

بررسی تأثیر سیستم پخت بر روی ویژگی‌های حرارتی، دینامیکی - مکانیکی و کشش آلیاژ PVDF/FKM

Thermal Behavior and Mechanical Dynamic Properties of PVDF/FKM Blends in Different Curing Systems or Conditions

چکیده:

آلیاژ پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) و فلوروالاستومر (FKM) در هم‌زن داخلی و با روش ولکانیزاسیون دینامیکی در دمای ۱۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تهیه شد و تأثیر FKM، بدون عامل پخت و با عامل پخت، بر ویژگی‌های حرارتی، دینامیکی-مکانیکی و کشش در آلیاژ بررسی شد. با افزودن FKM فرایندپذیری آسان شد و به دلیل اختلاط مناسب ویژگی‌های آلیاژ به صورت یکنواختی بهبود یافت. نتیجه‌های آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) نشان داد که افزودن FKM با و بدون عامل پخت، تأثیر ناچیزی بر روی دمای تبلور و دمای ذوب آلیاژ دارد، همچنین نتیجه‌های گرموزن‌سنجی (TGA) نشان داد که مقاومت حرارتی آلیاژ پس از پخت فاز آمیزه بهبود پیدا کرده است. آزمون کشش نیز افزایش نقطه‌ی نهایی پارگی، کاهش مدول و استحکام کششی آلیاژ را پس از افزودن فاز لاستیکی با و بدون عامل پخت را نشان داد و با آزمون مکانیکی دینامیکی گرمایی (DMTA) تأثیر افزودن FKM بر روی دمای انتقال شیشه‌ای آلیاژ بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌وینیلیدین‌فلوراید، فلوروالاستومر، آلیاژ، ولکانیزاسیون دینامیکی.

نوع مقاله: پژوهشی

مجتبی دیلمی معزی^۱، محمد کرابی، یوسف جهانی
بژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

* عهده دار مکاتبات:

m.deilami@ippi.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۶/۸/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۱۹

مقدمه

در سال‌های اخیر با توسعه‌ی صنایع هوا-فضا، نظامی، خودروسازی و محصولات شیمیایی، نیاز به پلاستیک‌ها و الاستومرهایی با مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت در برابر حرارت و مقاومت در برابر روغن، برای این کاربردها احساس می‌شود. درحالی‌که موادی همچون کائوچوی طبیعی (NR) [۱]، پلی‌پروپیلن (PP) [۲ و ۳]، پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) [۴] و

کائوچوی نیتریل (NBR) [۵] نمی‌توانستند ویژگی‌های پایداری حرارتی و مقاوم به روغن را در حد موردنیاز برای محصولات جدید تأمین کنند [۶]؛ بنابراین پلاستیک‌ها و الاستومرهایی با کارایی بالا مانند فلوروپلاستیک‌ها (Fluoroplastic) و فلئوئور رابرها (FKM) به تدریج موردتوجه قرار گرفتند [۷]. یک نوع از فلئوئورپلاستیک‌ها، پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) است که به دلیل مقاومت

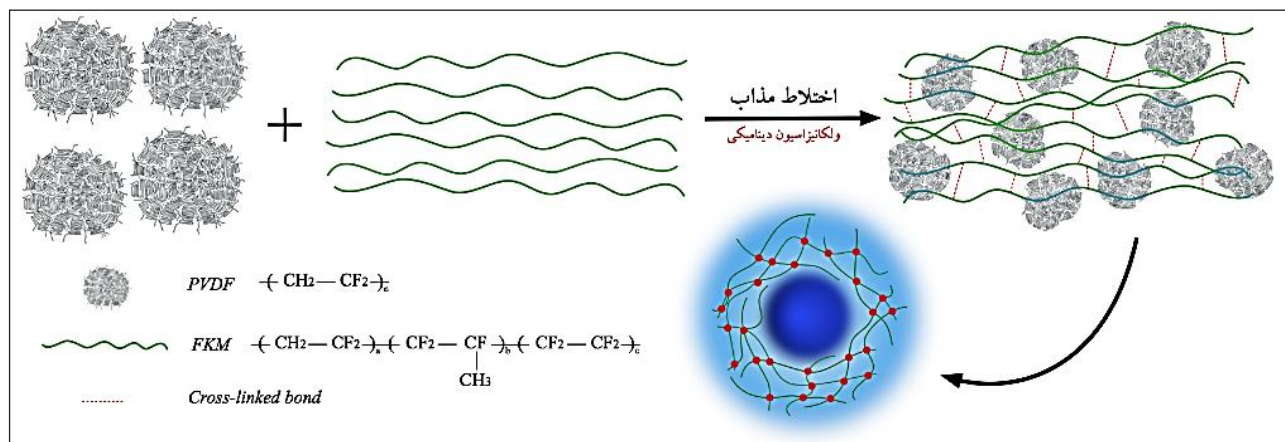
و لاستیک، به دلیل پخش خوب فاز الاستومری و ایجاد ریخت‌شناسی (مورفولوژی) پایدار و ویژگی‌های خوب آلیاژ مناسب است. به دلیل ویژگی‌های الکتریکی، مکانیکی، حرارتی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی و تبلور بالا، استفاده از PVDF در حال افزایش است؛ اما به دلیل برخی از ضعف‌های PVDF و درصد تبلور بالای آن، از الاستومرهای گوناگونی برای ساخت آلیاژهای TPE و TPV استفاده شده است تا فرایندپذیری را آسان و سبب افزایش استحکام ضربه نیز شود [۱۸ تا ۲۰]. هدف از ساخت آلیاژ متشکل از PVDF/FKM، بهبود ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حرارتی آلیاژ با تغییر در درصد وزنی هر یک از اجزا و تأثیر عامل بر این ویژگی‌هاست.

بخش تجربی

مواد:

پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF Hylar 460) با ویژگی‌های حرارتی بالا و مقاومت شیمیایی عالی از شرکت Solvay Solexis از ایالات متحده خریداری شده است. فلوروالاستومر در دو نوع پخت نشده بانام تجاری Viton- A100 و همراه با بیسفنول TA، به‌عنوان عامل پخت، بانام تجاری Viton- A401C از شرکت Dupont ایالات متحده خریداری شده است.

شیمیایی بسیار بالا، مقاومت بسیار عالی در دماهای بالا و مقاومت قابل‌توجه در برابر فرسایش در اثر آب‌وهوا، موردتوجه پژوهش‌گران قرار گرفته و سبب استفاده‌ی گسترده در کاربردهای صنعتی شده است [۸ تا ۱۰]. پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) یک ماده‌ی پلاستیکی مهندسی از خانواده‌ی فلئوئور پلیمرها است. PVDF به‌طور گسترده‌ای در صنایع شیمیایی و الکتریکی استفاده می‌شود. علت این استفاده درجه‌ی خلوص بالا، مقاومت در برابر حلال‌ها، اسیدها، بازها، گرما، تولید کم در طول یک رویداد آتش، نوب آسان‌تر نسبت به فلئوئور پلیمرهای دیگر (نقطه‌ی نوب بالا) مقاومت بالا در برابر سایش و مواد شیمیایی و ویژگی‌های پیرو و پیزو الکتریکی عالی و گزیده‌ی دی‌الکتریک بالا است [۱۱ تا ۱۳]. فلوروالاستومر (FKM) نیز به‌عنوان الاستومر به دلیل مقاومت حرارتی بسیار بالا، مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و مقاومت در برابر روغن، موردتوجه است [۱۴ و ۱۵]. از عیب‌های کائوچوی فلئوئور (FKM) نیز می‌توان به مقاومت کم در دماهای پایین، فرایندپذیری دشوار و قیمت به‌نسبت بالای آن اشاره کرد. پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) و کائوچوی فلئوئور (FKM) دارای ویژگی‌های فیزیکی تقریباً مشابهی هستند [۱۶ و ۱۷]. ولکانیزاسیون دینامیکی برای اختلاط مواد ترموپلاستیک



شکل ۱- مکانیسم واکنش و ساختار پوسته/ هسته‌ی آلیاژ PVDF/FKM

روش تهیهی نمونه:

برای ساخت آلیاژ PVDF/FKM دو روش با عامل پخت و بدون عامل پخت استفاده شده است و تأثیر عامل پخت بر روی ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی آلیاژ بررسی شد (شکل ۱).

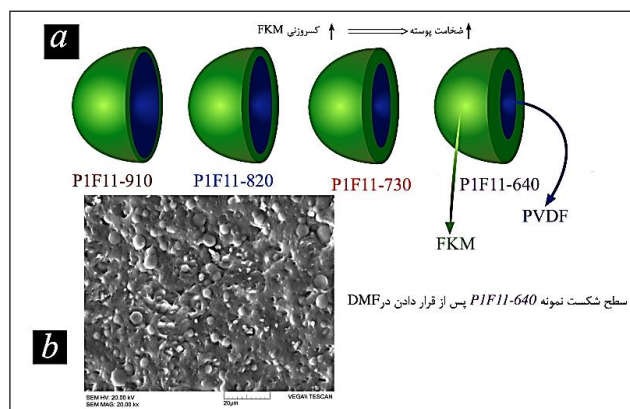
تملی نمونه‌ها از راه اختلاط مناب بر یک مخلوطکن بلخلی، با سرعت موتور ۹۰ نور در دقیقه و نملی ۱۷۰ رجهی سانتی‌گراد تهیه شدند. ترکیب درصد وزنی اجزای آلیاژ در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱- فرمولاسیون نمونه‌های با عامل پخت و بدون عامل پخت،

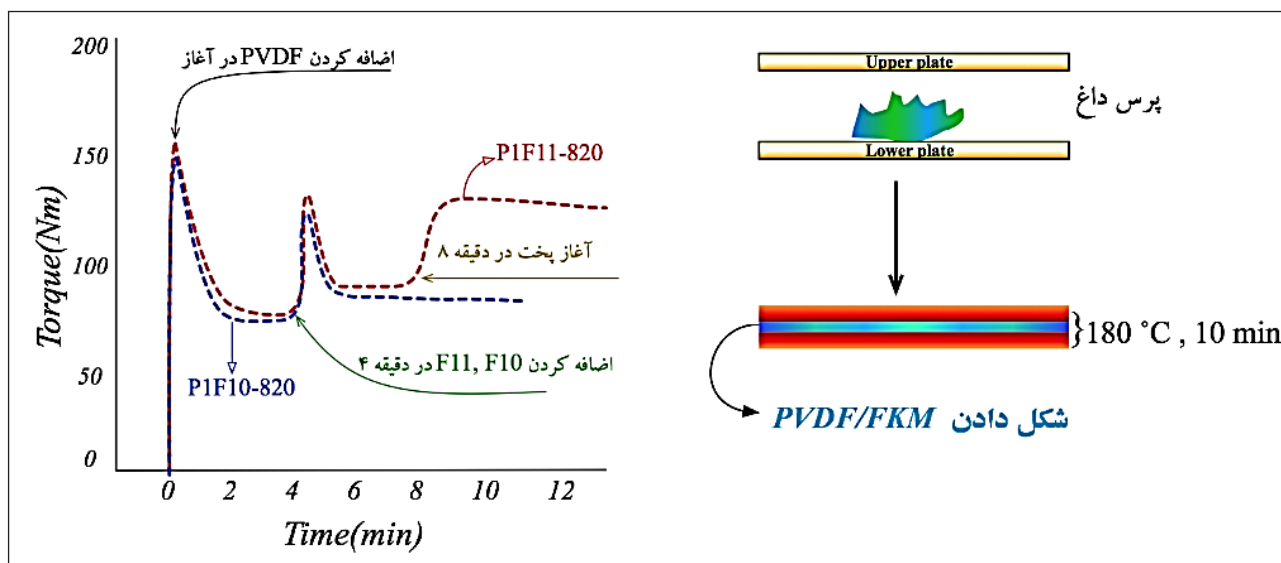
آلیاژ PVDF/FKM

کد نمونه	Bisphenol A	PVDF	FKM
P1	-	۱۰۰	۰
F10	-	۰	۱۰۰
F11	۱	۰	۱۰۰
P1F10-910	-	۹۰	۱۰
P1F10-820	-	۸۰	۲۰
P1F10-730	-	۷۰	۳۰
P1F10-640	-	۶۰	۴۰
P1F11-910	۰٫۱	۹۰	۱۰
P1F11-820	۰٫۲	۸۰	۲۰
P1F11-730	۰٫۳	۷۰	۳۰
P1F11-640	۰٫۴	۶۰	۴۰

منحنی گشتاور- زمان برای دو نمونه از آلیاژها در شکل (۲) آمده است و تأثیر عامل پخت بر روی گشتاور و روند نمونه‌سازی بررسی شد. پس از ساخت نمونه، به منظور بررسی پراکندگی فاز لاستیکی در آلیاژ، پس از قرار دادن نمونه‌ی P1F11640 در DMF داغ به مدت ۲۴ ساعت، تصویرهای SEM تهیه شد (شکل ۳) که نشان‌دهندهی اختلاط مناسب و پخش یکنواخت مناسب فاز آمیزه در آلیاژ است.



شکل ۳- (a) ساختار هسته/ پوسته در آلیاژ PVDF/FKM؛ و (b) ریخت‌شناسی (مورفولوژی) سطح شکست در DMF داغ برای نمونه‌ی P1F11-640



شکل ۲- منحنی گشتاور- زمان در اختلاط آلیاژ PVDF/FKM

جدول ۲- پارامترهای حرارتی برای آلیاژ PVDF/FKM

کد نمونه	جرم باقی مانده (درصد)	دما در ۱۰ درصد کاهش وزن (°C)
PIF10-910	۲۹,۲	۴۴۴
PIF10-820	۲۸,۵	۴۴۱
PIF10-730	۲۷,۱	۴۳۹
PIF10-640	۲۶,۳	۴۳۷
P-F11-910	۲۵,۵	۴۴۷
PIF11-820	۲۴,۶	۴۴۵
PIF11-730	۲۲,۸	۴۴۰
PIF11-640	۲۳,۲	۴۳۹
PI	۲۰,۵	۴۵۶
F11	۳۴,۲	۴۵۶

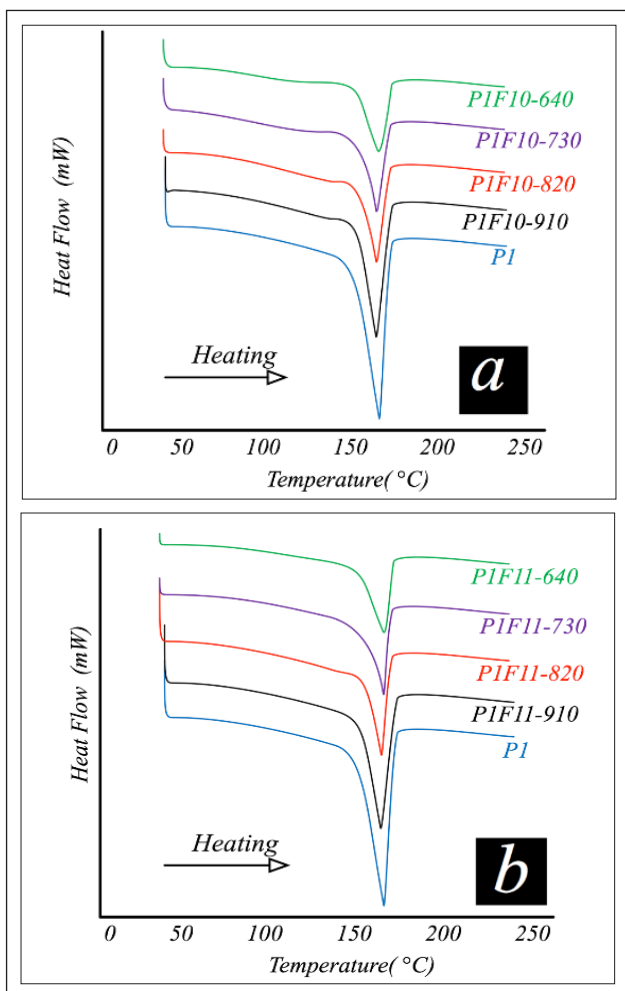
نتیجه‌ها و بحث

آنالیز حرارتی:

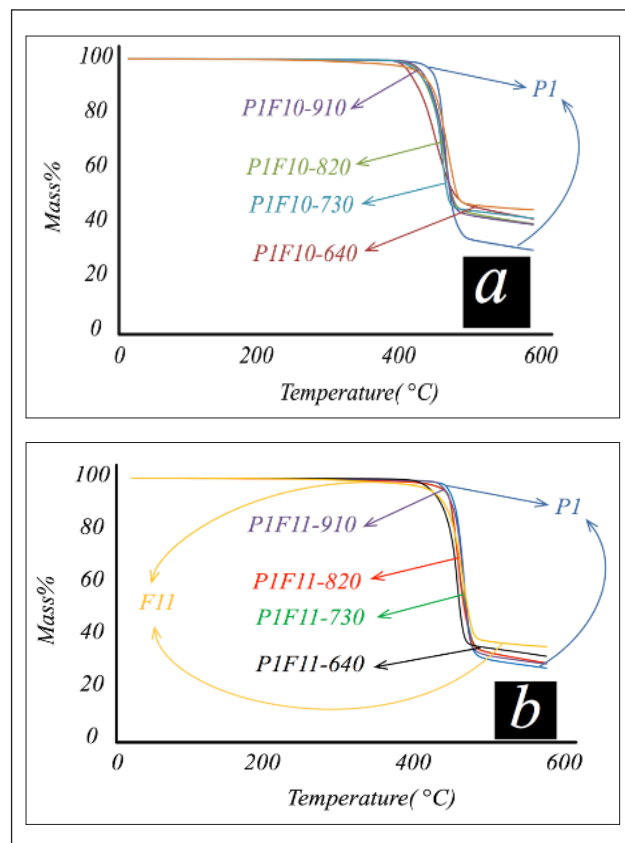
TGA: پایداری حرارتی آلیاژها به وسیله‌ی اندازه‌گیری وزن از دست رفته در محیط نیتروژن محاسبه شده است. نتیجه‌ها در شکل (۳) و جدول (۲) آمده است. با افزایش مقدار FKM، درجه حرارت تخریب به سمت ۴۰۵ درجه‌ی سانتی‌گراد که دمای تخریب FKM است، کاهش پیدا می‌کند. همچنین با اضافه کردن FKM، جرم باقی مانده در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کاهش پیدا می‌کند، با توجه به اختلاط مناسب اجزا، تنها یک پیک تخریب در آلیاژها دیده شد.

DSC: منحنی نوب و کریستالیزاسیون آلیاژهای PVDF/FKM

در شکل‌های (۵) و (۶) رسم شده است.



شکل ۵- منحنی‌های نوب برای آلیاژهای PVDF/FKM (با نرخ حرارتی ۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه): (a) بدون عامل پخت؛ و (b) با عامل پخت



شکل ۴- منحنی‌های TGA برای آلیاژهای: (a) پخت نشده؛ و (b) پخت شده

هستند [۲۰].

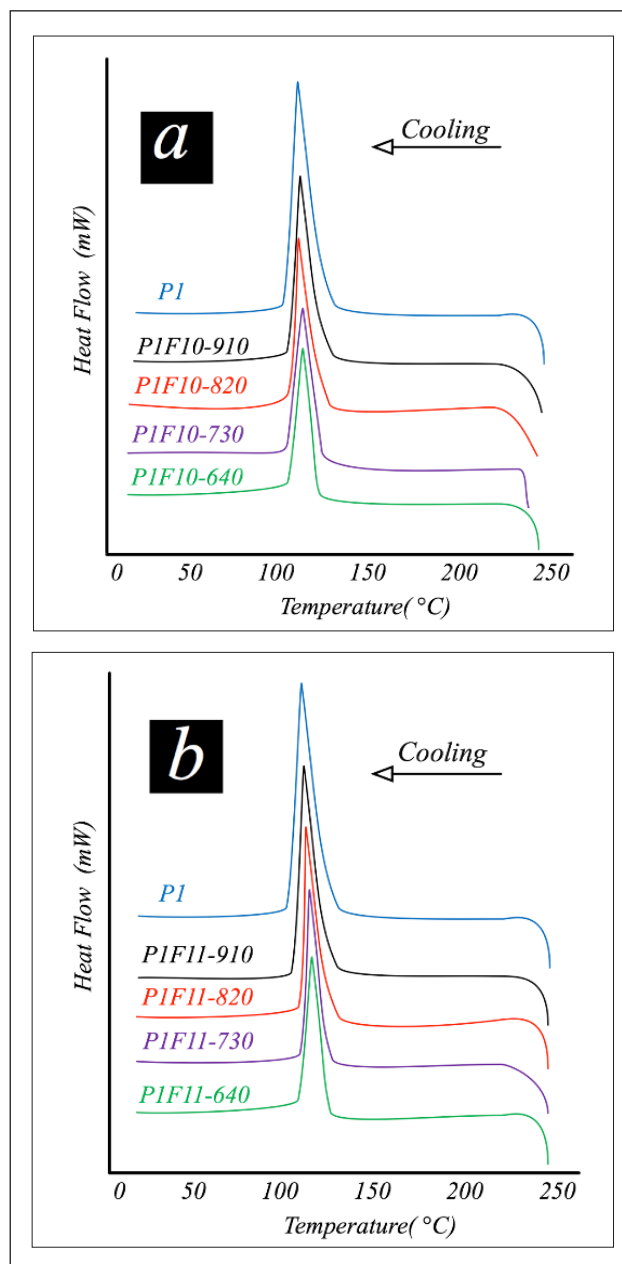
$$X_c = \frac{\Delta H_c^*}{\Delta H_c \phi} \times 100\%$$

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده که در جدول ۳ جمع‌آوری شده است، با افزایش مقدار FKM به دلیل آسانی حرکت زنجیرهای FKM دمای نوب افزایش پیدا می‌کند و دمای کریستالیزاسیون به دلیل تأثیر زنجیرهای FKM که از طرفی سبب برهم زدن نظم شبکه‌های بلوری PVDF می‌شود و از طرف دیگر به دلیل اثر هسته‌زایی، سبب کاهش نامحسوس دمای تبلور می‌شود.

جدول ۳- آنتالپی نوب (ΔH_c)، کریستالینیتی (X_c)، دمای نوب (T_m) و دمای پیک تبلور (T_c) برای آلیاژهای PVDF/FKM

کد نمونه	ΔH_c (J/g)	X_c (درصد)	T_m (°C)	T_c (°C)
PIF10-910	۴۲،۴۷	۴۵،۱	۱۶۷،۲	۱۳۸،۹
PIF10-820	۳۹،۱۸	۴۱،۶	۱۶۷،۵	۱۳۸،۶
PIF10-730	۲۹،۰۹	۳۹،۷	۱۶۸،۱	۱۳۸،۴
PIF10-640	۲۳،۹۹	۳۸،۲	۱۶۸،۸	۱۳۷،۲
PIF11-910	۴۳،۶۲	۴۶،۳	۱۶۷،۱	۱۳۸،۶
PIF11-820	۳۶،۷۷	۴۳،۹	۱۶۸،۴	۱۳۸،۵
PIF11-730	۳۱،۰۷	۴۲،۴	۱۷۲،۲	۱۳۸،۱
PIF11-640	۲۵،۱۹	۴۰،۱	۱۷۲،۴	۱۳۷،۶
P1	۵۳،۶۱	۵۱،۲	۱۶۶،۶	۱۳۹،۱

کشش: با توجه به ساختار پوسته/ هسته افزودن FKM سبب انتقال تنش به زنجیرهای لاستیک شده و سبب افزایش ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی می‌شود. همچنین پخت جزو الاستومری سبب افزایش چگالی شبکه‌ای شدن و افزایش مقدار ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی شده است. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون کشش در شکل (۷) و جدول (۴) گردآوری شده است.



شکل ۶- منحنی‌های تبلور برای آلیاژهای PVDF/FKM (با نرخ حرارتی ۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه: (a) بدون عامل پخت؛ و (b) با عامل پخت

درصد تبلور (X_c) برای PVDF به‌طور کلی از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود که ΔH_c^* برابر با 104.7 J/g (آنتالپی نوب PVDF ۱۰۰ درصد بلورینه شده)، ϕ کسر وزنی PVDF در آلیاژ و ΔH_c آنتالپی نوب اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها

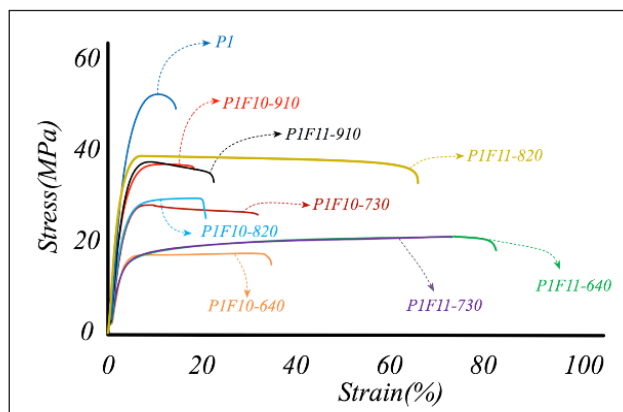
DMTA: شکل (۸) منحنی‌های $\tan \delta$ برای آلیاژهای PVDF/FKM را نشان می‌دهد. افزایش مقدار آمیزه‌ی پخت شده به دلیل چگالی شبکه‌ای بیشتر سبب افزایش پیک $\tan \delta$ شده است. نتیجه‌ها در شکل (۷) و جدول (۵) آمده است.

جدول ۵- دمای پیک $\tan \delta$ برای فازهای PVDF و FKM

کد نمونه	فاز PVDF	فاز FKM
P1	-۲۹	-----
F11	-----	-۵
PIF10-910	-۲۸,۶	-----
PIF10-820	-۲۶,۳	-۱۳,۱
PIF10-730	-۲۷,۱	-۱۰,۵
PIF10-640	-۲۸,۴	-۷,۶
PIF11-910	-۲۷,۷	-۶,۴
PIF11-820	-۲۷,۱	-۴,۳
PIF11-730	-۲۵,۶	-۳,۱
PIF11-640	-۲۵,۲	-۳,۵

نتیجه‌گیری

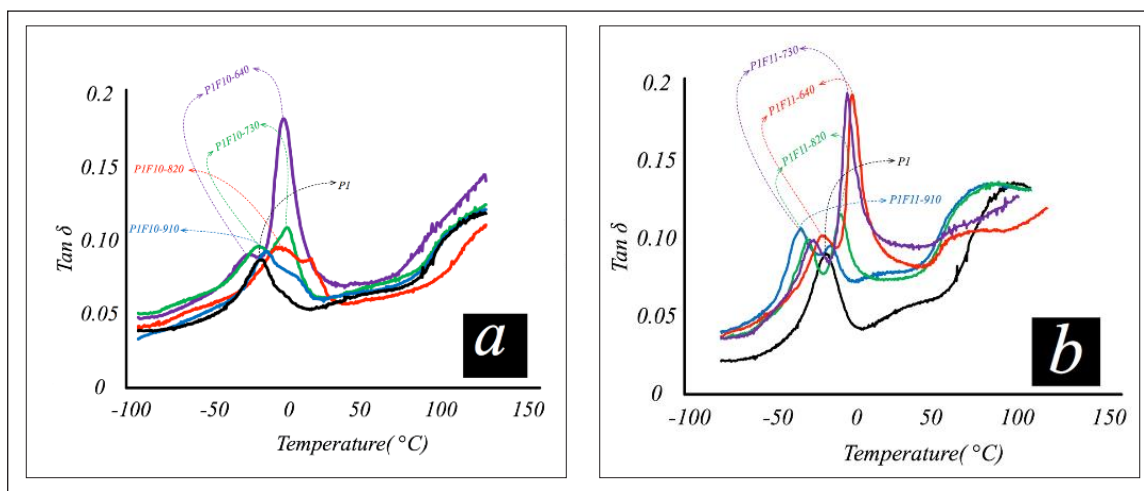
افزایش لاستیک FKM با عامل پخت سبب بهبود فرایندپذیری، ویژگی‌های حرارتی، کاهش دمای تبلور و افزایش دمای نوب و همچنین سبب کاهش مدول و استحکام کششی شد درحالی‌که ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی را افزایش می‌دهد *IRM*



شکل ۷- منحنی تنش- کرنش برای آلیاژهای PVDF/FKM

جدول ۴- ویژگی‌های کشش برای آلیاژهای PVDF/FKM

کد نمونه	مدول (MPa)	ازدیاد طول (درصد)	استحکام کششی (MPa)
PIF10-910	۷,۶ (±۰,۱)	۲۰,۵ (±۰,۱)	۳۶,۸ (±۰,۶)
PIF10-820	۷,۳ (±۰,۱)	۳۰,۲ (±۰,۲)	۳۱,۱ (±۰,۳)
PIF10-730	۶,۴ (±۰,۲)	۳۵,۶ (±۰,۲)	۲۲,۳ (±۰,۴)
PIF10-640	۴,۵ (±۰,۳)	۳۸,۹ (±۰,۳)	۱۸,۴ (±۰,۶)
PIF11-910	۸,۱ (±۰,۱)	۲۵,۳ (±۰,۱)	۳۷,۹ (±۰,۵)
PIF11-820	۶,۹ (±۰,۲)	۶۷,۵ (±۰,۲)	۳۲,۷ (±۰,۶)
PIF11-730	۳,۸ (±۰,۲)	۷۸,۴ (±۰,۲)	۲۳,۴ (±۰,۴)
PIF11-640	۳,۷ (±۰,۳)	۸۳,۶ (±۰,۴)	۲۱,۲ (±۰,۵)
P1	۱۱,۳ (±۰,۱)	۱۳,۵ (±۰,۱)	۵۱,۵ (±۰,۷)
F11	۰,۱ (±۰,۰۰۲)	۵۸,۹ (±۱,۴)	۶,۳ (±۰,۴)



شکل ۸- منحنی $\tan \delta$ برای آلیاژهای PVDF/FKM

مراجع

1. E. Sharifzadeh, I. Ghasemi, M. Karrabi, H. Azizi, *Iranian Polymer Journal*, 23, 525 (2014).
2. H. Ma, Z. Xiong, F. Lv, C. Li, Y. Yang, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 252 (2011).
3. A. Fina, Z. Han, G. Saracco, U. Gross, M., *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 1572 (2012).
4. S. Mohamadi, N. Sharifi- Sanjani, *Polymer Composites*, 32, 1451(2011).
5. S. H. Lin, C. F. Hsieh, M.H. Li, K. L. Tung, *Desalination*, 249, 647 (2009).
6. Z. Major, R. W. Lang, *Engineering Failure Analysis*, 17, 701 (2010).
7. S. H. Lee, S. S. Yoo, D. E. Kim, B. S. Kang, H. E. Kim, *Polymer Testing*, 31, 993 (2012).
8. K. P. Pramoda, N.T.T. Linh, P. S. Tang, W. C. Tjiu, *Composites Science and Technology*, 70, 578 (2010).
9. C. Zhao, X. Xu, J. Chen, G. Wang, F. Yang, *Desalination*, 340, 59 (2014).
10. M. A. Rahman, G. S. Chung. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 724 (2013).
11. XiwenKuang, Qian Gao, Hong Zhu, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 296 (2013).
12. J. Gao, Z. Gu, G. Song, P. Li, W. Liu, *Applied Clay Science*, 42, 272 (2008).
13. N. Hinchiranan, P. Wannako, B. Paosawatyanong, *Materials Chemistry and Physics*, 139, 689 (2013).
14. M. A. Kader, M. Y. Lyu, C. Nah, *Composites Science and Technology*, 66, 1431 (2006).
15. Y. Wang, X. Jiang, C. X, Z. Chen, Y. Chen, *Polymer Testing*, 32, 1392 (2013).
16. C. Xu, Y. Wang, Y. Chen, *Polymer Testing*, 33, 179 (2014).
17. K. Ke, Y. Wang, W. Yang, B. H. Xie, M. B. Yang, *Polymer Testing*, 31, 117 (2012).
18. N. Wang, P.R.Chang, P. Zheng, X. Ma, *Applied Surface Science*, 314, 815 (2014).
19. R. D. Simoes, A. E. Job, D. L. Chinaglia, V. Zucolotto, J. C. Camargo- Filho, N. Alves, J.A. Giacometti, O. N. Oliveira, *Journal of Raman Spectroscopy*, 36, 1118 (2005).
20. A. S. Bhatt, D. K. Bhat, M. S. Santosh, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 968 (2011).
21. D. Bhadra, M. G. Masud, S. Sarkar, J. Sannigrahi, S. K. De, B. K. Chaudhuri, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, 572 (2012).
22. I. H. Kim, D. H. Baik, Y. G. Jeong, *Macromolecular Research*, 20, 920 (2012).
23. H. Ma, Z. Xiong, F. Lv, C. Li, Y. Yang, *Materials Science and Engineering*, 297, 136 (2012).
24. M. M. Abolhasani, A. Jalali- Arani, H. Nazockdast, Q. Guo, *Polymer*, 54, 4686 (2013).
25. Y. Li, Y. Oono, K. Nakayama, H. Shimizu, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1201 (2006).
26. Y. Wang, L. Fang, C. Xu, Z. Chen, Y. Chen, *Polymer Testing*, 32, 1072 (2013).
27. L. Valentini, A. Bolognini, A. Alvino, S. Bittolo Bon, M. Martin- Gallego, *Composites: Part B*, 60, 479 (2014).
28. W. Z. Zhang, J. Wang, X. L. Wang, *Applied Surface Science*, 253, 8377 (2007).
29. J. Varga, A. Menyhárd, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73, 735 (2003).

Thermal Behavior and Mechanical Dynamic Properties of PVDF/FKM Blends in Different Curing Systems or Conditions

M. Deilamy-Moezzi*, M. Karrabi and Y. Jahani
Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

*Corresponding author Email: m.deilami@ippi.ac.ir

Received: November 2017, Accepted: December 2017

Abstract: Blends of poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and Fluoro rubber (FKM) were prepared in an internal mixer by dynamic vulcanization. The effect of FKM with and without curing system on crystallization, mechanical and dynamic properties of the PVDF/FKM blends was investigated. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to study the mechanical and thermal properties of the blends. The DSC test gave good indications of improved state of miscibility in most blend ratios. This was confirmed by one glass transition temperature obtained from DMTA test which indicated two different values of the pure polymers. The increase of FKM content showed a favorable effect on the crystallization of the PVDF component. The tensile test showed its tensile strength and modulus decreased after blending but the elongation-at-break naturally increased because of the presence of rubber in PVDF matrix. The incorporation of FKM as a co-blend improved the thermal stability of PVDF, and the temperature at 10 % mass loss of the blends increased.

Keywords: poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF), Fluoro rubber (FKM), Alloy, Dynamic vulcanization.