osi c komórki krystalograficznej oraz (B) upakowanie łańcuchów w krystalicznym ZnDBP. Atomy węgla i wodoru zostały pominięte.
Fig. 5. ZnDBP structure: (A) view of a single ZnDBP chain in projection onto a plane perpendicular to c axis of the crystallographic cell and (B) packing of ZnDBP chains in a single crystallite. Carbon and hydrogen atoms were omitted.

Morfologia ZnDOP Morphology of ZnDOP



Rys. 6. Zdjęcia SEM ZnDOP
Fig. 6. SEM images of ZnDOP

Optymalizacja właściwości mechanicznych kompozytów żywic epoksydowych Optimization of mechanical properties of epoxy resin composites

(V)

Lp.	Żywica epoksydowa	Utwardzacz Z1*	g/TPP ^b	DPPAI ^c	Analizowane właściwości usieciowanych kompozytów ^d
1	Epidian 601	12 phr	—	0,5 phr	UTS, moduł E, ϵ_{max} , CIS, LOI
2	Epidian 601	12 phr	—	1,0 phr	UTS, moduł E, ϵ_{max} , CIS, LOI
3	Epidian 601	12 phr	0,5 phr	—	UTS, moduł E, ϵ_{max} , CIS, LOI
4	Epidian 601	12 phr	0,5 phr	0,5 phr	UTS, moduł E, ϵ_{max} , CIS, LOI

* zawiera trietylenotetraaminę; * dyspergowany w cieklej żywicy; * rozpuszczony w utwardzaczu Z1; * badania w toku; * contains triethylenetetraamine; * dispersed in liquid resin; * dissolved in Z1 hardener; * under investigation;

Wnioski Conclusions

ZnDOP można zsyntezować z handlowo dostępnymi tlenkiem lub octanem cynku oraz diestru kwasu fosforowego wprowadzanego w czystej postaci (I, II), w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej (III) lub powstającego *in situ* w wyniku hydrolyzy odpowiedniego triestru (IV) - ten ostatni proces wymaga stosowania temperatur powyżej 100 °C i dłuższego czasu reakcji (Tabela 1).

ZnDOP can be synthesized from commercially available zinc oxide or acetate and phosphoric acid diester introduced to the reaction mixture in pure form (I, II), in the form of its water-soluble salt (III) or formed *in situ* in the course of hydrolysis of respective triester (IV) - the latter requires temperatures above 100 °C and long reaction time (table 1).

Z punktu widzenia ochrony środowiska i łatwości oczyszczania produktu najlepszą metodą syntezy ZnDOP jest reakcja wykorzystująca sole sodowe diestrów kwasu fosforowego. Proces ten opiera się na szybkiej reakcji wymiany jonowej biegnącej w temperaturze pokojowej, a nierozpuszczalny ZnDOP jest łatwo izolowany od nieprzereagowanych substratów. Metodą tą można np. zsyntezować ZnDEHP z wydajnością ok. 100% (Tabela 1).
Taking into account both the environmental protection issues and simplicity of product purification the most suitable method of ZnDOP synthesis is the reaction utilizing sodium salts of phosphoric acid diesters. This process is based on a quick ion-exchange reaction proceeding at ambient temperature and an insoluble in water ZnDOP is easily isolated from any unreacted substrate. By applying this method one can synthesize ZnDEHP with almost 100% yield (table 1) (Table 1).

Niezależnie od wybranej metody syntezy głównym produktem jest zawsze ZnDOP o czym świadczą m.in. analiza widm FTIR (Rys. 1).
Regardless of the choice of preparation method ZnDOP is always the main product, which is confirmed by FTIR spectra analysis (Fig. 1).

ZnDOP są stabilne do temperatury ok. 200 °C (powietrze, Rys. 2) lub 240-250 °C (atmosfera gazu obojętnego, Rys. 3) a produktami ich termolizy w większości przypadków są olefiny, para wodna oraz metafosforan cynku (równanie V).
ZnDOP are thermally stable up to ca 200 °C (in air, Fig. 2) or 240-250 °C (in inert gas, Fig. 3) and in most cases olefins, water and zinc metaphosphate are the products of their thermolysis (equation V).

ZnDOP tworzą fazy krystaliczne (Rys. 4), których podstawową jednostką strukturalną jest liniowy łańcuch atomów Zn połączonych wiązaniami mostkowymi przez grupy diorganofosforanowe (Rys. 5). Ich drobiny charakteryzują się dużą anizotropią kształtu (ZnDPP, Rys. 6), a w niektórych przypadkach tworzą również fazy ciągłe (ZnDEHP, Rys. 6).
ZnDOP are crystalline compounds (Fig. 4) formed by the linear chains of Zn atoms bridged by diorganophosphate groups (Fig. 5). Their particles have high anisotropy of shape (ZnDPP, Fig. 6) and in some cases they can also create continuous phases (ZnDEHP, Fig. 6).

Prace dotyczące optymalizacji właściwości kompozytów żywic epoksydowych z napelniaczami bazującymi na diorganofosforanach glinu są w trakcie realizacji.
The studies aimed at the optimization of properties of epoxy resin composites containing aluminum-based fillers are in progress.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Referaty

- Florjanczyk Z.: **Materiały polimerowe na bazie polimerów nieorganiczno-organicznych.** Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2013, 4-7 czerwca 2013, Międzyzdroje, Polska
- Dębowski M., Żurawski K., Plichta A., Kundys A., Łokaj K., Florjanczyk Z.: **Zinc diorganophosphates as one-dimensional hybrid polymer.**
- European Polymer Congress - EPF 2013, 16-21 czerwca 2013, Piza, Włochy

Prace mgr, dr, hab.

Prace magisterskie obronione

- Alicja Gostomska : **Syntetyczne, funkcjonalizowane napelniacze hybrydowe do zastosowań w kompozytach polimerowych.** Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjanczyk,

Prace inżynierskie planowane

- Arkadiusz Lesiak : **Materiały kompozytowe na osnowie żywic epoksydowych do zastosowań w przemyśle lotniczym.** Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, *Praca wydrukowana*, planowany termin obrony pracy: czerwiec 2013

Prace magisterskie planowane

- Katarzyna Godlewska : **Syntetyczne, funkcjonalizowane napelniacze hybrydowe do zastosowań w kompozytach polimerowych.** Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, *Praca w realizacji*, planowany termin obrony pracy czerwiec/lipiec 2013

Zgłoszenia patentowe

- Galina H., Oleksy M., Heneczkowski M., Florjanczyk Z., Dębowski M., Łokaj K.: **Methods of preparing modifiers for liquid epoxy resins and reducing flammability thereof.** Eur. Pat. Appl. No. 13460001.4 - 1302