مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۴، شماره پیاپی ۴۰، زمستان ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 4 Issue No. 40
Winter 2026, Quarterly
صفحه ۵۸-۴۹

Iran Polymer Technology; Research and Development

مروری بر آمیزه‌های بر پایه فلوئوروالاستومرها

محمود حیدری*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

فلوئوروالاستومرها به‌دلیل عملکرد مناسب در دماهای بالا، مقاومت در برابر مواد شیمیایی خورنده، پایداری در برابر سوخت‌ها و انواع روغن‌ها مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران هستند. در این مقاله در ابتدا به انواع طبقه‌بندی فلوئوروالاستومرها پرداخته و سپس انواع افزودنی‌های مورد استفاده در آمیزه‌سازی آن‌ها مرور شد. انواع سامانه‌های پخت شامل پخت آمینی، بیسفنولی، پراکسیدی و تابشی به همراه مزایا و معایب هر یک بررسی شدند. در ادامه به سایر اجزای هر یک از سامانه‌های پخت همچون شتاب‌دهنده‌ها، جاذب‌های اسید و فعال‌کننده‌های مناسب پرداخته شد. انواع تقویت‌کننده‌های مناسب برای آمیزه‌های فلوئوروالاستومر شامل دوده، تقویت‌کننده‌های معدنی و انواع نانوذرات کربنی و غیرکربنی مرور شد. نتایج نشان داد علی‌رغم تأثیر چشمگیر نانوذرات همچون نانوسیلیکا در بهبود خواص مکانیکی، استفاده از نانوذرات عامل‌دارشده به‌منظور ایجاد اتصالات کووالانسی با زنجیرهای فلوئوروالاستومر و یا استفاده از نانوذرات به‌صورت هیبریدی (همچون نانولوله‌های کربنی و نانوصفحات گرافنی به‌صورت توامان)، راهبردی موثر در افزایش بازده استفاده از این ذرات است. در ادامه به آلیاژهای فلوئوروالاستومرها با سایر لاستیک‌ها همچون لاستیک‌سیلیکون به‌منظور بهبود محدودیت دمای پایین کاربری آن‌ها پرداخته شد. مهم‌ترین مسئله در این حوزه تهیه و انتخاب سازگارکننده مناسب میان دو فاز بود. استفاده از نانوذرات همچون نانوسیلیکا و سازگارکننده‌های واکنشی مهم‌ترین رویه در منابع اخیر برای ارتقای سازگاری هستند. در ادامه به نرم‌کننده‌های مورد استفاده در فرمول‌بندی آمیزه‌های مذکور اشاره شد. بررسی عوامل مهم در اختلاط باز و بسته این آمیزه‌ها از بخش‌های دیگر این مقاله است.

واژه‌های کلیدی:

فلوئوروالاستومر،
آمیزه‌سازی،
سامانه پخت،
نانوذرات،
سازگارکننده

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

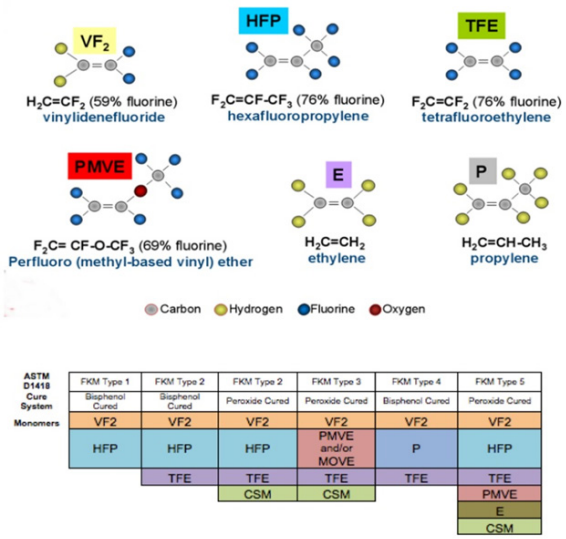
مقدمه

پلی(۲-فلوئور۱-۳ بوتادین) و کوپلیمرهای آن با استایرن و پلی‌پروپیلن به‌عنوان نخستین الاستومرهای فلوئوره توسط شرکت دوپونت تولید شدند. با این‌حال با توجه به کارایی مشابه آن‌ها با الاستومرهای با هزینه تولید کمتر همچون لاستیک پلی(نیتریل-بوتادین) مورد توجه قرار نگرفتند [۱]. در سال ۱۹۵۵، از همکاری شرکت کلگ (M.W. Kellogg) و نیروی هوایی ایالات متحده، نخستین فلوئورالاستومر نوع ۲۳ تهیه شد [۲]. امروزه فلوئوروالاستومرها با توجه به مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا به‌صورت گسترده در صنایع مرتبط با هوافضا، حمل‌ونقل، نفت و گاز، صنایع غذایی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این الاستومرها در آب‌بندی موتور، مخازن روغن، سامانه‌های هیدرولیک، پوشش‌دهی تجهیزات الکترونیکی استفاده می‌شوند [۳، ۴]. در ساختار شیمیایی این الاستومرها، اتم‌های فلوئور با پوشش پیوندهای کربن-کربن زنجیره اصلی موجب محافظت و بی‌اثر شدن آن‌ها در برابر عوامل مخرب شیمیایی و حرارتی می‌شوند. از طرف دیگر انرژی بالای پیوندهای کربن-فلوئور تضمین‌کننده مقاومت حرارتی بالای این پلیمرها است [۵-۷]. به‌منظور تأمین الزامات فنی در کاربردهای مختلف به لاستیک خام فلوئورالاستومر افزودنی‌های مورد نظر افزوده می‌شود. این افزودنی‌ها موجب تسهیل فرایند شکل‌دهی و تثبیت و ارتقای خواص مکانیکی و حرارتی قطعه نهایی می‌شوند. در کشور ما، بیشتر نیازهای کشور در این حوزه از طریق واردات ترکیب آماده صورت می‌گیرد. به عبارت روشن‌تر، تنها قالب‌گیری ترکیب وارداتی به‌منظور تأمین قطعات مورد نیاز انجام می‌شود. این در حالی است که ورود به فناوری تهیه ترکیب فلوئورالاستومرها موجب افزایش کیفیت، توان مهندسی و تأمین مطلوب‌تر نیازهای گوناگون خواهد شد. تهیه ترکیب‌های فلوئورالاستومرها همچون سایر الاستومرها بوده، از اختلاط الاستومر خام با افزودنی‌های مورد نیاز همچون تقویت‌کننده‌ها، نرم‌کننده‌ها و کمک فرایند، سامانه پخت و غیره با استفاده از انواع مخلوط‌کن‌های باز یا بسته حاصل می‌شود. با این‌حال با توجه ساختار شیمیایی منحصربه‌فرد این الاستومرها، اجزای تشکیل‌دهنده آن متفاوت از گونه‌های متداول است. در این مقاله با مرور منابع اخیر پیرامون ترکیب‌های فلوئوروالاستومرها، الزامات اصلی پیرامون تهیه و ساخت ترکیبی با خواص بهینه با رویکرد صنعتی و تحقیقاتی مورد توجه قرار گرفت.

طبقه‌بندی انواع فلوئوالاستومرها

فلوئوروالاستومرها (FKM) دسته‌ای از مواد الاستومری با کارایی بالا هستند. خواص نهایی این الاستومرها وابسته به شیمی زنجیره اصلی پلیمری، درجه فلوئوردارکردن و سازوکار ایجاد اتصالات عرضی است. اصلی‌ترین طبقه‌بندی الاستومرهای مذکور مبتنی بر ساختار شیمیایی و اجزای مونومری تشکیل‌دهنده آن‌ها است. طبقه‌بندی‌های برپایه کاربرد یا بر اساس نوع عامل پخت از دیگر روش‌های طبقه‌بندی فلوروالاستومرها هستند. الاستومرهای برپایه مونومر وینیلیدین‌فلورید VDF براساس ترکیب مونومر و مقادیر فلوئور به چهار نوع A و B و C و D تقسیم می‌شوند [۸]. نوع A کوپلیمر VDF با هگزافلوئورپروپیلن HFP است که قابلیت استفاده در مصارف عمومی را دارد و مقاومت مناسبی در برابر روغن‌ها و سوخت‌ها از خود نشان می‌دهد. نوع B ترپلیمر حاصل از مونومرهای HFP، VDF و تترافلوئوراتیلن TFE است. افزایش مقدار فلوئور در این دسته موجب افزایش مقاومت شیمیایی و حرارتی نسبت به نوع A می‌شود. در دسته C از کوپلیمرهای برپایه VDF به همراه مونومرهای با قابلیت پخت (Cure Site Monomers) استفاده می‌شود. از ویژگی‌های دسته C می‌توان به قابلیت شبکه‌ای شدن با عوامل پراکسیدی و مقاومت بالا در برابر محیط‌های خورنده اشاره کرد. در دسته D، مونومر HFP با مونومرهای پرفلوئورآلکیل‌وینیل‌اتر (PMVE) جایگزین می‌شود. این جایگزینی منجر به کاهش قابل‌توجه دمای انتقال شیشه‌ای و انعطاف‌پذیری در دماهای پایین می‌شود. طبقه‌بندی مذکور برای الاستومرهای برپایه VDF و براساس ساختار شیمیایی است. در روش صنعتی از طبقه‌بندی مبتنی برکاربرد از دسته‌بندی نوع ۱ تا ۵ برپایه ASTM های D1418 استفاده می‌شود. نوع ۱ مقاومت در برابر محیط‌های روغنی و شیمیایی داشته و از نظر ساختارشیمیایی مطابقت با نوع A دارد. نوع ۲ نسبت به نوع ۱ مقاومت در برابر سوخت و عوامل شیمیایی بهتری داشته، از نظر شیمیایی مطابقت با نوع B نشان می‌دهد. نوع ۳ برای کاربردهای با دمای پایین مناسب بوده، از نظر شیمیایی مطابقت با نوع D نشان می‌دهد. نوع چهارم دارای مقاومت در برابر بازها، بخار آب و آمین‌ها بوده، در عین حال مقاومت آن در برابر سوخت کاهش نشان می‌دهد. ساختار شیمیایی نوع چهارم، کوپلیمر TFE و پروپیلن است. نوع ۵ دارای بالاترین مقدار فلوئور و دارای گستره قابل‌توجه مقاومت در برابر عوامل شیمیایی است، شکل ۱.

به فلوئوروالاستومرهای بدون پیوند هیدروکربنی در زنجیره اصلی، پرفلوئوروالاستومر (با نام اختصاری FFKM) اطلاق می‌شود [۱۰]. درصدوزنی اتم فلوئور در ساختار پرفلوئوروالاستومر حدود ۷۲/۵٪ است و این در حالی است که در فلوئوروالاستومرهای معمولی حدود ۶۵/۷٪ تا ۷۰/۵٪



ASTM D1418 Cure System Monomers	FKM Type 1 Bisphenol Cured	FKM Type 2 Bisphenol Cured	FKM Type 2 Peroxide Cured	FKM Type 3 Peroxide Cured	FKM Type 4 Bisphenol Cured	FKM Type 5 Peroxide Cured
	VF2	VF2	VF2	VF2	VF2	VF2
	HFP	HFP	HFP	PMVE and/or MOVE	P	HFP
		TFE	TFE	TFE	TFE	TFE
			CSM	CSM		PMVE
						E
						CSM

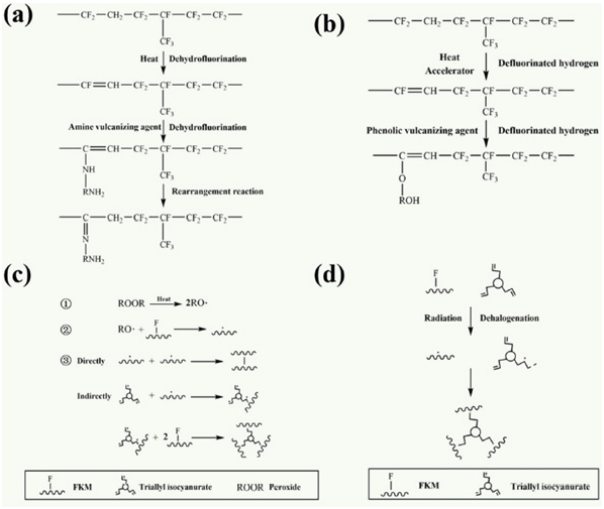
شکل ۱ مونومرهای تشکیل‌دهنده فلوئوروالاستومرها و طبقه‌بندی آن‌ها از نظر کاربردی [۹].

است. عدم حضور پیوندهای هیدروکربنی در زنجیره اصلی و جایگزینی آن با پیوندهای فلوئوروکربنی با انرژی پیوندی ۳۰٪ بالاتر، موجب برطرف شدن نقاط ضعف و ایجاد حداکثر مقاومت در برابر عوامل مهاجم حرارتی و شیمیایی می‌شود. ساده‌ترین ساختار پرفلوئوروالاستومرها ترپلیمر تترافلوئوراتیلن، پرفلوئوروینیل‌اتر و مونومر ایجادکننده اتصالات عرضی (Cure Site Monomer) است. در ادامه به برخی از مهم‌ترین افزودنی‌های ترکیب‌های برپایه فلوئورالاستومر پرداخته می‌شود.

عوامل پخت

چهار نوع روش پخت اصلی در فلوئوروالاستومرها استفاده می‌شود. ۱) عوامل پخت آمینی(پلی‌آمینی): ترکیب حاصل از این نوع عامل پخت دارای مقاومت حرارتی مناسب بوده ولی مقاومت آن در برابر محیط‌های اسیدی ضعیف است. در صورت استفاده از این نوع عامل پخت، استفاده از ترکیبات جاذب اسید (Acid Acceptors) ضروری است. در این شرایط از اکسیدمنیزیم، اکسیدکلسیم، اکسیدهای سرب و روی به عنوان جاذب اسید استفاده می‌شود. استفاده از ۱۰ تا ۱۵ phr اکسیدمنیزیم در ترکیب آمیزه‌های با پخت آمینی توصیه می‌شود. امروزه کمتر از روش پخت آمینی استفاده می‌شود. نوع دیگر سازوکار پخت یونی، استفاده از ترکیبات بیسفنولی است. این نوع پخت نسبت به نوع آمینی پایداری حرارتی بیشتر، مانایی فشار بهتر و انبارداری مناسب‌تری نشان می‌دهد. در مجموع خواص عمومی ترکیب‌های با عامل پخت بیسفنولی بالاتر از پخت پلی‌آمینی است. متداول‌ترین سامانه پخت برای فلوئوروالاستومرها، استفاده از بیسفنول AF به همراه شتاب‌دهنده است. ساختار شیمیایی بیسفنول AF مشابه بیسفنول A بوده که در آن گروه‌های متیل با تری‌فلوئورومتیل جایگزین شده‌اند. شتاب‌دهنده معمولاً نمک فسفنیوم (Phos-phonium Salt) است. متداول‌ترین شتاب‌دهنده مورد استفاده در این نوع پخت بنزیل‌تری‌فنیل‌فسفونیوم‌کلرید (BPP) است [۱۱]. در این روش پخت نیز استفاده از ترکیبات جاذب اسید همچون هیدروکسیدکلسیم و اکسیدمنیزیم ضروری است. مقادیر بیسفنول AF و نمک فسفنیوم به‌ترتیب مشخص‌کننده چگالی اتصالات و سرعت پخت است. مقادیر جاذب اسید نیز در چگالی اتصالات و سرعت پخت موثر است. تأثیر نسبت اکسیدمنیزیم به هیدروکسیدکلسیم $MgO/Ca(OH)_2$ در ترکیب بر خواص محصول و شرایط پخت توسط اوپاس بررسی شد [۱۲]. نتایج نشان‌دهنده کاهش زمان برشتگی و تسریع واکنش پخت در زمان‌های اولیه با افزایش این نسبت بود. از طرف دیگر، افزایش این نسبت منجر به شکل‌گیری شبکه با پایداری بیشتر و کاهش امکان مشاهده پدیده معکوس‌شدن (Reversion) در ترکیب می‌شود. مانایی فشار مناسب‌تر نیز با افزایش این نسبت مشاهده شد. از هیدروکسیدکلسیم برای افزایش زمان برشتگی و تنظیم نرخ پخت در کنار اکسیدمنیزیم استفاده می‌شود.

ترکیبات حاصل از پخت پراکسیدی با ایجاد پیوندهای کربن–کربن پایداری شیمیایی و حرارتی قابل‌توجهی دارند. باوجود زمان پخت اندک در این روش، ترکیب‌ها مانایی فشاری مطلوب، مناسب‌ترین کارایی در دماهای پایین و بهترین مقاومت حرارتی در دماهای بالا را از خود نشان می‌دهند. ترکیب‌های حاصل از پخت پراکسیدی برای کاربردهای ایستا مناسب بوده و در کاربردهای پویا ضعف دارند [۱۱]. در ساختار شیمیایی فلوئوروالاستومرهای پخت‌شده با این روش، مونومری با قابلیت پخت پراکسیدی (CSM) به زنجیره اصلی اضافه می‌شود. این مونومر امکان ایجاد رادیکال در زنجیره اصلی توسط پراکساید را ایجاد می‌کند. سپس توسط عامل شبکه‌ای‌کننده Co-agent (Crosslink Agent or) همچون تری‌آلیل‌ایزوسیانورات (TAIC) ساختار شبکه‌ای ایجاد می‌شود. رادیکال‌های ایجادشده حاصل از پراکسید به‌صورت مستقیم یا غیرمستقیم وارد واکنش با زنجیرهای فلوئوروالاستومر می‌شوند. از تری‌متیل‌ایزوسیانورات (TMAIC) نیز می‌توان به‌عنوان عامل‌شبکه‌ای کننده استفاده کرد. با این حال ساختار شبکه حاصل متفاوت است. وانگ و همکاران دریافتند طول قطعه‌های تشکیل‌شده با (TAIC) بلندتر بوده و مقاومت حرارتی و



شکل۲ سازوکار پخت در الاستومرهای فلوئوره a) روش آمینی، (bپخت به روش بیسفنول AF، c) پخت پراکسیدی، d) پخت به روش تابشی [۵].

اکسایشی بیشتری خواهد داشت [۱۳].

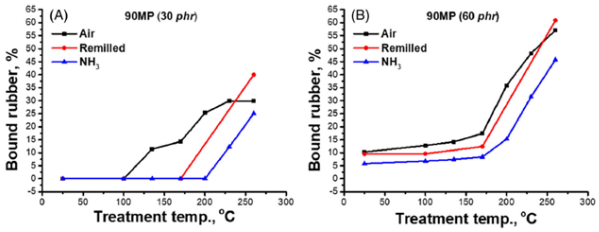
در پخت تابشی، از پرتوهای پرانرژی برای ایجاد رادیکال استفاده می‌شود. همه فلوئوروالاستومرهای دارای اتم هیدروژن امکان پخت با استفاده از پرتوها را دارند. در این روش نیز همچون روش پراکسیدی، پیوندهای کربن-کربن در ساختار الاستومر شکل می‌گیرد. در ترکیب این روش پخت استفاده از عوامل شبکه‌ای‌کننده همچون TAIC ضروری است. مقاومت در برابر پرتو بسیاری از فلوئوروالاستومرها پایین بوده و نیازمند کنترل دقیق فرایند است. در شکل ۲ سازوکار ایجاد شبکه در الاستومرهای FKM به اختصار نشان داده شد.

عوامل تقویت‌کننده

از افزودنی‌های تقویت‌کننده صنعتی مورد استفاده در ترکیب‌های برپایه فلوئوروالاستومرها می‌توان به دوده MT-N990 و Aus-tin Black 325 اشاره کرد [۱۱]. دوده در آمیزه‌های سیاه رنگ به کار می‌رود. دوده MT-N990 نسبت به دوده‌های با اندازه کوچک‌تر، موجب افزایش کمتر گرانروی و سهولت فرایند قالب‌گیری می‌شود. دوده‌های با اندازه ریزتر، با دارابودن سطح ویژه بیشتر، با افزایش برهم‌کنش با زنجیرهای فلوئوروالاستومر موجب افزایش گرانروی می‌شوند. از طرف دیگر دوده‌های ریزتر همچون N-330 باوجود افزایش سختی موجب کاهش سرعت پخت آمیزه می‌شوند. استفاده از تنها 10phr دوده N-330 موجب کاهش قابل‌توجه سرعت پخت و غیرقابل استفاده شدن آن می‌شود. امکان استفاده از مقادیر بیشتر دوده MT-N990 در ترکیب از نظر اقتصادی نیز مقرون به‌صرفه است. استفاده از دوده Austin Black 325 باوجود کاهش جریان‌پذیری و کاهش سهولت قالب‌گیری موجب بهبود مانایی فشار می‌شود. بنابراین استفاده از آن به‌صورت ترکیبی با دوده N-990 توصیه می‌شود. با این‌حال در قطعات رنگی (غیرمشکی) یا قطعات با کاربردهای با خلوص ویژه مورد استفاده در صنایع غذایی و دارویی، از پرکننده‌های دیگری همچون سیلیکا، خاک رس (clay)، باریم سولفات و تیتانیوم اکسید، تالک (همچون گونه Fibrene C-400)، ولاستونیت میکرونی (همچون گونه Nayad 400) یا دیاتومیت کلسینه (همچون گونه Celite 350) استفاده می‌شود [۱۴]. از نظر خواص مکانیکی، آمیزه دارای باریم سولفات نزدیک به آمیزه‌های دارای دوده MT است. استفاده از پرکننده تیتانیوم اکسید نیز منجر به آمیزه‌ای سفیدرنگ با خواص مکانیکی مطلوب شده، با این‌حال مقاومت در برابر کهولت گرمایی آن کمتر از آمیزه‌های دارای دوده MT و سایر پرکننده‌های معدنی است [۱۴]. آمیزه‌های دارای تالک نیز خواص مکانیکی و مانایی فشار ضعیف‌تری نسبت به سایر پرکننده‌های معدنی نشان می‌دهند. استفاده از سیلیکا نیز منجر به خواص مکانیکی مطلوب شده ولی گرانروی آمیزه بالا خواهد بود. استفاده از روغن سیلیکون در این شرایط به کاهش گرانروی آمیزه منجر خواهد شد. ژانگ و همکاران [۱۵] به بررسی ماهیت برهم‌کنش میان ذرات میکروسیلیکا با سطح ویژه ۹۰ m^2/g با زنجیرهای فلوروالاستومر نوع ۱ (کوپلیمر وینیلیدین فلورید و هگزافلوئور پروپیلن) پرداختند. نتایج نشان در دماهای بالاتر از ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد میزان زنجیرهای متصل به سطح سیلیکا به‌صورت قابل‌توجهی افزایش یافت. این اتصال سطحی وابسته به مقدار ذرات سیلیکا، دما و محیط بود. با افزایش میزان ذرات سیلیکا در آمیزه، سطح در دسترس افزایش یافته، امکان برهم‌کنش با زنجیرهای الاستومر بیشتر شد. حضور مولکول‌های آمونیاک NH_3 منجر به برقراری اتصال با برخی از گروه‌های هیدروکسیل سطحی میکروذرات سیلیکا شده، میزان اتصال کاهش می‌یابد. نورد مجدد (Remilling) نیز تأثیر اندکی بر میزان اتصال زنجیرهای سطحی نشان داد، شکل۳.

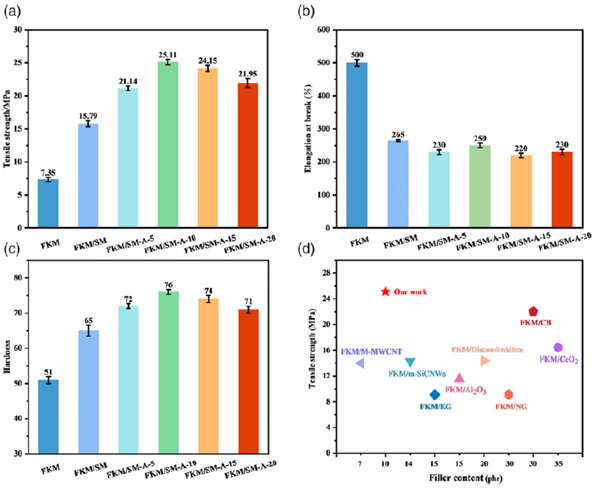
شن و همکاران دریافتند [۱۶] استفاده از ۱۰ phr نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با عامل جفت‌کننده KH-550 (تشکیل گروه‌های آمینی بر روی سطح سیلیکا) با ابعاد ۲۰ تا ۳۰ نانومتر منجر به افزایش استحکام کششی تا ۲۴۲٪، و سختی تا ۴۹٪ نسبت به فلوئوروالاستومر خالص می‌شود، شکل۴.

سنگ و همکاران [۱۷] دریافتند فلوریدکلسیم CaF_2 خیس‌شوندگی و پخش مناسبتری نسبت به باریم‌سولفات $BaSO_4$ در بستر فلوئوروالاستومر داشته و آمیزه دارای ۲۰ phr از CaF_2 ۱۵٪ استحکام کششی و ۹٪ سختی بالاتری نسبت به



شکل۳ تأثیر مقدار سیلیکا، محیط و فرایند بر میزان اتصال سطحی زنجیرهای فلوئوروالاستومر بر سطح سیلیکا [۱۵].

آمیزه دارای مقادیر یکسان از باریم‌سولفات نشان داد. حیدریان و همکاران [۱۸] اثر گرافن بر خواص مکانیکی فلوئورالاستومر با روش اختلاط مکانیکی نورد (Two Roll Mill) بررسی کردند. آن‌ها دریافتند ۷/۵ phr گرافن موجب افزایش ۱۰٪ استحکام کششی، ۵۰٪ استحکام پارگی و بیش از ۱۰۰٪ مدول فلوئورالاستومر نوع دوم شد. میزان تغییرات در خواص مکانیکی کامپوزیت مذکور در شرایط کهولت ۷۰ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، کمتر از الاستومر خالص بود. کومار و همکاران [۱۹] اثر اکسیدگرافن با اندازه صفحات کمتر از ۱۰۰ نانومتر را بر خواص فلوئور الاستومر نوع دوم با روش اختلاط مکانیکی (Two Roll Mill) نورد بررسی کردند. آن‌ها دریافتند افزودن ۵ phr از صفحات اکسیدگرافن موجب افزایش ۱۳۳٪ استحکام کششی، ۲۱۷٪ مدول و ۸۸٪چقرمگی شد. سختی آمیزه نیز از ۳۸ به ۵۶ در Shore A افزایش یافت. نتایج نشان داد نرخ افزایش خواص مکانیکی از ۱ تا ۴ phr صعودی بوده، پس از آغاز مشاهده کلوخه در ۵ phr کاهش یافت. سانتیاگو و همکاران [۲۰] اثر تقویت‌کننده‌های گرافیتی

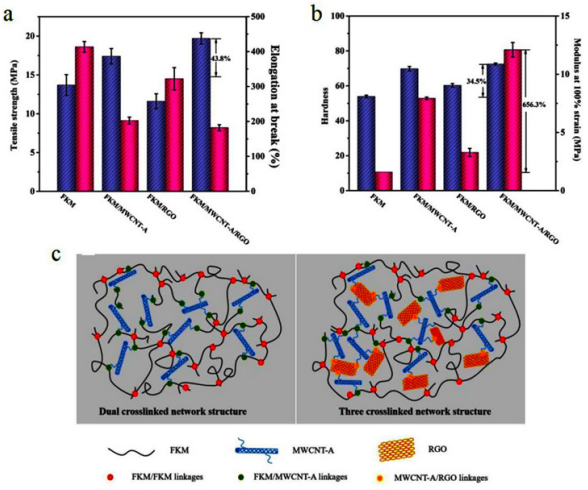


شکل۴ تأثیر نانوسیلیکای اصلاح شده با KH-550 بر خواص استحکام کششی، ازدیاد طول تا شکست، سختی و مقایسه آن با سایر تقویت‌کننده‌ها [۱۶].

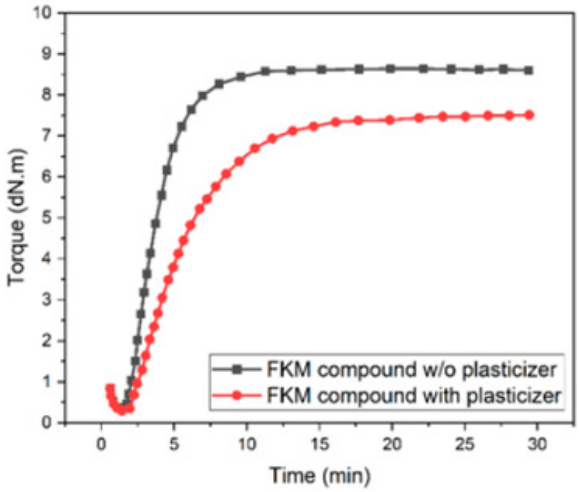
و گرافنی با اندازه‌های جانبی ۵ و ۱۵ میکرون را بر خواص مکانیکی فلوئورالاستومر مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند حضور ۱۰ phr نانوصفحات گرافن موجب افزایش نامحسوس ۱۰٪ استحکام کششی و سختی آمیزه شد. تأثیر افزودنی گرافیت بر خواص مکانیکی ناچیز بود. نتایج پراش اشعه ایکس نیز نشان‌دهنده ناکارآمد بودن روش اختلاط مکانیکی با نورد به‌منظور پخش و جداکردن صفحات گرافنی و گرافیت در بستر الاستومر بود. تعداد لایه‌های صفحات گرافیتی انباشته‌شده بر روی یکدیگر پس از اختلاط با فلوئوروالاستومر از ۴۸ به ۱۴۰، در گرافن با اندازه صفحات جانبی ۵ میکرونی از ۸۶ به ۸۰ و در گرافن با اندازه صفحات جانبی ۱۵ میکرونی از ۶۸ به ۸۷ لایه تغییر کرد. منساح و همکاران [۲۱] نشان دادند استفاده هم‌زمان از نانولوله‌های کربنی چنددیواره و اکسیدگرافن تنها به میزان ۰/۱ phr منجر به افزایش ۴۷٪ استحکام کششی آمیزه برپایه فلوئورالاستومر شد. نتایج نشان داد حضور نانولوله‌های کربنی به‌دلیل افزایش رسانایی حرارتی موجب بهبود نرخ پخت آمیزه نیز شد. این در حالی است که صفحات اکسیدگرافن با قابلیت جذب عوامل پخت پراکسیدی موجب کندشدن فرایند پخت شدند. با این حال حضور هم‌زمان دو نوع نانوپرکننده کربنی با ایجاد شبکه سه‌بعدی با تأثیر بر پخش مناسب یکدیگر موجب افزایش چگالی اتصالات عرضی و بهبود خواص مکانیکی آمیزه شدند. نانوکامپوزیت هیبریدی برپایه فلوئورالاستومر نوع دوم و نانوصفحات اکسیدگرافن‌کاهش‌یافته RGO و نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده با گروه‌های آمینی $MWCNT\text{-}NH_2$ توسط چن و همکاران تهیه شد [۲۲]. نتایج نشان داد تشکیل سه نوع شبکه به‌صورت هم‌زمان موجب افزایش قابل‌توجه خواص مکانیکی و الکتریکی آمیزه خواهد شد. در واقع نانولوله‌های کربنی علاوه بر اتصال کووالانسی با زنجیرهای الاستومر، امکان قرارگیری بین صفحات اکسیدگرافن کاهش‌یافته را داشته و با ایجاد فاصله بین آن‌ها موجب افزایش قابل‌توجه خواص آمیزه نهایی شدند، شکل۵.

نرم‌کننده‌ها (Softener and Plasticizer)

در صنعت لاستیک، نرم‌کننده‌ها بیشتر به عنوان کمک‌فرایند (Process Aid) به‌منظور بهبود فرایندپذیری به میزان اندکی (حداکثر تا ۳ phr) به آمیزه اضافه می‌شوند [۲۳]. منظور از بهبود فرایندپذیری آمیزه: کاهش گرانروی و تسهیل در جاری شدن، تسهیل در پرکردن قالب، کاهش چسبندگی قطعه به قالب و سهولت جدایش از آن (منجر به بهبود میزان صیقلی و یکنواختی سطح) است. از طرف دیگر این ترکیبات امکان افزایش



شکل۵ خواص کششی و سختی الاستومرهای دارای نانولوله کربنی و اکسیدگرافن کاهش‌یافته به‌صورت مجزا و هیبریدی و شبکه سه‌بعدی حاصل از آن‌ها [۲۲].

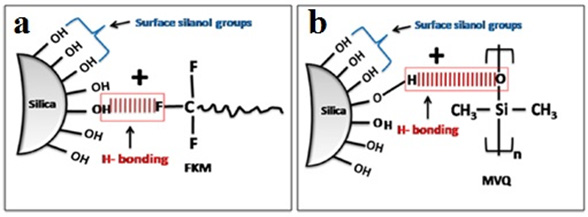


شکل۶ اثر نرم‌کننده بر منحنی رئومتری پخت FKM در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد [۲۳].

انعطاف‌پذیری و نرمی محصول را نیز فراهم می‌کنند. در گذشته بیشتر از موم کارنوبا (Carnauba Wax) حاصل از درختان نخل کارنوبا در آمیزه‌های الاستومرهای فلوئورینه استفاده می‌شد، اما امروزه از ترکیبات سنتزی نیز استفاده می‌شود. در هنگام انتخاب کمک فرایند مناسب می‌بایست به فرایند اختلاط، قالب‌گیری و جمع‌شدگی پس از پخت توجه کرد. میزان سازگاری با الاستومر فلوئوره و مقاومت در برابر تخریب در دماهای بالا و محیط خورنده از دیگر موارد مهم در انتخاب کمک فرایند مناسب است. معمولا تولیدکنندگان مقادیری از کمک فرایندهای مناسب همچون دی‌کلرودی‌فنیل‌سولفان (DCDPS) و واکس‌های فلوئورینه‌شده را در محل تولید به این پلیمرها پس از تهیه اضافه می‌کنند. از نرم‌کننده‌های صنعتی سنتزی همچون دی‌اکتیل فتالات (DOP)، دی‌بوتیل‌سباسات (DBS) و دی‌اکتیل آدیپات می‌توان به عنوان نرم‌کننده در ترکیب آمیزه استفاده کرد. علاوه براین استئارات‌ها (همچون استئارات‌روی)، استرهای اسیدچرب، روغن‌های سیلیکونی و حتی پلی‌اتیلن (با جرم مولکولی پایین و آمورف) از دیگر کمک‌فرایندهای مورد استفاده در این حوزه هستند [۲۴]. اثر نرم‌کننده پلی‌اتر فلورینه (با نام تجاری Fomblin M60) بر خواص آمیزه فلوئورالاستومر نوع اول توسط پریاسمی و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۲۳]. نتایج نشان داد نرم‌کننده موجب کاهش ۷۰٪ گرانروی آمیزه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد شد. این پدیده به عملکرد مولکول‌های نرم‌کننده به‌عنوان روان‌کننده داخلی (Internal Lu-bricant) و در نتیجه افزایش حجم آزاد بین زنجیرها و سهولت سرخوردگی آن‌ها در حضور نرم‌کننده مرتبط شد. از طرف دیگر بیشینه گشتاور در حین پخت و استحکام کششی محصول نهایی نیز به‌ترتیب کاهش ۲۱٪ و ۴۶٪ نشان داد، شکل۶. این پدیده به نقش مولکول‌های نرم‌کننده در افزایش انعطاف‌پذیری محصول مرتبط شد. کاهش ۶۵٪ جمع‌شدگی محصول و افزایش چسبندگی میان لایه‌ها در چاپ سه‌بعدی از دیگر مزایای استفاده از نرم‌کننده بود.

آلیاژ با سایر الاستومرها

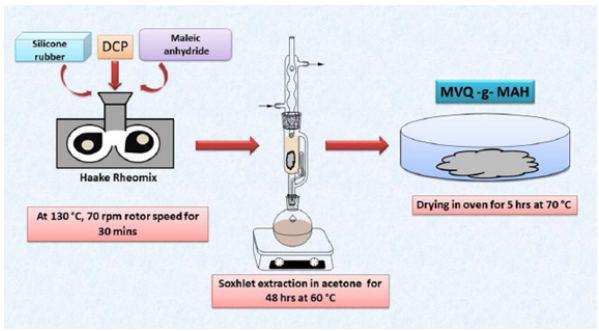
علی‌رغم خواص بسیار بالای فلوئوروالاستومرها (همچون مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، مقاومت در برابر کهولت و خواص کششی مطلوب) به‌دلیل دمای انتقال شیشه‌ای بالا، محدوده دماهای پایین کاربری آن‌ها در حدود ۱۵- تا ۲۰- درجه سانتی‌گراد است. بنابراین استفاده از آن‌ها در کاربردهای به‌منظور آب‌بندی در دماهای پایین امکان‌پذیر نیست. در این شرایط آلیاژسازی با الاستومرهایی همچون سیلیکون‌رابر MVQ با محدوده دمای پایین کاربری مطلوب، راهگشا خواهد بود. با این‌حال این دو الاستومر از نظر ترمودینامیکی ناسازگار بوده و بهبود سازگاری آن‌ها ضروری است. خانرا و همکاران [۲۵] استفاده هم‌زمان از لاستیک فلوئوروسیلیکون و نانوذرات سیلیکا را به‌عنوان سازگارکننده میان فلوئوروالاستومر و لاستیک سیلیکون پیشنهاد دادند. نتایج نشان داد حضور تنها ۲/۵ phr از فلوئوروسیلیکون موجب کاهش اندازه قطرات فاز متفرق FKM از محدوده ۳ تا ۶ میکرون به محدوده ۱ تا ۱/۵ میکرون شد. استفاده هم‌زمان از ۲/۵ phr لاستیک فلوئوروسیلیکون و ۱۵ phr نانوذرات سیلیکا موجب کاهش اندازه فاز متفرق فلوئوروالاستومر



شکل۷ سازوکارهای احتمالی برهم‌کنش نانوذرات سیلیکا در ایجاد سازگارکنندگی میان FKM و MVQ [۲۵].

تا ۲۰۰ نانومتر شد. برهم‌کنش‌های موثر در حضور نانوذرات سیلیکا به‌عنوان سازگارکننده در شکل ۷ نشان داده شد.

خانرا و همکاران [۲۶] دریافتند استفاده از ۳ phr آکریل‌آمید پیوندزده شده بر روی فلوئوروالاستومر در آلیاژ با نسبت برابر از دو الاستومر منجر به نزدیک‌شدن دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها به یکدیگر خواهد شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان‌دهنده کاهش ۲۰ برابری اندازه قطرات فاز متفرق بود. در پژوهش دیگر [۲۷]، این گروه از فرایند پیوندزنی انیدریدمالئیک بر روی زنجیرهای سیلیکونی به عنوان سازگارکننده بهره بردند. نحوه تهیه سازگارکننده حاصل از اختلاط واکنشی در شکل ۸ نشان داده شد. نتایج نشان داد حضور ۲ phr از این سازگارکننده در آلیاژ با نسبت مساوی از دو الاستومر موجب افزایش ۷۱٪ استحکام کششی و ۵۵٪ استحکام پارگی شد. این مسئله به برهم‌کنش شیمیایی گروه انیدریدمالئیک سازگارکننده با گروه سیلانول سیلیکا در فاز FKM و برهم‌کنش قطعه سیلیکونی با فاز MVQ نسبت داده شد. از طرف‌دیگر، برهم‌کنش گروه انیدریدمالئیک با سطح سیلیکا موجب کاهش جذب عوامل پخت بر سطح آن و افزایش احتمال پخت بین‌سطحی دو فاز می‌شود. حضور ۲ phr سازگارکننده، موجب نزدیک‌شدن ۸ درجه‌ای دمای انتقال شیشه‌ای دو فاز به یکدیگر شد. مقادیر بیشتر سازگارکننده موجب مهاجرت آن به درون فاز MVQ شده



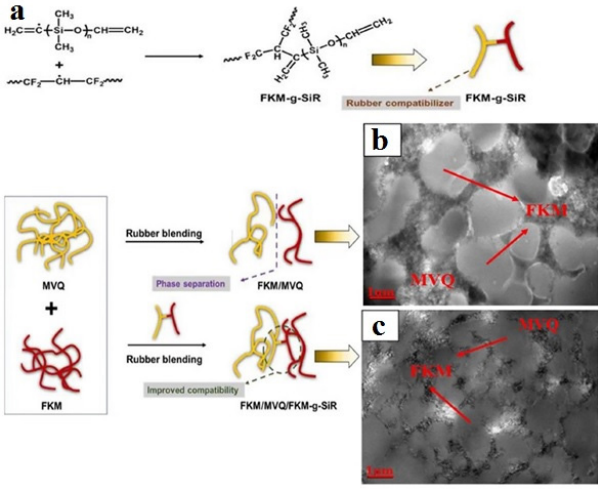
شکل۸ مراحل تهیه سازگارکننده از طریق واکنش لاستیک سیلیکون و انیدریدمالئیک در حضور دی‌کیومیل پراکسید DCP [۲۷].

و بازده حضور آن به‌صورت چشمگیری کاهش یافت.

لی و همکاران [۲۸] با استفاده از زنجیرهای فلوئوروالاستومر پیوندزده‌شده بر روی روغن سیلیکونی (FKM-g-SiR) موفق به تهیه سازگارکننده موثر میان دو الاستومر شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سطح آلیاژهای مذکور نشان‌دهنده ناپدیدشدن قطرات لاستیک سیلیکون MVQ در حضور سازگارکننده FKM-g-SiR با قابلیت نفوذ هم‌زمان در هر دو فاز بود، شکل۹. در واقع سازگارکننده موجب گره‌خوردگی دو فاز به یکدیگر شد. بهبود خواص فلوئوروالاستومرها در دماهای پایین تنها محدود به استفاده از لاستیک سیلیکون نیست. لی و همکاران [۲۹] از آلیاژ سازی با اتیلن–پروپیلن دی‌ان رابر بهره بردند. بدین منظور از سه نوع سازگارکننده ۱) لاستیک اتیلن–پروپیلن دی‌ان اپوکسی‌دارشده EPDM-EP، ۲) لاستیک اتیلن–پروپیلن دی‌ان پیوندزده‌شده با تری فلوئورواتیلن‌آمین EPDM-TF و ۳) لاستیک اتیلن–پروپیلن دی‌ان پیوندزده‌شده با دی‌فلوئوروبنزیل‌آمین EPDM-DF استفاده کردند. نتایج نشان داد بهترین کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و بالاترین خواص مکانیکی مربوط به ترکیب با سازگارکننده EPDM-DF بود. مقادیر پایین‌تر از ۱۰ phr سازگارکننده مطلوب بوده و بالاتر از آن موجب معکوس‌شدن خواص و جدایی فازی می‌شود.

اختلاط آمیزه‌های فلوئوروالاستومری

همچون سایر الاستومرها، از هر دو نوع اختلاط به روش باز و بسته در آمیزه‌های فلوئوروالاستومر استفاده می‌شود. در روش اختلاط باز، معمولاً عوامل پخت در انتهای فرایند به آمیزه افزوده



شکل۹ واکنش تشکیل سازگارکننده و مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سطح مقطع آلیاژ با سازگارکننده و بدون آن [۲۸].

می‌شوند. در صورتی که دمای آمیزه بالا باشد، بهتر است عامل پخت پس از کاهش دمای آن اضافه شود. در مخلوط‌کن‌های بسته (بنبوری یا نیدر) ضریب پرشدگی حدود ۷۰٪ توصیه می‌شود. تجربه نشان می‌دهد ضریب پرشدگی بالاتر منجر به برشتگی آمیزه و ضرایب پرشدگی کمتر از مقدار مذکور منجر به عدم اختلاط مناسب خواهد شد [۱۴]. عوامل پخت آمینی معمولاً بیرون از مخلوط‌کن‌های بسته و پس از خنک‌شدن بر روی نورد (Two roll mill) به آمیزه اضافه می‌شوند. پس از خنک شدن دمای آمیزه تا دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد می‌توان آن‌ها را بر روی هم نشاند. در صورت نیاز می‌توان برای جلوگیری از چسبندگی آن‌ها به یکدیگر از پودر تالک استفاده کرد. بهترین شرایط انبارداری، رطوبت پایین و در دمای ۱۸ درجه سانتی‌گراد است.

نتیجه‌گیری

عوامل مهم و تأثیرگذار بر خواص و عملکرد آمیزه‌های فلوئوروالاستومری از جمله ساختار زنجیر، ترکیب آمیزه و فرآوری به‌صورت منسجم مرور شد. مهم‌ترین شاخص در تعیین نحوه عملکرد این دسته از لاستیک‌ها، ساختار زنجیر و میزان فلوئور موجود در آن بوده، از گونه‌های معمولی نوع اول تا گونه‌های بسیار تخصصی پرفلوئوروالاستومر متغیر است. انتخاب نوع سامانه پخت (آمینی، بیسفنولی، پراکسیدی و تابشی) به همراه اجزای مکمل همچون جاذب‌های اسیدی و شتاب‌دهنده‌ها تأثیر قابل‌توجهی بر ساختار شبکه و در نتیجه پایداری حرارتی، شیمیایی و مانایی فشار دارد. سامانه‌های بیسفنولی و پراکسیدی بهترین خواص حرارتی و مکانیکی را ایجاد می‌کنند. جاذب‌های اسیدی اکسیدمنیزیم و هیدروکسیدکلسیم بیشترین کاربرد صنعتی را در ترکیب آمیزه دارند. افزایش نسبت اکسیدمنیزیم به هیدروکسیدکلسیم موجب افزایش سرعت پخت و تکمیل ساختار شبکه می‌شود. انتخاب تقویت‌کننده مناسب فلوئوروالاستومرها نقش اصلی را در تنظیم خواص مکانیکی ترکیب دارد. از میان انواع دوده، دوده MT-N990 بیشترین استفاده را در ترکیب‌های لاستیک‌های فلوئوردار دارد. با این‌حال، استفاده از تقویت‌کننده‌های در مقیاس نانو همچون نانوسیلیکا، ترکیبات گرافنی و نانولوله‌های کربنی منجر به بهبود قابل‌توجه در مقادیر اندک خواهد شد. اصلاح سطح نانوذرات همچون عامل‌دارکردن یا استفاده به‌صورت هم‌زمان از دو نانوذره باعث تشدید قابل‌توجه خواص ترکیب خواهد شد. یکی از مهم‌ترین معایب الاستومرهای مذکور، محدودیت ذاتی آن‌ها در حفظ خاصیت کشسانی در دماهای پایین است. آلیاژسازی آن‌ها با لاستیک سیلیکون با استفاده از سازگارکننده‌های مناسب همچون ۱) سازگارکننده‌های واکنشی همچون سیلیکون‌های پیوندزده شده با انیدریدمالئیک، لاستیک‌های فلوئور پیوندزده‌شده با آکریل‌آمید، لاستیک فلوئور پیوندزده‌شده بر روی ترکیبات سیلیکونی و ۲) نانوذرات مهم‌ترین راهبرد در افزایش چسبندگی بین‌سطحی و ایجاد ترکیبی سازگارتر است. استفاده از انواع کمک فرایندهای مناسب همچون پلی‌اترهای فلوئورینه در ترکیب به‌منظور کاهش گرانروی، تسهیل قالب‌گیری و بهبود شکل ظاهری قطعه نهایی راهگشاست.

مراجع

1. A Brief History of the Development of Fluororubber, https://www.jmheatexchanger.com/blog/detail-173816.html. January **2024**.

2. Drobny J. G., Fluorocarbon Elastomers, in Technology of Fluoropolymers. *CRC Press*.USA, 133-186, **2023**.

3. Korzeniowski S. H., Buck R. C., Newkold R. M., Kassmi A. E., Laganis E., Matsuoka Y., Dinelli B., Beauchet S., Adamsky F., and Weilandt K., A Critical Review of the Application of Polymer of Low Concern Regulatory Criteria to Fluoropolymers Fluoroplastics and Fluoroelastomers. *Integrated Environmental Assessment and Management,* 19, 326-354, **2023**.

4. Henry B. J., Carlin J. P., Hammerschmidt J. A., Buck R. C., Buxton L. W., Fiedler H., Seed J., and Hernandez O., A Critical Review of the Application of Polymer of Low Concern and Regulatory Criteria to Fluoropolymers. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 14, 316-334, **2018**.

5. Chen Y., Wu Y., Li J., Peng X., Wang S., Wang J., and Jin H. J. C. P. C. O. A., Fluororubber Composites: Preparation Methods, Vulcanization Mechanisms, and the Associated Properties *Composites*:*Part C,* 14, 100461, **2024**.

6. Ameduri B., Boutevin B., and Kostov G. J. P. i. P. S., Fluoroelastomers: Synthesis, Properties and Applications, *Progress in Polymer Science*, 26, 105-187, **2001**.

7. Xu Z., Zhang Y., Li A., Wang J., Wang G., and He Q., Research Progress on Compounding Agent and Mechanical Test Method of Fluororubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 50913, **2021**.

8. Duan J., Yang C., Kang H., Li L., Yang F., Fang Q., Han W., and Li D., Structure, Preparation and Properties of Liquid Fluoroelastomers with Different End Groups. *RSC Advances,* 12, 3108-3118, **2022**.

9. Https://Www.Tribonet.Org/Wiki/Fluorocarbon-Elastomers/.

10. Verschuere A. and Cole E., Ffkm to Overcome New Challenges: An Introduction to Perfluoroelastomers. *Rubber Fibres Plastics Intl,* 10, 122-129, **2015**.

11. Jagels S., Tecnoflon® A Guide to Fluoroelastomer, http://20.210.105.67/research/wp-content/uploads/2008/11/fkm_guide_rev113004.pdf

12. Upasani T., Formulating FKM with Varying Levels of Metal Oxides , *Rubber and Plastics News*, 15-17, **2021**.

13. Wang C. and Su Z., Vulcanization Behavior and Thermal Performance of Peroxide-Curable Fluoroelastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 139, 1-11, **2022**.

14. Heat- and Fluid-Resistant Fluoroelastomer, www:chempoint.com.

15. Zhang H., Zhao L., Zhang C., Xu Y., Jia W. J. P. E., Study on the Interaction between Fluoroelastomer and Silica: Characterizations, *Polymer Engineering and Science*, 63, 4249-4261, **2023**.

16. Shen P., Bao Y., Zhang Y., Wu Y., Li J., Wang S., Zhu Y., Gao J., and Jin H. J. J. o. T. C. M., Preparation of Kh550-Grafted-Nanosilica Microspheres to Improve the Mechanical, Thermal and Wear Resistance Properties of Fluoroelastomer, *Journal of Thermoplastic Composite Materials,* 37, 3652-3668, **2024**.

17. Song R., Yang R., Wang C., and Su Z. J. P. S., Series A, Filling Effects of $Baso_4$ and Caf_2 on Non-Linear Rheological Behaviours and Mechanical Performances in Fluoroelastomer, *Polymer Science, Series A*, 66, 714-729, **2024**.

18. Heidarian J., Hajjar Z., Rashidzadeh M., Mohajeri A., Salehi Barmi M. M., Karimi Dona M. H. J. P., Rubber, and Composites, Fluoroelastomer/Graphene Nanoplatelets Nanocomposite O-Rings Resistant to Sour Condensate for Centrifugal Pumps, Plastics, *Rubber and Composites: Macromolecular Engineering*, 1-17,55, **2025**.

19. Kumar P., Penta S., Mahapatra S. P. J. J. o. E., and Plastics, Effects of Graphene Oxide Concentration and Frequency on Morphology, Mechanical and Rheological Studies of Fluoroelastomer Nanocomposites, *Journal of Elastomers & Plastics,* 55, 787-802, **2023**.

20. Maldonado-Magnere S., Yazdani-Pedram M., Fuentealba P., Neira-Carrillo A., Lopez-Manchado M. A., Hernandez-Villar H., Bascuñan-Heredia A., Dahrouch M., and Aguilar-Bolados H. J. P., Understanding the Effect of Graphene Nanoplatelet Size on the Mechanical and Thermal Properties of Fluoroelastomer-Based Composites, *Polymers*, 17, 1-18, **2025**.

21. Mensah B., Martey N.-A., Antwi B. Y., Essien E. J. P., Complementary Effect of Graphene Oxide-Carbon Nanotubes in Fluoro-Elastomer Matrix, *Polymers and Polymer Composites* 34, 1-17, **2026**.

22. Chen Y., Wu Y., Li J., Peng X., Wang S., Wang J., and Jin H. J. C. P. C. O. A., Enhancing the Mechanical Properties of Fluororubber through the Formation of Crosslinked Networks with Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxides, *Composites Part C*, 7, 100245, **2022**.

23. Periyasamy M., Mubasshir A., Kodra S., Chandramouli S., Campbell R., Kazmer D. O., and Mead J. L. J. M., From Formulation to Application: Effects of Plasticizer on the Printability of Fluoro Elastomer Compounds and Additive Manufacturing of Specialized Seals, *Micromachines*,15, 622, **2024**.

24. Compounding Guide 3m™ Dyneon™ Fluoroelastomers.
25. Khanra S., Ganguly D., Ghorai S. K., Goswami D., and Chattopadhyay S. J. J. o. P. R., The Synergistic Effect of Fluorosilicone and Silica Towards the Compatibilization of Silicone Rubber and Fluoroelastomer Based High Performance Blend ,*Journal of Polymer Research*, 27, **2020**.
26. Khanra S., Kumar A., Ganguly D., Ghorai S. K., Chattopadhyay S. J. P. E., Effect of FKM-G-Acrylamide Reactive Compatibilizer on Mechanical, Thermal and Aging Behaviors of Fluoroelastomer (FKM)/Silicone Rubber (MVQ) Blend, *Polymer Engineering and Science*, 62, 1239-1255, **2022**.
27. Khanra S., Kumar A., Ganguly D., Ghorai S. K., and Chattopadhyay S. J. J. o. P. R., The Efficacy of Methyl Vinyl Silicone-G-Maleic Anhydride in the Compatibilization of Fluoroelastomer and Silicone Based Super Specialty Elastomer Blend, *Journal of Polymer Research,* 29, 1-18, **2022**.
28. Li F., Lu J., Wang H., Hu Y., and Xia R. J. J. o. P. R., Study on the Preparation of Macromolecular Compatibilizer and Its Effect on the Characteristics of Fluoroelastomer (FKM)/Silicone Rubber (MVQ) Blend, *Journal of Polymer Research*, 31, 1-10, **2024**.
29. Liu G., Du F., Yao Z., Li G., Kuang W., Zhu C., Liu Y., Chen H., Wang F., and Zhou C., Effects of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM)-Based Polar Macromolecular Compatibilizers on the Low-Temperature Properties of Fluoroelastomer/Epdm Rubber Blends. *Molecules*, 29, 5522, **2024**.