

**Volodina N. S., Terziyan T. V.,
Safronov A. P., Petrov A. V.**

*Ural Federal University,
51 Lenin street,
620083, Ekaterinburg*

*Phone : +7(343)261-60-46;
E-mail: byakovka@gmail.com*

Thermodynamics of disaggregated polymer composites based on nanosized powders of Ni and NiO*

Technique to obtain disaggregated composites with uniform distribution of the Ni nanoparticles in a polymer matrix were developed on the example of epoxy resin. Disaggregated and aggregated composites based on butyl methacrylate copolymer with 5 wt% methacrylic acid and Ni and NiO nanoparticles have been obtained. Enthalpies of mixing the components compositions in a wide range of compositions were defined using isothermal calorimetry. Parameters adhesive interaction at the interface and glassy polymer structure changes have been calculated. The influence of the chemical nature of nanosized filler on interfacial energy has been revealed.

*This work was done under financial support from RFBR grant № 12-03-31417.

© Volodina N. S., T. V. Terziyan, A. P. Safronov, Petrov A. V., 2015

Introduction

The properties of filled polymer materials are determined by four factors: the chemical nature of the polymer and the filler, filler content, structure of filled polymer composites, and interfacial interaction at the interface ‘polymer – filler’¹.

Mutual arrangement of the filler particles in the polymer matrix is understood to be the structure of filled materials. It is typical of nanosized powder fillers to undergo the process of aggregation, which

is accompanied by the reduction of free surface energy. As a result, these particle aggregates can be the structural elements of a polymer material, along with the single filler particles. The process of aggregation leads to a decrease in interface boundaries in a filled polymer material; intermolecular forces which are on interface boundaries manifest themselves to a lessen degree, which in turn can influence the composite bulk property².

The aim of this study is to develop a method of synthesis of disaggregated composites on the example of epoxy resin with the Ni nanoparticles and to investi-

gate the thermodynamics of interface interaction between butyl methacrylate copolymer with 5 wt% methacrylic acid and Ni and NiO nanoparticles.

Experiment

In order to develop a method for obtaining disaggregated composites, epoxy resin in plastic state was employed as a polymer component. Butyl methacrylate copolymer with 5 wt% methacrylic acid (BMC-5) was used for research into the thermodynamics of filled composites. Copolymer BMC-5 is a commercial product; it was supplied by research institute 'Polymer Technology' based in Dzerzhinsk. Copolymer molecular mass measured by dynamic light scattering using «Brookhaven ZetaPlus» was $3,2 \cdot 10^5$. Nickel Ni nanopowders and nickel oxide NiO were used as fillers; they were obtained in the laboratory of the Institute of Pulse Processes in Electrical Physics of UB RAS by electric explosion of metal wire in an argon atmosphere for nickel and oxygen for nickel oxide.

X-ray diffraction data obtained using BrukerD8 Advance diffractometer revealed that the nickel oxide consists of

98% of the face-centered cubic phase and of 2% of metallic nickel.

Figure 1 shows electron micrographs of the nanopowders obtained with a transmission electron microscope JEOLJEM 2100.

It is seen that the particles are spherical and their size does not exceed 100 nm. High resolution images for Ni show that the particles have a surface structure which differs from that of the core. Presumably, this is due to the presence of the oxide coating on the Ni metal particle surface.

Nanopowders specific surface was determined by BET low temperature adsorption of the nitrogen vapor using an automated adsorption installation Micromeritics TriStar 3000. For the Ni powder, the specific surface area was $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$, and for NiO $16.6 \text{ m}^2/\text{g}$.

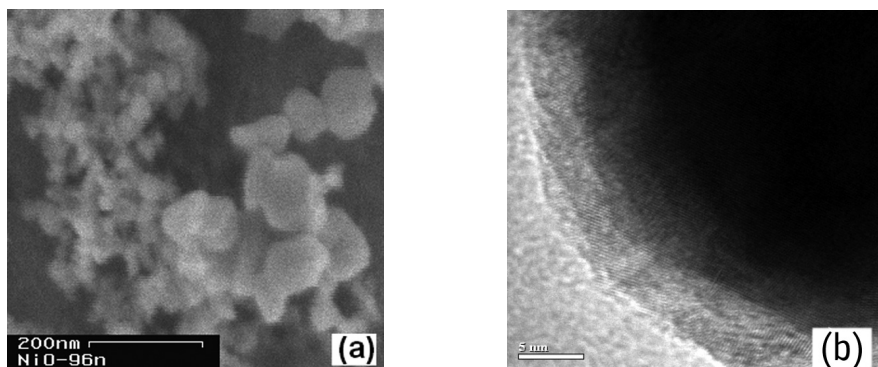


Fig. 1 (a) – electron photograph of nickel oxide particles;
(b) – electron photograph of nickel particle

Results and Discussion

Two methods were used for preparation of polymeric compositions based on nanoparticles and on epoxy resin. The first method led to disaggregated compositions; it composed of the following steps: preparation of nanopowder suspension in ethyl acetate; sonication (RCD) of the suspension in the CPU “Cole_Palmer CPX 750” for 15 min; adding a calculated amount of epoxy resin; processing nanopowder suspension in the presence of epoxy resin using dissolver “Ecos-8100.” Polymer compound was prepared by casting onto a glass substrate, followed by removing the solvent.

The second method was used to obtain aggregated compositions, where the dry powder of filler and epoxy resin were mixed by using a dissolver.

Uniformity of particles distribution was monitored in two ways. Dynamic light scattering data for compounds obtained with the use of an RCD showed the presence of single particle size of ~20 nm. For compositions obtained without RCD, aggregates of more than 100 nm were detected. These data are confirmed by photographs obtained with an optical

microscope, “MIN-8” and presented in Figure 2.

For compounds obtained with RCD, more even particle distribution was observed.

Using the developed methods, nanopowder composition of Ni and NiO with copolymer BMC-5 was obtained; the polymer was added as a 25% solution in ethyl acetate.

For studying the thermodynamics of interfacial interaction in composites, isothermal microcalorimetry method was used. The enthalpies of solution of the polymer (ΔN_1), composite films (ΔN_3) and the enthalpy of wetting powders in chloroform (ΔN_2) were experimentally calculated on the calorimeter DAK-1-1 of Tian-Calvet type in isothermal conditions at 25 °C.

Energy of interfacial interaction was estimated by the amount of enthalpy of mixing of the components of the polymer composition, which was calculated using thermochemical cycle³, according to equation 1:

$$\Delta H^m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 \quad (1)$$

where ω_1 , ω_2 are the mass fractions of the

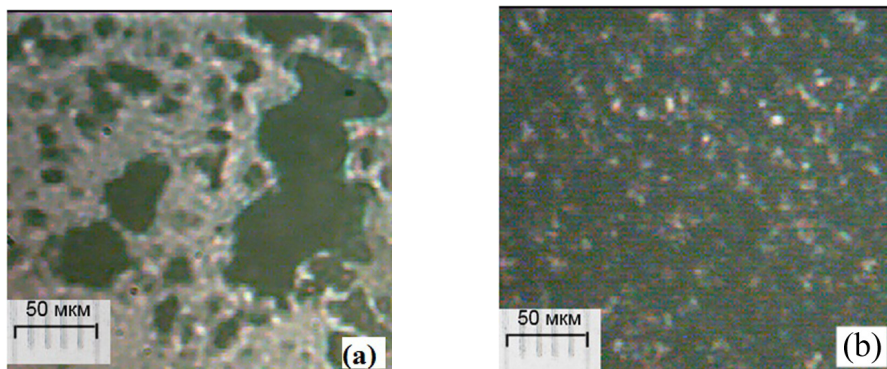


Fig. 2. Micrograph of film ES-KDA/Ni with 70% degree of filling; (a) – without RCD; (b) – with RCD

polymer and the powder in the composite.

Figure 3 shows the concentration dependence of the enthalpy of dissolution for the aggregated and disaggregated compositions based on BMC-5 from the mass of Ni filler. The points of intersection with the ordinate axis at $\omega_{\text{nap}} = 1$ corresponds to the enthalpy of wetting of nanosized nickel powder. The left vertical axis shows the enthalpy of dissolution of BMC-5 in chloroform. The graph shows that the dependence of the two systems can be described by a single curve. Thus, the aggregation process does not affect the thermodynamics of dissolution of the compositions.

To compare influence of the filler nature on the thermodynamics of the interfacial interaction, the concentrations dependence of the enthalpy of dissolution of the compositions BMC-5 with nickel oxide was obtained. Using equation 1, the concentration dependence of the enthalpy of mixing, shown in Fig. 4, were calculated.

It is seen that the dependence ΔH^m for a system with Ni has the alternating form: in the area of small filler content, positive values of the enthalpy of mixing are ob-

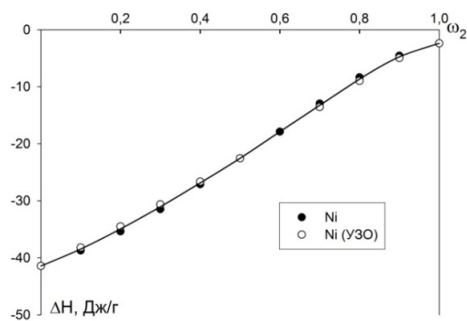


Fig. 3. The concentration dependence of the enthalpy of dissolution of nanocompositions in chloroform

served; in the area of big content, negative; for a system with NiO, the enthalpy of mixing is completely in the negative range.

The data of enthalpy of mixing were processed using a theoretical model describing the thermodynamics of interaction in filled composites⁴. Parameters of adhesive interaction at the interface ($\Delta H_{\text{adr}}^\infty$ is the enthalpy of adhesion per 1 m² of interface and K is adsorption constant), and the parameters of the glassy polymer structure changes (γ is the maximum increase in the proportion of metastable positions in the structure of the polymer and l_0 is the characteristic thickness of the adhesive glassy layer) were calculated. The calculated parameters are given in Table 1.

Table 1

Powder	$\Delta H_{\text{adr}}^\infty$, J/m ²	K	$\gamma \times 10^2$	l_0 , nm
NiO	-0,45	99	1,5	65
Ni	-1,01	98	1,8	980

The table shows that the $\Delta H_{\text{adr}}^\infty$ of polymer matrix to the Ni surface adopts a value which is more exothermic than that of NiO surface, which indicates a

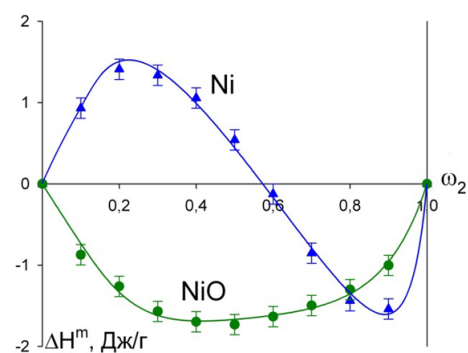


Fig. 4. The concentration dependence of the enthalpy of composites' mixing

strong interaction with the surface of polymer nano-powder metal Ni as compared with the surface of NiO. Given the data of electron microscopy, it can be argued that both powders have the same chemical nature of the surface, and the observed difference is due to the nature of the nanoparticle core. So, in the work⁵, the effect of increasing the protonation of surface hydroxyl groups of the oxide with electro-saturated metal core of aluminium particles had been established. A similar mechanism is possible for the studied systems based on Ni and NiO with a copolymer of BMC-5 under the assumption of the presence of proton-donor interaction. Establishing the detailed mechanism of interfacial interaction requires the use of complex structure techniques.

K values for the two studied powders are close, ie speed of reaching the adsorption equilibrium does not depend on the

chemical nature of the powder and, apparently, is determined by its dispersion.

For compositions based on the metal Ni, greater thickness surface of the adhesive layer l_0 and increase in the proportion of metastable vacancies γ , compared with NiO, are observed. Strong interaction in the interphase layer can lead to the fixing of a non-equilibrium conformation of macromolecules of the copolymer, which is manifested in the larger values of the parameters of the glassy structure.

Thus, studying the thermodynamics of the interaction of nanopowders of metallic nickel and nickel oxide with BMC-5, it was found that the method of producing composites does not affect the interfacial energy, and nickel metal powder contributes significantly to vitrification of the copolymer compared with a powder of nickel oxide.

1. Moczo J., Pukanszky B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties (Review). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008 ; 14 (5):535–563. doi: 10.1016/j.jiec.2008.06.011. [Google Scholar].
2. Mutz M., Holley D.W., Baskaran D., Mays J.W., Dadmun M.D. Impact of nanoparticle size and shape on selective surface segregation in polymer nanocomposites. *Polymer*. 2012 ; 53 (22):5087–5096. doi: 10.1016/j.polymer.2012.08.029. [Google Scholar].
3. Yushkova S., Tager A., Bessonov Yu. , Guzeev V., Ezhev V. Effect of the thermodynamic affinity of plasticizers for polyvinyl chloride on the heat of its interaction with fillers. *Polymer Science U.S.S.R.* 1982 ; 24 (7):1557–1562. doi: 10.1016/0032-3950(82)90436-1. [Google Scholar].
4. Safronov A., Istomina A., Terziyan T., Polyakova Yu., Beketov I. Interfacial Adhesion and the Nonequilibrium Glassy Structure of a Polymer on the Enthalpy of Mixing of Polystyrene-Based Filled Composites. *Polymer Science. Series A*. 2012 ; 54(3):214. [Google Scholar].
5. Ezhovsky Yu. K. Surface nanostructures based on tantalum and aluminum oxides. *Journal of Physical Chemistry. Journal of Physical Chemistry*. 2010 ; 84(2):261. doi: 10.1134/S0036024410020172. [Google Scholar].

**Н. С. Володина, Т. В. Терзиян,
А. П. Сафронов, А. В. Петров**

*Уральский федеральный университет,
пр. Ленина, 51, 620000, Екатеринбург
Тел.: (343) 261-60-46;
E-mail: byakovka@gmail.com*

Термодинамика дезагрегированных полимерсодержащих композиций на основе нанодисперсных порошков Ni и NiO*

На примере эпоксидной смолы разработана методика получения дезагрегированных композитов с равномерным распределением наночастиц Ni в полимерной матрице. Получены дезагрегированные и агрегированные композиты на основе сополимера бутилметакрилата с 5% масс. метакриловой кислотой и наночастиц Ni и NiO. Методом изотермической калориметрии с помощью термохимического цикла определены энтальпии смешения компонентов композиций в широком диапазоне составов. С использованием термодинамического подхода в описании наполненных полимерных композиций на основе данных энтальпии смешения рассчитаны параметры адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз и изменения стеклообразной структуры полимера. Обнаружено влияние химической природы нанодисперсного наполнителя на энергетику межфазного взаимодействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31417.

© Володина Н. С., Терзиян Т. В., Сафронов А. П., Петров А. В., 2015

Введение

Свойства наполненных полимерных материалов, определяются четырьмя основными факторами: химической природой полимера и наполнителя, содержанием наполнителя, структурой организации наполненной полимерной композиции и межфазным взаимодействием на границе раздела фаз полимер – наполнитель [1].

Под структурой наполненных материалов понимают взаимное расположе-

ние частиц наполнителя в полимерной матрице. Для нанодисперсных порошков наполнителя характерен процесс агрегирования, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии. В результате структурными элементами наполненного полимерного материала, кроме единичных частиц наполнителя, могут быть агрегаты частиц. Процесс агрегирования приводит к уменьшению межфазной

границы в наполненном полимерном материале, и в меньшей степени проявляют себя силы межмолекулярного взаимодействия, реализуемые на границе раздела фаз, что в свою очередь может повлиять на объемные свойства композита [2].

В этой связи целью настоящей работы стало: разработка методики по-

Экспериментальная часть

Для разработки методики получения дезагрегированных композиций в качестве полимерного компонента использовали эпоксидную смолу КДА в вязкотекучем состоянии. Для изучения термодинамики наполненных композитов использовали сополимер бутилметакрилата с 5 масс.% метакриловой кислоты (БМК-5). Сополимер БМК-5 является промышленным продуктом, был предоставлен НИИ «Технологии полимеров» г. Дзержинска. Молекулярная масса сополимера, измеренная методом динамического рассеяния света на приборе Brookhaven ZetaPlus, составила $3,2 \cdot 10^5$. В качестве наполнителей были использованы нанопорошки никеля Ni и оксида никеля NiO, полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического

лучения дезагрегированных композитов на примере эпоксидной смолы с наночастицами Ni; изучение термодинамики межфазного взаимодействия композиций сополимера бутилметакрилата с 5 % масс. метакриловой кислоты (БМК-5) и наночастиц Ni и NiO.

взрыва проволоки металла в атмосфере аргона для никеля и кислорода для оксида никеля.

Из рентгеноструктурных данных, полученных с помощью дифрактометра BrukerD8 Advance, установлено, что оксид никеля на 98 % состоит из кубической гранецентрированной фазы и на 2 % – из металлического никеля.

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии нанодисперсных порошков, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOLJEM 2100.

Видно, что частицы имеют сферическую форму и их размер не превышает 100 нм. На фотографии высокого разрешения для Ni видно, что частицы имеют структуру поверхности, отличающуюся от ядра. По-видимому, это связано с наличием оксидной оболочки на

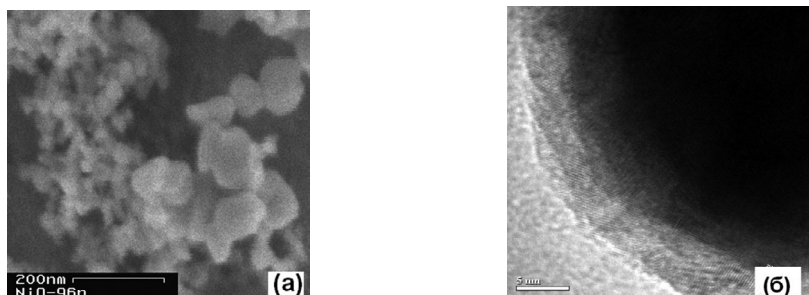


Рис. 1. Нанодисперсные порошки: *а* – электронная фотография частиц оксида никеля; *б* – электронная фотография частицы никеля

поверхности металлических частиц Ni.

Удельная поверхность нанопорошков была определена методом БЭТ по низкотемпературной сорбции паров азота с помощью автоматической

сорбционной установки Micromeritics TriStar 3000. Для порошка Ni величина удельной поверхности составила $8,0 \text{ м}^2/\text{г}$, а для NiO $16,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты и обсуждение

Для получения полимерных композиций на основе наночастиц и эпоксидной смолы были использованы две методики. Первая методика – получение дезагрегированных композиций – включала стадии: приготовление суспензии нанопорошка в этилацетате; ультразвуковую обработку (УЗО) суспензии на процессоре Cole_Palmer CPX 750 в течение 15 мин.; добавление рассчитанного количества эпоксидной смолы; обработку суспензии нанопорошка в присутствии эпоксидной смолы на диссольвере «Экрос-8100». Полимерную композицию получали методом полива на стеклянную подложку с последующим удалением растворителя.

Вторая методика использовалась для получения агрегированных композиций, где с помощью диссольвера смешивались сухой порошок наполнителя и эпоксидная смола.

Однородность распределения частиц контролировали двумя способа-

ми. Данные динамического рассеяния света для композиций, полученных с применением УЗО, показали наличие единичных частиц размером $\sim 20 \text{ нм}$. Для композиций, полученных без УЗО, обнаружены агрегаты размером более 100 нм . Эти данные подтверждаются фотографиями, полученными с помощью оптического микроскопа «МИН-8» и представленными на рис. 2.

Для композиций, при получении которых использовалась УЗО, наблюдается более равномерное распределение частиц.

Используя разработанные методики, были получены композиции нанодисперсных порошков Ni и NiO с сополимером БМК-5, где полимер добавлялся в виде 25 %-го раствора в этилацетате.

Для изучения термодинамики межфазного взаимодействия в композитах использовали метод изотермической микрокалориметрии. Экспериментально измеряли энтальпии растворения

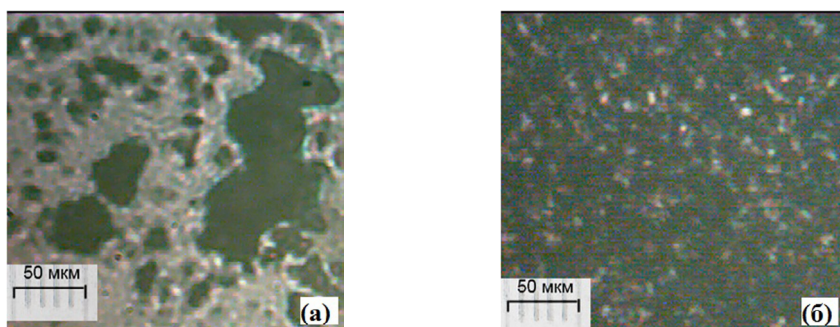


Рис. 2. Микрофотография пленки ЭС-КДА/Ni со степенью наполнения 70 %: а – без применения УЗО; б – с применением УЗО

полимера (ΔH_1), композиционных пленок (ΔH_3), а также энтальпии смачивания порошков в хлороформе (ΔH_2) на калориметре ДАК-1-1 типа Тиана-Кальве в изотермических условиях при 25 °С.

Энергетику межфазного взаимодействия оценивали величиной энтальпии смешения компонентов полимерной композиции, которую рассчитывали с помощью термохимического цикла [3], по уравнению 1:

$$\Delta H^m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 \quad (1)$$

где ω_1 , ω_2 – массовая доля полимера и порошка в композите.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости энтальпии растворения для агрегированных и дезагрегированных композиций на основе БМК-5 от массового содержания наполнителя Ni. Точки пересечения кривых с осью ординат при $\omega_{\text{нап}} = 1$ отвечают величине энтальпии смачивания нанодисперсного порошка никеля. На левой оси ординат приведена величина энтальпии растворения БМК-5 в хлороформе. Из графика видно, что зависимости для двух систем могут быть описаны одной кривой. Таким образом, процесс агрегации не влияет на термодинамику растворения композиций.

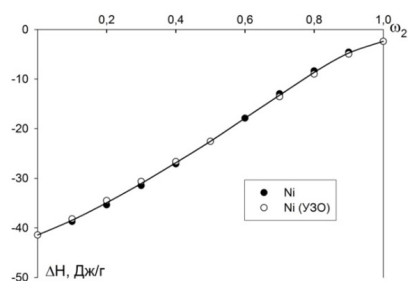


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпии растворения нанокomпозиций в хлороформе

Для сравнения влияния природы наполнителя на термодинамику межфазного взаимодействия была получена концентрационная зависимость энтальпии растворения для композиций БМК-5 с оксидом никеля. Используя уравнение 1, были рассчитаны концентрационные зависимости энтальпии смешения, представленные на рис. 4.

Видно, что зависимость ΔH^m для системы с Ni имеет знакопеременный вид: в области малого содержания наполнителя наблюдается положительные значения энтальпии смешения, в области большего содержания – отрицательные; а для системы с NiO энтальпия смешения полностью находится в области отрицательных значений.

Данные энтальпии смешения были обработаны с помощью теоретической модели, описывающей термодинамику взаимодействия в наполненных композитах [4]. Были рассчитаны параметры адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз ($\Delta H_{\text{адг}}^\infty$ – энтальпия адгезии в расчете на 1 м² межфазной поверхности и К – константа адсорбции) и параметры изменения стеклообразной структуры полимера (γ – максимальное увеличение доли метастабильных вакансий в структуре

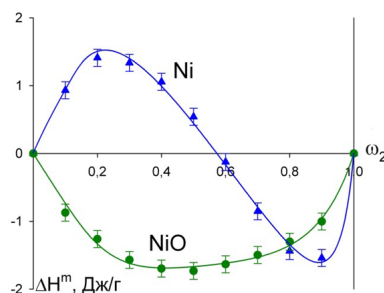


Рис. 4. Концентрационная зависимость энтальпии смешения композитов

полимера и l_0 – характерная толщина адгезионного стеклообразного слоя). Рассчитанные параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Порошок	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	K	$\gamma \times 10^2$	l_0 , нм
NiO	-0,45	99	1,5	65
Ni	-1,01	98	1,8	980

Из таблицы видно, что $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ полимерной матрицы к поверхности Ni принимает более экзотермическое значение, чем к поверхности оксида никеля, что свидетельствует о более сильном взаимодействии полимера с поверхностью нанопорошка металлического Ni по сравнению с поверхностью NiO. Учитывая данные электронной микроскопии, можно утверждать, что оба порошка имеют одинаковую химическую природу поверхности, и наблюдаемое различие обусловлено природой ядра наночастицы. Так, в работе [5] обнаружен эффект повышения протонизации поверхностных гидроксильных групп оксида за счет электронасыщенного металлического ядра частиц алюминия [5]. Аналогичный механизм возможен для исследуемых систем на основе Ni и NiO с сополимером БМК-5 в предпо-

ложении наличия протонодонорного взаимодействия. Установление детального механизма межфазного взаимодействия требует использования комплекса структурных методов.

Значения K для двух изученных порошков близки, т. е. скорость достижения адсорбционного равновесия не зависит от химической природы порошка и, по-видимому, определяется его дисперсностью.

Для композиций на основе металлического Ni наблюдается большее значение толщины поверхности адгезионного слоя l_0 и увеличения доли метастабильных вакансий γ , по сравнению с NiO. Сильное взаимодействие в межфазном слое может приводить к фиксации неравновесной конформации макромолекул сополимера, что проявляется в больших значениях параметров стеклообразной структуры.

Таким образом, на примере изучения термодинамики взаимодействия нанопорошков металлического никеля и оксида никеля с БМК-5 установлено, что методика получения композитов не влияет на энергетику межфазного взаимодействия, а также металлический порошок никеля способствует значительному стеклованию сополимера по сравнению с порошком оксида никеля.

1. Moczó J., Pukanszky B. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2008. V. 14. P. 535.
2. Mutz M., Holley D. W., Baskaran D., Mays J. W., Dadmun M. D. // Polymer. 2012. V. 53. P. 5087.
3. Юшкова С. М., Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Гузев В. В., Ежов В. С. // Высокомолекулярные соединения. А. 1982. Т. 24, № 7. С. 1373.
4. Сафронов А. П., Истомина А. С., Терзиян Т. В., Полякова Ю. И., Бекетов И. В. // Высокомолекулярные соединения. А. 2012. Т. 54, № 3. С. 411.
5. Ежовский Ю. К. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 2. С. 314.