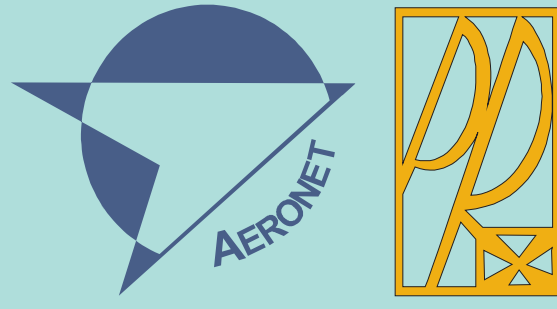


Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



KONFERENCJA
RADY PARTNERÓW CZT AERONET
i PANELE EKSPERTÓW
25 - 26 Maja 2015

ZB6

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

Badania nad syntezą i właściwościami kompozytów polimerowych zawierających hybrydowe nieorganiczno-organiczne napelniacze

The studies on the synthesis and properties of polymer composites containing inorganic-organic hybryde fillers

Głównym celem prac realizowanych w ostatnim półroczu są badania nad syntezą i właściwościami kompozytów polimerowych zawierających hybrydowe nieorganiczno-organiczne napelniacze będące solami wapnia z ligandami diorganofosforanowymi.

Objektami naszych badań są kompozyty dostępnych w handlu żywic epoksydowych EPIDIAN 6 i EPIDIAN 601 lub nienasyconej żywicy poliestrowej POLIMAL 109-32K z bis(diorganofosforanami) wapnia o wzorze ogólnym $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$, gdzie $\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$;

The main aim of work carried out in the last six months have been studies on the synthesis and properties of polymer composites containing inorganic-organic hybryde fillers that were calcium salts with diorganophosphate ligands.

The subjects of our studies are composites of commercially available epoxide resins EPIDIAN 6 and EPIDIAN 601 or unsaturated polyester resin POLIMAL 109-32K with calcium bis(diorganophosphates) with general formula $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$, where $\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$;

Stosowane skróty Abbreviations

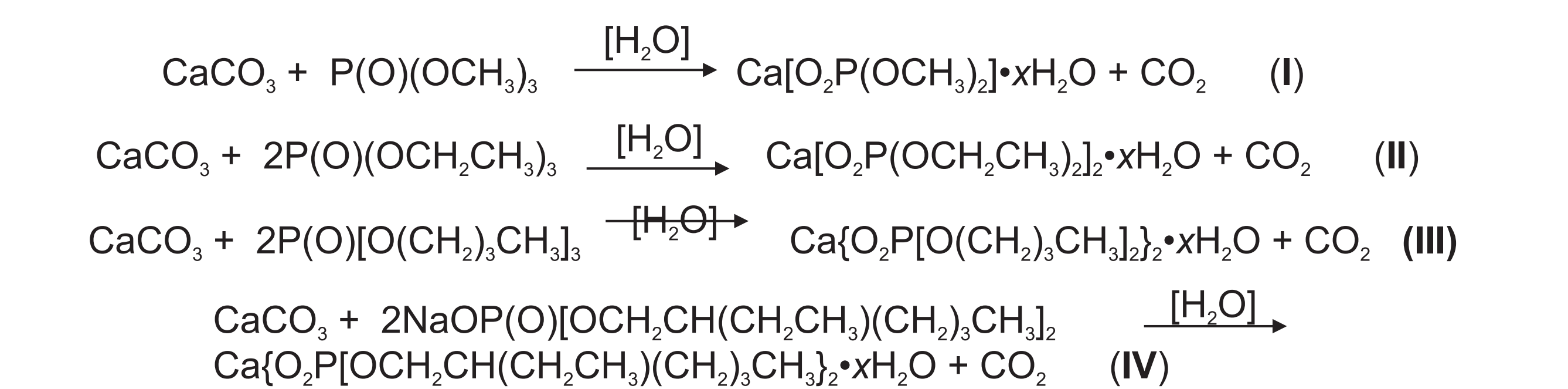
TEP - fosforan trietylu
TMP - fosforan trimetylu
DBP - fosforan dibutyli
NaBEHP - sól sodowa fosforanu bis(2-etyloheksylu)
CaDXP - bis(diorganofosforan) wapnia: $\text{X} = \text{M}$ (metyli), E (etyl), B (n-butyl), EH (2-etyloheksyl),
UPER - nienasycona żywica poliestrowa
CIS - udarność Charpy'ego
UTS - wytrzymałość na rozciąganie
 ε_{max} - wydłużenie przy zerwaniu
LOI - indeks tlenowy
Moduł E - Moduł Younga

TEP - fosforan trietylu
TMP - fosforan trimetylu
DBP - dibutyl phosphate
NaBEHP - sodium salt of bis(2-etylohexyl)phosphate
CaDXP - calcium bis(diorganophosphate): $\text{X} = \text{M}$ (methyl), E (ethyl), B (n-butyl), EH (2-ethylhexyl).
UPER - unsaturated polyester resin
CIS - Charpy impact strength
UTS - ultimate tensile strength
 ε_{max} - elongation at break
LOI - limiting oxygen index
Modul E - Young's modulus

Synteza i właściwości hybrydowych soli bis(diorganofosforany) wapnia (CaDXP) *Synthesis and properties hybrid salts of calcium bis(diorganophosphate)s (CaDXP)*

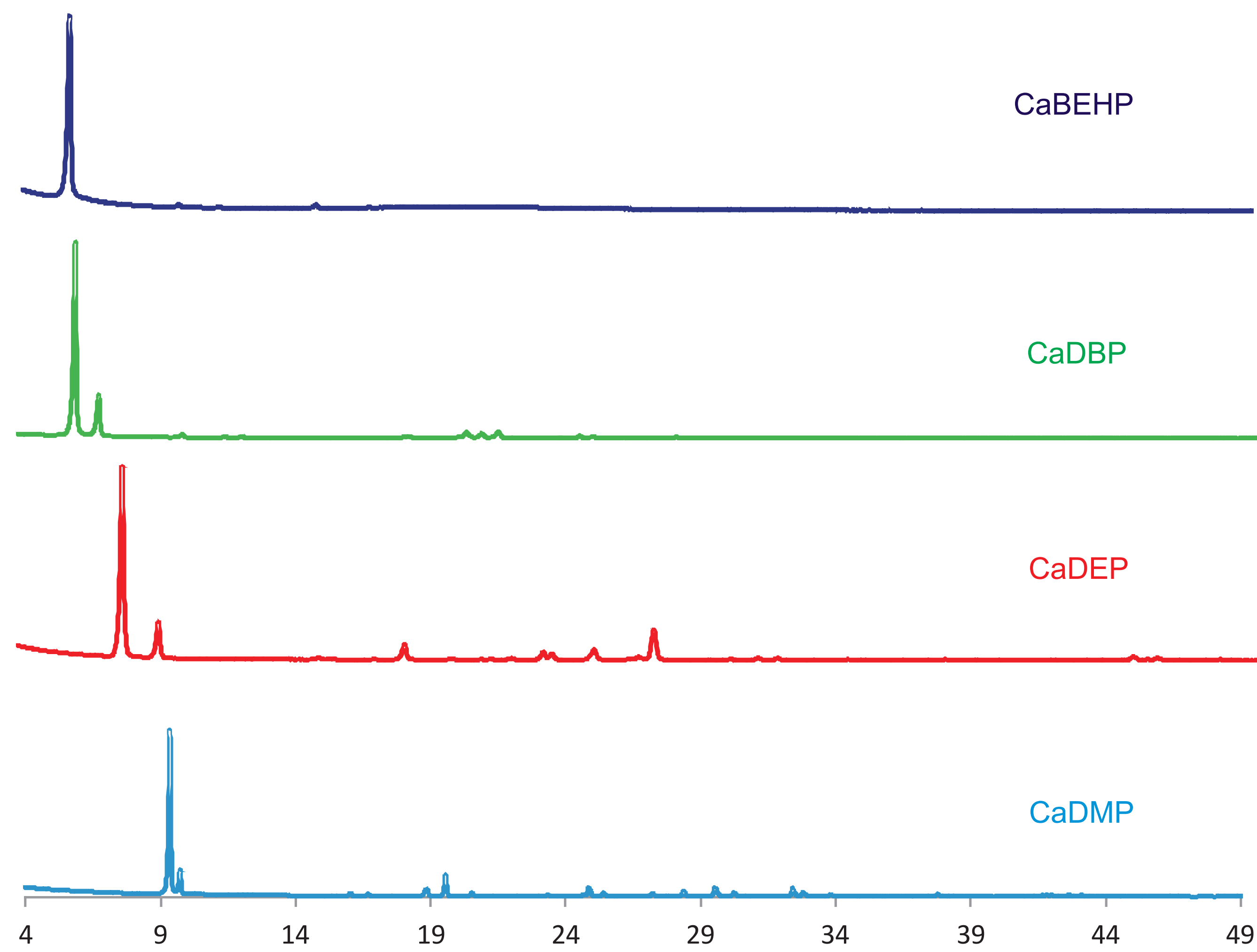
W zależności od długości podstawnika do syntezy badanych bis(diorganofosforanie) wapnia zastosowano kilka różnych metod syntezy. W przypadku syntezy CaDMP oraz CaDEP prowadzono hydrolizę odpowiedniego triestru in situ w obecności jonów wapnia (równania I oraz II). W przypadku syntezy CaDBP reakcję prowadzono w środowisku wodnym pomiędzy DBP oraz węglanem wapnia (równanie III). CaBEHP otrzymano w wyniku reakcji NaBEHP z chlorkiem wapnia (równanie IV). Produkty reakcji I-III były rozpuszczalne w wodzie i zostały wydzielone i oczyszczone na drodze krystalizacji z wody, produkt reakcji IV był nierozpuszczalny w wodzie i został odsączony i przemyty wodą.

Depending on length of carbon substituent in studied calcium bis(diorganophosphates) different route of synthesis were chosen. In case of synthesis of CaDMP or CaDEP hydrolisys of TMP or TEP was carried in presence of calcium ions (equations I and II). In case of synthesis of CaDBP reaction was carried in water between DBP and calcium carbonate (equation III). CaBEHP was synthesized in reaction between NaBEHP and calcium chloride (equation IV). Products of reactions I-III were soluble in water and were separated by crystalization from water, product of reaction IV was not soluble in water and precipitate during reaction.



Struktura CaDOP Structure of CaDOP

Rys. 1 Dyfraktoqramy proszkowe XRD CaDOP: CaDMP, CaDEP, CaDBP, CaBEHP.
Fig. 1. Powder XRD diffractograms of CaDOP: CaDMP, CaDEP, CaDBP, CaBEHP.



Synteza i właściwości kompozytów nienasyconych żywic poliestrowych zawierających diorganofosforany wapnia (CaDXP) *Synthesis and properties of unsaturated polyester resin composites containing calcium bis(diorganophosphate)s (CaDXP)*

Matrycą polimerową w badanych kompozytach była dostępna w handlu ortoftalowa nienasycona żywica poliestrowa POLIMAL 109-32K o obniżonej lepkości. Bis(diorganofosforany) wapnia wprowadzano do ciekłej osnowy poprzez fizyczne dyspergowanie przy stosunkowo niewielkich wartościach sił ścinających. Procesy utwardzania przeprowadzano w 60°C (20h) z wykorzystaniem handlowego układu redoks: wodorotlenek ketonu metylowo-etylowego (*inicjator rodnikowy*, 2 phr, METOX 50), 2-etyloheksanian kobaltu(II) (*przyspieszacz*, 0,2 phr, PRZYSPIESZACZ KOBALTOWY 1%). W tabeli 1 oraz na rysunku 1 przedstawiono wybrane parametry mechaniczne oraz wartości indeksu tlenowego wyznaczone dla badanych kompozytów.

Tabela 1. Parametry mechaniczne^a i LOI utwardzonych kompozytów nienasyconej żywicy poliestrowej zawierających bis(diorganofosforany) wapnia^{a,c}.
Table 1. Mechanical properties^a and LOI of cured unsaturated polyester resin composites containing calcium bis(diorganophosphates)^{a,c}.

Lp.	Napełniacz	Zawartość (phr)	UTS (MPa)	Moduł E (MPa)	CIS (kJ/m ²)	LOI
1	-	-	44,4	1050	5,98	18,5
2	CaDMP	1	28,3	950	3,27	19,2
3	CaDEP	1	36,4	972	4,42	19,1
4	CaDMP	3	36,9	922	3,83	19,7
5	CaDEP	3	24,9	843	4,30	19,9

^a prędkość rozciągania 5 mm/min; ^b skład kompozycji: napelniacz inicjator polimerizacji rodnikowej - 2 phr, przyspieszacz kobaltowy - 0,2 phr; ^c proces sieciowania prowadzono w 60 °C przez 20 h.
^a tensile speed 5 mm/min; ^b composition of the mixture: radical polymerization initiator - 2 phr, cobalt accelerator - 0.2 phr; ^c curing carried out at 60 °C for 20 h.

Synteza i właściwości kompozytów żywicy epoksydowej zawierających bis(diorganofosforany) wapnia *Synthesis and properties of epoxy resin composites containing calcium bis(diorganophosphate)s*

Matrycami polimerowymi w badanych kompozytach były dostępne w handlu żywice epoksydowe EPIDIAN 6 lub EPIDIAN 601. Bis(diorganofosforany) wapnia dyspergowano mechanicznie w ciekłej żywicy. Procesy sieciowania za pomocą TETA przeprowadzano w temperaturze pokojowej, a następnie próbki dotwardzano w podwyższonej temperaturze.

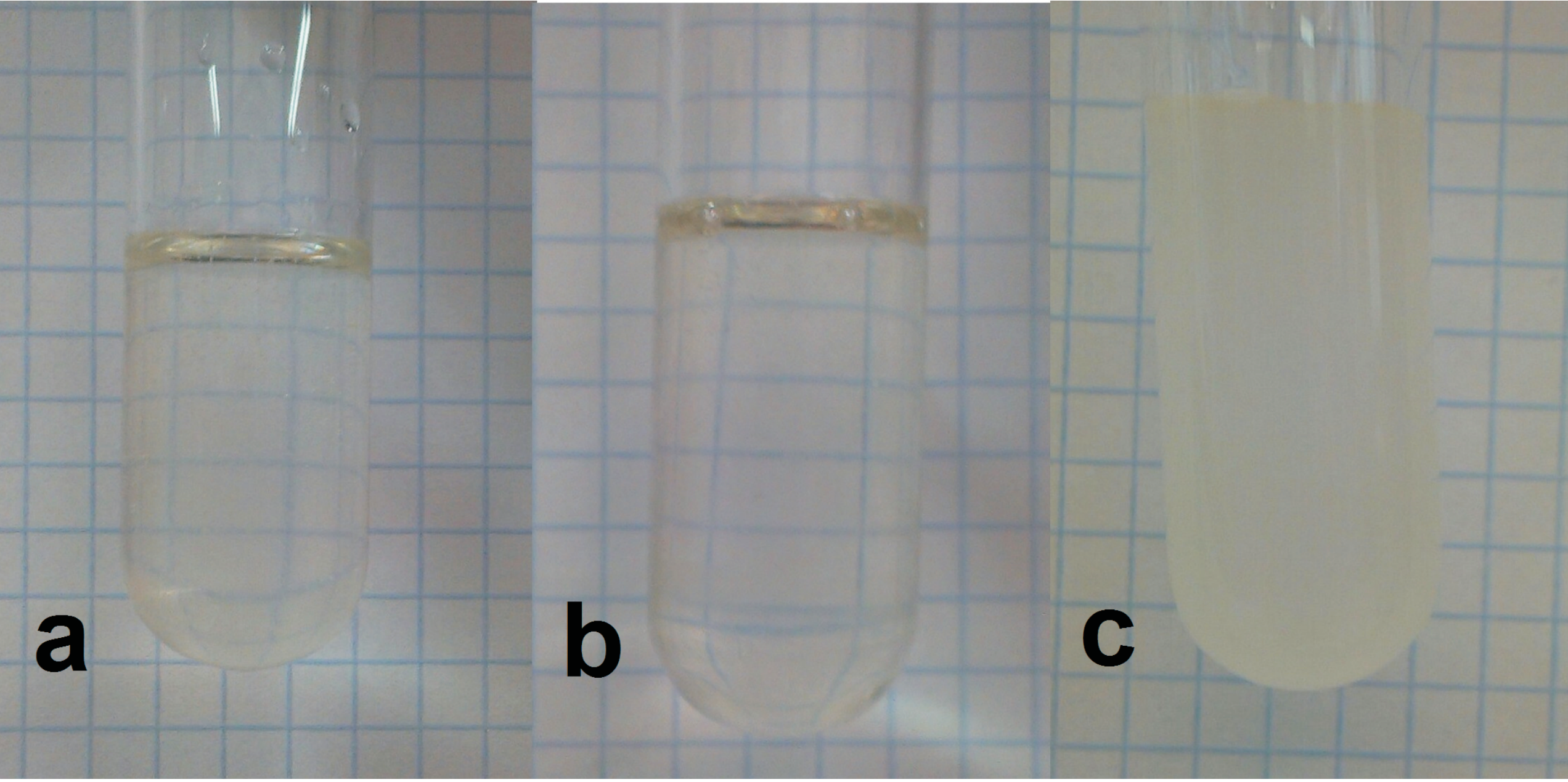
(A) Kompozyty z udziałem CaDXP i żywicy epoksydowej EPIDIAN 601 *(A) Composites containing CaDXP and EPIDIAN 601 epoxy resin*

Tabela 2. Parametry mechaniczne^a i LOI utwardzonych kompozytów żywicy epoksydowej EPIDIAN 601 zawierających bis(diorganofosforany) wapnia^a.
Table 2. Mechanical properties^a and LOI of cured epoxy resin composites containing calcium bis(diorganophosphates)^a.

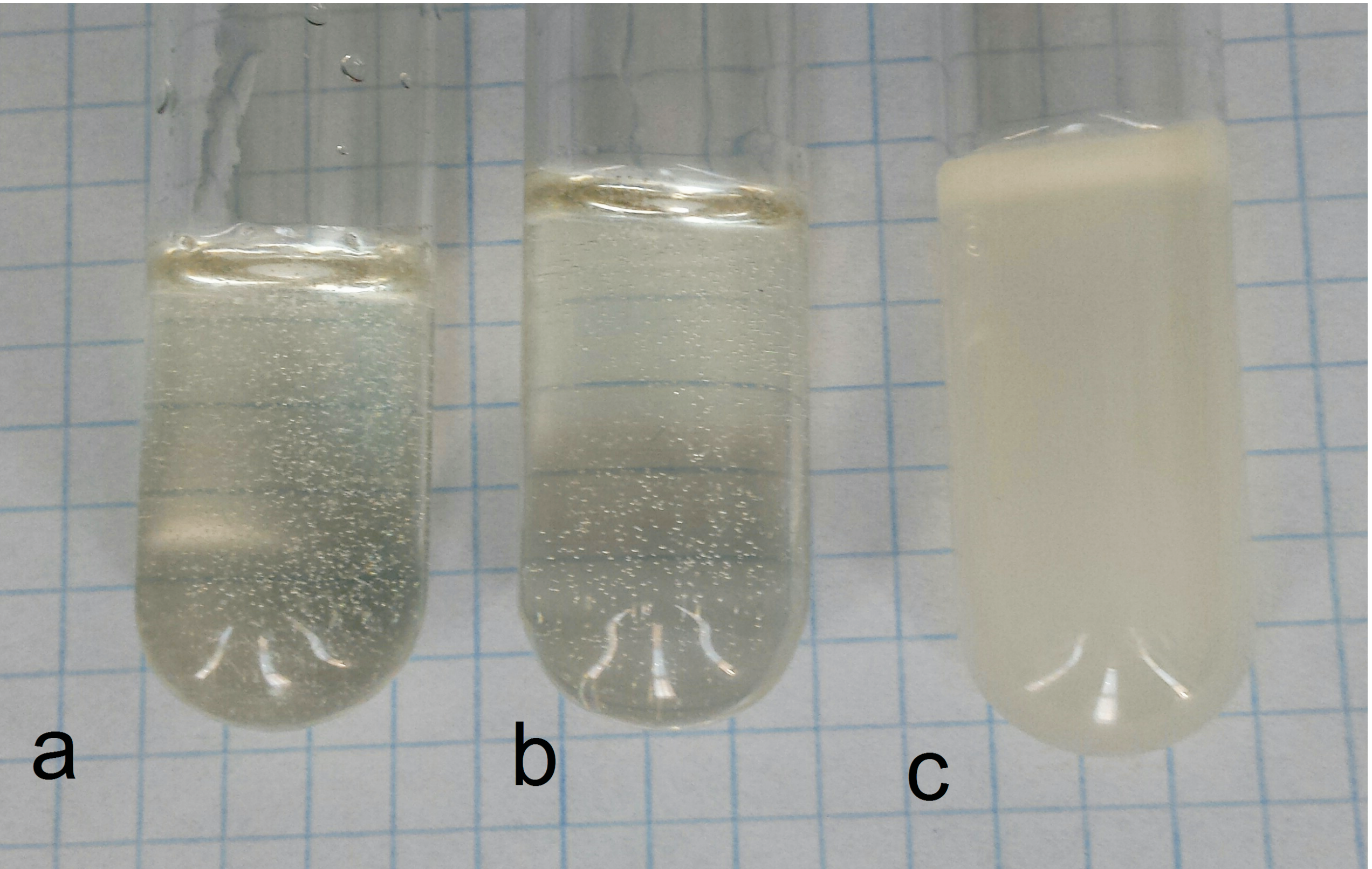
Lp.	Napełniacz	Zawartość (phr)	UTS (MPa)	Moduł E (MPa)	CIS (kJ/m ²)	LOI
1	-	-	57,8	891	12,32	22,3
2	CaDMP	1	47,7	951	13,05	22,9
3	CaDEP	1	25,1	702	9,23	22,7
4	CaDMP	3	37,8	840	11,38	21,9
5	CaDEP	3	41,4	957	11,20	23,1

^a prędkość rozciągania 5 mm/min; ^b Warunki utwardzania: ilość TETA - 12 phr, temperatura (1) pokojowa (20h) + (2) 70°C (3h); ^c napelniacz wprowadzony w postaci dyspersji w żywicy.
^a tensile speed 5 mm/min; ^b curing conditions: TETA amount - 12 phr, temperature (1) room (20h) + (2) 70 °C (3h); ^c filler incorporated as a dispersion in resin.

Zdjęcie 1. Zdjęcia przedstawiające żywice epoksydowe Epidian 601 przed usieciowaniem w których zdyspergowano 3 phr CaDMP^a, CaDEP^b oraz CaCO₃^c.
Picture 1. Picture showing Epidian 601 epoxin resins before curing in which 3 phr of CaDMP^a, CaDEP^b and CaCO₃^c were



Zdjęcie 2. Zdjęcia przedstawiające żywice epoksydowe Epidian 601 po usieciowaniu w których zdyspergowano 3 phr CaDMP^a, CaDEP^b oraz CaCO₃^c.
Picture 2. Picture showing Epidian 601 epoxin resins after curing in which 3 phr of CaDMP^a, CaDEP^b and CaCO₃^c were dispersed.



Kompozyty dostępne w handlu żywicy epoksydowej Epidian 601 z CaDMP oraz CaDEP zachowały transparentność zbliżoną do nie modyfikowanej żywicy zarówno przed jak i po usieciowaniu. Widoczne na zdjęciach kompozytów Epidian 601 z CaDMP oraz CaDEP są pęcherzykami gazu który wydzielł się z żywicy w czasie sieciowania. Composites of commercially available epoxy resin Epidian 601 with CaDMP and CaDEP retain transparency similar to the unmodified resin, both before and after crosslinking. Shown in pictures of composites of Epidian 601 with CaDMP and CaDEP gas bubbles separated from the resin during curing.

(B) Kompozyty z udziałem CaDXP i żywicy epoksydowej EPIDIAN 6 *(B) Composites containing CaDXP and EPIDIAN 6 epoxy resin*

Tabela 3. Parametry mechaniczne i LOI utwardzonych kompozytów żywicy epoksydowej EPIDIAN 6 zawierających bis(diorganofosforany) wapnia^a.
Table 3. Mechanical properties and LOI of cured epoxy resin composites containing calcium bis(diorganophosphates)^a.

Lp.	Napełniacz	Rockwell hardness (N/m ²)	CIS (kJ/m ²)	LOI
1	-	125,6	5,53	20,9
2	3% CaDMP	119,6	11,33	25,3
3	6% CaDMP	133,1	12,65	27,4
4	3% CaDMP 3% TPPB	116,4	14,02	27,7

^a Warunki utwardzania: ilość TETA - 13%,_{max}, temperatura (1) pokojowa (24h) + (2) 100°C (6h).
^a Curing conditions: TETA amount - 13%,_{max}, temperature (1) room (24h) + (2) 100 °C (6h).

Wnioski Conclusions

- Usieciowane kompozyty zawierające nienasyconą żywicę poliestrową POLIMAL 109-32K oraz bis(diorganofosforany) wapnia (CaDMP oraz CaDEP) charakteryzują się słabszymi parametrami mechanicznymi niż niemodyfikowana matryca polimerowa. Zarówno wytrzymałość na rozciąganie, Moduł Younga jak i udarność (Tabela 1) ulegają pogorszeniu o odpowiednio 17-44%, 7-20% i 26-46%.
- The cured composites containing POLIMAL 109-32K unsaturated polyester resin and 1 phr of calcium bis(diorganophosphates) (CaDMP and CaDEP) are characterized by weaker mechanical properties in comparison to unmodified polymer matrix. In all cases, ultimate tensile strength, Young's modulus and impact strength (Table 1) deteriorate by 17-44%, 7-20% and 26-46% respectively.*

- Wprowadzenie CaDMP oraz CaDEP prowadzi do nieznacznego wzrostu LOI kompozytów na bazie nienasyconej żywicy poliestrowej (Tabela 1). Materiałów tych nie można jednak uznać za uniepalnione, ponieważ ich wartości LOI są niższe niż 21. Prawdopodobnie dalsze zwiększenie zawartości napelniacza mogłoby skutkować większą poprawą LOI tych układów.
- The incorporation of CaDMP and CaDEP leads to a slight increase in LOI of the composites based on unsaturated polyester resin (Table 1). However, these materials can not be considered as flame-retarded because their LOI values are lower than 21. It is possible that a further increase in the filler content may cause greater improvement in LOI of such systems.*

- Dodatek bis(diorganofosforanów) wapnia do żywicy epoksydowej EPIDIAN 601 powoduje pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie (Tabela 2). W przypadku niektórych kompozytów zaobserwowano spadek modułu Younga o 21%, jednak w przypadku kompozytów z 1 phr CaDMP oraz 3 phr CaDEP zaobserwowano wzrost modułu Younga o 7%. Dodatek napelniaczy spowodował pogorszenie udarności w przypadku większości kompozytów o maksymalnie 25%, z wyjątkiem kompozytu z 1 phr CaDMP dla którego zaobserwowano wzrost udarności o 6%. W przypadku kompozytów żywicy epoksydowej Epidian 601 z CaDEP oraz CaDMP, z wyjątkiem kompozytu z 3 phr CaDMP zaobserwowano wzrost indeksu tlenowego (Tabela 2).
- The incorporation of calcium bis(diorganophosphates) deteriorates ultimate tensile strength of EPIDIAN 601 epoxy resin composites (Table 2). In some composites decrease in Young's modulus up to 21% was observed, but in the case of composites with 1 phr CaDMP and 3 phr CaDEP Young's modulus increased by 7%. Addition of fillers caused deterioration of impact strength for most composites up to 25%, with the exception of composite with 1 phr CaDMP for which increase of impact strength by 6% was observed. In the case of epoxy resin composites Epidian 601 CaDEP and CaDMP, with exception of composite with 3 phr of CaDMP, increase in oxygen index was observed (Table 2).*

- W przypadku kompozytów żywicy epoksydowej EPIDIAN 601 z CaDMP oraz CaDEP kompozycie te posiadają zbliżoną transparentność do nie modyfikowanej żywicy (Zdjęcie 1 i 2). Osiągnięcie tego efektu nie wymaga zastosowania wysokich sił ścinających, takie zachowanie badanych układów jest efektem specyficznych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami napelniacza oraz TETA, która jest wykorzystywana do sieciowania żywicy epoksydowych.
- In the case of composites of EPIDIAN 601 epoxy resin with CaDMP and CaDEP those compositions posses similar transparency as unmodified resin (Picture 1 and 2). To achieve this effect there is no need of using high shear forces. this behaviour of studied systems is outcome of specific interactions of CaDMP and CaDEP with TETA which is popular curing agent in epoxy resins.*

- W przypadku kompozytów żywicy epoksydowej Epidian 6 z CaDMP zaobserwowano wzrost twardości wg Rockwella o 6% w przypadku kompozycji z 6% CaDMP, w przypadku pozostałych kompozycji zaobserwowano spadek twardości o maksymalnie 7%. Badane kompozyty posiadały wyższą udarność niż nie modyfikowana żywica, maksymalnie o 153%. Dodatek CaDMP do żywicy epoksydowej Epidian 6 spowodował zdecydowany spadek palności tych kompozytów - wzrost indeksu tlenowego wynosił od 4.4 do 6.8 jednostek (Tabela 3).
- In the case of composites of epoxy resin Epidian 6 with CaDMP an increase in Rockwell hardness of 6% in the case of the composition with 6% CaDMP was observed, for the other compositions it dropped by up to 7%. The tested composites have higher impact strength than non-modified resin, maximally by 153%. The addition of CaDMP to Epidian 6 epoxy resin caused a significant decrease in flammability of these composites - an increase in oxygen index ranged from 4.4 to 6.8 units (Table 3)

- W czasie przygotowywania kompozytów żywicy epoksydowych z bis(diorganofosforanami) wapnia zaobserwowano znaczący wpływ temperatury oraz długości sieciowania na końcowe właściwości kompozytów. Kompozyty zawierające CaDMP oraz CaDEP wymagają prowadzenia dłuższego kondycjonowania w wyższej temperaturze w celu dosieciowania.
- During preparing composites of epoxy resins with calcium bis(diorganophosphates) significant influence of time and temperature of curing on final properties of composites. Composites incorporating CaDMP and CaDEP require curing in higher temperature for more time.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Referaty

- Zurawski K., Dębowski M., Florjańczyk Z., Kundys A., Plichta A., : *Właściwości hybrydowych polimerycznych diorganofosforanów cynku*. ChemSession'15 - XII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików, 8 maja 2015, Warszawa, Polska

Prace inż., mgr, dr, hab.

Prace inżynierskie obronione:

Agata Magda Sobczak: *Optymalizacja syntezy polimerów hybrydowych fosforanów cynku zawierających boczne grupy karboksylowe. Optmazation of the synthesis of zinc phosphate polymer containing pendant carboxyl groups*. Promotor: dr inż. Maciej Dębowski. Opiekun naukowy mgr inż. Konrad Żurawski, termin obrony pracy luty 2015

Hanna Skirzyńska : *Synteza polimerycznych fosforanów cynku zawierających ligandy 2-alkoksyetylowe. Synthesis of polymeric zinc phosphate containing 2-alkoxyethyl ligands*. Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, Opiekun naukowy mgr inż. Konrad Żurawski, termin obrony pracy: luty 2015