

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

Badania nad syntezą i właściwościami hybrydowymi nieorganiczno-organicznymi napełniaczami zawierającymi atomy wapnia oraz ligandy diorganofosforanowe.

The studies of the synthesis and properties of inorganic-organic hybrid fillers containing calcium atoms and diorganophosphate ligands.

Objektami naszych badań są 2 związki o przewidywanym wzorze ogólnym $Ca[O_2P(OMe)_2]_2$ lub $Ca[O_2P(OEt)_2]_2$. Ze względu na to że atomy wapnia w związkach posiadają tendencję do wysokich liczb koordynacyjnych spodziewaliśmy się otrzymać związki o budowie warstwowej.

The subjects of our studies are 2 compounds for which the predicted general formula is $Ca[O_2P(OMe)_2]_2$ or $Ca[O_2P(OEt)_2]_2$. Due to that calcium atoms in compounds tends to have high coordination number we expected that.

Stosowane skróty Abbreviations

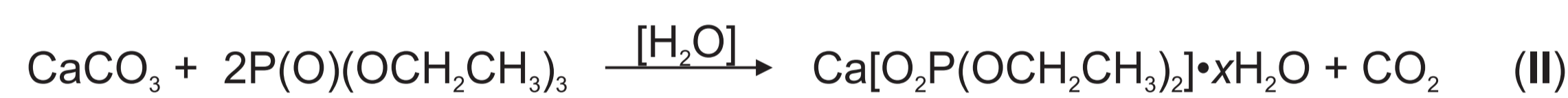
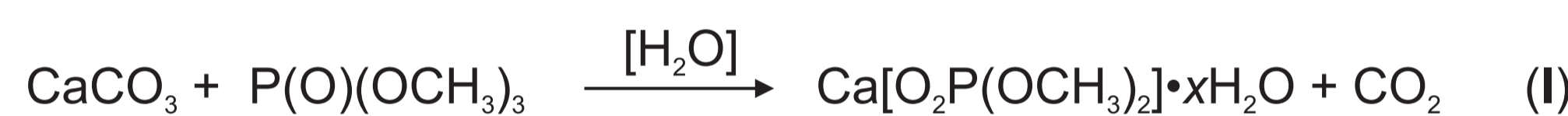
TMP - fosforan trimetylu
TEP - fosforan trietylu
CaDMP - sól wapniowa fosforanu dimetylu
CaDEP - sól wapniowa fosforanu dietylu

TMP - trimethyl phosphate
TEP - triethyl phosphate
CaDMP - calcium salt of dimethyl phosphate
2CaDEP - calcium salt of diethyl phosphate

Synteza i właściwości napełniaczy Synthesis and properties of additives

Badane napełniacze zsyntezowano w wyniku kontrolowanej hydrolizy odpowiedniego triestru kwasu fosforowego w układzie wodnym zawierającym węglan wapnia jako źródło jonów wapnia. Procesy te przebiegały w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. W wyniku reakcji otrzymywano klarowny roztwór wodny, który następnie zależano w celu wyizolowania produktu. Analizy metodami spektroskopii w podczerwieni (Rys. 1), analizy termogravimetrycznej (Rys. 3 i 4) oraz widm ^{31}P NMR (Rys. 7 i 8) w połączeniu z analizą składu pierwiastkowego (Tabela 1) pozwoliły stwierdzić, że zsyntezowane napełniacze mają postać hydratów.

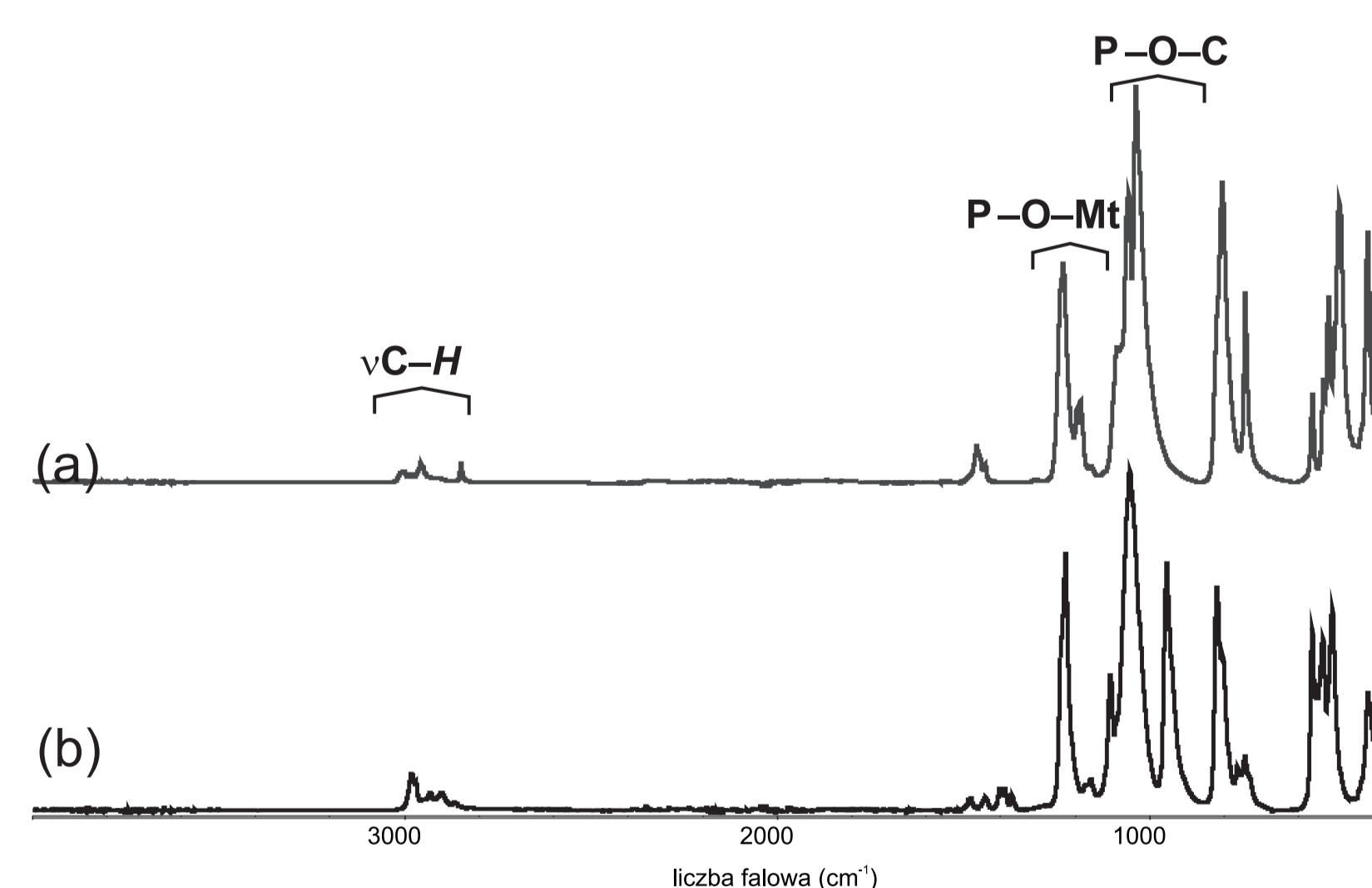
Studied fillers were synthesized by the controlled hydrolysis of TMP and TEP in an aqueous medium containing calcium carbonate as a source of calcium ions. These processes were carried out at the reflux temperature of the reaction mixture. As a result of reaction a clear aqueous solution was obtained, which was then concentrated to isolate the product. Analysis methods: infrared spectroscopy (Fig. 1), thermogravimetric analysis (Fig. 3 and 4) and ^{31}P NMR spectra (Fig. 7 and 8) in conjunction with the study of the elemental composition (Table 1) confirmed that desired compounds were synthesized and they are most likely in form of dihydrates.



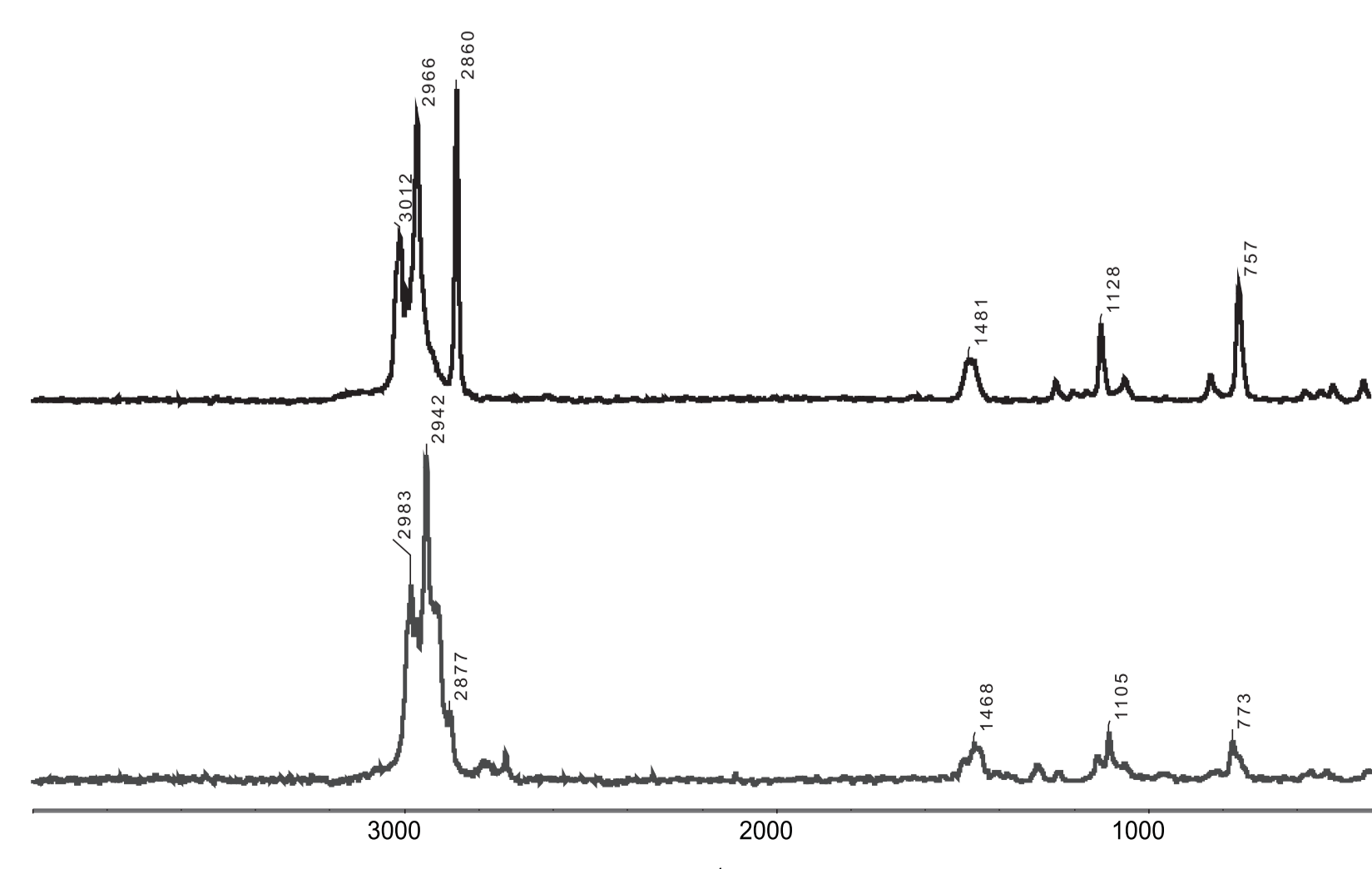
Napełniacz	Zawartość pierwiastka w produkcie (%wag) ^a		
	Ca	C	H
CaDMP	13,2 (15,5)	16,48 (18,61)	4,25 (4,69)
CaDEP	11,0 (12,7)	27,73 (30,57)	5,79 (6,41)

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

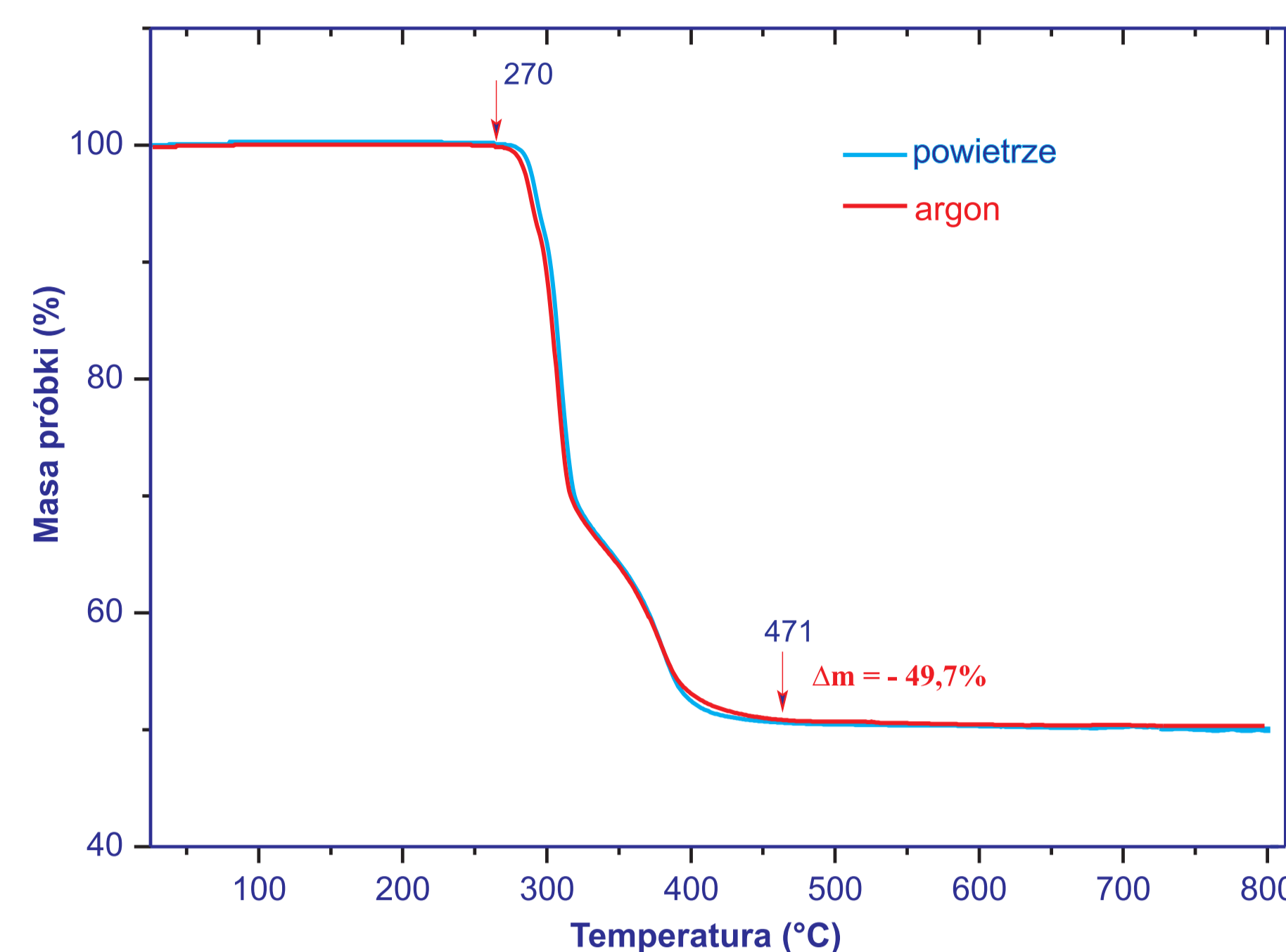
^a w nawiasach podano teoretyczne wartości wyznaczone dla związków o wzorze $CaO_2P(OCH_3)_2$ lub $CaO_2P(OCH_2CH_3)_2$.
^b theoretical values calculated for the compounds with general formula $CaO_2P(OCH_3)_2$ or $CaO_2P(OCH_2CH_3)_2$, are presented in parentheses.



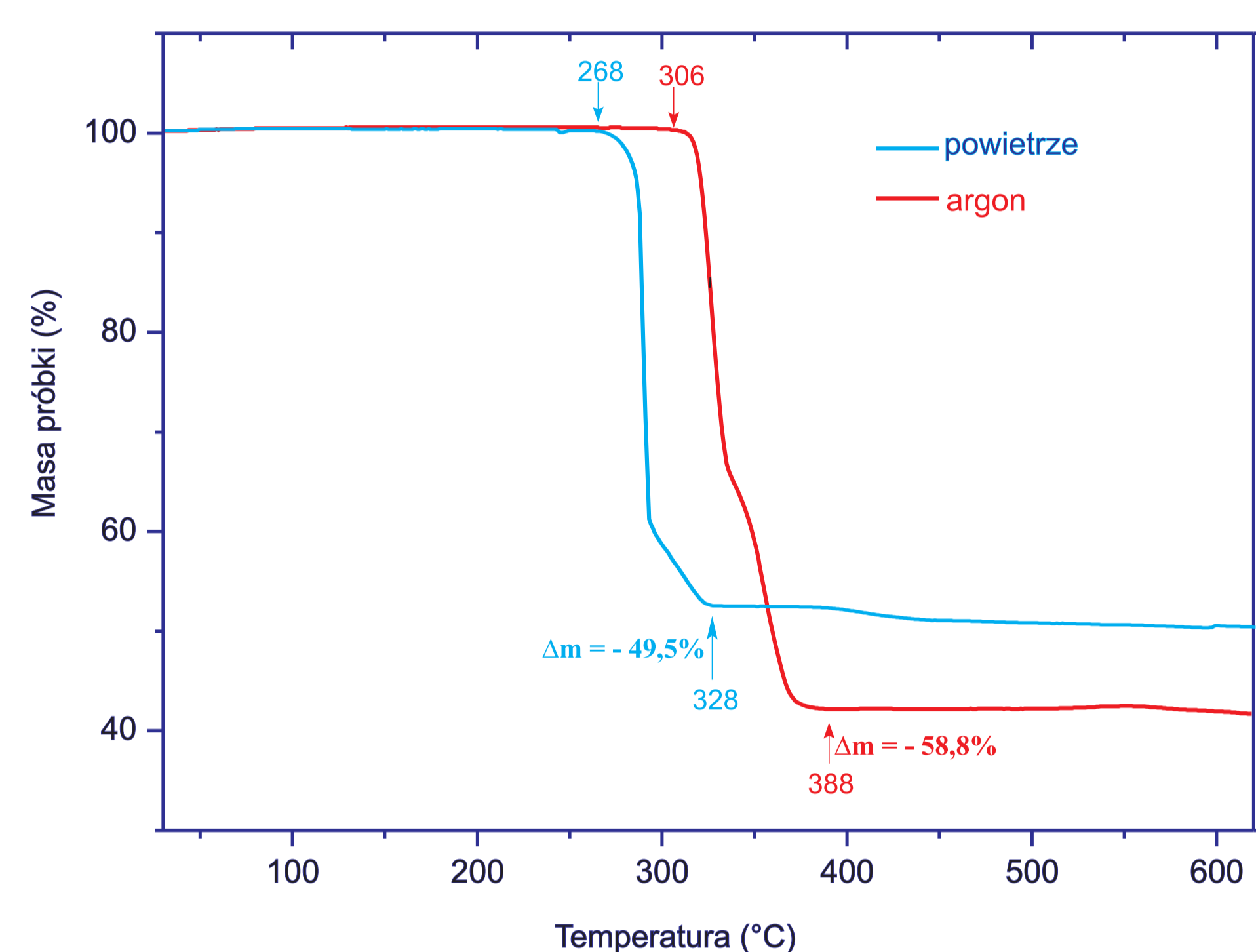
Rys.1. Widma FTIR (a) CaDMP i (b) CaDEP
Fig.1. FTIR spectra of (a) CaDMP and (b) CaDEP



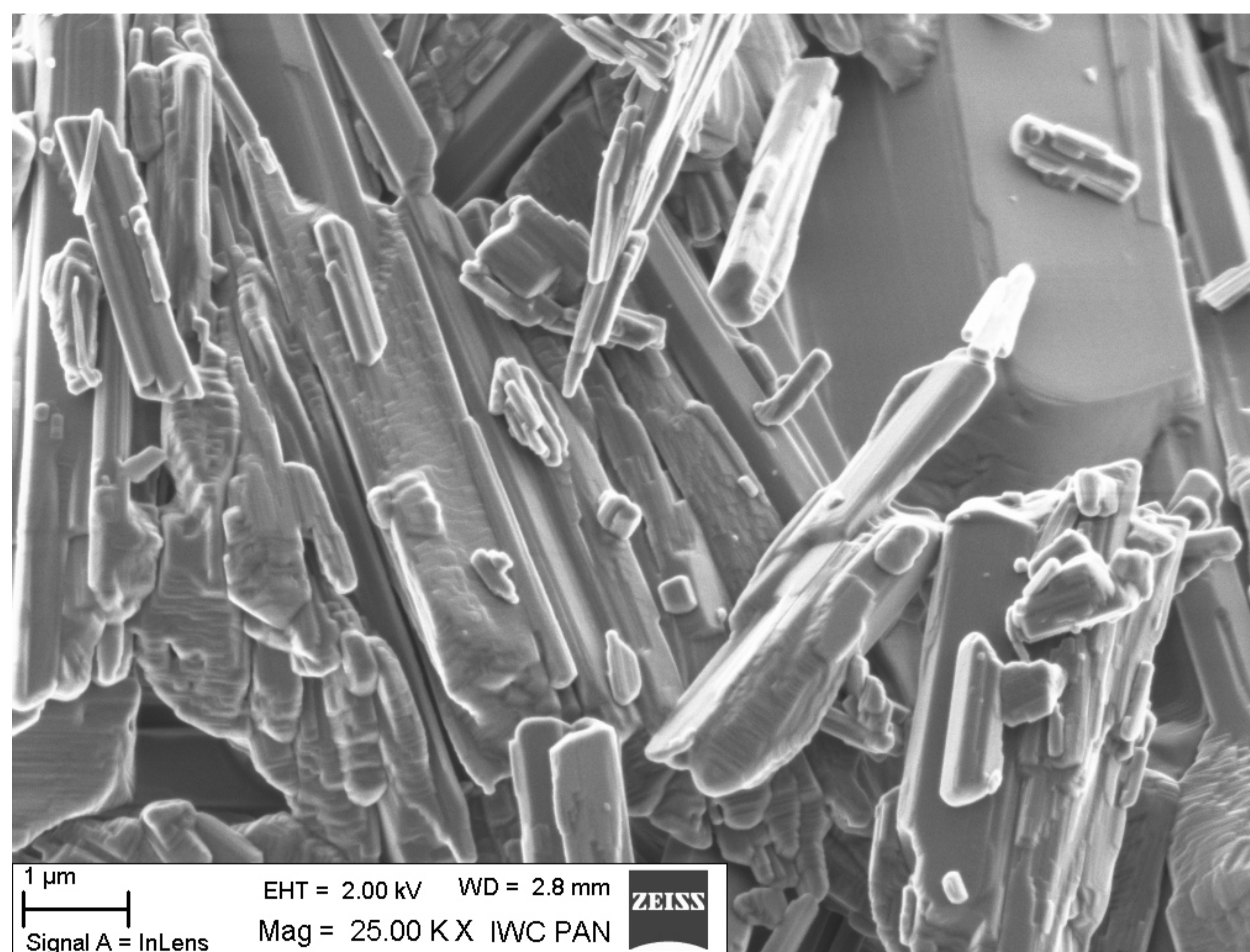
Rys.2. Widma Ramana (a) CaDMP i (b) CaDEP
Fig.2. Raman spectra of (a) CaDMP and (b) CaDEP



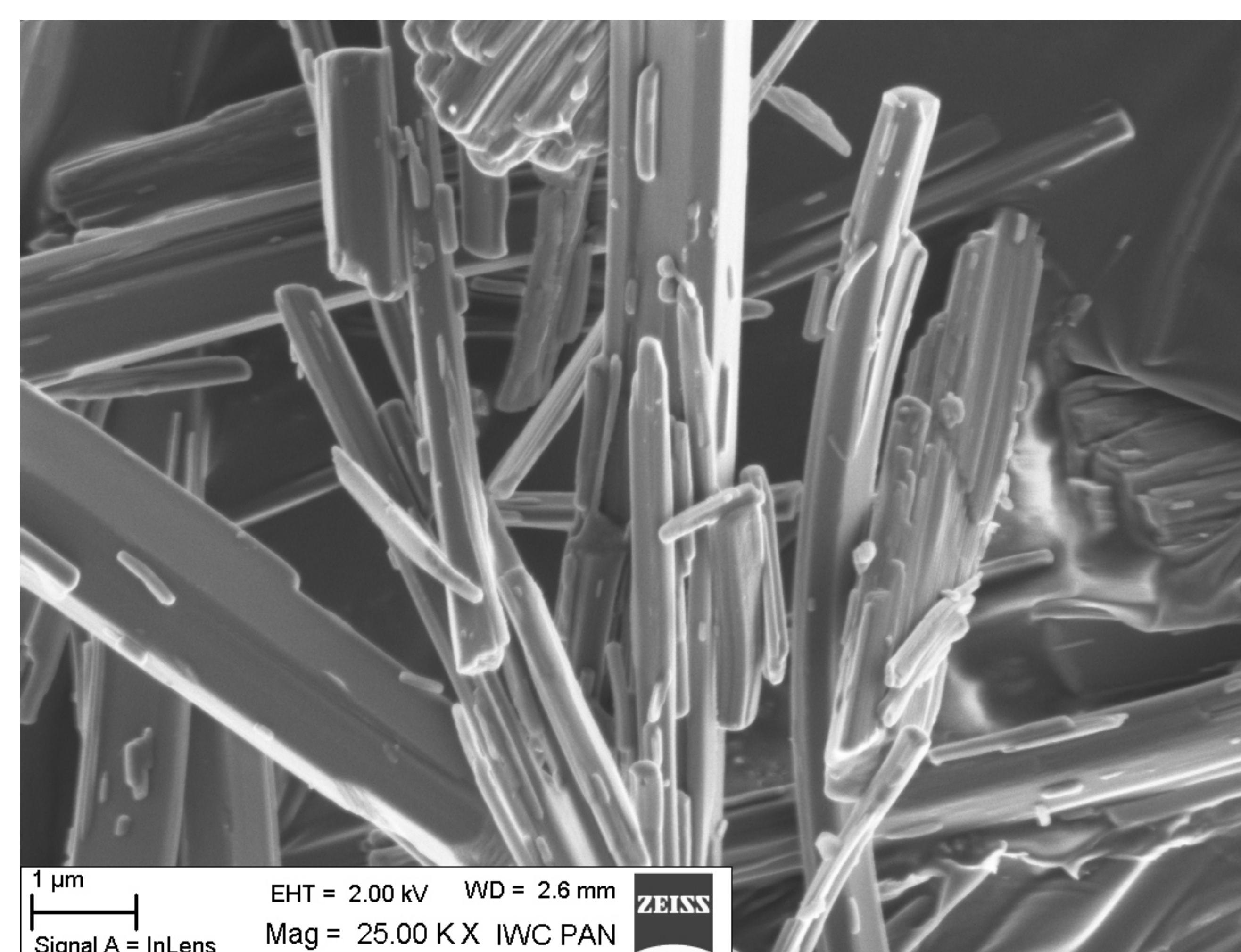
Rys.3. Termogramy TGA CaDMP. Pomiary w obecności gazu obojętnego (Argon) lub powietrza.
Fig.3. TGA thermograms of CaDMP. Measurements in inert gas (argon) or air.



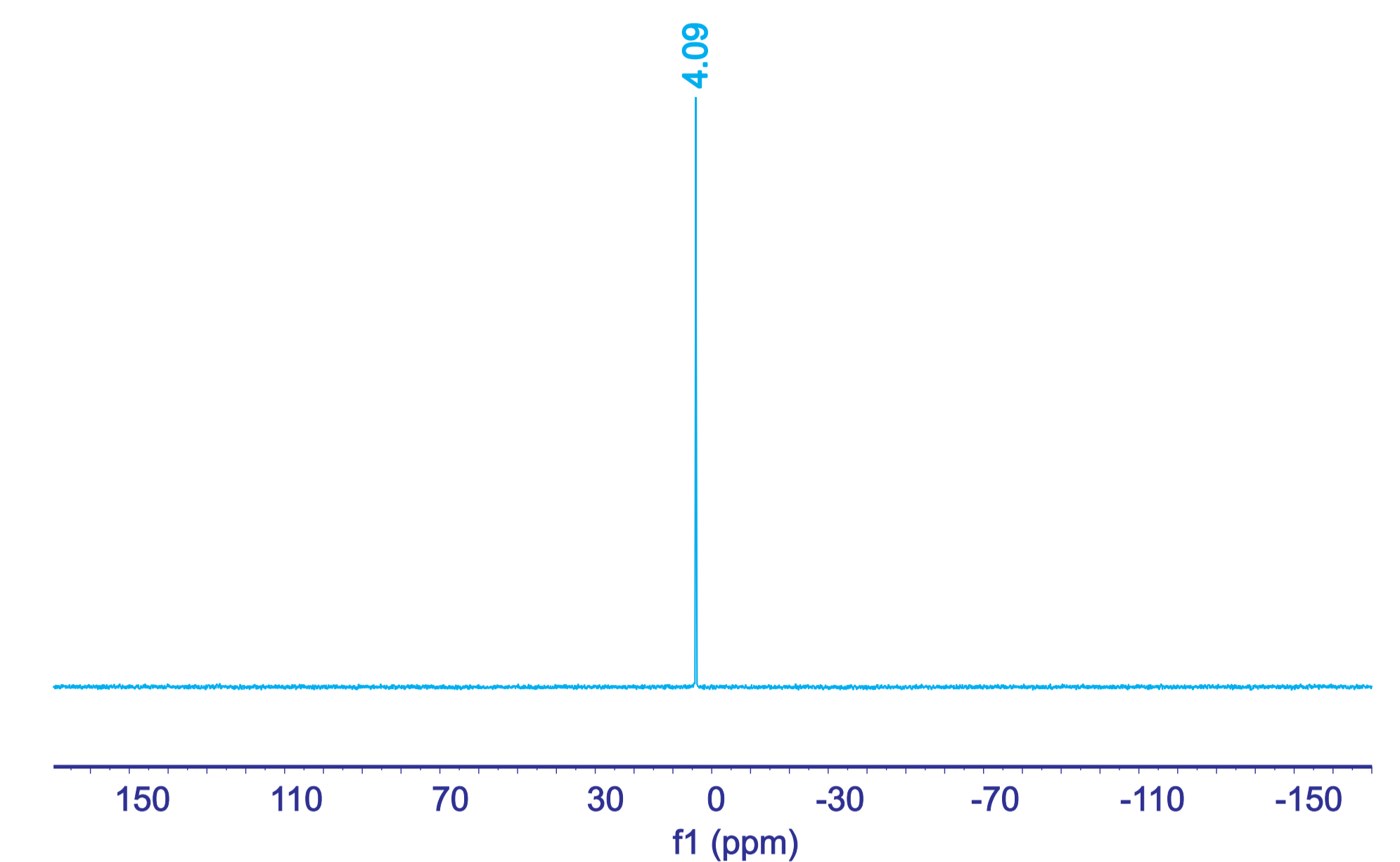
Rys.4. Termogramy TGA CaDEP. Pomiary w obecności gazu obojętnego (Argon) lub powietrza.
Fig.4. TGA thermograms of CaDEP. Measurements in inert gas (argon) or air.



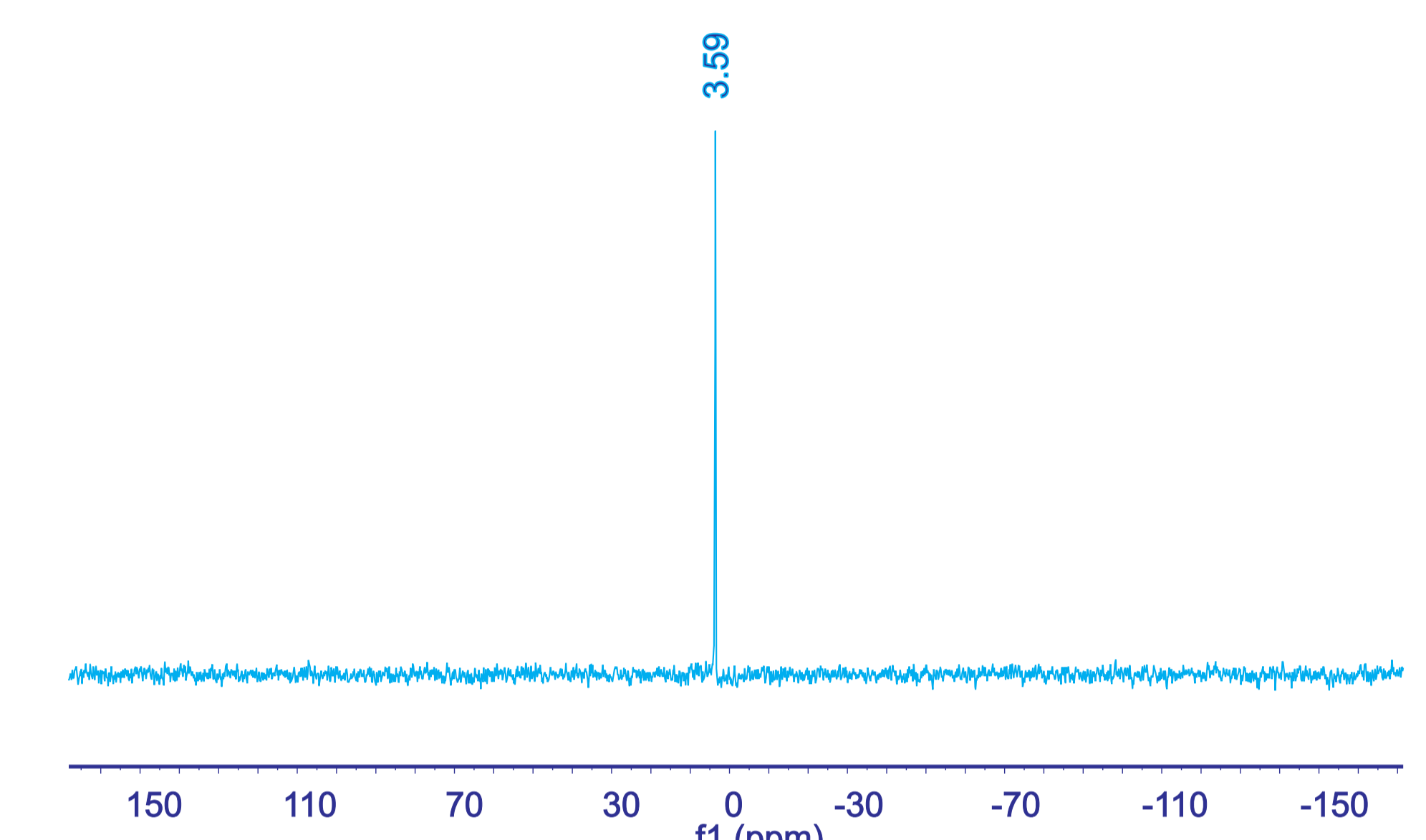
Rys.5. Zdjęcie SEM CaDMP.
Fig.5. SEM images of CaDMP.



Rys.6. Zdjęcie SEM CaDEP.
Fig.6. SEM images of CaDEP.



Rys. 7. Widmo ^{31}P NMR CaDMP w D_2O
Fig. 7. ^{31}P NMR spectra of CaDMP in D_2O



Rys. 8. Widmo ^{31}P NMR CaDEP w D_2O
Fig. 8. ^{31}P NMR spectra of CaDEP in D_2O

Wnioski Conclusions

• CaDMP i CaDEP można zsyntezować z handlowo dostępnego węglanu wapnia oraz odpowiednio z fosforanu trimetylu lub fosforanu trietylu w czasie reakcji w środowisku wodnym. Procesy te opierają się na kontrolowanej hydrolizie triestru w obecności jonów wapnia. Nieprzereagowany węglan wapnia pozostaje w układzie nierozpuszczalny i może zostać odmyty, produkt reakcji może być wyodrębniany poprzez stopniowe zażęgnięcie mieszaniny poreaakcyjnej.

• CaDMP and CaDEP can be synthesized from commercially available calcium carbonate and respectively trimethyl or triethyl phosphate in the reaction in an aqueous medium. These processes are based on the controlled hydrolysis of the triester in the presence of calcium ions. Unreacted calcium carbonate is insoluble in the system and may be washed away, the reaction product can be isolated by concentrating the reaction mixture gradually.

• na widmach FTIR obecne są sygnały charakterystyczne dla mostkowych wiązań fosforanowych co w zestawieniu z informacją na temat budowy innych fosforanów wapnia wskazuje na polimeryczną budowę otrzymanych związków. Analiza elementarna otrzymanych diorganofosforanów wapnia wskazuje na to że są one dihydratami.

• On FTIR spectra are present signals characteristic for phosphate bridging bonds which together with information on the construction of other calcium phosphates indicates a polymeric construction of the compounds obtained. Elemental analysis of organophosphates received calcium indicates that they are dihydrate.

• Rozkład termiczny CaDMP rozpoczyna się w temperaturze 270°C, początkowo zachodzi on stosunkowo szybko, aby następnie spowolnić w temperaturze 326°C. Rozkład termiczny kończy się w temperaturze 471°C, warto zwrócić uwagę że brak jest wpływu obecności powietrza na rozkład termiczny oraz na końcową masę próbki, która w obu przypadkach jest taka sama. W odróżnieniu w CaDEP obserwowany jest wyraźny wpływ obecności powietrza rozkład próbki - rozkład termiczny zaczyna się zdecydowanie wcześniej bo już w temperaturze 268°C, w porównaniu do 306°C w gazie obojętnym. Oraz końcowa masa próbki jest zdecydowanie wyższa w przypadku prowadzenia rozkładu w atmosferze gazu obojętnego.

• CaDMP thermal decomposition starts at 270°C, initially is relatively fast, then slow down at temperature of 326°C. Thermal decomposition ends at 471°C, it is worth noting that there is no effect of the presence of air to thermal decomposition and the final weight of the sample, which in both cases is the same. In CaDEP there is observed influence of the presence inert gas - thermal decomposition starts at 268°C in air compared to 306°C in an inert gas atmosphere. And a final mass of the sample is much higher in case of conducting the decomposition under an inert atmosphere.

• Zdjęcia SEM wskazują że zarówno CaDMP jak i CaDEP tworzą podłużne drobiny.

• SEM images show that both CaDMP and CaDEP form longitudinal particles.

• Widma ^{31}P NMR stanowią potwierdzenie otrzymania zakładanych związków oraz świadczą o braku zanieczyszczeń innymi związkami fosforu.

• ^{31}P NMR spectra confirms that desired compounds were acquired and they are free from other phosphate compounds.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Referaty

- Żurawski K., Dębowski M., Florjańczyk Z., Kundys A., Plichta A., : **Properties of Zinc diorganophosphates hybrid polymers.** Polymat 60 - Silesian meetings on polymer materials, 10-11 czerwca 2014, Zabrze, Polska
- Żurawski K., Dębowski M., Florjańczyk Z., Godlewska K., Kundys A., Plichta A., : **Properties of Zinc diorganophosphates hybrid polymers.** 10th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-X), 10-15 października 2014, Zhengzhou, Chiny
- Żurawski K., Dębowski M., Florjańczyk Z., Kundys A., Plichta A., Guńka P., Dranka M., Zachara J., Modzelewska B., : **Zinc diorganophosphates as one-dimensional hybrid polymers.** 10th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-X), 10-15 października 2014, Zhengzhou, Chiny

Prace mgr, dr, hab.

Prace inżynierskie planowane

Arkadiusz Lesiak : **Materiały kompozytowe na ośniewie 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 diorganofosforany cynku.** Kierujący pracą: dr inż. Maciej Dębowski. Opiekuni naukowy: mgr inż. Konrad Żurawski, planowany termin obrony pracy grudzień 2014