

Влияние на технологичния режим върху структурата и свойствата на нанокompозитни материали на основа винилиден флуорид – хексафлуоропропенов съполимер и различни наноглини

Людмила Борисова, Димитрина Кирякова, Атанас Атанасов, Георги Костов

The effect of technological regime on the structure and properties of nanocomposite materials based on vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer and different nanoclays: The effect of conditions of preparation of nanocomposite materials based on vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer and two types organically modified nanoclays on the physicomechanical properties and formation of β - phase were studied. Cloisite[®]30B (with modifier contains methyl, tallow, bis-2-hydroethyl quaternary ammonium cation and chloride anion) and Cloisite[®]15A (contains dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium cation with chloride anion) were used. The optimal composition and procedure for obtaining of nanomaterials with the highest tensile properties and maximum content of piezoelectric β - phase were proposed. The comparative analysis of the properties was made according to our previous studies on materials of the same base copolymer and other conditions for preparation of nanocomposites.

Key words: vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, nanoclays, nanocomposites, properties, β - phase.

ВЪВЕДЕНИЕ

Известно е, че съполимерите на винилиден флуорида (ВДФ) с трифлуорхлороетилен, тетрафлуороетилен, трифлуороетилен и други могат да кристализират в полярната β - фаза. При тези съполимери кристалността и желаната полярна фаза се контролират чрез съдържанието на съмомера (или съмомерите) в съполимера и условията на получаване на нанокompозитите [1, 2].

Изследванията в последните години потвърждават, че добавянето на подходящи наноразмерни пълнители (органомодифициран монтморилонит и др.) имат склонност да стабилизират β - фазата [1]. За целенасочено регулиране на кристалната структура на винилиден флуорид–хексафлуоропропеновите (ВДФ-ХФП) съполимери и за повишаване на количеството на по-полярната β - фаза, за сметка на неполярната α - фаза, трябва да се установи оптималното количество органомодифицирана наноглина. Предполага се, че слоестите наночастици имат склонност да спомагат растежа и да стабилизират β - фазата в поливинилиден флуорида (ПВДФ) и съполимерите на ВДФ. Това е свързано с пространственото ограничение на полимерните вериги от наночастиците. Поради тази причина макромолекулите се сорбират върху равните (плоските) повърхности на наноглините. Друга възможност за повишаване на стабилизирания β - фаза е чрез заредени диполни взаимодействия [3, 4].

Монтморилонитът (ММТ) е най-често срещания слоест силикат, използван за получаването на полимерни нанокompозити. Това се дължи на способността на слоестата му структура към набъбване. Въпреки това, естествено заредените му силикатни слоеве го правят несъвместим с хидрофобните полимери. Липсата на афинитет между хидрофилния силикат и хидрофобния полимер може да доведе до агрегация на ММТ в полимерната матрица. Също така, повърхностните взаимодействия в агрегираните морфологии предполагат нежелани реакции [5]. В този случай е необходима предварителна обработка на силиката. Суровият ММТ обикновено съдържа хидратирани Na^+ или K^+ катиони. Те могат да бъдат заменени чрез йонообменни реакции с катионни повърхностноактивни вещества, включително аминокиселини, органични амониеви соли и др., за да направят хидрофилните силикатни повърхности органofilни [6].

В настоящата работа е изследвано влиянието на органичния модификатор, нанесен на наноглини на основа монтморилонит (Cloisite[®]30B и Cloisite[®]15A), и

технологичния режим на получаване на нанокomпозити от винилиден флуорид–хексафлуоропропен съполимер при смесване от стопилка.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Материали

Използван е прахообразен винилиден флуорид–хексафлуоропропен (ВДФ-ХФП) съполимер със съдържание на 15 mol% ХФП (Arkema, Франция), температура на топене 117°C и индекс на стопилка 6.52 g/10 min (200°C, натоварване 98 N).

Като пълнители – органично модифицирани наноглини на основа монтморилонит (Cloisite®30В и Cloisite®15А) на фирмата Southern Clay Products Inc. (САЩ). Cloisite®30В е амониевозаместен монтморилонит с бис-2-(хидроетил)метил опашка (90 meq/100 g, междуплоскостно разстояние $d_{001} = 18.5 \text{ \AA}$ и плътност 1.98 g/cm³). Органичният модификатор на Cloisite®15А е с диметил, дехидрогенирана опашка (125 meq/100 g, междуплоскостно разстояние $d_{001} = 31.5 \text{ \AA}$ и плътност 1.66 g/cm³).

Получаване на композициите

Композициите със съдържание на 1, 3, 6 и 10 mass% на Cloisite®30В или Cloisite®15А и ВДФ-ХФП съполимер са хомогенизирани в прахообразно състояние чрез разбъркване 10 min при 50 – 60°C и след това двукратно в апарат „Brabender“ при температура 200°C. Пресовани са на лабораторна преса тип РН1 (Англия) между алуминиево фолио при следните условия: дебелина на образците около 1 mm, температура 200°C, време на затапяне 3 min при 200°C, налягане при пресоване 12 МПа, скорост на охлаждане 40°C/min под налягане (режим 1) и без налягане (режим 2). Образците, получени по технологичен режим 2, в последствие са нагreti за 5 h при 90°C и охладени до стайна температура (режим 3).

Методи на изследване

Образците под формата на филм са анализирани с помощта на спектрофотометър на фирмата “Bruker” (Германия) в интервала 4000–400 cm⁻¹ с Tensor 27. За определяне на относителното количество на β- фазата в изходния ВДФ-ХФП съполимер и нанокomпозитите му, спектрите са обработени със софтуер OPUS – 65. За всеки образец фракцията на β- кристалната фаза (F_{β}^{IR}) е изчислена по формулата: $F_{\beta}^{IR} = A_{\beta} / (1.26A_{\alpha} + A_{\beta})$, където: A_{α} и A_{β} са височините на пиковите, съответно при 764 и 840 cm⁻¹; коефициентът 1.26 е отношението на абсорбционните коефициенти при 764 и 840 cm⁻¹ [7, 8].

Якостта при опън, относителното удължение и другите характеристики на изходния съполимер и нанокomпозитните материали на негова основа са определени на динамометър „INSTRON“, модел 4203 (Англия), при скорост 100 mm/min и стайна температура.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Характерните кристални полиморфни модификации на ПВДФ, докладвани в литературата, са α-, β-, γ- и δ- [9]. Термодинамично най-стабилната е α- полиморфна модификация, при която конформацията на веригата съдържа TGTC' (II тип) верижна структура. Най-важната е β- модификацията (I тип), притежаваща планарна (изцяло транс) зиг-заг структура. Диполният ъ момент е най-висок, в сравнение с останалите модификации. За ПВДФ β- фазата може да бъде получена от α- фаза чрез едноосно или двуосно разтягане на полимерен филм и/или едновременно разтягане и поляризация на филма [10], от γ- фаза, от δ- фаза и от стопилка. Съполимерът на ВДФ с ХФП и композитните материали на негова основа, поради ниското съдържание на ХФП (до 10 – 15 mol%), може да се анализират аналогично на ПВДФ [3, 11].

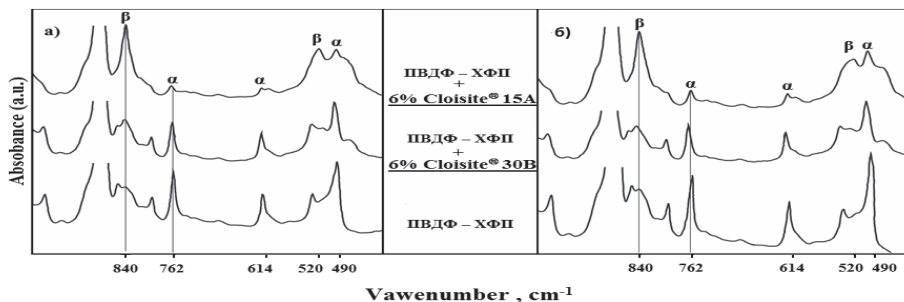
Механизмът на образуване на активни центрове на кристализация в чистия съполимер е ограничен от броя на наличните възможни конформации и от броя на молекулите. Присъстващите наноразмерни частици на пълнителя в малки количества в определена степен играят ролята на активни зародиши на кристализация. Имайки предвид слоестата структура на използваните наноглини и размерите на слоя (дебелина 1–10 nm и дължина ~100 nm), се предполага, че в голяма степен това способства за увеличаването на β - фазата, която е с изцяло планарна конформация.

Отношението на междуплоскостното разстояние на двете наноглини Cloisite®30B и Cloisite®15A е 1.7. Приблизително същото е и отношението на съдържанието на получената β - фаза ($\beta_{\text{Cloisite15A}}/\beta_{\text{Cloisite30B}}$) в композициите с различна степен на напълване – Таблица 1. Това би могло да се приеме като доказателство, че междуплоскостното разстояние на изходните органично модифицирани наноглини е от изключително значение за формирането на β - фаза в ВДФ-ХФП съполимер при тези условия на получаване на нанокompозитите.

Таблица 1. Съдържание на β - фаза в нанокompозити от ВДФ-ХФП съполимер, получени при различни условия

Съдържание на наноглина, mass%	Съдържание на β - фаза, %								
	Режим 1			Режим 2			Режим 3		
	Cloisite®		$\beta_{\text{Cloisite15A}}$	Cloisite®		$\beta_{\text{Cloisite15A}}$	Cloisite®		$\beta_{\text{Cloisite15A}}$
	15A	30B	$\beta_{\text{Cloisite30B}}$	15A	30B	$\beta_{\text{Cloisite30B}}$	15A	30B	$\beta_{\text{Cloisite30B}}$
0	30	30	-	37	37	-	38	38	-
1	60	36	1.7	49	39	1.3	59	39	1.3
3	86	50	1.7	65	41	1.6	63	43	1.5
6	-	55	-	83	46	1.8	76	44	1.7
10	-	68	-	76	52	1.5	87	49	1.8

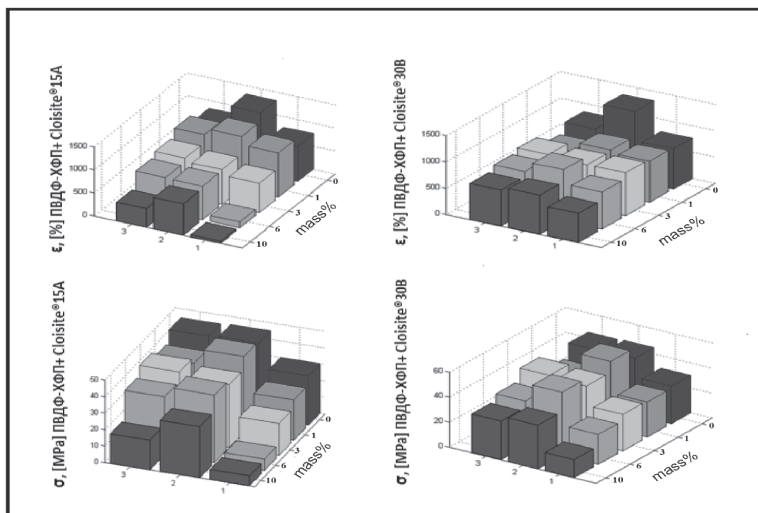
За композитите на основа Cloisite®15A, получени по технологичен режим 1, най-високо съдържание на β - фаза се наблюдава при този с 3 mass% наноглина – 86%. За тези, получени по режими 2 и 3, съдържанието на β - фаза е 83 и 87%, при съдържание съответно 6 и 10 mass% Cloisite®15A. При композитите на основа ВДФ-ХФП съполимер и Cloisite®30B съдържанието на β - фаза в нанокompозитите е сравнително по-малко (50–68%).



Фиг. 1. ИЧ- спектри на нанокompозитни материали на основа ПВДФ-ХФП и наноглини Cloisite®30B или Cloisite®15A, получени по технологичен режим 2 (а) и режим 3 (б)

На Фиг. 1 е показан инфрачервения спектър на изходния съполимер (ПВДФ-ХФП) и композитните наноматериали, съдържащи 6 mass% Cloisite®15 A и Cloisite®30B, получени по технологични режими 2 и 3. Ясно се вижда, че съдържанието на β - фаза се увеличава повече при нанокompозити на основа Cloisite®15A (Табл. 1, Фиг. 1а и б) за сметка на понижаването на съдържанието на α - фазата в изходния ВДФ-ХФП съполимер.

Вижда се, че якостта при опън σ на изходния ПВДФ-ХФП е най-висока при режими 3 и 2 (съответно 44.4 и 44.9 МПа) – Фиг. 2. Относителното удължение при опън ϵ е най-високо за образци от изходен съполимер, получени по режим 2 – 1320%, докато за режими 1 и 3 то е съответно 770 и 830%. За нанокompозитните ма-



Фиг. 2. Деформационноякостни свойства на нанокompозитни материали на основа ПВДФ-ХФП и наноглини Cloisite®30B или Cloisite®15A, получени по технологични режими 1, 2 и 3

териали, съдържащи 1 mass% органично модифицирана наноглина Cloisite®15A, якостта при опън се увеличава значително – от 24.5 за наноматериалите, получени по технологичен режим 1, на 46 и 37 МПа за режими 2 и 3. При същото съдържание на Cloisite®30B в композициите якостта е съответно 27.9, 53.4 и 33.5 МПа (режими 1, 2 и 3), т. е. най-висока якост притежават образците, получени при технологичен режим 2. Увеличението на относителното удължение на нанокompозитите спрямо това на изходния ПВДФ-ХФП е средно с 20 – 25% за технологични режими 1 и 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвано влиянието на органичния модификатор, нанесен на наноглини на основа монтморилонит (Cloisite®30B и Cloisite®15A), и технологичния режим на получаване на нанокompозити от винилиден флуорид–хексафлуоропропенов съполимер при смесване от стопилка. Установено е увеличаване на съдържанието на β - фаза при материалите на основа Cloisite®15A, за сметка на понижаването на съдържанието на α - фазата в изходния съполимер. Якостта при опън на ВДФ-ХФП съполимер е най-висока при технологични режими 3 и 2, съответно 44.4 и 44.9 МПа. За композитите, съдържащи 1 mass% органично модифицирана наноглина

Cloisite®15A, якостта при опън се увеличава значително – от 24.5 за наноматериалите, получени по технологичен режим 1, на 46 МПа за режим 2. При същото съдържание на Cloisite®30B в композициите якостта е 53.4 МПа за режим 2. Увеличението на относителното удължение на нанокompозитите спрямо това на изходния съполимер е 20 – 25%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shah, D., P. Maiti, E. Gunn, D.F. Schindt, D.D. Jiang, C.A. Batt, E.P. Giannelis. Dramatic Enhancements in Toughness of Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites via Nanoclay-Directed Crystal Structure and Morphology. *Adv. Mater.*, 2004, 16/14, 1173–1177.
- [2] Lu, Y., J. Claude, B. Neese, Q.M. Zhang, Q. Wang. A Modular Approach to Ferroelectric Polymers with Chemically Tunable Curie Temperatures and Dielectric Constants. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128/25, 8120–8121.
- [3] Priya, L., J.P. Jog. Poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Crystallization and dynamic mechanical behavior studies. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 2002, 40/15, 1682–1689.
- [4] Priya, L., J.P. Jog. Polymorphism in intercalated poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89/8, 2036–2040.
- [5] Thostenson, E.T., C. Li, T. Chou. Review: Nanocomposites in Context. *Compos. Sci. Technol.*, 2004, 4, 15–24.
- [6] Gao, F. Clay/Polymer Composites: The Story. *Mater. Today*, 2004, 23, 50–55.
- [7] Sobhani, H., M. Razavi-Nouri, A.A. Yousefi. Effect of flow history on poly(vinylidene fluoride) crystalline phase transformation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104/1, 89–94.
- [8] Huan, Y., Y. Liu, Y. Yang, Y. Wu. Influence of extrusion, stretching and poling on the structural and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104/2, 858–862.
- [9] Gregorio, R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 100/4, 3272–3279.
- [10] Sajkiewicz, P., A. Wasiak, Z. Goclowski. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). *Eur. Polym. J.*, 1995, 35/3, 423–429.
- [11]. Tomer, V., E. Manias, C. A. Randall. High field properties and energy storage in nanocomposite dielectrics of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene). *J. Appl. Phys.*, 2011, 110, 0441071–04410710.

За контакти:

Проф. дхн Георги Костов, Катедра “Органични химични технологии”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: georgikostov43@gmail.com

Доц. д-р Атанас Атанасов, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: aatanassov@btu.bg

Гл. ас. д-р Димитрина Кирякова, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: dskiryakova@abv.bg

Докторант Людмила Борисова, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: liusiila1976@gmail.com

Докладът е рецензиран