

NANOPARTICLES OF METALS AND OXIDES ON SURFACE OF CARBON FIBERS ARE EFFECTIVE CATALYSTS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF EPOXY OLIGOMERS

Dubkova V. I.

Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus
9 Surganov str., Minsk, 220072, Belarus

Introduction

All increasing interest to the carbon nanostructure systems is caused by the broad capabilities of their effective utilization in the different areas of science, engineering and nanotechnologies. The activities of a technological direction in nanochemistry are oriented on the analysis of the chemical transformations into nanosystems at creation and using theirs in production, and also at developing of the nanotubulenes and nanocomposites, possessing by the unique properties. A subject of the intensive researches last years is also nanodimension particles of the metals, which have the properties different significantly from the ones usual to the volumetric metals. It is caused that they are began to employ at catalysis and at creating of the different technical devices more broad. In this connection it is necessary to consider element-containing carbon fibers in particular metal-containing (Me-CF_s) under a new angle of view. Me-CF_s were developed in the Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus still in the seventieth years of the past century [1]. It was established that the ultra dispersed particles of some metals (nickel, cobalt, copper, platinum) including in a structure of a carbon fiber despite of their rather small contents show a high catalytic activity in the reactions of hydrocarbon transformations [2, 3]. The activated carbon fibers containing of the metals or the oxides of cobalt, copper, nickel, chromium or manganese as an active component were recommended for using as the effective conversion catalysts of a carbon monoxide of [4].

As it is known that, on the one hand, the nanodimension particles of the metals have so a high supply of energy that they can form the chemical combinations with the unusual properties and, on the other hand, the carbon fibers are one of the perspective fillers of the composite materials it was of interest to consider the processes which are taking part on the Me-CF_s – polymer binder interface. In the given work the generalized outcomes of the researches of an influence of the metal - containing inclusions of

nanodimension values uniformly distributed on a surface of the carbon fibers on the thermochemical transformations of the epoxy oligomers, as the most frequently of used matrix in the carbon fiber composites are presented. The epoxy oligomers of aromatic, aliphatic, alicyclic, aliphatic-alicyclic structure and Me-CF_s including of the different members of the D. I. Mendeleev Periodic Table have been used for the researches. Non-modified carbon fibers obtained in the same regimes of a carbonization as for the Me-CF_s were investigated also in the compositions with the oligomers for comparison.

Results and discussion

The researches were shown that the practically all studied metal-containing carbon fibers (Cu-, Zn-, Ti-, Zr-, Sn-, Pb-, Mo-, Fe- -CF_s) in one or another extent have influence on the behavior of the thermochemical transformations of the studied epoxy oligomers. The catalytic action of the Me-CF_s on a process of the epoxy oligomers' disintegration was detected. A temperature of the beginning of an oligomer's decomposition in the presence of the Me-CF_s is considerably lowered and that is in the greater degree, than a quantity of a metal into a carbon fiber is more. The formation of the paramagnetic centers in a heated up binary systems of fiber - oligomer was observed that it was not watched for the separately taken components. The displacement of maxima of heat releases *s* in a side of lower temperatures takes place, and in a series of cases the contour of the DTA-curves is changed. It was detected also that the Me-CF_s initiating of the process of the oligomers' thermal decomposition promote their structurization simultaneously. In the 200-300 °C temperature range that is in the conditions preceded of the process of the epoxy oligomers' homopolymerization there are the new exothermal effects which are flowing with a minor weight's loss of the epoxy oligomers and not characteristic for the individual oligomers and for the mixtures of the oligomers with the unmodified CF_s are discovered. The intensive heat releases are accompanied by the subsequent reduction of a

concentration of the formed paramagnetic centers. It testifies about suppression of the destructive processes developed in a system originally, and about change of the direction of the reactions of the oligomers transformations taking place on the interface surfaces.

Comparison of the data obtained with the results of chemical analysis, indicating to a conversion of the epoxy groups and to formation of an insoluble gel fraction after joint heat treatment of the oligomers with Me-CF_s indicates that the new exothermal effects observed are conditioned by a prevalent process of a formation of a three-dimensional structure of the epoxy polymer on the Me-CF_s surfaces. The determining role in these processes is played of the metal containing inclusions relating to a phase of a metal or its oxide finely divided on the carbon monofibers surfaces and shown clearly on the electron - microscopically pictures. The confirmation of an active role of the metal containing nanoparticle on the transformations of the epoxy oligomer studied into interface surface is served by the detected relations of an amplitude of signal appearing in the electron paramagnetic resonance' spectra (symmetrical unsolved singlet, $g = 2,028$), a speed of conversion of the epoxy groups and output of the insoluble product from amount of metal in the carbon fibers. The researches indicate also relation of a nature of the thermal transformations to chemical structure of the oligomers studied under influencing of the same kind of the Me-CF_s. The selectivity is watched concerning preferential structuring of the oligomers under influence of the Me-CF_s.

Thus, on the basis of the data of the chemical and thermal analysis, EPR- and IR-spectroscopy the conclusion about competitive reactions of a thermal decomposition and a formation of a three-dimensional structure of an

epoxy polymer taking place on the Me-CF_s – oligomer interface surfaces under their joint heating. Taking into consideration of the factors detected the conditions of the directional regulation by the reactions of the epoxy oligomers transformations on the active surfaces of the Me-CF_s were determined. The capability of developing of the composite material on a base of the Me-CF_s and the studied oligomers possessing with the improved characteristics, for example by increasing electrical conductivity, flame resistance, chemical stability, screening X-ray radiation and other properties is shown.

Conclusions

The carbon fibrous materials with uniformly distributed on their surfaces by the nanoparticles of the metals or their oxides are the effective catalysts of the chemical transformations of the epoxy oligomers in an interface zone and ones are perspective for creation of the carbon fibers nanocomposites with the special properties.

References

1. Ermolenko I. N., Lyubliner I. P. and Gulko N. V. Element-containing carbon fibrous materials. Minsk: Science and Engineering, 1982
2. Ermolenko I. N., Saphonova A.M. and Belskaya R. I. etc. Catalytic activity of copper-carbon fibrous catalysts. Informations of A S of BSSA., 1976, № 5. p.17-20.
3. Olfereva T. G., Bragin O.V., Ermolenko I.N. etc. Platinum-carbon fibers are new kind of catalysts of transformations of hydrocarbon. Kinetics and Catalysis, 1977, т. 18, 2, N 2, p. 933-939
4. Patent 695695 (USSR) Catalyst for conversion of monoxide of carboneum. I. N. Ermolenko, V.P. Schukin, A. A. Morozova.

НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЭПОКСИОЛИГОМЕРОВ

Дубкова В. И.

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
ул Сурганова 9, Минск, 220072, Беларусь

Введение

Всё возрастающий интерес к углеродным наноструктурным системам обусловлен широкими возможностями их эффективного использования в различных областях науки, техники и нанотехнологиях. Работы технологического направления в нанохимии ориентированы на изучение химических превращений при создании и использовании наносистем в производстве, а также при разработке нанотубуленов и нанокомпозитов, обладающих уникальными свойствами. Предметом интенсивных исследований в последние годы являются также и наноразмерные частицы металлов, свойства которых существенным образом отличаются от свойств, присущих объёмным металлам. Это вызвано тем, что они находят всё более широкое применение при катализе и создании различных технических устройств. В этой связи под новым углом зрения следует рассмотреть элементоуглеродные волокна, в частности металлоуглеродные (Me-УВ), разработанные в Институте общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси ещё в семидесятых годах прошлого века [1]. Было показано, что ультрадисперсные частицы металлов (никеля, кобальта, меди, платины), включённые в структуру углеродного волокна, несмотря на относительно небольшое их содержание, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях превращений углеводородов [2,3]. Активированные углеродные волокна, содержащие в качестве активного компонента металлы или оксиды кобальта, меди, никеля, хрома или марганца рекомендовались для использования в качестве эффективных катализаторов конверсии окиси углерода [4].

Так как известно, что, с одной стороны, наноразмерные частицы металлов обладают настолько высоким запасом энергии, что могут образовывать химические соединения с необычными свойствами, а с другой стороны, углеродные волокна являются одним из перспективных наполнителей композиционных материалов, представляя

интерес рассмотреть процессы, протекающие на границе раздела фаз Me-УВ — полимерное связующее.

В работе представлены обобщённые результаты исследований влияния металлосодержащих включений наноразмерных величин, равномерно распределённых по поверхности углеродных волокон, на термохимические превращения эпоксидных олигомеров, как наиболее часто применяемой матрицы в углеволокнистых композитах. Для исследований использовали эпоксидолигомеры ароматической, алифатической, алициклической и алифатически-алициклической структуры и металлоуглеродные волокна, включающие различные элементы периодической таблицы Д. И. Менделеева. Немодифицированные УВ, полученные в тех же режимах карбонизации, что и Me-УВ, были также исследованы в композициях с олигомерами для сравнения.

Результаты и обсуждение

Исследования показали, что практически все исследуемые металлоуглеродные волокна (Cu-, Zn-, Ti-, Zr-, Sn-, Pb-, Mo-, Fe-УВ) в той или иной мере влияют на характер термохимических превращений исследуемых эпоксидо-олигомеров. Выявлено каталитическое действие Me-УВ на процесс разложения эпоксидолигомеров: в присутствии Me-УВ значительно понижается температура начала распада олигомера и тем в большей степени, чем больше содержание металла в УВ. В нагреваемой двухкомпонентной системе волокно-олигомер наблюдается образования парамагнитных центров, что не характерно для отдельно взятых компонентов в тех же условиях термообработки. Имеет место смещение максимумов тепловыделений в сторону более низких температур. В ряде случаев изменяется контур кривых ДТА. Было также выявлено, что инициируя процесс термораспада олигомеров, Me-УВ одновременно способствуют их структурированию. В интервале температур 200-300 °С, то есть, в условиях, предшествующих гомополимеризации

эпоксидолигомера, обнаруживаются новые экзотермические эффекты при незначительной потере массы, не характерные для индивидуальных эпоксидолигомеров и для смесей олигомеров с немодифицированными УВ. Интенсивные тепловыделения сопровождаются последующим понижением концентрации образовавшихся парамагнитных центров. Это свидетельствует о подавлении развиваемых первоначально в системе деструктивных процессов и изменении направления протекающих на поверхностях раздела фаз реакций превращений олигомеров.

Сопоставление полученных данных с результатами химического анализа, указывающих на конверсию эпоксидных групп и образование нерастворимой гель-фракции после совместной термообработки олигомеров с Ме-УВ указывает на то, что наблюдаемый новый экзотермический эффект обусловлен преобладающим процессом образования трехмерной структуры эпоксиполимера на поверхности углеродного волокна. Определяющую роль в этих процессах играют металлосодержащие включения, относящиеся к фазе металла или его оксида, дисперсно распределённые по поверхности углеродных моноволокон и отчетливо проявляющиеся на электронно-микроскопических снимках. Подтверждением активной роли металлосодержащих наночастиц в преобразовании исследуемых эпоксидолигомеров в поверхностной зоне служат выявленные зависимости амплитуды появляющегося сигнала в спектрах ЭПР (симметричный неразрешенный синглет, $g = 2,028$), скорости конверсии эпоксид-групп и выхода нерастворимого продукта от процентного содержания металла в углеродных волокнах. Исследования указывают также на зависимость характера термических превращений от химической структуры исследуемого олигомера под влиянием одного и того же вида металлоуглеродного волокна. Наблюдается избирательность в отношении преимущественного структурирования олигомеров под влиянием Ме-УВ.

Таким образом, на основании данных термического анализа, ЭПР-, ИК-

спектроскопии и химического анализа сделано заключение о конкурирующих реакциях термораспада и образования трехмерной структуры эпоксиполимера, протекающих на границе раздела фаз Ме-УВ – олигомер при совместном их нагревании. С учётом выявленных факторов были определены условия направленного регулирования реакциями превращений эпоксидолигомеров на активной поверхности металлоуглеродных волокон и показана возможность разработки на их основе углеволокнистых композитов с улучшенными техническими характеристиками: повышенными электропроводностью, огнестойкостью, хемостойкостью, экранирующими рентгеновское излучение и другими свойствами.

Выводы

Углеродные волокнистые материалы с равномерно распределёнными на их поверхностях наночастицами металлов или их оксидов являются эффективными катализаторами химических превращений эпоксидных олигомеров на границе раздела и перспективны для создания углеволокнистых нанокompозитов со специальными свойствами.

Литература

1. Ермоленко И. Н. , Люблинер И. П. , Гулько Н. В. Элементсодержащие угольные волокнистые материалы .- Мн: Наука и техника, 1982
2. Ермоленко И. Н. , Сафонова А. М. , Бельская Р. И. и др. Каталитическая активность медно-углеродных волокнистых катализаторов . Известия АН БССР. Сер. Хим. Наук, 1976, № 5. с. 17-20.
3. Олферьева Т. Г. , Брагин О. В. , Ермоленко И. Н. и др. Платино-углеродные волокна – новый вид катализаторов превращений углеводородов . Кинетика и катализ, 1977, т. 18, вып. С. 933-939
4. А.с. 695695 (СССР) Катализатор для конверсии окиси углерода . И.Н. Ермоленко, В. П. Щукин, А.А. Морозова и др. Опубл. в Б.И. 1979, № 41.