

University of Groningen

Block copolymers based on poly(vinylidene fluoride)

Voet, Vincent

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2015

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Voet, V. (2015). *Block copolymers based on poly(vinylidene fluoride)*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [S.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

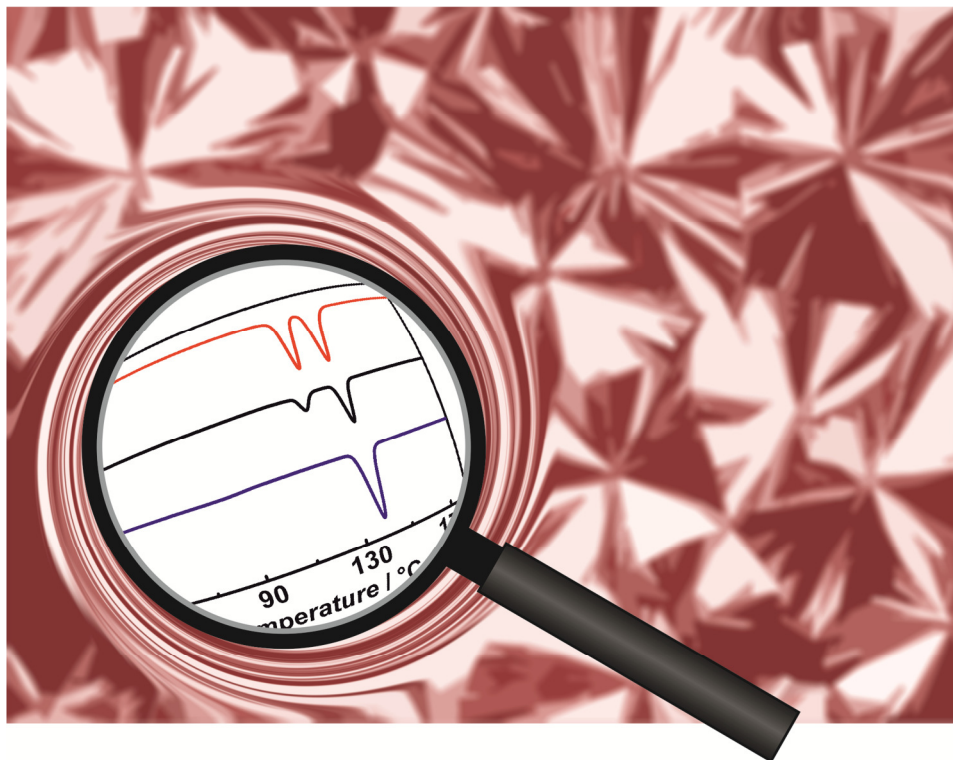
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Polyvinylideenfluoride is na polytetrafluorethyleen, bekend onder de merknaam Telfon, het meest geproduceerde fluorpolymeer. De populariteit van polyvinylideenfluoride, of kortweg PVDF, kan worden toegeschreven aan de hoge thermische stabiliteit en chemische inertie van dit polymeer in combinatie met het ferro-elektrische gedrag. De ferro-elektriciteit vindt zijn oorsprong in de sterke moleculaire dipool van de β -kristallijne fase. Daardoor kan dit polymeer worden geïmplementeerd in hightech toepassingen gerelateerd aan elektronica en energieopwekking. Copolymerisatie van vinylideenfluoride met andere monomeren leidt tot een breed scala aan producten, van thermoplasten en elastomeren tot thermoplastische elastomeren, met als gevolg regelbare thermische, chemische, mechanische of elektrische eigenschappen. Naast de industrieel vervaardigde gefluoreerde statistische copolymeren is de interesse in blok-, ent- en alternerende copolymeren op basis van PVDF de laatste jaren aanzienlijk toegenomen. De zelforganisatie van PVDF-bevattende blokcopolymeren tot goed geordende morfologiën kan leiden tot functionele nanomaterialen met ferro-elektrische en multiferroïsche (magneto-elektrische) eigenschappen, toepasbaar in sensoren en dataopslagapplicaties.

Dit proefschrift beschrijft de synthese van verschillende goed gedefinieerde blokcopolymeren met PVDF segmenten en richt zich in detail op hun kristallisatie en fasegedrag. Daarnaast wordt het gebruik van deze blokcopolymeren als uitgangsstof voor nanoporeus PVDF en PVDF-houdende nanocomposieten gepresenteerd en hun ferro-elektrische en ferromagnetische eigenschappen besproken.



Impressie van sequentiële kristallisatie in PLLA-*b*-PVDF-*b*-PLLA triblokcopolymeren: het kristallisatiegedrag van de PLLA segmenten, die kristalliseren bij een lagere temperatuur dan PVDF, wordt sterk beïnvloed door de samenstelling van het blokkopolymeer.

Hoofdstuk 1 geeft een compact overzicht weer van de literatuur aangaande de synthese, zelforganisatie en mogelijke toepassingen van blokkopolymeren met PVDF segmenten.

Hoofdstuk 2 richt zich op poly(L-lactide)-*blok*-polyvinylideenfluoride-*blok*-poly(L-lactide), of kortweg PLLA-*b*-PVDF-*b*-PLLA, triblokcopolymeren. Ten eerste werd de syntheseroute naar deze blokkopolymeren verkend, waarbij de Cu(I)-gekatalyseerde azide-alkyn “klik” reactie van gefunctionaliseerde PVDF en PLLA homopolymeren werd toegepast. Vervolgens werd de sequentiële kristallisatie van beide blokken bestudeerd. Bij verhoogde temperatuur vormen de dubbel-kristallijne PLLA-*b*-PVDF-*b*-PLLA copolymeren een homogene smelt. Tijdens afkoeling vindt er echter fasescheiding plaats veroorzaakt door kristallisatie, wat resulteert in een geordende lamellaire nanostructuur. Hoewel de ferro-elektrische

β -polymorf aanvankelijk werd gevormd tijdens het oplosmiddelgieten, werd de α -polymorf uiteindelijk verkregen na kristallisatie van het blokkopolymeer vanuit de smelt. Het kristallisatiegedrag van de PLLA segmenten, die kristalliseren bij een lagere temperatuur dan PVDF, werd sterk beïnvloed door de samenstelling van het blokkopolymeer. Bovendien was de kristallisatie van de PLLA blokken begrensd binnen de interlamellaire gebieden van de reeds gevormde PVDF sferulieten.

Een soortgelijke “klik” strategie werd uitgevoerd om dubbel-kristallijne triblokkopolymeren te maken bestaande uit inwendige polyvinylideenfluoride en uitwendige poly(3-hexylthiofeen) segmenten. Deze P3HT-*b*-PVDF-*b*-P3HT copolymeren staan centraal in Hoofdstuk 3. In tegenstelling tot PLLA-*b*-PVDF-*b*-PLLA werd er een microfase gescheiden smelt verkregen en kristallisatie van P3HT en PVDF blokken vond plaats binnen de fase gescheiden domeinen. Het rijke fasegedrag gaf aanleiding tot hiërarchische ordening op verschillende lengteschalen: π - π stapeling van de polythiofeen hoofdketens, lamellaire pakking van hexyl zijketens, semikristallijne lamellaire organisatie van P3HT en blokkopolymeer microfasescheiding van PVDF en P3HT.

Blokkopolymeren met een afbreekbare component verschaffen een rechtstreekse route naar poreuze nanogestructureerde materialen met gewenste functionaliteit en regelbare poriegrootte. Hoofdstuk 4 beschrijft de fabricage van nanoporeus PVDF en PVDF/nikkel nanocomposieten vanuit polystyreen-*blok*-polyvinylideenfluoride-*blok*-polystyreen. De ontwikkelde synthesemethode naar semikristallijn PS-*b*-PVDF-*b*-PS is gebaseerd op de gecontroleerde radicaalpolymerisatie van styreen vanaf eindgefunctionaliseerde Cl-PVDF-Cl macroinitiatoren. De alternerende kristallijn-amorfe lamellaire nanostructuur binnen de sferulitische superstructuur werd waargenomen voor verschillende blokkopolymeer samenstellingen, en bevestigde daarbij de dominante rol die de kristallisatie speelt gedurende de structuurvorming. De amorfe polystyreen domeinen werden selectief verwijderd door middel van chemische etsing, wat leidde tot een nanoporeuze PVDF matrix. Vervolgens werden PVDF/Ni nanocomposieten verkregen met behulp van stroomloos vernikkelen. De lamellaire morfologie en de PVDF β -fase, die beide hun oorsprong vonden in de zelforganisatie van het blokkopolymeer, bleven behouden tijdens het ets proces en de vernikkeling.

Om de reeks van goed geordende PVDF-houdende nanocomposieten uit te breiden werd er een aanvullend blokcopolymeer systeem ontwikkeld bestaande uit inwendige polyvinylideenfluoride en uitwendige poly(*tert*-butylmethacrylaat) segmenten: PtBMA-*b*-PVDF-*b*-PtBMA. Hoofdstuk 5 begint met het bespreken van de syntheseroute die gebaseerd is op dezelfde strategie die is toegepast om PS-*b*-PVDF-*b*-PS te maken, en vervolgt met een studie naar de kristallisatie-gestuurde zelforganisatie van deze blokcopolymeren. De zuur-gekatalyseerde hydrolyse van *tert*-butyl groepen en de daaropvolgende opvulling van het resterende polymeer sjabloon door vernikkeling of sol-gel synthese resulteerde in respectievelijk PVDF/PMAA/Ni en PVDF/PMAA/SiO₂ nanocomposieten. Zowel de PVDF β -kristallijne fase als de lamellaire morfologie bleven behouden in alle composieten. Om de eigenschappen van de vervaardigde PVDF-houdende nanocomposieten te verkennen werden de ferro-elektrische eigenschappen van de blokcopolymeren onderzocht. Lokale hysteresis metingen voor zowel PtBMA-*b*-PVDF-*b*-PtBMA als PMAA-*b*-PVDF-*b*-PMAA bevestigde de polarisatie schakeling in de blokcopolymeren. Bovendien werd bij kamertemperatuur ferromagnetisme waargenomen in de PVDF/PMAA/Ni nanocomposieten.

Tot slot, PVDF-bevattende blokcopolymeren kunnen worden gebruikt als uitgangsstof voor het vervaardigen van nanogestructureerde ferro-elektrische en multiferroïsche materialen. Aangezien deze materialen uitgebreide toepassing kunnen vinden in de dataopslagindustrie, verwachten we dat in de nabije toekomst meer onderzoek en ontdekkingen op dit gebied zullen worden gedaan. De verdere ontwikkeling van volledig organische multiferroïsche blokcopolymeren in het bijzonder, met zowel ferro-elektrische als ferromagnetische segmenten, zal leiden tot een nieuwe klasse van fascinerende materialen.