

Effect of Polyamide 6 on Crystalline Structure of Polymer in PVDF-Nanoclay Nanocomposite

Ali Akbar Yousefi* and Mohammad Mahdi Salarian

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14965-115, Tehran, Iran

Received 15 August 2011, accepted 6 May 2012

ABSTRACT

The effect of nanoclay on crystalline structure of poly(vinylidene fluoride), PVDF, and the morphology of the resulting nano-composite were investigated using different characterization techniques. The presence of 3wt% Cloisite 30B in PVDF matrix results in 11 fold increase in the percentage of beta crystalline content of the polymer. This was found to be attributed to the epitaxial effect of the clay surface. The beta crystalline content of the pure polymer (6%) was raised to 68% in the composite. Addition of 5wt% polyamide 6 (PA6) improved dispersion of nanoclay which led to augmentation of the viscosity and displacement of the crossover frequency of the compatibilized composite towards lower frequencies. However, due to stronger affinity of the PA6 towards organically modified clay the epitaxial effect of the clay on crystalline structure of PVDF was totally eliminated. The reduction of viscosity in incompatibilized nanocomposite was attributed to reduced number of PVDF chain entanglements in the presence of nanoclay. Meanwhile, increase in viscosity and displacement of crossover frequency towards lower frequencies were attributed to formation of clay-PA nanoparticles and PVDF-polyamide 6 interactions. It is expected that the presence of polyamide 6 promotes the formation of oriented-beta crystals in PVDF, which in turn improves the piezoelectric properties of the polymer.

Key Words:

poly(vinylidene fluoride),
nanoclay,
PA6,
beta crystal,
rheometry

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.yousefi@ippi.ac.ir

اثر پلی آمید ۶ بر ساختار بلوری پلیمر در نانوکامپوزیت پلی(وینیلیدن فلئوئورید)-نانو خاک رس

علی اکبر یوسفی*، محمد مهدی سالاریان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۰/۵/۲۴، پذیرش: ۹۱/۲/۱۷

چکیده

در این پژوهش، اثر نانو خاک رس بر ساختار بلوری پلی(وینیلیدن فلئوئورید)، PVDF، و شکل شناسی نانوکامپوزیت حاصل با ابزارهای مختلف مطالعه شد. اثر ۳ درصد وزنی از نانو خاک رس کلویزیت 30B (Cloisite 30B) روی ساختار بلوری PVDF به گونه ای است که بیش از ۱۱ برابر درصد بلور بتای آن را افزایش می دهد. درصد بلور بتا از ۶٪ در حالت پلیمر خالص به ۶۸٪ در غلظت ۳٪ از این نانو خاک رس افزایش یافت. این امر به اثر الگوبخشی سطح ذرات نانو خاک رس نسبت داده شده است. افزودن ۵ درصد وزنی از پلی آمید ۶ باعث بهبود پراکنش، افزایش گرانشی و جابه جایی بسامد تقاطع به بسامدهای کمتر می شود. ولی، به دلیل تمایل زیاد پلی آمید به اصلاح کننده آلی نانو خاک رس و پوشانده شدن کامل خاک رس از اثر الگوبخشی آن به نوع بلور PVDF جلوگیری می کند. کاهش گرانشی در نانوکامپوزیت سازگار نشده به کاهش گره خوردگی زنجیرهای PVDF نسبت داده شده است. در حالی که افزایش گرانشی به وجود ذرات نانوکامپوزیتی پلی آمید-نانو خاک رس و جابه جایی محل تقاطع مدول های اتلاف و ذخیره به بسامدهای کمتر به برهم کنش پلی آمید و PVDF با وجود این نانوذرات نسبت داده شد. انتظار می رود، وجود پلی آمید ۶ موجب بهبود تولید بلورهای بتای جهت یافته در PVDF شود که ارایه دهنده خواص پیزوالکتریک هستند.

واژه های کلیدی

پلی(وینیلیدن فلئوئورید)،
نانو خاک رس،
پلی آمید ۶،
بلور بتا،
ریومتری

مقدمه

حسگرها از اجزای مهم تجهیزات امروزی در زمینه ابزارهای سنجش علمی و نیز وسایل عمومی و حتی نظامی اند. در واقع، اگر این نوع قطعات در تجهیزات وجود نداشته باشند، آنها قابلیت برهم کنش با محیط اطراف خود را ندارند و عملاً بدون استفاده می شوند. حسگرها از یک بخش اصلی با قابلیت حس کردن تغییرات محیط اطراف و مجموعه‌ای از تجهیزات جانبی و مدارهای الکتریکی و الکترونیکی تشکیل شده‌اند. در واقع، حسگر مدلی الکترومکانیکی است که امواج و نیروهای مکانیکی را به علامت‌های الکتریکی و برعکس تبدیل می‌کند. این نوع حسگرها را حسگرهای پیزوالکتریک می‌نامند. از جمله مواد به کار رفته در ساخت حسگرهای پیزوالکتریک مواد سرامیکی مانند PZT و مواد پلیمری مانند پلی آمیدهای فرد و پلی (وینیلیدن فلئورید)، PVDF هستند.

PVDF مؤثرترین پلیمر مصنوعی است که پلیمری قطبی و نیمه بلوری با ساختارهای مختلف بلوری است. بلور نوع بتای این پلیمر بیشترین ممان دوقطبی را دارد و بیشترین فعالیت فروالکتریک را نشان می‌دهد. متأسفانه این نوع بلور از نظر ترمودینامیکی مناسب نیست و به دلیل داشتن انرژی بیشتر خود به خود تشکیل نمی‌شود. به همین دلیل، وقتی PVDF مذاب باشد، هنگام سرد شدن به شکل بلورهای آلفا متبلور می‌شود [۱، ۲].

نانوکامپوزیت‌های پلیمر - نانوخاک رس خانواده بسیار مهمی از کامپوزیت‌ها هستند [۳]. از جمله نانوکامپوزیت‌های پلیمری سامانه نانوخاک رس - PVDF است. به تازگی نشان داده شده است، وجود نانوذرات، ساختار بلوری PVDF را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مطالعه کامپوزیت‌های نانوخاک رس و PVDF از دو جنبه حایز اهمیت است. در کارهای مقدماتی، برهم کنش‌های پلیمر و نانوخاک رس و ورود آن در بین لایه‌های خاک رس [۴] و جنبه دوم که کاربردی‌تر است، مطالعه اثر وجود نانوخاک رس بر ساختار بلوری پلیمر است که بیشتر مورد توجه این پژوهش است. در دسته دوم مطالعات انجام شده روی کامپوزیت‌های نانوخاک رس و PVDF تغییرات ساختار بلوری پلیمر بیشتر مد نظر بوده است. برای مثال، براساس مطالعات انجام شده توسط Kim و همکاران [۵] هیچ تغییری در ساختار بلوری PVDF گزارش نشده است که دلیل آن ایجاد SiO_2 معمولی در بستر پلیمر است.

مطالعات انجام شده توسط Liu و همکاران [۶] منجر به تولید الکترولیت نانوکامپوزیتی شده است که حاکی از ورود زنجیر PVDF در بین صفحات نانوخاک رس مونت موریلونیت و باز کردن صفحات آن به طور جزئی یا کلی است. هم چنین گزارش شده است، وجود درصد‌های مختلف از نانوخاک رس آلی اصلاح شده در PVDF باعث

ایجاد تغییراتی در الگوی پراش پرتو X با زاویه کوچک (SAXS) می‌شود که به بلورهای نانوخاک رس مربوط است. به دلیل عدم مطالعه ساختار بلوری پلیمر، اطلاعاتی درباره آن گزارش نشده است. نتایج پژوهش Priya و همکاران نشان داد، در نانوکامپوزیت‌های نانوخاک رس-PVDF علاوه بر تغییر ساختار نانوخاک رس، در ساختار بلوری PVDF نیز تغییراتی حاصل می‌شود. ملاحظه شده است، در درصد‌های مختلف نانوخاک رس بلورها از نوع آلفا به نوع بتا تغییر شکل می‌دهند [۷]. واضح است که درصد بلور کلی نیز کاهش می‌یابد. هم چنین، نتایج این پژوهش نشان داد، درصد تبلور پلیمر از ۴۷ به ۳۸٪ کاهش می‌یابد. مشاهدات مشابهی نیز در باره تغییر ساختار بلوری توسط این پژوهشگران مجدداً گزارش شده است. ادامه همین مطالعات نیز حاکی از تغییرات فاصله بین لایه‌ای و باز شدن نانوخاک رس در محیط PVDF است [۸].

در این پژوهش‌ها، فقط در باره تبدیل فاز بلوری آلفا به بتا بحث شده و مقدار این تبدیل بررسی نشده است. Priya و همکاران در پژوهشی دیگر با اضافه کردن ۱، ۲ و ۵٪ از نانوخاک رس دارای اصلاح کننده آلی به PVDF خواص و ساختار آنها را پیش و پس از کشش مکانیکی مطالعه کرده‌اند. در الگوی پراش پرتو X پیش و پس از کشش ملاحظه می‌شود، نانوخاک رس در هر دو حالت موجب سوق یافتن تشکیل بلورهای بتا و تسهیل این تشکیل می‌شود. در طیف زیرقرمز نیز ظهور پیک مرتبط با بلور بتا در 840 cm^{-1} مؤید تشکیل بلور بتاست. تصویر TEM این مرجع به خوبی باز شدن ذرات نانوخاک رس را در بستر PVDF اثبات می‌کند. دلیل تغییر بلور، ایجاد عامل هسته‌گذاری و سطح و الگوی مفید برای تشکیل بلور بتا ذکر شده است.

نکته قابل توجه در نتایج Priya و همکاران [۹] افزایش سرعت تبلور هم‌دمای پلیمر با وجود نانوخاک رس است. مطالعات دینامیکی - مکانیکی نیز حاکی از بهبود مدول نانوکامپوزیت در محدوده دمایی 100°C تا 150°C است.

Shah و همکاران اثر نانوخاک رس را بر ساختار بلوری PVDF و شکل‌شناسی آن مطالعه و گزارش کرده‌اند [۱۰]. ۵٪ وزنی از نانوخاک رس اصلاح شده به شکل تبادل یونی تقریباً ۵۵٪ از یاد طول تا پارگی را در نانوکامپوزیت حاصل بهبود می‌بخشد. تشکیل فاز بلوری بتا با هر دو روش پراش پرتو X و طیف‌سنجی زیرقرمز گزارش شده است.

نتایج پژوهش Pramoda و همکاران [۱۱] نشان می‌دهد، وجود نانوخاک رس موجب تشکیل بلور بتا در PVDF و ورقه‌ای شدن ذرات نانوخاک رس در پلیمر می‌شود. نکته قابل توجه عدم تعیین درصد تبدیل بلور و تعیین ضریب انبساط گرمایی نانوکامپوزیت و مقایسه

آن با پلیمر خالص است. نتایج این مطالعه نشان دهنده کاهش ضریب انبساط گرمایی نانوکامپوزیت است. مطالعات دیگر انجام شده توسط همین گروه [۱۲] در حالت جامد به روش $^{19}\text{F-NMR}$ تغییر بلور از نوع آلفا به نوع بتا را در کامپوزیت حاوی نانوخاک رس تأیید می کند. از این روش می توان درصد تبدیل آلفا به بتا را نیز برآورد کرد.

Dillon و همکاران [۱۳] با افزودن ۱ تا ۶٪ وزنی از دو نوع نانوخاک رس کلویزیت های 15A و 25A به PVDF ساختار بلوری حاصل را مطالعه کردند. کلویزیت های 15A و 25A در محلول به PVDF اضافه شدند. با توجه به فاصله بین صفحه ای کلویزیت 15A در PVDF بهتر پراکنده می شود. ملاحظه شده است، نمونه های PVDF خالص به طور عمده بلور آلفا دارند، در حالی که تمام نمونه های حاوی نانوخاک رس صرف نظر از روش تهیه، بلور بتا تشکیل داده اند. یافته مهم این بررسی ورقه ای شدن کامل نانوخاک رس در PVDF در روش تهیه هم رسوبی است.

در پژوهش Yu و همکاران [۱۴] درصدهای مختلف نانوخاک رس Nanomer P1.44 با Solef 1011 در اکسترودر دویچی مخلوط شده است. نتایج نشان می دهد، در ۰/۴٪ غلظت نانوخاک رس پیک بلور گاما تشکیل می شود که پس از تنش زدایی به دلیل ناپایداری این ساختار بلوری حذف می شود. در غلظت های زیاد نانوخاک رس، پیک بلور بتا غالب می شود.

اثر انواع نانوخاک رس بر ساختار بلوری PVDF نیز توسط Patro و همکاران مطالعه [۱۵] و گزارش شده است، نانوخاک رس آلی اصلاح شده فاصله بین صفحه ای بیشتری دارد که حاکی از برهم کنش بیشتر پلیمر با این نوع از نانوخاک رس است. نحوه پراکنش نانوخاک های رس مختلف در PVDF مطالعه و تغییر اندازه ذرات و چگونگی باز شدن لایه های خاک رس و اختلاف آنها ارایه شده است. هم چنین، تغییرات نوع بلور PVDF با وجود انواع نانوخاک رس نیز بررسی شده است. مشخص شده است، نانوخاک رس اصلاح نشده تقریباً اثری روی ساختار بلوری پلیمر ندارد. اما، نمونه های اصلاح شده همگی باعث تبدیل بلور نوع آلفا به بتا می شوند. با وجود این، تنها توجیه ارایه شده هسته زا بودن نانوخاک رس است و هیچ توجیه دیگری برای اثر مشاهده شده ارایه نشده است. البته به نظر می رسد، به دلیل نزدیک شدن بخش های پلیمر به سطح لایه های نانوخاک رس با وجود عامل اصلاح کننده آلی، اثر الگوبرداری (epitaxial) از سطح باعث تشکیل بلورهای بتا شده باشد. البته این پدیده در این پلیمر و کوپلیمرهای دارای مواد جامد با الگوی سطحی مشخص گزارش شده است. تولید درصدهای زیاد از بلور بتا کاملاً واضح است، در حالی که با وجود نانوخاک رس درصد بلور بتا بسیار کم است. قابل ذکر است،

در برخی موارد حتی ۰/۵٪ از نانوخاک رس قابلیت تولید حدود ۹۰٪ بلور بتا را دارد که از نظر عملیاتی بسیار مهم است. زیرا، وجود درصد زیاد نانوخاک رس هزینه بر است و افزایش طول نمونه را نیز محدود می کند. از مقایسه اطلاعات ارایه شده چنین برمی آید، هرچه سطح نانوخاک رس آلی تر و قطبی تر باشد، درصد بلور بتا بیشتر می شود. Patro و همکاران [۱۵] در پژوهشی دیگر نشان داده اند، وجود نانوخاک رس باعث افزایش از دیاد طول تا پارگی در آزمون کشش می شود. این مطلب به قابلیت بیشتر نانوکامپوزیت در تبدیل بلورهای آلفا به بلورهای بتا هنگام کشش قطعات ساخته شده از PVDF مربوط می شود که در نتیجه آن بلورهای بتای جهت یافته بیشتری تشکیل می شوند و پس از قطبش خواص پیزوالکتریک مطلوب تری را ارایه می دهد.

اثر ساختار PVDF، شرایط فرایند اکسترژن، ساختار زنجیر PVDF، سازگار کننده پلیمری (PMMA) و نوع خاک رس (کلویزیت های 20A و 30B) نیز بر ساختار بلوری PVDF توسط صادقی و همکاران مطالعه شده است [۱۶]. در این پژوهش مشخص شده است، اگر سازگاری بیشتری بین پلیمر و نانوخاک رس وجود داشته باشد، فاصله بین لایه ای بیشتر می شود و پلیمری که شاخه جانبی بلند داشته باشد، بهتر می تواند به داخل لایه های سیلیکاتی نفوذ کند. افزون بر این، اثر سازگار کننده مانند PMMA برای بهبود نفوذ PVDF در بین لایه های نانوخاک رس مفید است. البته باید توجه داشت، وجود این سازگار کننده باعث حذف اثر نانوخاک رس در القای ساختار بلوری بتا می شود. البته این یافته با اثر شناخته شده PMMA در القای بلور بتا در PVDF مغایرت دارد [۱۷]. مطالعه انجام شده روی کشش مذاب پس از قالب حاکی از اثر کاهش درصد بلورهای بتاست. با توجه به این که نفوذ پلیمر در بین لایه های نانوخاک رس به دو عامل تنش و گرانیروی ارتباط دارد، به نظر می رسد کشش باعث محدودیت نفوذ زنجیر در بین لایه ها و از طرفی بیرون کشیدن زنجیرهای نفوذ کرده و فشردگی لایه های نانوخاک رس روی یک دیگر می شود. البته مشاهده می شود، پس از کشش معمولی بسیاری از بلورهای PVDF به نوع بتا تغییر می کنند. به تازگی اطلاعات مفیدی درباره اثر وجود هم زمان نانوخاک رس کلویزیت 30B و نانولوله های کربنی چنددیواره روی ساختار بلوری PVDF [۱۸] ارایه شده است که حاکی از اثر مکمل قابلیت تولید بلور بتا در این پلیمر به وسیله هر دو ماده نانوخاک رس و نانولوله است. نتایج پژوهش صادقی و همکاران [۱۶] نشان می دهد، افزودن نانوخاک رس به PVDF باعث تغییر رنگ و تخریب پلیمر می شود. برای جلوگیری از این پدیده و با توجه به مطالعات انجام شده برای سازگارسازی ۳٪ از نانوخاک رس و PVDF در مراجع از مقدار ۵٪ از

نمونه‌ها را محاسبه کرد:

$$f(\beta) = \frac{A_{\beta}}{(1.3A_{\alpha} + A_{\beta})} \quad (1)$$

در این معادله $f(\beta)$ ، A_{α} و A_{β} به ترتیب درصد بلور بتا، ارتفاع یا مساحت پیک‌های γ و β است [۲۳].

برای مطالعه شکل شناسی سطح نمونه‌ها ابتدا ورقه‌های نانوکامپوزیت با پرس داغ تهیه شد، سپس در نیتروژن مایع شکسته شدند و با میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) Vega II Tescan-Czech مطالعه شدند. خواص ریولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها به وسیله ریومتر Paar Physica MCR300، در 230°C اندازه‌گیری شد. برای مشاهده شکل شناسی توده نانوکامپوزیت‌ها پس از نمونه‌سازی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss-EM900-80kev ساخت آلمان به کار گرفته شد. برای مطالعه ساختار بلوری پلیمر از پراش سنج پرتو X با زاویه باز $\text{Siemens D5000, CuK}\alpha$ (WXR) و برای بررسی تغییرات فاصله بین‌لایه‌ای و شکل شناسی از پراش سنج پرتو X با زاویه کوچک (SAXS) Hecus, S3-Micropix استفاده شد. با استفاده از داده‌های SAXS و معادله Bragg می‌توان فاصله بین‌لایه‌ای ذرات خاک رس را محاسبه کرد:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

که در این معادله d میانگین فاصله بین صفحات بلور، λ طول موج کاتد مس برابر 1.54 \AA و θ زاویه پراش مربوط به شدیدترین پیک است.

نتایج و بحث

شکل شناسی

در شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت PVDF-Cloisite 30B 3% نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، ذرات نانوخاک رس کاملاً مشهودند. ذرات

جدول ۱- فرمول‌بندی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده.

نمونه	PVDF (%wt)	Cloisite 30B (%wt)	PA6 (%wt)
PVDF-30B	۹۷	۳	۰
PVDF-N6-30B	۹۲	۳	۵

PMMA استفاده شده است [۱۶]. از این رو در پژوهش حاضر، برای نوآوری در کار از همین درصدها برای پلی آمید ۶ جهت سازگاری نانوخاک رس و PVDF استفاده شد. دلیل انتخاب پلی آمید ۶ به عنوان سازگارکننده بین PVDF و نانوخاک رس سازگاری بسیار خوب پلی آمید ۶ با نانوخاک رس است [۱۹-۲۲]. از طرفی، به دلیل قطبی بودن پلی آمید انتظار می‌رود، جدایی فاز با PVDF نشان ندهد. پارامتر انحلال پذیری پلی آمید [۲۲] و PVDF [۱۷] به ترتیب برابر $27/8$ و $19/2$ (MPa)^{0.5} و حاکی از سازگاری جزئی این دو پلیمر است. در این پژوهش، اثر نانوخاک رس بر ساختار بلور PVDF به طور کمی تعیین و تغییر ساختار بلور پلیمر و بهبود برهم‌کنش پلیمر و نانوخاک رس با استفاده از سازگارکننده پلیمری مطالعه شده است. جنبه‌های نوآوری این پژوهش در استفاده از پلی آمید ۶ به عنوان سازگارکننده بین پلی (وینیلیدن فلوئورید) و نانوخاک رس است که بدون سابقه در بین منابع علمی جست و جو شده است. اثر سازگارکنندگی پلی آمید در نانوکامپوزیت می‌تواند در تبدیل مؤثرتر بلورهای آلفا به بلورهای بتا هنگام کشش استفاده شود.

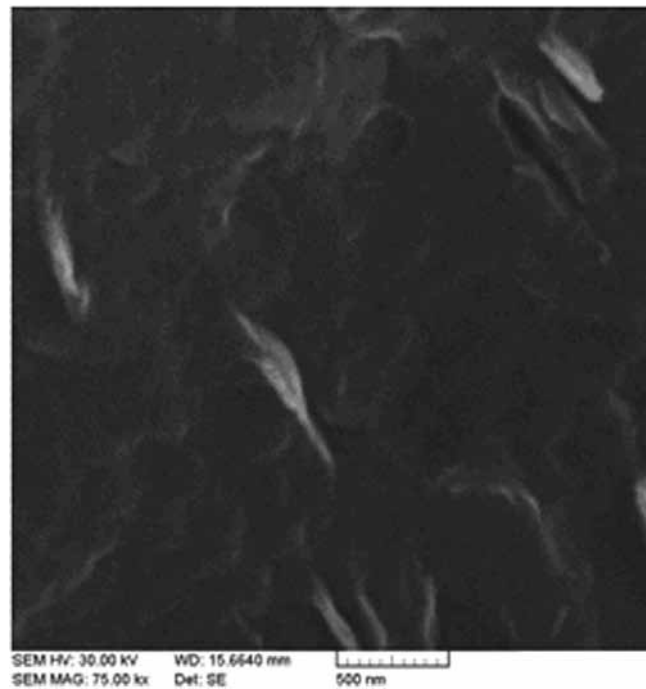
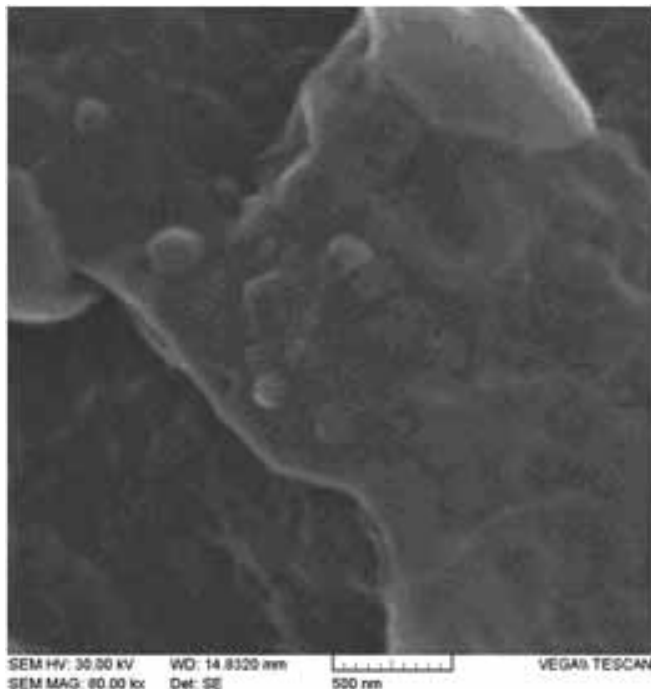
تجربی

مواد

پلیمر استفاده شده در این پژوهش پلی (وینیلیدن فلوئورید) Hylar MP10 از شرکت Ausimont آمریکاست. نانوخاک رس کلوزیت 30B که دارای عوامل آلی قطبی است از شرکت Southern Clay تهیه شد. اندازه‌گیری‌های پراش پرتو X نشان داده است که فاصله بین‌لایه‌ای این نوع خاک رس $d_{001} = 1.8/5 \text{ \AA}$ است. پلی آمید ۶ (PA6) از شرکت DSM و Irganox B225 به عنوان پایدارکننده از شرکت Ciba-Geigy تهیه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها از مخلوط‌کن داخلی Haake، مجهز به تیغه‌های بنبوری در 230°C و 80 rpm طی زمان اختلاط 5 min استفاده شد. فرمول‌بندی نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ آمده است. ترتیب افزایش مواد همواره از راه ذوب PVDF در مخلوط‌کن داخلی و سپس نانوخاک رس و پلی آمید (در صورت وجود در فرمول‌بندی) بوده است. برای تهیه طیف زیرقرمز از دستگاه FTIR Equinox 55 استفاده شد. با استفاده از معادله (۱) می‌توان بر اساس ارتفاع یا مساحت پیک‌های 763 cm^{-1} (آلفا) و 840 cm^{-1} (بتا) درصد بلور بتای

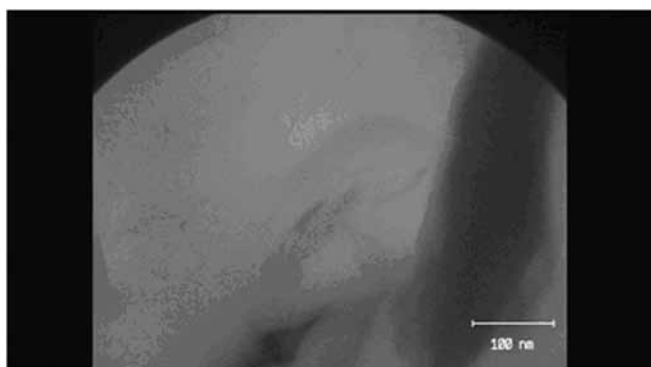


شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی کامپوزیت PVDF-30B Coisite 30B.

شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی کامپوزیت PVDF-30B Coisite 30B.

PVDF بررسی شد. بر همین اساس طیف های FTIR و WXRD تهیه شدند. در شکل ۴ طیف FTIR پلیمر PVDF و نانوکامپوزیت های آن نشان داده شده است. با توجه به معادله (۱) درصد بلور بتای PVDF محاسبه و در شکل ۵ درصد های بلور بتای محاسبه شده برای پلیمر و نانوکامپوزیت های آن نشان داده شده اند. همان طور که ملاحظه می شود، افزودن ۳٪ نانوخاک رس به PVDF باعث ایجاد ۶۸٪ بلور بتا در پلیمر می شود. این در حالی است که در نانوکامپوزیت سازگار شده حاوی ۵٪ پلی آمید ۶ باعث از بین رفتن اثر نانوخاک رس بر ساختار بلور PVDF شده و تقریباً مقدار بلور بتا معادل مقدار آن در پلیمر خالص می شود. این یافته حاکی از آن است که پلی آمید ۶ از

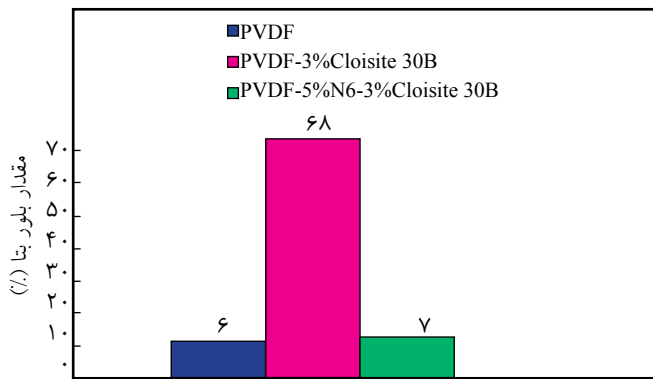
خاک رس دارای ضخامت ۱۰۰ nm و طول ۵۰۰ nm هستند. برای پراکنش بهتر ذرات خاک رس در محیط PVDF، می توان از پلی آمید ۶ استفاده کرد. در شکل ۲ شکل شناسی کامپوزیت PVDF-30B Coisite 30B-5%N6 نشان داده شده است. در شکل های ۱ و ۲ ملاحظه می شود، ذرات خاک رس دیگر قابل مشاهده نیست. با توجه به یکسان بودن سایر شرایط به نظر می رسد، دلیل این تغییر وجود پلی آمید ۶ است. از نظر شکل شناسی استفاده از درصد کمی از پلی آمید ۶ مناسب است، اما تا زمانی که هدف ساختار بلوری پلیمر باشد، باید اثر پلی آمید بر ساختار بلوری PVDF نیز بررسی شود. برای مطالعه بیشتر در باره شکل شناسی تصویر TEM نمونه بدون پلی آمید نیز تهیه شد که مؤید اندازه ذرات مشخص شده با SEM است (شکل ۳). به دلیل زیاد نبودن دقت میکروسکوپ TEM موجود فاصله بین صفحات را نمی توان اندازه گیری کرد. یادآور می شود، توزیع اندازه ذرات از اهداف اولیه این پژوهش نیست. هر چند ورقه ای شدن ذرات نانوخاک رس در پلیمر باعث بهبود خواص مکانیکی می شود، ولی تغییری در نوع بلور PVDF ایجاد نمی کند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری کامپوزیت PVDF-30B Cloisite 30B.

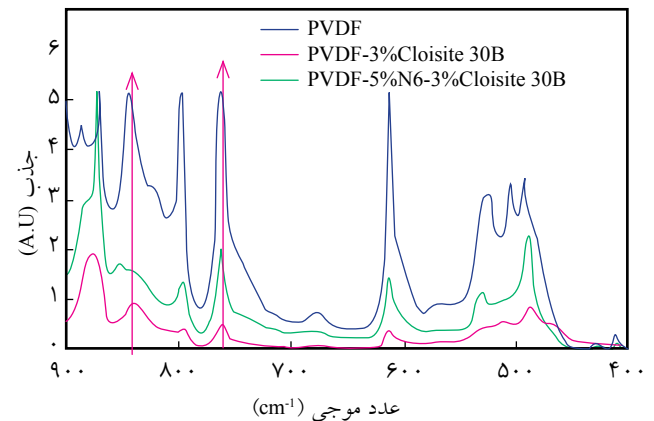
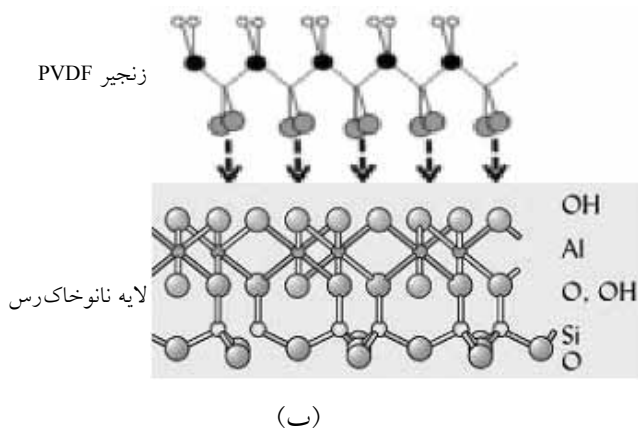
ساختار بلوری پلیمر

از آن جا که تجمع ذرات نانوخاک رس برای نانوکامپوزیت حاوی پلی آمید ۶ بسیار ریز است، اثر مواد افزوده شده بر ساختار بلوری



شکل ۵- اثر مواد اضافه شده بر درصد بلور بتا PVDF.

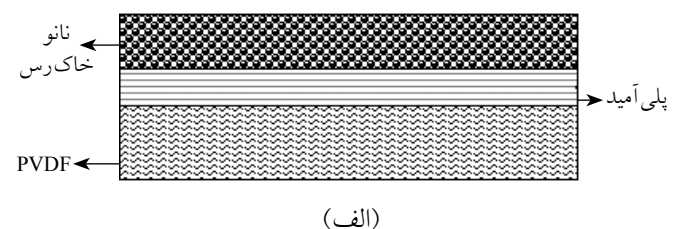
به ترتیب موجب تشکیل بلورهای آلفا و بتا می‌شوند [۱۸]. در این جا نیز به نظر می‌رسد، ساختار سطحی لایه‌های سیلیکاتی (شکل ۶-ب) وضعیت مشابه دیواره زیگزاک نانولوله چنددیواره دارند که باعث تولید بلورهای بتا می‌شوند. اما این که چرا PA6 در این پژوهش و PMMA [۱۶] قابلیت جلوگیری از تشکیل بلور بتا را دارند، به قوی‌تر بودن برهم‌کنش‌های نانوخاک‌رس با دو پلیمر PA6 و PMMA در مقایسه با برهم‌کنش‌های نانوخاک‌رس با PVDF مربوط است. وجود برهم‌کنش‌های قوی‌تر نیز با توجه به وجود گروه‌های NH و NH₂ در ساختار پلی آمید و گروه‌های COOH در ساختار PMMA در مقایسه با گروه‌های CH₂ و CF₂ در PVDF به خوبی قابل توجیه است. این در حالی است که پارامتر انحلال‌پذیری PMMA و PVDF تقریباً یکسان است، اما پارامتر انحلال‌پذیری پلی آمید ۶ بزرگ‌تر است که تمایل بیشتری به سطح قطبی نانوخاک‌رس نشان می‌دهد. شایان ذکر است، پارامتر انحلال‌پذیری اصلاح‌کننده آلی برای کلویزیت 30B برابر با ۲۱/۵ است که بیشتر از مقادیر PVDF و PMMA است، اما تقریباً ۶ واحد کمتر از پارامتر انحلال‌پذیری پلی آمید ۶ است [۲۴، ۲۵]. در



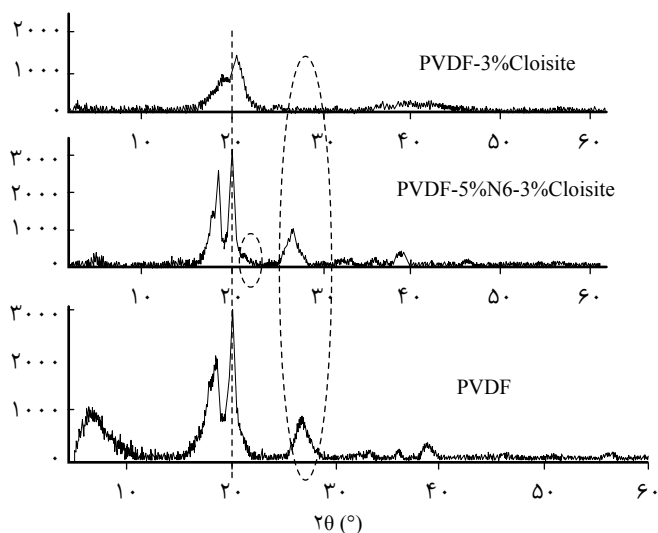
شکل ۴- طیف زیرقرمز PVDF و نانوکامپوزیت‌های آن.

اثر نانوخاک‌رس بر نوع بلور پلیمر جلوگیری می‌کند. این یافته با آن چه در مورد PMMA برای همین سامانه نانوکامپوزیتی اتفاق افتاده و توسط صادقی و همکاران نیز گزارش شده بود، مطابقت دارد [۱۶]. دو حالت برای توجیه مشاهده این رفتار متصور است:
 ۱- مطابق شکل‌های ۱ و ۲، وجود پلی آمید باعث ریزش بیش از حد نانوخاک‌رس در محیط PVDF شده و نانوخاک‌رس نمی‌تواند اثر الگوبخشی نشان دهد. این حالت به دلیل این که صفحات نانوخاک‌رس به شکل برش برش از یک‌دیگر جدا می‌شوند و پهنا یا عرض صفحات تغییر نمی‌کند، احتمال کمتری دارد.
 ۲- وجود پلی آمید در بین سطوح نانوخاک‌رس و PVDF می‌تواند موجب انتقال وضعیت خاصی از جای‌گیری فضایی (بلور بتا) زنجیرهای PVDF شود (شکل ۶-الف). در این حالت به طور کلی PVDF می‌تواند از بین لایه‌های خاک‌رس تخلیه شده و پلی آمید جای‌گزین آن شود.

درباره اثر نانوخاک‌رس بر ساختار بلوری PVDF و دلیل تبدیل بلورهای آلفا به بتا با وجود نانوخاک‌رس می‌توان گفت که ساختار سطحی زیگزاک لایه‌های نانوخاک‌رس موجب سوق یافتن به سوی تشکیل صورت‌بندی تمام ترانس (بلور بتا) در PVDF می‌شود. این موضوع قبلاً در باره نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره مطالعه و مشخص شده که ساختارهای صندلی و زیگزاک دیواره کربنی نانولوله



شکل ۶- (الف) طرح‌واره حایل شدن پلی آمید و جلوگیری از تبدیل بلور آلفا به بتا در PVDF و (ب) برهم‌کنش بین زنجیر PVDF و لایه نانوخاک‌رس.



شکل ۷- طیف WXR D پلیمر خالص و نانوکامپوزیت های آن.

ساختار بلوری نانوخاک رس

در شکل ۸ الگوی SAXS نانوخاک رس نشان داده شده است. با توجه به موقعیت پیک های این شکل زاویه بین صفحه ای در جدول ۲ گزارش شده است. طبق داده های ارایه شده در این جدول فاصله بین صفحه ای در نانوکامپوزیت ساده در مقایسه با نانوخاک رس خالص ۱۰ برابر شده است، ولی پس از اضافه شدن ۵٪ از پلی آمید ۶ این فاصله کاهش می یابد.

دلیل این پدیده را می توان به نفوذ زنجیرهای پلی آمید در بین صفحات نانوخاک رس و کوچک تر بودن ابعاد زنجیرهای پلی آمید نسبت داد. کاهش شدت پیک در حوالی ۲۰ برابر ۰/۵° را می توان به کمتر بودن مقدار بلور باقی مانده برای نانوخاک رس با وجود پلی آمید ۶ نسبت داد. به طور خلاصه بر اساس شکل ۸ و جدول ۲ می توان این طور نتیجه گیری کرد که پلی آمید در بین لایه های نانوخاک رس نفوذ می کند و تعداد زیادی دسته های حاوی صفحات با فاصله بین صفحه ای کوچک تر را در مقایسه با سامانه PVDF- Cloisite 30B ایجاد می کند که نتیجه آن مقدار بلور نانوخاک رس کمتری است. سطح زیر پیک کمتر در مورد نانوکامپوزیت PVDF- N6-30B شاهدهی بر این مدعاست.

جدول ۲- نتایج آزمون SAXS نمونه های نانوکامپوزیت.

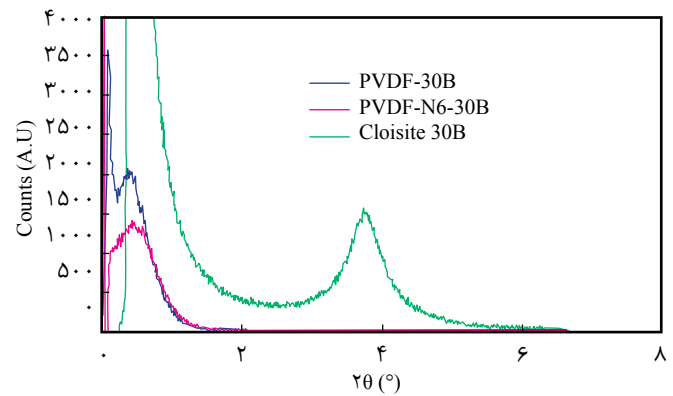
D (Å)	2θ (°)	نمونه
۱۸۷/۷۹	۴/۷	Cloisite 30B
۱۸۷/۸۵	۰/۴۷	PVDF-30B
۱۵۴/۹	۰/۵۷	PVDF-N6-30B

واقع، این یافته ها با یافته های Sikdar و همکاران [۲۶،۲۷] که ساختار بلوری پلیمر را به برهم کنش های بین پلیمر و اصلاح کننده آلی و لایه خاک رس ورقه ای ارتباط می دهند، مطابقت دارد. علت نفوذ پلی آمید در بین لایه های خاک رس (گالری ها) تشکیل پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش های قوی گروه های هیدروکسیل سطح نانوخاک رس یا گروه هیدروکسیل عامل اصلاح کننده و گروه های کربونیل و گروه N-H پلی آمید است [۲۸]. فرایند نفوذ زنجیرهای پلیمری به داخل لایه های خاک رس از راه حرکت مارگونه زنجیر پلیمر است و از انتهای زنجیر شروع می شود. در پلی آمید ۶ وجود گروه های NH₂ و COOH در انتهای زنجیر پلی آمید باعث ایجاد واکنش های شیمیایی و برهم کنش های فیزیکی با گروه های هیدروکسیل سطحی ساختار نانوخاک رس یا گروه هیدروکسیل اصلاح کننده آلی آن می شود. به دلیل بالا بودن دمای فرایند اختلاط (۲۳۰°C) این واکنش ها کاملاً امکان پذیر است. از سوی دیگر، به دلیل اعمال تنش و کرنش های مکانیکی با مخلوط کن، انرژی لازم برای حرکت در بین لایه و اعمال فشار برای جدا کردن لایه های نانوخاک رس از یک دیگر در اختیار زنجیر پلیمر قرار داده می شود. این فرایند قبلاً توسط Bousmina [۴] شرح داده شده است.

در شکل ۷ طیف WXR D پلیمر خالص و نانوکامپوزیت های آن ارایه شده اند. همان طور که ملاحظه می شود، الگوی XRD نانوکامپوزیت دارای ۵٪ وزنی پلی آمید مشابه الگوی XRD پلیمر خالص است. این نتیجه مشابه یافته های مرجع [۱۶] است. در حالی که در اثر وجود نانوخاک رس نوع بلورهای PVDF عمدتاً به نوع بتا تبدیل شده اند و اثر محدودی از پیک های مربوط به بلور آلفا مشاهده می شود. اما، پس از افزودن ۵٪ از PA6 به نانوکامپوزیت مجدداً پیک های آلفا ظاهر شده اند (بیضی بزرگ). افزون بر این، در شکل ۷ پیک مربوط به بلورهای پلی آمید ۶ (بیضی کوچک) در حوالی ۲۰ برابر ۲۱° قابل مشاهده است که تشکیل بلور گاما پلی آمید ۶ [۱۹] و وجود پلی آمید را در نانوکامپوزیت تأیید می کند. این طیف ها نتایج FTIR را نیز تأیید می کند. پس، افزودن پلی آمید ۶ از نظر کاهش اندازه تجمع ذرات موجب بهبود خواص مکانیکی می شود، ولی از نظر ساختار بلوری افزودن آن مناسب نیست. این امر نشان می دهد، تا جایی که خواص پیروالکترونیک مد نظر نباشد، پلی آمید ۶ سازگار کننده بسیار خوبی برای پراکنش و توزیع یکنواخت ذرات است که در نتیجه آن خواص مکانیکی بهبود خواهد یافت. از طرفی، تصویر ارایه شده در شکل ۶ مجدداً تأیید می شود که چگونه پلی آمید ۶ سطح نانوخاک رس را اشباع کرده و از انتقال الگوی زیگزاگ آن به زنجیرهای متبلور شونده PVDF جلوگیری می کند.

پلی (وینیلیدن فلوراید) با وجود یک نوع نانوخاک رس آلی اصلاح شده و تغییرات آسایش زنجیرها قبلا در مراجع [۲۹] گزارش شده است که نتایج حاصل از این پژوهش را تأیید می کند. وجود نانوخاک رس تعداد گره خوردگی های زنجیرهای PVDF در واحد حجم را نیز کاهش می دهد که به طور مستقیم باعث کاهش گرانیوی می شود.

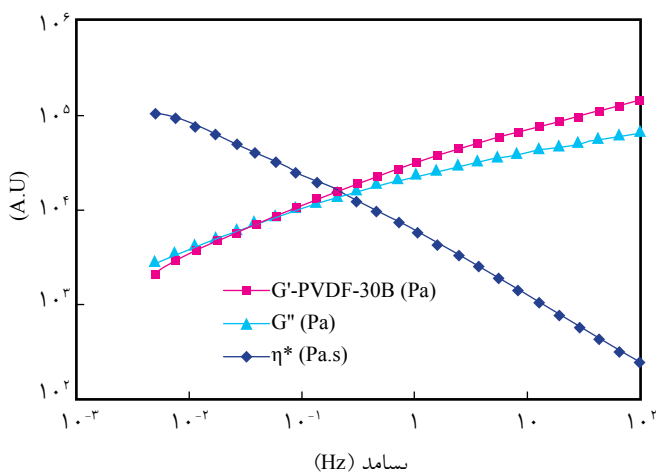
برای نانوکامپوزیت سازگار شده با پلی آمید دیده می شود که گرانیوی نانوکامپوزیت تقریباً ۵ برابر افزایش یافته است و رفتار ریولوژیکی بیشتر به سوی ناحیه مسطح لاستیکی پیش رفته است (شکل ۱۱). این امر حاکی از افزایش گرانیوی به همراه افزایش کشسانی نانوکامپوزیت است. در واقع، وجود نانوخاک رس پوشیده شده با پلی آمید باعث کندی حرکت زنجیرهای PVDF نسبت به حالت خالص آن و افزایش گرانیوی می شود. دلیل این افزایش تعداد ذرات نانوکامپوزیتی (نانوخاک رس - پلی آمید) است. از طرفی، وجود پلی آمید باعث عدم دسترسی زنجیر PVDF به سطح نانوخاک رس می شود و برقراری اتصالات فیزیکی - شیمیایی ممکن نمی شود. در نتیجه، این زنجیرها با PA6 موجود روی سطح برهم کنش ایجاد می کنند. در چنین شرایطی، این برهم کنشها به همراه گره خوردگی های فیزیکی زنجیرهای PVDF موجب کشسانی نانوکامپوزیت می شوند. در این شرایط (دمای یکسان) محل تقاطع مدول های اتلاف (G'') و کشسانی (G') نانوکامپوزیت اصلاح شده با پلی آمید به بسامدهای کمتر منتقل می شود. در واقع، به دلیل برهم کنش های قوی تر موجود در سامانه نانوکامپوزیت سازگار شده با PA6 که علت آن برهم کنش های قوی تر بین بستر PVDF و نانوخاک رس است، در حالت اعمال تنش مکانیکی به مجموعه، انتقال تنش مؤثرتری به داخل بلورهای PVDF انجام می شود. این



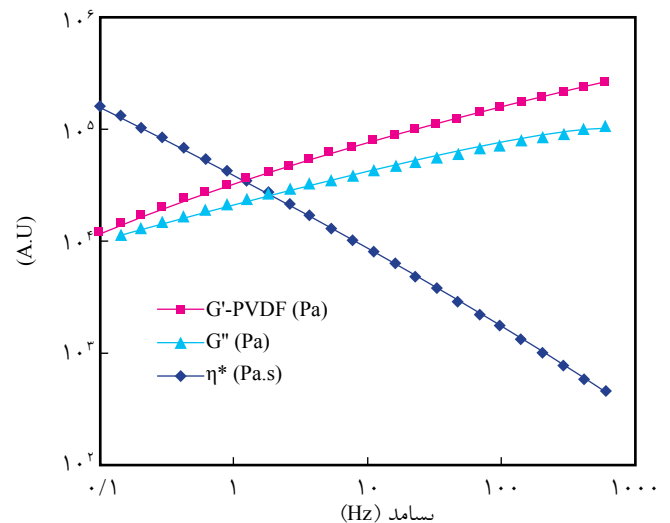
شکل ۸- طیف SAXS نانوخاک رس و نانوکامپوزیت های آن.

ریولوژی نانوکامپوزیت

همان طور که در شکل های ۹ و ۱۰ مشاهده می شود، افزودن نانوخاک رس به PVDF باعث اندکی کاهش در گرانیوی نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر خالص می شود و رفتار ریولوژیکی آن از ناحیه مسطح لاستیکی عقب نشینی می کند. در این حالت، نقطه تقاطع مدول ها در دمای آزمایش یکسان به اندازه کسری از یک دهگان به بسامدهای بیشتر منتقل می شود. از طرفی، گرانیوی نانوکامپوزیت نیز در مقایسه با پلیمر خالص کاهش می یابد. این رفتار معمولاً در کامپوزیت ها مشاهده نمی شود. انتظار می رود، افزودن ذرات جامد با مدول زیاد، باعث افزایش گرانیوی و محدودیت حرکت زنجیرهای پلیمر شود. در حالی که خلاف این موضوع یعنی کاهش گرانیوی و آسانی حرکت زنجیرهای پلیمر در باره کلویزیت 30B مشاهده شده است. باید توجه داشت که این نوع نانوخاک رس حاوی ۳۰٪ مواد آلی با گرانیوی کم است که آزاد شدن آنها در بستر پلیمری می تواند باعث اثر روان کاری و کاهش گرانیوی شود. جدایش زنجیرهای



شکل ۱۰- توابع ریولوژیکی نانوکامپوزیت PVDF-30B Cloisite در ۲۳۰°C.

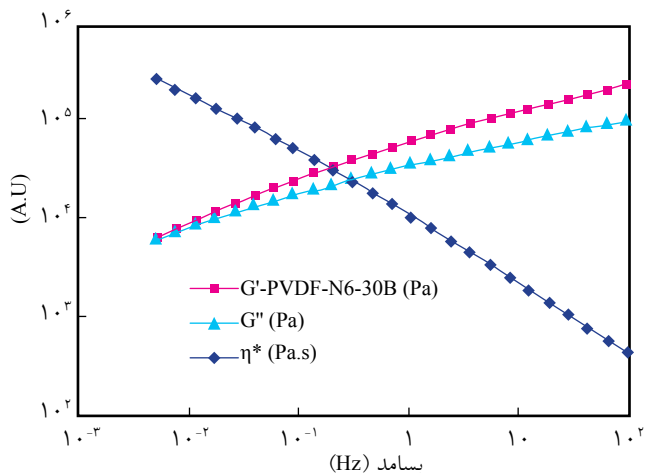


شکل ۹- توابع ریولوژیکی PVDF در ۲۳۰°C.

تشکیل بلور بتا می‌شود. این یافته با نتایج سایر پژوهشگران مطابقت دارد، ولی تخریب و تغییر رنگ پلیمر هنگام اختلاط با نانوخاک رس مانع بزرگی برای استفاده گسترده از این نانوکامپوزیت شناخته شد. برای غلبه بر این مشکل از پلی‌آمید ۶ به عنوان سازگارکننده استفاده شد. ولی مشخص شد که به دلیل تمایل بسیار زیاد پلی‌آمید ۶ به نانوخاک رس اثر الگوبرداری از نانوخاک رس کاملاً حذف می‌شود و هیچ بلور بتایی بیشتر از حالت خالص PVDF در نانوکامپوزیت سازگار شده تشکیل نمی‌شود. طرحی برای محل قرارگیری PA6 ارائه شد و علت تمایل بیشتر پلی‌آمید ۶ به نانوخاک رس وجود گروه‌های انتهایی قطبی و اختلاف الکترونی‌خواهی بین فلئور، نیتروژن و اکسیژن نسبت داده شد. در ضمن براساس نتایج پراش پرتو X با زاویه کوچک لایه‌های نانوخاک رس در نانوکامپوزیت سازگار شده با پلی‌آمید وضعیت کاملاً جدا از هم دارند، ولی فاصله بین صفحه‌ای کمتر از نانوکامپوزیت سازگار نشده است. از دیدگاه ریولوژی نیز اثر نانوخاک رس بر خواص PVDF شایان توجه است، زیرا در این درصد بسیار کم با وجود پلی‌آمید ۶ گرانروی ۵ برابر افزایش می‌یابد. این در حالی است که نانوخاک رس تنها باعث کاهش گرانروی نانوکامپوزیت می‌شود. این پدیده به اثر کاهش گره‌خوردگی زنجیرهای PVDF با وجود نانوخاک رس و ماده آلی سازگارکننده نسبت داده شده است. برهم کنش‌های قوی‌تر بین فازها نانوکامپوزیت می‌تواند باعث بهبود انتقال تنش بین فازها و در نتیجه افزایش تبدیل بلورهای آلفا به بتا هنگام عملیات موسوم به کشش سرد برای تولید بلورهای بتا جهت یافته شود که مسئول خاصیت پیزوالکتریک هستند.

مراجع

1. Lovinger A., *Developments in Crystalline Polymers*, Applied Science, London, 1982.
2. Ferren R., *The Application of Ferroelectric Polymers*, Wang T.T. Herbert J., Glass A.M. (Eds.), Chapman and Hall, New York, Chapt. 2, 1988.
3. Utracki L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposite*, **1**, 2004.
4. Bousmina M., Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposite, *Macromolecule*, **39**, 4259-4263, 2006.
5. Kim J-W., Cho W-J., and Ha C-S., Morphology, Crystalline Structure, and Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Silica Hybrid Composites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 19-30, 2002.
6. Liu H.J., Hwang J.J., and Chen-Yang Y.W., Effects of Organophilic Caly on the Solvent-maintaining Capability, Dimensional Stability, and Electrochemical Properties of Gel Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposite Electrolytes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3873-3882, 2002.
7. Priya L. and Jog J.P., Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation: Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior Studies, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 1682-1689, 2002.
8. Priya L. and Jog J.P., Polymorphism in Intercalated



شکل ۱۱- توابع ریولوژیکی نانوکامپوزیت PVDF-5%N6-30B Cloisite در ۲۳۰°C.

امر، موجب تبدیل بلورهای آلفا به بتای جهت یافته می‌شود که مسئول خواص پیزوالکتریک در این پلیمرند. در عین حال، وجود نانوخاک رس باعث افزایش قطبیت سامانه می‌شود [۱۵] که منجر به بهبود شرایط قطبش قطعات ساخته شده از این نوع نانوکامپوزیت PVDF می‌شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر نانوخاک رس اصلاح شده با عوامل سطحی قطبی مطالعه شد. مشخص شد که وجود نانوخاک رس در PVDF عمدتاً باعث

- Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2036–2040, 2003.
9. Priya L. and Jog J.P., Intercalated Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites: Structure and Properties, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 31–38, 2003.
 10. Shah D., Maiti P., Gunn E., Schmidt D.F., Jiang D.D., Batt C.A., and Giannelis E.P., Dramatic Enhancements in Toughness of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites via Nanoclay-directed Crystal Structure and Morphology, *Adv. Mater.*, **16**, 1173–1177, 2004.
 11. Pramoda K.P., Mohamed A., Phang I.Y., Liu T., Crystal Transformation and Thermomechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites, *Polym. Int.*, **54**, 226–232, 2005.
 12. Pramoda K.P., Tay S.S., Tianxi L., and Sprenger P., Solid State ¹⁹F-NMR Study of Crystal Transformation in PVDF and its Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1684–1690, 2006.
 13. Dillon D.R., Tenneti K.K., Li ChY., Ko F.K., Sics I., and Hsiao B.S., On the Structure and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)-Nanoclay Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 1678–1688, 2006.
 14. Yu W., Zhao Z., Zheng W., Song Y., Li B., Long B., and Jiang Q., Structural Characteristics of Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites, *Mater. Lett.*, **62**, 747–750, 2008.
 15. Patro T.U., Mhalgi M.V., Khakhar D.V., and Misra A., Studies on Poly(vinylidene fluoride)-Clay Nanocomposites: Effect of Different Clay Modifiers, *Polymer*, **49**, 3486–3499, 2008.
 16. Sadeghi F. and Ajji A., Study of Crystal Structure of Poly(vinylidene fluoride/clay) Nanocomposite Films: Effect of Process Conditions and Clay Type, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 200–207, 2009.
 17. Yousefi A.A., Influence of Polymer Blending on the Crystalline Structure of Poly(vinylidene fluoride), *Iran. Polym. J.*, **20**, 109–121, 2011.
 18. Yousefi A.A., Hybrid Poly(vinylidene fluoride)/Nanoclay/MW-CNT Nanocomposites: PVDF Crystalline Transformation, *Iran. Polym. J.*, **20**, 725–733, 2011.
 19. Weon J-I., Xia Z-Y., and Sue H-J., Morphological Characterization of Nylon-6 Nanocomposite following a Large-Scale Simple Shear Process, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 3555–3566, 2005.
 20. Mohanty S. and Nayak S.K., Effect of Clay Exfoliation and Organic Modification on Morphological, Dynamic Mechanical, and Thermal Behavior of Melt-Compounded Polyamide-6 Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **28**, 153–162, 2007.
 21. Yue Sh., Gong W., Qi N., Wang B., Zhou W., and Zhu Y., Effect of the Dispersion of Organic Rectorite on the Nonisothermal Crystallization Kinetics and Melting Behaviors of Nylon 6 Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3149–3155, 2008.
 22. Zhou Q., Wang K., and Loo L.S., Abrasion Studies of Nylon 6/ Montmorillonite Nanocomposites Using Scanning Electron Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3286–3293, 2009.
 23. Salimi A. and Yousefi A.A., FTIR Studies of b-Phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films, *Polym. Test.*, **22**, 699–704, 2003.
 24. Hato M.J., Zhang K., Ray S.S., and Choi H.J., Rheology of Organoclay Suspension, *Colloid. Polym. Sci.*, **289**, 1119–1125, 2011.
 25. Wang B., Zhou M., Rozynek Z., and Fossum J.O., Electrorheological Properties of Organically Modified Nanolayered Laponite: Influence of Intercalation, Adsorption and Wettability, *J. Mater. Chem.*, **19**, 1816–1828, 2009.
 26. Sikdar D., Katti D.R., Katti K.S., and Bhowmik R., Insight into Molecular Interactions between Constituents in Polymer Clay Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 5196–5205, 2006.
 27. Sikdar D., Katti D.R., and Katti K.S., The Role of Interfacial Interactions on the Crystallinity and Nanomechanical Properties of Clay-Polymer Nanocomposites: A Molecular Dynamics Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3137–3148, 2008.
 28. Lu Y., Zhang G., Feng M., Zhang Y., Yang M., and Shen D., Hydrogen Bonding in Polyamide 66/Clay Nanocomposite, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2313–2321, 2003.
 29. Yu L. and Cebe P., Effect of Nanoclay on Relaxation of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 2520–2532, 2009.