Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym
Modern material technologies in aerospace industry

INNOWACYJNA GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO

KONFERENCJA RADY PARTNERÓW CZT AERONET i PANELE EKSPERTÓW
25-26 Czerwca 2012

ZB 6

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 napełniaczy włóknistych otrzymywanych z wodorotlenku (lub oksowodorotlenku) glinu modyfikowanego organicznym estrem kwasu fosforowego(V) lub kwasem karboksylowym. Prace te obejmują również określenie wpływu zsyntezowanych dodatków na przetwórstwo, właściwości mechaniczne i ognioodporność kompozytów na bazie dostępnych w handlu żywic epoksydowych EPIDIAN 6 i EPIDIAN 601.

Obiektem naszych badań są 3 grupy dodatków:
› tris(difenylofosforan) glinu o wzorze ogólnym $Al[O_2P(OPh)_2]_3$, tworzący z TETA homogeniczny układ sieciujący;
› zasadowy karboksylan glinu o wzorze ogólnym $Al(OH)_x(O_2CPhOH)_{3-x}$ (x= 1 lub 2);

The main aim of work carried out in the last six months have been studies on the synthesis and properties of inorganic-organic hybride fibrous fillers produced from aluminum hydroxide (or oxohydroxide) modified with organic ester of phosphoric(V) acid or carboxylic acid. These studies also include the determination of the effect of synthesized additives on processability, mechanical properties and fire retardancy of composites based on commercially available epoxide resins EPIDIAN 6 and EPIDIAN 601.

The subject of our studies are 3 groups of additives:
› aluminum tris(diphenylphosphate) with general formula $Al[O_2P(OPh)_2]_3$ which forms homogeneous cross-linking system with TETA;
› basic aluminum carboxylate with general formula $Al(OH)_x(O_2CPhOH)_{3-x}$ (x= 1 or 2);

Stosowane skróty
Abbreviations

$Al(Lact)_3$ - trójmleczan glinu
DPP - fosforan difenylu
TPP - fosforan trifenylu
g/HOBzA - zasadowy 4-hydroksybenzoesan glinu otrzymany z gibsytu
g/DPPAI - tris(difenylofosforan) glinu otrzymany z gibsytu
DPPAI - tris(difenylofosforan) glinu
TETA - trietylenotetraamina
EPG - eter fenylowo-glicydylowy
UTS - wytrzymałość na rozciąganie
ε_{max} - odkształcenie przy zerwaniu
CIS - udarność według Charpy'ego
LOI - indeks tlenowy

$Al(Lact)_3$ - aluminum trilactate, aluminum lactate
DPP - diphenyl phosphate
TPP - triphenyl phosphate
g/HOBzA - basic aluminum 4-hydroxybenzoate synthesized from gibbsite
g/DPPAI - aluminum tris(diphenylphosphate) synthesized from gibbsite
DPPAI - aluminum tris(diphenylphosphate)
TETA - triethylenetetraamine
EPG - phenyl glycidyl ether
UTS - ultimate tensile strength
ε_{max} - elongation at break
CIS - Charpy impact strength
LOI - limiting oxygen index

Synteza i właściwości napełniaczy na bazie tris(difenylofosforanu) glinu
Synthesis and properties of the fillers based on aluminum tris(diphenylphosphate)

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

Przetestowano 2 warianty prowadzenia syntezy, w której substratami były rozpuszczalny w wodzie $Al(Lact)_3$ oraz DPP: stosowany w czystej formie (**I**) lub powstający *in situ* w wyniku hydrolizy TPP (**II**). Reakcje przebiegały powyżej temperatury wrzenia wody, co wymagało zastosowania reaktorów ciśnieniowych.

$$Al[O_2CCH(OH)CH_3]_3 + 3\ HOP(O)(OPh)_2 \rightarrow Al[O_2P(OPh)_2]_3 + 3\ HO_2CCH(OH)CH_3 \quad (\mathbf{I})$$

$$P(O)(OPh)_3 + H_2O \rightarrow HOP(O)(OPh)_2 + PhOH \quad (\mathbf{IIa})$$

$$Al[O_2CCH(OH)CH_3]_3 + 3\ HOP(O)(OPh)_2 \rightarrow Al[O_2P(OPh)_2]_3 + 3\ HO_2CCH(OH)CH_3 \quad (\mathbf{IIb})$$

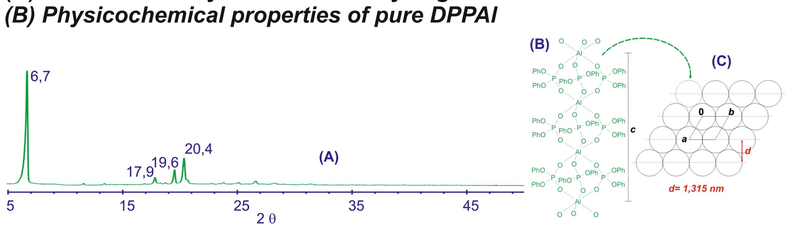
Otrzymane produkty (DPPAI) charakteryzowano metodami: dyfrakcji promieni X (Rys. 1), spektroskopii FTIR (Rys. 2), termograwimetrii (Rys. 3) oraz mikroskopii SEM (Rys. 4). W tabeli 1 przedstawiono parametry przeprowadzonych reakcji oraz uzyskane wydajności.

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

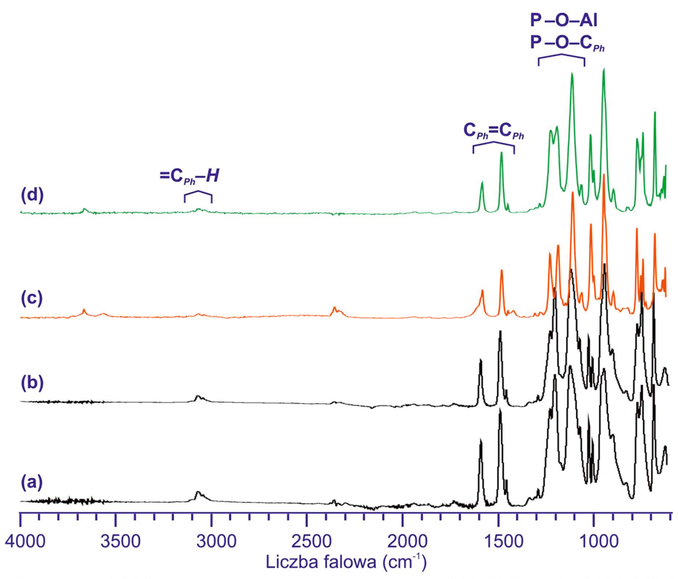
Lp.	Substrat fosforowy	Rozpuszczalnik	Temp. (°C)	Czas reakcji (h)	Wydajność DPPAI (%)
1	DPP	Woda	130	1	~95
2	DPP	Woda	130	24	~95
3	TPP	Woda	150	24	19
4[a]	TPP	Woda	150	24	15
5	TPP	Woda	150	48	28
6	TPP	Woda	150	72	27
7	TPP	Woda / 1,4-Dioksan[b]	150	24	43
8[a]	TPP	Woda / 1,4-Dioksan[b]	150	24	38
9	TPP	Woda / 1,4-Dioksan[b]	150	48	*nd*
10[a]	TPP	Woda / 1,4-Dioksan[b]	150	48	59

[a] synteza w większej skali przeprowadzona w reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne, [b] mieszanina 1 : 1 v/v;
[a] large scale synthesis carried out in a reactor equipped with a mechanical stirrer, [b] 1 : 1 v/v mixture;

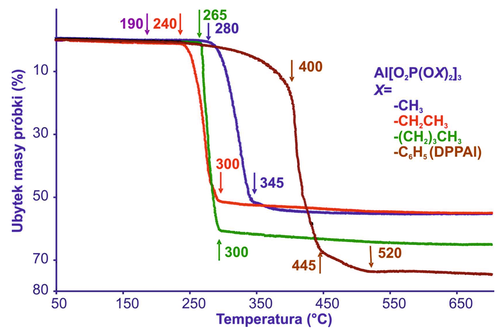
(B) Właściwości fizykochemiczne czystego DPPAI
(B) Physicochemical properties of pure DPPAI



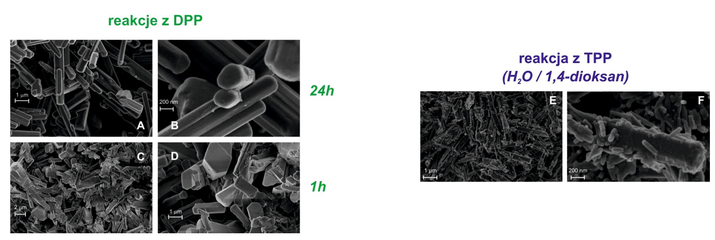
*Rys.1. Struktura DPPAI: (**A**) dyfraktogram XRD DPPAI [Tabela 1, Lp. 2], (**B**) widok pojedynczego łańcucha DPPAI wzdłuż osi c komórki krystalograficznej, (**C**) upakowanie łańcuchów w krystalicie DPPAI,*
*Fig.1. DPPAI structure: (**A**) XRD pattern of DPPAI [Table 1, Lp. 2], (**B**) view of a single DPPAI chain along c axis of the crystallographic cell, (**C**) packing of DPPAI chains in a single crystallite*



*Rys.2. Widma FTIR DPPAI zsyntezowanego z mleczanu glinu oraz: **(a)** DPP, 130 °C, 1h, **(b)** DPP, 130 °C, 24h, **(c)** TPP, woda/1,4-dioksan,150 °C, 24h [Tabela 1, Lp. 8], **(d)** TPP, woda, 150 °C, 24h [Tabela 1, Lp. 4]*
*Fig.2. FTIR spectra of DPPAI synthesized from aluminum lactate and: **(a)** DPP, 130 °C, 1h, **(b)** DPP, 130 °C, 24h, **(c)** TPP, H_2O/1,4-dioxane,150 °C, 24h [Table 1, Lp. 8], **(d)** TPP, H_2O, 150 °C, 24h [Table 1, Lp. 4]*



Rys.3. Krzywe TGA tris(diorganofosforanów) glinu - temperatury początku lub końca termolizy zaznaczone strzałkami.
Fig.3. TGA curves of aluminum tris(diorganophosphates) - temperatures of start or end of thermolysis marked with arrows.



*Rys.4. Zdjęcia SEM DPPAI zsyntezowanego z DPP (lewa strona): (**A, B**) reakcja 24h i (**C, D**) reakcja 1h lub TPP (prawa strona) (**E, F**) reakcja w mieszaninie H_2O/1,4-dioksan,*
*Fig.4. SEM images of DPPAI synthesized from DPP (left): (**A, B**) 24h reaction and (**C, D**) 1h reaction or TPP (right) (**E, F**) reaction in H_2O/1,4-dioxane mixture*

(C) Modyfikacja wodorotlenku glinu fosforanem trifenylu.
(C) Modification of aluminum hydroxide with triphenyl phosphate

Ze względu na wysokie koszty otrzymywania czystego DPPAI z wykorzystaniem $Al(Lact)_3$ zbadaliśmy możliwość syntezy tańszego napełniacza (g/DPPAI) w prostej kwasowo-zasadowej reakcji $Al(OH)_3$ z $HOP(O)(OPh)_2$ generowanym *in situ* w trakcie hydrolizy TPP (**III**):

$$P(O)(OPh)_3 + H_2O \rightarrow HOP(O)(OPh)_2 + PhOH \quad (\mathbf{IIIA})$$

$$x\ Al(OH)_3 + 3y\ HOP(O)(OPh)_2 \rightarrow y\ Al[O_2P(OPh)_2]_3 + 3y\ H_2O + (x\text{-}y)\ Al(OH)_3 \quad (\mathbf{IIIB})$$

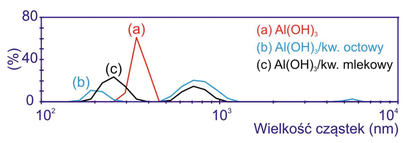
Wszystkie reakcje prowadzone były w warunkach znacznego molowego niedomiaru TPP względem substratu glinowego co powinno skutkować jedynie zmniejszeniem wielkości cząstek $Al(OH)_3$ połączonym z ich pokryciem lub wymieszaniem z drobinami DPPAI:

Rys.5. Schematyczne przedstawienie idei modyfikacji $Al(OH)_3$ TPP.
Fig.5. Schematic representation of the idea of $Al(OH)_3$ modification with TPP.

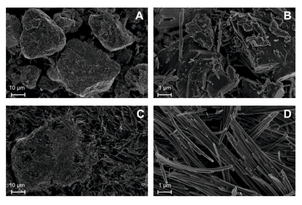
Tabela 2. Synteza g/DPPAI: zawartość DPPAI w produkcie.
Table 2. g/DPPAI synthesis: DPPAI content in the product.

Lp.	Dodatkowy reagent (*ilość*)	Obecność DPPAI (FTIR)	($\%_{wag}$)
1[a]	–	–	*nd*
2[b]	–	–	*nd*
3[b]	kw. octowy (*10%$_{mol}$ TPP*)	+	2,1
4[b]	kw. mlekowy (*100%$_{mol}$ TPP*)	+	19-36
5[b]	kw. mlekowy (*100%$_{mol}$ Al(OH)$_3$*)	+	*nd*

[a] reakcja w H_2O; [b] reakcja w H_2O/1,4-dioksan (1:1 v/v);
[a] reaction in H_2O; [b] reaction in H_2O/1,4-dioxane mixture (1:1 v/v);



*Rys.6. Wielkość cząstek (**a**) $Al(OH)_3$ oraz g/DPPAI po usunięciu TPP, Tabela 2, Lp.: (**b**) 3 i (**c**) 5. 0,1 $\%_{wag}$ dyspersje w H_2O.*
*Fig.6. Particle size of (**a**) $Al(OH)_3$ and g/DPPAI after TPP removal, Table 2, Lp.: (**b**) 3 and (**c**) 5. 0.1 wt% disperssions in H_2O.*



*Rys.7. Zdjęcia SEM g/DPPAI po usunięciu TPP: (**A**,**B**) Tabela 2, Lp.3, (**C**,**D**) Tabela 2, Lp.4.*
*Fig.7. SEM images of g/DPPAI after TPP removal: (**A**,**B**) Table 2, Lp.3, (**C**,**D**) Table 2, Lp.4.*

(D) Właściwości mechaniczne kompozytów na bazie żywic epoksydowych.
(D) Mechanical properties of composites based on epoxide resins

Z wykorzystaniem dostępnych w handlu żywic epoksydowych EPIDIAN 6 i EPIDIAN 601 oraz zsyntezowanych przez nas napełniaczy (DPPAI, g/DPPAI, g/HOBzA) otrzymano kilka serii usieciowanych materiałów kompozytowych. Dla powstających układów, w warunkach statycznego rozciągania, wyznaczono parametry mechaniczne: moduł Younga (*moduł E*), wytrzymałość na rozciąganie (*UTS*), odkształcenie przy zerwaniu (ε_{max}). Dla wybranych materiałów określono również udarność metodą Charpy'ego (*CIS*), twardość metodą Königa oraz wartość indeksu tlenowego (*LOI*) - uzyskane dane przedstawione zostały w tabelach 3-5.

Tabela 3. Parametry mechaniczne[a] i LOI utwardzonych kompozytów żywicy epoksydowej zawierających DPPAI[b].
Table 3. Mechanical properties[a] and LOI of cured epoxy resin composites containing DPPAI[b].

Lp.	Żywica	Ilość DPPAI (phr)	CIS (kJ/m^2)	Moduł E (MPa)	UTS (MPa)	ε_{max} (%)	LOI
1	EPIDIAN 6	0,0	7,03	3190	35,59	2,5	19,8
2[c]	EPIDIAN 6	1,0	7,20	4480	43,43	1,2	21,0
3[d]	EPIDIAN 6	1,5	5,85	3000	39,88	2,1	21,5

[a] prędkość rozciągania: 2 mm/min dla obszaru prostoliniowej zależności naprężenie-odkształcenie a następnie 5 mm/min; [b] DPPAI wprowadzony jako roztwór w TETA. Skład kompozycji: TETA - 12 phr lub [c]EPG - 12 phr, [d]ksylen - 12 phr.
[a] tensile speed: 2 mm/min for the area of linear stress-strain relation and then 5 mm/min, [b] DPPAI incorporated as a solution in TETA. Composition of the mixture: TETA - 12 phr [c] EPG - 12 phr or [d] xylene - 12 phr.

Tabela 4. Parametry mechaniczne[a] i twardość utwardzonych kompozytów żywicy epoksydowej EPIDIAN 601[b].
Table 4. Mechanical properties[a] and hardness of cured EPIDIAN 601 epoxy resin composites[b].

Lp.	Napełniacz[c]	Moduł E (GPa)	UTS (MPa)	ε_{max} (%)	Twardość (*wg Königa*)
1	-	3,61	40,13	1,53	0,34
2	$Al(OH)_3$ *M*	1,58	34,31	3,93	0,59
3	$Al(OH)_3$ *H*	4,45	39,41	1,44	*nd*
4	DPPAI *M*	4,55	38,26	1,00	0,73
5	DPPAI *H*	4,27	41,75	1,15	*nd*
6[d]	g/DPPAI *M*	1,33	47,64	3,75	0,68

[a] prędkość rozciągania: 5 mm/min; [b] skład: utwardzacz Z1 - 12 phr, napełniacz - 1 phr; [c] napełniacz bezpośrednio dyspergowany w żywicy za pomocą: *M - mieszadła magnetycznego*, *H* - homogenizatora CAT X360; [d] napełniacz pokryty warstwą nieprzereagowanego TPP.
[a] tensile speed: 5 mm/min; [b] composition: Z1 hardener - 12 phr, filler - 1 phr; [c] filler directly dispersed in a resin by means of: M - magnetic stirrer, H - CAT X360 homogenizer; [d] filler coated with a layer of unreacted TPP.

Tabela 5. Parametry mechaniczne[a] i LOI utwardzonych kompozytów żywicy epoksydowej zawierających g/HOBzA[b].
Table 5. Mechanical properties[a] and LOI of cured epoxy resin composites containing g/HOBzA[b].

Lp.	Żywica	Ilość g/HOBzA (phr)	CIS (kJ/m^2)	Moduł E (GPa)	UTS (MPa)	ε_{max} (%)	LOI
1	EPIDIAN 6	0,0	7,03	3,19	35,59	2,5	19,8
2	EPIDIAN 6	1,0	5,99	3,64	43,22	1,5	23,2
3	EPIDIAN 6	3,0	5,37	2,84	24,29	0,3	23,3
4	EPIDIAN 6	5,0	8,01	3,81	28,79	0,9	21,7

[a] prędkość rozciągania: 2 mm/min dla obszaru prostoliniowej zależności naprężenie-odkształcenie a następnie 5 mm/min; [b] skład kompozycji: TETA - 12 phr, ksylen - 12 phr.
[a] tensile speed: 2 mm/min for the area of linear stress-strain relation and then 5 mm/min; [b] composition of the mixture: TETA - 12 phr, xylene - 12 phr.

Wnioski
Conclusions

• czysty DPPAI można zsyntezować z $Al(Lact)_3$ oraz DPP wprowadzanego bezpośrednio (I) lub powstającego *in situ* w wyniku hydrolizy TPP (II). Ze względu na wysoką cenę oraz własności korozyjne należy unikać stosowania czystego DPP.
• pure DPPAI can be synthesized from $Al(Lact)_3$ and DPP directly introduced to the reaction mixture (I) or formed in situ in the course of TPP hydrolysis (II). Due to its high price and corrosive properties the use of pure DPP should be avoided.

• wydajność reakcji TPP z $Al(Lact)_3$ w H_2O jest stosunkowo mała (do 30%), jednak można ją dwukrotnie zwiększyć poprzez użycie dodatkowego rozpuszczalnika TPP mieszającego się z wodą (Tabela 1).
• the yield of TPP and $Al(Lact)_3$ reaction in H_2O is relatively small (up to 30%), However, one can increase it twice by the use of additional TPP solvent miscible with water (Table 1).

• DPPAI jest związkiem krystalicznym tworzonym przez liniowe łańcuchy atomów Al połączonych 3 mostkami fosforanowymi (Rys. 1). Jego drobiny mają kształt prętów o średnicy nanometrycznej i długości kilku mikronów (Rys. 4). DPPAI jest stabilny do temperatury ok. 220 °C, a główne procesy termolizy przebiegają w temperaturach znacznie wyższych niż dla innych diorganofosforanów glinu (Rys. 3)
• DPPAI is a crystalline compound formed by the linear chains of Al atoms bridged by 3 phosphate groups (Fig.1). Its particles have the rod-like shapes with nanometer diameters and lengths of a few microns (Fig.4). DPPAI is thermally stable up to ca. 220 °C and the main procesess of its thermolysis proceed at temperatures much higher than that of other aluminum diorganophosphates (Fig.3).

• hydrolizę TPP można wykorzystać do rozdrobnienia i powierzchniowej modyfikacji cząstek $Al(OH)_3$ prowadzącej do uzyskania napełniacza będącego mieszaniną $Al(OH)_3$ i DPPAI (Rys. 5-7).
• hydrolysis of TPP can be used for fragmentation and surface modification of $Al(OH)_3$ particles leeding to the formation of a filler that is a mixture of $Al(OH)_3$ and DPPAI (Fig.5-7)

• dodatek 1 phr DPPAI lub g/HOBzA prowadzi do wzrostu wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu elastyczności usieciowanych kompozytów opartych na żywicy epoksydowej - jednocześnie obserwuje się zmniejszenie palności tych układów (Tabele 3-5)
• the incorporation of 1 phr of DPPAI or g/HOBzA leeds to an increase in tensile strength and Young Modulus of the composites based on epoxy resin. At the same time one can observe a decrease in their flammability (Tables 3-5).

Wskaźniki realizacji celów projektu
Indicators of the project

Publikacje

1. Florjańczyk Z., Dębowski M., Affek M.: ***Reakcje bemitu z kwasami karboksylowymi - prosta metoda syntezy nanonapełniaczy hybrydowych.*** *Polimery 2012* , LVII, nr 3, str. 168 - 176

Prace mgr, dr, hab.

Prace inżynierskie obronione:
- Katarzyna Godlewska : ***Materiały kompozytowe na osnowie żywic epoksydowych do zastosowań w przemyśle lotniczym*** . Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Prace inżynierskie w realizacji
- Arkadiusz Lesiak : ***Materiały kompozytowe na osnowie żywic epoksydowych do zastosowań w przemyśle lotniczym***. Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, planowany termin obrony pracy: styczeń 2012

Prace magisterskie w realizacji
- Alicja Gostomska : ***Syntetyczne, funkcjonalizowane napełniacze hybrydowe do zastosowań w kompozytach polimerowych*** . Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk, planowany termin obrony pracy: czerwiec/lipiec 2012
- Katarzyna Godlewska : ***Syntetyczne, funkcjonalizowane napełniacze hybrydowe do zastosowań w kompozytach polimerowych*** . Promotor: dr inż. Maciej Dębowski, planowany termin obrony pracy: czerwiec 2013

Prace doktorskie
Tytuł: ***Badania nad syntezą, strukturą i właściwościami polimerów hybrydowych zbudowanych z tris(diorganofosforanów) glinu***
Autor: mgr inż. Krzysztof Łokaj
Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk
Status: *przesłana do recenzji*

Zgłoszenia patentowe
1) ***„Sposób otrzymywania modyfikatorów ciekłych żywic epoksydowych i uniepalniania nimi tych żywic"***, P398101

PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ ZE ŚRODKÓW EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO