Projekt kluczowy
Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

INNOWACYJNA GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO

SPOTKANIE PANELI EKSPERTÓW
28-29 Czerwca 2010

ZB 6

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

Politechnika Warszawska, Politechnika Rzeszowska

Wyniki badań

Synteza polimerów przewodzących i próby ich wykorzystania do otrzymywania kompozytów na osnowie ich blend z żywicami epoksydowymi.

Synteza tetramerów aniliny i ich charakteryzacja metodami spektroskopowymi.

Przy analizie możliwości technologicznego wykorzystania polimerów przewodzących dużą uwagę poświęca się polianilinie (PANI). Polimer ten jest łatwy w produkcji, niedrogi, a sam proces nadawania przewodnictwa elektronowego (tzw. domieszkowanie) – prosty w realizacji. Niektóre formy domieszkowanej polianiliny wykazują przewodnictwo przekraczające 10 S/cm. Jednym z istotnych ograniczeń jest nierozpuszczalność polianiliny w rozpuszczalnikach powszechnie stosowanych w przemyśle.

Poszukując rozwiązania tego problemu stwierdzono, że przewodnikiem mogą być również oligomery aniliny – na przykład tetramer aniliny po domieszkowaniu wykazuje zadowalające przewodnictwo elektryczne sięgające 10^{-2} S/cm. Związki małocząsteczkowe zazwyczaj lepiej rozpuszczają się w klasycznych rozpuszczalnikach organicznych, dzięki czemu mogą tworzyć jednorodne układy z polimerami konstrukcyjnymi, czy powłokotwórczymi, np. poli (metakrylanem metylu), czy żywicą epoksydową.

W przypadku oligomerów istotny wpływ na ich właściwości mają grupy końcowe. Na przykład obecność terminalnych grup aminowych powinna wpływać na reakcję z żywicami epoksydowymi – poliaminy są szeroko stosowanymi w technice utwardzaczami. Należy się też spodziewać wpływu grup końcowych na łatwość tworzenia układów jednorodnych, osiągane wartości przewodnictwa, czy progu perkolacji blend polimerowych z udziałem oligoaniliny.

Dlatego podjęto próby opracowania syntezy tetramerów aniliny zawierających różne grupy końcowe, tj. tetrameru zawierającego grupy Ph/NH_2 oraz NH_2/NH_2. Oligomer symetryczny zawierający grupy końcowe NH_2/NH_2 może być otrzymany w wyniku kondensacji. Natomiast tetramer niesymetryczny, tj. zawierający grupy Ph/NH_2, może być otrzymany zarówno w wyniku kondensacji, jak i oligomeryzacji utleniającej.

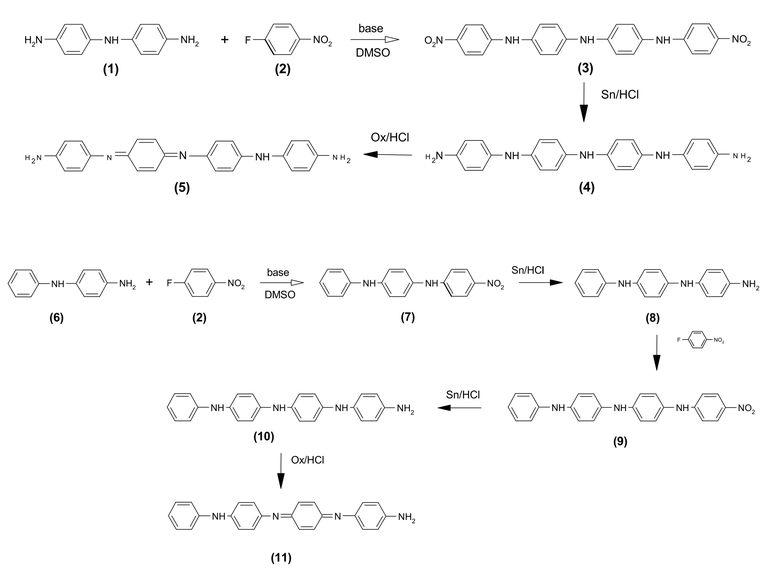
Synteza tetrameru aniliny (kondensacja amin i fluoronitrozwiązku)

Mieszaninę 4,4'-diaminodifenyloaminy (1), 4-fluoronitrobenzenu (2) i trietyloaminy w stosunku molowym 1:2:2 ogrzewano pod argonem w temperaturze 90°C przez 3 dni z dodatkiem rozpuszczalnika (DMSO). Produkt reakcji (3) wytrącano wodą destylowaną, przemywano roztworem wodorowęglanu sodu, ponownie wodą i suszono. Surowy produkt oczyszczano na kolumnie chromatograficznej, stosując jako eluent mieszaninę acetonu i dichlorometanu (1:4) i krystalizowano z metanolu. Otrzymany tetramer zawierający grupy nitrowe (3) redukowano za pomocą cyny w stężonym HCl. Po zakończonej redukcji oligoanilinę (4) wytrącono roztworem NaOH, przemyto wodą destylowaną i wysuszono.

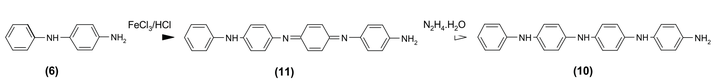
Synteza tetrameru aniliny (oligomeryzacja utleniająca)

Do roztworu chlorowodorku N-fenylo-1,4-fenylenodiaminy (6) w 0,1 M HCl wkroplono roztwór chlorku żelaza (III) ($FeCl_3 \times 6H_2O$) w 0,1 M HCl utrzymując temperaturę około 0°C przez 4 godziny. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby koagulowano w 2 M HCl, odsączono i przemywano roztworem 0,1 M HCl do zaniku obecności jonów żelaza (próba rodankowa). Otrzymany chlorowodorek tetrameru deprotonowano stosując 0,5% wodny roztwór amoniaku. Następnie osad (11) przemyto wodą destylowaną i suszono w próżni.

Aby zweryfikować budowę chemiczną produktu metodami spektroskopowymi, oraz potwierdzić możliwość domieszkowania, przeprowadzono redukcję tetrameru z formy emeraldyny (11) do formy leukoemeraldyny (10). W tym celu tetramer uzyskany w pierwszym etapie ogrzewano z dodatkiem monohydratu hydrazyny w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Uzyskany biały proszek przemywano metanolem i suszono w próżni. Wszystkie operacje związane z sączeniem i transportem formy zredukowanej wykonywano pod argonem.



Rys.1. Synteza tetrameru aniliny NH_2/NH_2 i Ph/NH_2 metodą kondensacji.



Rys. 2. Synteza tetrameru aniliny Ph/NH_2 metodą oligomeryzacji utleniającej.

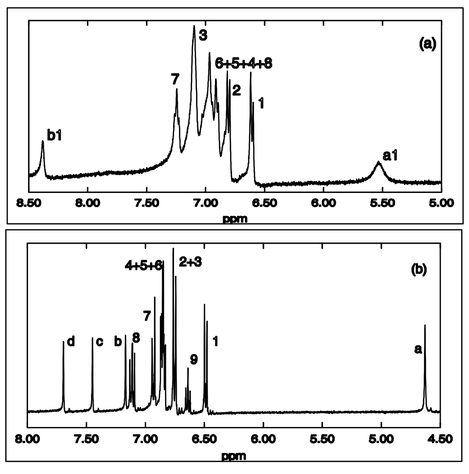
Badania spektroskopowe tetramerów aniliny

Otrzymane tetramery były badane przy użyciu spektroskopii ^{1}H NMR, IR i UV-Vis.

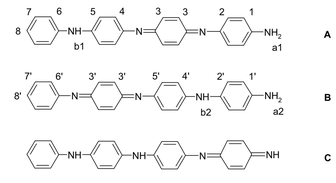
W widmie ^{1}H NMR tetrameru uzyskanego metodą kondensacji utleniającej (forma emeraldyny, (11)) widoczny jest sygnał od protonów terminalnych grup aminowych przy 5,49 ppm oraz od protonów drugorzędowych grup aminowych (wewnętrznych) przy 8,36 ppm. Interpretacja sygnałów pochodzących od protonów aromatycznych stwarza wiele problemów, co jest związane z występowaniem izomerów topologicznych i geometrycznych (Rys. 3). Dlatego przeprowadzono analizę widm 1H NMR tetramerów w formie zredukowanej, tj. w formie leukoemeraldyny.

W widmie ^{1}H NMR formy zredukowanej tetraaniliny (10) sygnały pochodzące od protonów grup aminowych są wyraźnie rozdzielone. Sygnał pochodzący od terminalnej pierwszorzędowej grupy aminowej występuje przy 4,63 ppm, zaś sygnały od kolejnych grup drugorzędowych przy 7,17, 7,45 i 7,70 ppm (pozycje zaznaczone na rysunku 5). Sygnały związane z protonami aromatycznymi pojawiają się w zakresie 6,50-6,92 ppm. Triplety przy 7,11 ppm i 6,64 ppm potwierdzają obecność terminalnego pierścienia fenylowego.

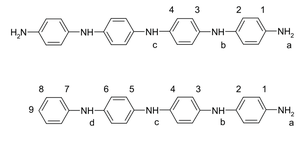
Obserwowane widmo NMR jest zgodne z postulowaną strukturą chemiczną związku.



Rys. 3. Widmo ^{1}H NMR tetrameru aniliny Ph/NH_2 w formie utlenionej (a) i zredukowanej (b) w DMSO-d_6



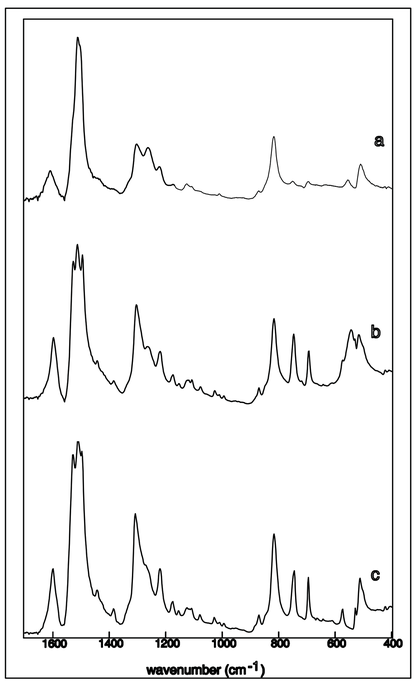
Rys. 4. Izomery pozycyjne tetrameru aniliny w formie utlenionej.



Rys.5. Struktura tetramerów aniliny zawierających grupy końcowe NH_2/NH_2 oraz Ph/NH_2

Spektroskopia IR

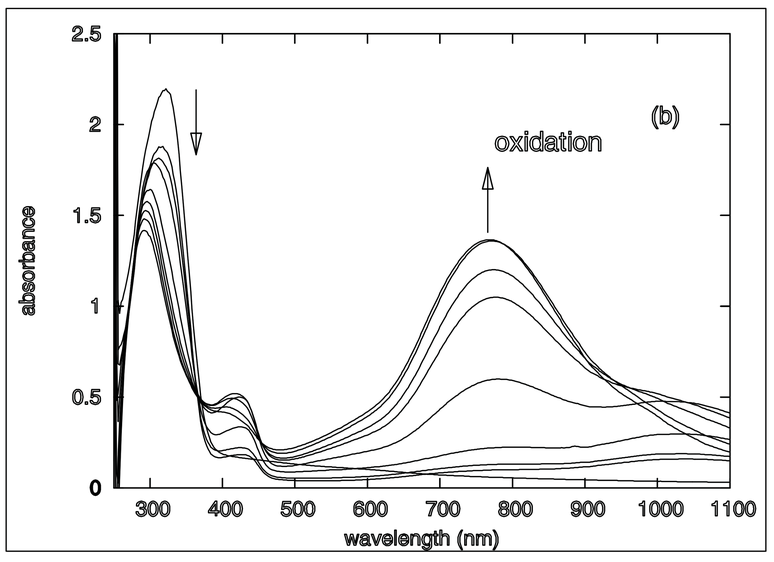
Widma IR tetramerów w formie zredukowanej potwierdzają ich budowę chemiczną (Rys. 6). Pasma drgań rozciągających grup N-H znajdują się przy ok. 3400 cm^{-1}. Pasma drgań C-H zginających oraz C-C rozciągających pojawiają się przy 1528, 1513 i 1495 cm^{-1} w widmach tetramerów Ph/NH_2 oraz przy 1511 cm^{-1} w widmie tetrameru symetrycznego NH_2/NH_2. Można zauważyć także obecność pasma przy 820 cm^{-1} związanego z drganiami deformacyjnymi poza płaszczyzną C-H w pierścieniach podstawionych w pozycji 1,4–.



Rys. 6. Widma IR tetramerów aniliny w formie zredukowanej zawierających końcowe grupy NH_2/NH_2 (a), Ph/NH_2 (otrzymywany metoda kondensacyjną) (b) oraz Ph/NH_2 (otrzymywany metodą oligomeryzacji utleniającej) (c).

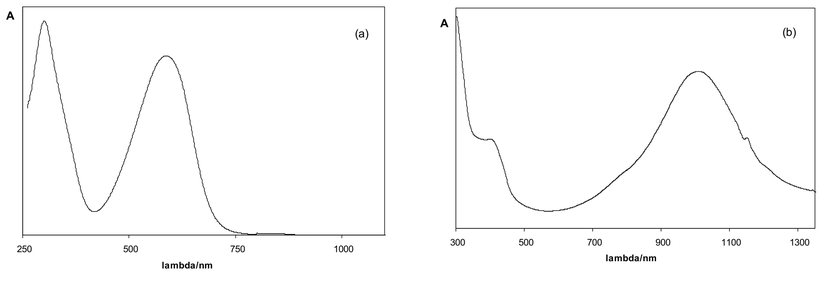
Badanie domieszkowania tetrameru aniliny

W widmie UV-Vis (Rys. 7) tetrameru zredukowanego można zaobserwować obecność jednego pasma przy 322 nm związanego ze wzbudzeniem pierścieni fenylowych π–π^* . W wyniku utleniania chemicznego w środowisku kwaśnym pojawiają się dwa nowe pasma (430 oraz 750 nm), których obecność jest związana z tworzeniem kationorodników i nie zależy od rodzaju użytego utleniacza. **Ich obecność wskazuje na istnienie nośników ładunku elektrycznego i jest charakterystyczne dla elektronowych przewodników organicznych.**



Rys.7. Widma UV-Vis zredukowanej formy tetrameru aniliny utlenianej do formy emeraldyny nadsiarczanem amonu w DMSO/0,1 M HCl.

Tetramer aniliny, podobnie jak polianilina, może być domieszkowany w łatwej do przeprowadzenia reakcji kwasowo-zasadowej. Na Rys. 8 przedstawiono widmo utlenionego tetrameru w formie zasadowej (roztwór w NMP) oraz po protonowaniu kwasem kamforosulfonowym, CSA, w m-krezolu. Domieszkowaniu towarzyszy zanik pasma 580 nm i powstanie pasm 390 nm i ok. 1000 nm. Inne położenie pasm po domieszkowaniu, w stosunku do wartości z Rys 7, tłumaczy się oddziaływaniem z aktywnym rozpuszczalnikiem – fenolem.



Rys. 8. Widma UV-Vis utlenionej formy tetrameru aniliny w formie zasadowej (a) i protonowanej kwasem kamforosulfonowym wobec m-krezolu (b).

Wnioski

- Możliwa jest synteza tetramerów aniliny o różnych parach grup końcowych w reakcji kondensacji lub oligomeryzacji utleniającej.
- Korzystniejsza jest metoda oligomeryzacji utleniającej, gdyż jest prosta preparatywnie, jednoetapowa, tania i prowadzi do otrzymania produktu w formie przewodzącej, który może być użyty do preparatyki blend z żywicą epoksydową.
- Przewodzącą formę tetraaniliny, która może być wykorzystywana w dalszych etapach preparatyki, uzyskuje się alternatywnie: w reakcji kwasowo-zasadowej (protonowania), lub w wyniku kontrolowanego utleniania formy zredukowanej.

Przykłady zastosowania w lotnictwie

Polimery przewodzące w formie blend z polimerami klasycznymi mogą znaleźć zastosowanie jako:

- pokrycia antyelektrostatyczne
- pokrycia tłumiące promieniowanie mikrofalowe (pokrycia antyradarowe)
- elastyczne elementy grzejne (instalacja przeciwoblodzeniowa)
- elementy elastycznych wyświetlaczy typu LED i LCD
- organiczne elementy półprzewodnikowe (diody, tranzystory polowe)

PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ ZE ŚRODKÓW EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO