

Temperature Dependency of Poly(vinylidene fluoride) Chain Dimension in Solution and Melt State

Ali Salimi, Ali Akbar Yousefi*, and Mohammad Razavi-Nouri

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

Received 8 August 2011, accepted 5 May 2012

ABSTRACT

The final crystalline phase in poly(vinylidene fluoride), PVDF, films mainly reflects the polymer structural arrangement or chain conformation during film formation. In this study, the intrinsic viscosity of PVDF solution or even the zero-shear-rate viscosity in polymer melt were used as indications of polymer hydrodynamic chain volume to predict the possible formation of all trans planar zigzag conformation (β phase crystal). The studies on intrinsic viscosity of each diluted solution were carried out in Ubbelohde viscometer at temperature range of 25-100°C using two individual solvents with different polarities namely, dimethyl acetamide and cyclohexanone. In contrast to solvent polarity, the solution temperature showed negative effect in the degree of hydrodynamic chain volume. This behaviour maybe attributed to higher thermodynamic stability of gauche state rather than trans state in PVDF chains at higher crystallization temperatures. In this regard, through a temperature rise from 25°C to 100°C, the PVDF hydrodynamic chain volume experienced a reduction of about 38% and 25% in dimethyl acetamide and cyclohexanone, respectively. The further reduction of PVDF hydrodynamic chain volume in dimethyl acetamide solution may be referred to higher polymer chain mobility and reduced solvent polarity at higher temperatures. Using zero-shear rate viscosity, the increase in melt temperature showed reduction of about 87% in hydrodynamic chain volume. The temperature dependence of PVDF chain dimension in solution and melt state show a similar trend. These findings are in agreement with the previous results about the unhelpful effect of crystallization temperature in favor of β phase crystal formation in PVDF

Key Words:

poly(vinylidene fluoride),
crystal,
chain hydrodynamic
volume, rheometry,
viscometry

(*)To whom correspondence should be addressed.

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

بررسی وابستگی دمایی ابعاد زنجیر پلی(وینیلیدن فلوئورید) در حالت محلول و مذاب

علی سلیمی، علی اکبر یوسفی*، محمد رضوی نوری

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

دریافت: ۹۰/۵/۱۷، پذیرش: ۹۱/۲/۱۶

چکیده

به هنگام تشکیل فیلم پلیمری، شکل فضایی (صورت بندی) زنجیر پلی(وینیلیدن فلوئورید) در تعیین ساختار بلور اهمیت زیادی دارد. با تعیین گرانشی ذاتی محلول یا گرانشی در سرعت برش صفر، می توان به معیاری از اندازه حجم هیدرودینامیکی زنجیر و در نهایت به احتمال دستیابی به شکل تمام ترانس صفحه‌ای در بلور (بلور نوع β) دست یافت. در تعیین حجم هیدرودینامیکی زنجیر در حالت محلول، از گرانشی سنج آبلهود در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۰۰°C و دو حلال سیکلوهگزانون و دی‌متیل استامید با قطبیت متفاوت استفاده شد. روند تغییرات حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر در حالت محلول با تغییر دما و تغییر حلال بیانگر اثر مستقیم قطبیت حلال و اثر معکوس دما با حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر است، به طوری که با استفاده از حلال دی‌متیل استامید و نیز حلال سیکلوهگزانون، به ازای افزایش دما از ۲۵ به ۱۰۰°C به ترتیب حجم هیدرودینامیکی زنجیر ۳۸٪ و ۲۵٪ کاهش یافت. افت حجم هیدرودینامیکی ناشی از افزایش دمای محلول را می توان با افزایش پایداری ترمودینامیکی زنجیر پلی(وینیلیدن فلوئورید) توجیه کرد. ضمن آن که کاهش شدیدتر حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر در حلال دی‌متیل استامید را می توان به کاهش قطبیت حلال با افزایش دما ربط داد. در بررسی تغییرات حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر به کمک ریومتری مذاب، با افزایش دمای مذاب از ۱۸۰ به ۲۶۰°C حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلی(وینیلیدن فلوئورید) به کمک گرانشی در سرعت برش صفر به مقدار ۸۷٪ کاهش یافت. روند تغییر حجم هیدرودینامیکی زنجیر در حالت مذاب و نیز محلول هم‌خوانی دارند و با مطالعات پیشین درباره ایجاد بلور نوع β با کاهش دمای تبلور در پلی(وینیلیدن فلوئورید) مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی

پلی(وینیلیدن فلوئورید)،
بلور،
حجم هیدرودینامیکی زنجیر،
ریومتری،
گرانشی سنجی

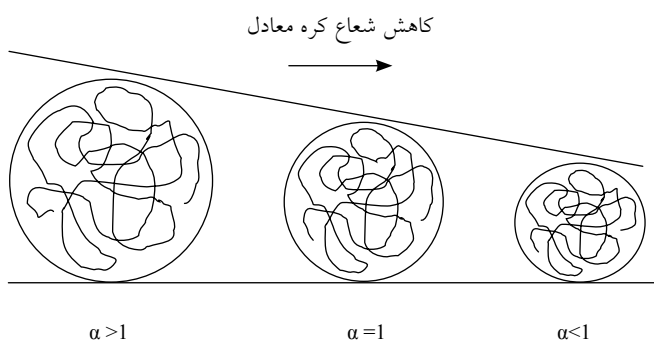
مقدمه

بر مقدار و نوع ساختار بلوری فیلم به دست آمده از محلول‌های تهیه شده از حلال دی‌متیل استامید، به مقدار استفاده از ضدحلال ربط داده شد [۱۵].

باید توجه داشت که شکل فضایی خاص زنجیر پلیمری درون محلول تعیین‌کننده ابعاد و حجم هیدرودینامیکی زنجیر و آن هم به نوبه خود تعیین‌کننده نوع بلور هنگام تبلور از محلول خواهد بود [۱۶]. با تعیین گرانشی ذاتی محلول در هر دما می‌توان به معیاری از ابعاد و حجم هیدرودینامیکی زنجیر یا به عبارتی به احتمال تشکیل بلور نوع β به هنگام تبلور از محلول دست یافت. از آنجا که فیلم پلیمری به روش محلول، از محلول نیمه‌غلظ یا غلیظ با رفتار تتای فلوری یا نزدیک به آن تهیه می‌شود و نیز از آنجا که مذاب پلیمری به رفتار تتای فلوری نزدیک است، بررسی شکل فضایی زنجیر پلیمر در حالت مذاب نیز اهمیت زیادی دارد. بر این اساس می‌توان بررسی شکل فضایی زنجیر پلیمر در حالت مذاب پلیمر را به کمک ریومتری مذاب نیز انجام داد. بررسی رفتار ذوب و بلورینگی پلی(وینیلیدن فلئورید) از آزمون DTA در فشارهای زیاد (تا ۵۰۰ MPa)، به کمک یک نمودار فازی انجام شده است. در این حالت شرط تشکیل بلورهای ضخیم زنجیر کشیده شده بلور β ، قرار گرفتن در ناحیه نیمه‌پایدار هگزاگونال است [۱۷].

اساس نظری

ابعاد زنجیر پلیمر به شدت به محیط واقع در آن و دما بستگی دارد. حلال خوب، مارپیچ تصادفی پلیمر را منبسط و حلال ضعیف آن را منقبض می‌کند. در بین این دو حالت، حلال‌های تتا قرار دارند. در این نوع حلال‌ها معمولاً بزرگی برهم‌کنش‌های بین مولکولی و درون مولکولی مشابه هستند [۱۸]. شکل ۱ ابعاد مارپیچ تصادفی پلیمری را در حلال‌های مختلف نشان می‌دهد [۱۹]. در این جا ضریب α به عنوان ضریب انبساط خطی مارپیچ تصادفی معرفی می‌شود. در



شکل ۱- مارپیچ‌های تصادفی در حلال ضعیف ($\alpha < 1$)، حلال تتا ($\alpha = 1$) و حلال خوب ($\alpha > 1$).

پلی(وینیلیدن فلئورید) به دلیل داشتن خواص پیزوالکتریک و پیروالکتریک خوب، یکی از مهم‌ترین پلیمرهای مورد استفاده در ساخت انواع حسگرهاست [۳-۱]. در واقع، پلی(وینیلیدن فلئورید) پلیمری نیمه‌بلوری با پنج ساختار بلوری متفاوت است که بلور نوع β با صورت‌بندی زیگزاگ صفحه‌ای تمام ترانس (TTT)، بیشترین مقدار رفتار پیزوالکتریک را ایجاد می‌کند. باید توجه داشت که هر یک از بلورهای مزبور، در شرایط ویژه قابلیت تبدیل شدن به یک‌دیگر را دارند و ایجاد هر یک از این حالت‌های فضایی به شدت به فرایند تولید، عملیات گرمایی، مکانیکی و الکتریکی وابسته است [۴-۶].

تشکیل بلور از مذاب پلیمر در تمام دماهای تبلور، به طور عمده منجر به ایجاد بلور نوع α با شکل فضایی ترانس گاش-ترانس گاش+ ($TG-TG^+$) می‌شود [۴، ۳، ۱]. طبق مشاهده‌های میکروسکوپی انجام شده، به ازای دماهای ذوب کمتر از 155°C بلورهای α به طور عمده به شکل گویچه‌های کروی تشکیل می‌شوند. در حالی که در دماهای بیش از 155°C مخلوطی از دو بلور α و γ با ساختار $TTT-TG^+TTT$ به شکل گویچه‌های غیرکروی ظاهر می‌شوند [۵]. به دلیل ساختار ویژه پلی(وینیلیدن فلئورید) و اختلاف الکترون‌خواهی موجود در پیوند C-F، این پلیمر دارای ممان دوقطبی است که به شدت به پیکربندی ساختار زنجیر و نیز شکل فضایی زنجیر پلیمر وابسته است [۴، ۱].

به هنگام تشکیل فیلم پلیمری از محلول، شکل فضایی زنجیر پلیمر اهمیت زیادی در تعیین ساختار بلوری نوع β دارد. در این فرایند نوع حلال، دمای تبخیر و سرعت تبخیر حلال، ضخامت فیلم تهیه شده و نیز جنس بستر از عوامل مؤثر بر ساختار بلوری فیلم تشکیل شده به شمار می‌روند [۷، ۵، ۱۰]. در این حالت بلور β به طور عمده به ازای دماهای تبخیر کم به دست می‌آید. در حالی که اعمال میدان الکتریکی در این حالت موجب افزایش سهم بلور قطبی از نوع γ می‌شود. شایان ذکر است، در مرجع ۱۱ اثر رطوبت نسبی موجود بر نوع ساختار بلوری مؤثر شناخته شده است، به طوری که در درصد‌های رطوبت بیش از ۵۰٪ مخلوطی از بلورهای β و γ در درصد‌های رطوبت کمتر فقط بلور γ گزارش شده است. هم‌چنین، بعضی یون‌های آب‌دوست و نیز یون‌های فلزی مثل CaCl_2 در ایجاد ساختار بلوری نوع β مؤثر شناخته شده‌اند [۱۳-۱۱]. در یک بررسی مقایسه‌ای، اثر دو حلال استون و دی‌متیل استامید بر نوع ساختار بلوری پلی(وینیلیدن فلئورید) با توجه به قطبیت حلال توضیح داده شد [۱۴]. در فیلم‌های تهیه شده از حلال دی‌متیل استامید ملاحظه شد، سهم فاز بلوری نوع γ افزایش یافته است. اثر ضدحلال اتانول

که در نهایت منجر به کاهش فاصله انتها تا انتهای زنجیر می‌شود. در حالی که در پلی‌استیرن تک‌آرایش با افزایش دما جمعیت حالت ترانس بیشتر می‌شود. زیرا، به دلیل وجود گروه حجیم فنیلی، تشکیل حالت تمام ترانس انرژی کمتری نیاز دارد و منجر به افزایش فاصله انتها تا انتهای زنجیر می‌شود. در این حالت با افزایش دما جمعیت حالت ترانس بیشتر شده و شکل فضایی زنجیر به سمت حالت تمام ترانس می‌رود. به همین دلیل، ضریب دمایی متوسط مربع طول زنجیر در پلی‌اتیلن مثبت و برای پلی‌استیرن منفی است [۱۹،۲۰]. بنابراین، در پلی(وینیلیدن فلوئورید) که زنجیر خطی با گروه جانبی کوچک فلوئور و لی الکترون‌خواهی زیاد دارد، بررسی فاصله انتها تا انتهای زنجیر برحسب دما و شرایط محیط اطراف از موارد جالب پژوهشی خواهد بود.

به کمک محاسبه گر انرژی ذاتی می‌توان ابعاد حجم هیدرودینامیکی مارپیچ تصادفی را در محلول رقیق پلیمری تخمین زد. گر انرژی محلول‌ها و مذاب‌های پلیمری به طور مستقیم تابعی از شعاع ژیراسیون و قابلیت تغییر شکل زنجیر است. طبق نظریه نیوتن در اندازه‌گیری گر انرژی ذاتی حین سقوط محلول رقیق پلیمری از درون لوله موئین، سرعت جریان و به تبع آن سرعت برش بستگی به فاصله مارپیچ تصادفی از دیوار لوله خواهد داشت [۱۸].

در تعیین گر انرژی ذاتی، پس از تهیه محلول‌های رقیق پلیمری میانگین زمان عبور هر یک از محلول‌ها (t) از درون لوله مشخص شده و سپس بر زمان عبور حلال خالص (t_0) تقسیم می‌شود. نسبت این دو زمان را گر انرژی نسبی (η_r) می‌نامند. در ادامه مطابق با معادله‌های زیر به ترتیب مقادیر گر انرژی ویژه (η_{sp}) و گر انرژی کاهش یافته (η_{red}) به دست می‌آیند:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)$$

در ادامه با رسم نمودار گر انرژی کاهش یافته (η_{red}) بر حسب غلظت و رسم بهترین خط راست عبوری از نقاط تجربی، می‌توان عرض از مبدأ خط راست را یافت که بیانگر مقدار گر انرژی ذاتی محلول در دمای آزمون است.

در ادامه در بررسی رفتار مذاب پلیمری از آزمون ریومتری مذاب استفاده می‌شود. در این آزمون، مذاب سیال پلیمری بین دو صفحه موازی قرار می‌گیرد. یکی از صفحات تنش‌های سینوسی دامنه کوتاه به سیال وارد می‌کند و صفحه دیگر یا همان صفحه (بسته به نوع دستگاه)، پاسخ سیال را گرفته و به مبدل‌ها می‌فرستد. به طور کلی، در این آزمون می‌توان اندازه‌گیری‌های گرمادینامیکی را انجام داد و

واقع در یک کره معادل در تعیین فاصله انتها تا انتهای زنجیر $\langle r^2 \rangle$ ، برهم‌کنش دوربرد که باعث انبساط مارپیچ است، مطابق با معادله (۱) به کمک ضریب انبساط خطی نسبت به حالت تنای فلوری تشریح می‌شود:

$$\langle r^2 \rangle = \alpha \langle r^2 \rangle_0 \quad (1)$$

اندیس 0 بیانگر شرایط تناست. ضریب انبساط خطی α به دما و نوع حلال بستگی دارد. مطابق با معادله (۲) نشان داده شده که در حلال‌های خوب، α نیز تابعی از جرم مولی پلیمر است:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C\psi\sqrt{n} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (2)$$

در این معادله C ثابت مربوط به پلیمر، ψ آنتروپی برهم‌کنش، θ دمای تنای یا دمای فلوری و n تعداد واحد تکرار شونده زنجیر پلیمر است. در شرایط تنای فلوری ($T=\theta$) α برابر یک می‌شود، در حالی که در یک حلال خوب ($T>\theta$)، α با $n^{0.1}$ متناسب است. پارامتر آنتروپی برهم‌کنش در معادله (۲) بیانگر اثر برهم‌کنش حلال بر ضریب انبساط خطی α است.

با تعیین فاصله انتها تا انتهای زنجیر $\langle r^2 \rangle$ در دماهای مختلف می‌توان وابستگی ابعاد زنجیر به دما را با ضریب دمایی متوسط مربع طول زنجیر $d(\ln \langle r^2 \rangle_0)/dT$ نشان داد. این ضریب می‌تواند اطلاعات مهمی را درباره شکل فضایی زنجیر و به ویژه انرژی‌های شکل‌های فضایی زنجیر در اختیار قرار دهد [۲۰].

باید توجه داشت، شکل فضایی مطلوب برای زنجیرهای پلیمری درون بلور، حالتی است که زنجیرها کمترین مقدار انرژی آزاد را داشته باشند. مثلاً برای پلیمرهای خطی با گروه‌های جانبی کوچک، همانند آن چه که برای پلی‌اتیلن روی می‌دهد، پایدارترین حالت فضایی، حالت تمام ترانس کشیده شده است. در پلیمرهای وینیلی $(CH_2-CHX)_n$ نوع تک‌آرایش، به شرطی که گروه X یک گروه متیل یا بزرگ‌تر باشد، ساختاری حلقوی، پایدارتری ترمودینامیکی بیشتری نشان می‌دهد. مثلاً در پلی‌استیرن و پلی‌پروپیلن تک‌آرایش این ساختار به وجود می‌آید و شکل فضایی TGTGTG ایجاد می‌شود. حتی بعضی پلیمرهای خطی بدون گروه جانبی بزرگ نیز به دلیل دافعه الکتروستاتیکی دوقطبی‌های مجاور ممکن است، ساختاری حلقوی داشته باشند. مثالی در این باره پلی‌استال یا پلی‌اکسی‌متیلن با ساختار شیمیایی $(CH_2-O-)_n$ با شکل فضایی GGGG است. در بررسی اثر دما بر شکل فضایی زنجیر پلیمر در پلی‌اتیلن با افزایش دما جمعیت گاش بیشتر می‌شود. زیرا، حالت گاش پرانرژی‌تر از حالت ترانس است

اندازه‌گیری شد. هم‌چنین، میانگین زمان عبور حلال خالص سیلکوهگزانون در حد فاصل خطوط نشانه گذاری شده به مقدار $67/5$ s ثبت شد. در ادامه، زمان عبور محلول‌هایی که از دو حلال مزبور تهیه شده‌اند، در حد فاصل خطوط نشانه گذاری شده، معین شد. پس از تعیین میانگین زمان عبور هر یک از محلول‌ها و تقسیم آن بر زمان عبور حلال خالص، نسبت معادل گرانیوی نسبی و سپس مقادیر گرانیوی ویژه و گرانیوی کاهش یافته برای جای گذاری در معادلات هاگینز و کریمر به کار رفتند.

به منظور رسیدن به تعادل گرمایی، تمام اندازه‌گیری‌ها پس از گذشت 10 min از قرارگرفتن گرانیوی سنج حاوی محلول در حمام آب گرم انجام شد. زمان‌های اندازه‌گیری شده حین عبور محلول‌ها با دقت $0/1$ s ثبت شده و زمان گزارش شده در هر دفعه از میانگین 3 یا 4 زمان اندازه‌گیری به دست آمد. ضمن آن که مقدار اختلاف اعداد اندازه‌گیری شده در هر مرحله، حداکثر در حد $0/3$ s بود. دماهای مورد استفاده در این آزمون در محدوده 25 تا 100°C با فاصله دمایی 25°C در نظر گرفته شدند. بدین معنا که آزمون گرانیوی سنجی برای محلولی مشخص در چهار دمای 25 ، 50 ، 75 و 100°C انجام شد. برای جلوگیری از نشر بخارها در محیط آزمایشگاه تمام اندازه‌گیری‌ها زیر هود آزمایشگاه انجام شد.

اندازه‌گیری‌های ریومتری روبش بسامد روی مذاب پلیمر در محدوده دمایی $180-260^{\circ}\text{C}$ انجام می‌شود تا منحنی جامع به ازای یک دمای معین به دست آید. دستگاه ریومتر به کار رفته در این پژوهش، ریومتر مدل MCR300 ساخت شرکت Anton paar اتریش بود. آزمون در کرنش ثابت و در محدوده بسامد 100 Hz تا $0/1$ در دماهای 180 ، 200 ، 220 و 260°C انجام شد. در ادامه منحنی جامع در دمای 220°C با تعیین ضریب انتقال رسم شد. یادآور می‌شود، محدوده کرنش مجاز که در آن رفتار پلیمر گرانیوکشسان خطی است، با آزمون کرنش - روبش در دمای آزمون به دست آمد.

نتایج و بحث

بررسی روند تغییرات ابعاد زنجیر پلیمر در حالت محلول با تغییرات

دمایی و تغییر حلال

نتایج گرانیوی سنجی

در آزمون گرانیوی سنجی آبلهود به منظور تعیین دقیق گرانیوی ذاتی پلیمر در هر دما، نیاز به تعیین زمان عبور حلال خالص در آن دماست. نکته قابل توجه این است که زمان عبور حلال خالص با افزایش دما،

مدول ذخیره و اتلاف را برحسب دما یا بسامد به دست آورد. به کمک اصل جای‌گزینی زمان - دما منحنی جامع (master curve) به کمک ضریب انتقال (a_T) در یک دمای معین به دست می‌آید. ضریب انتقال خود تابعی از دماست که تابعیت آن را به کمک معادله WLF یا آرنیوسی نشان می‌دهند.

در این مقاله، ضمن بررسی روند تغییرات ابعاد زنجیر در حالت محلول رقیق، روند تغییرات شکل فضایی زنجیر پلیمر در حالت مذاب نیز ارزیابی می‌شود. از آن جا که در تهیه فیلم پلیمری از روش محلولی، فیلم پلیمری از محلول نیمه‌غلظ یا غلیظ با رفتار تتای فلوری یا نزدیک به آن ریخته‌گری می‌شود، امکان استفاده از گرانیوی در سرعت برش صفر در حالت پلیمر مذاب، به عنوان روشی کاربردی و قابل اطمینان در تعیین روند تغییرات ابعاد زنجیر هنگام تشکیل فیلم از محلول غلیظ پلیمر بررسی می‌شود. در واقع، با توجه به اهمیت تشکیل نوع ساختار بلوری خاص (نوع β) در پلی(وینیلیدن فلئورید) حین تبلور از محلول یا مذاب، شرایط بهینه تشکیل این نوع بلور بررسی می‌شود.

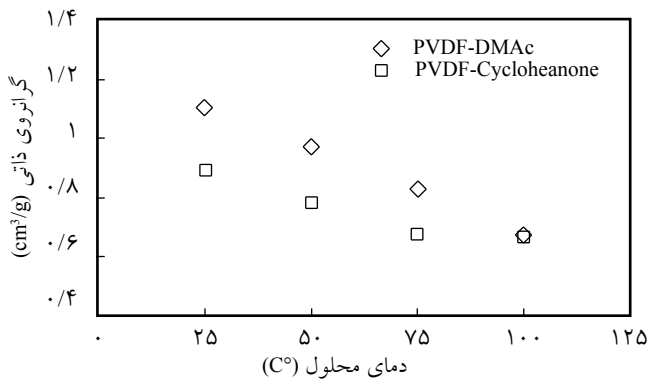
تجربی

مواد

پلی(وینیلیدن فلئورید) مصرفی از رده Kynar740 ساخت شرکت Ausimont آمریکا دارای گرانیوی $2/3-1/5$ Pa.s (در دمای 450°F با سرعت برش 100 s^{-1} مطابق ASTM D 3835) انتخاب شد. به منظور بررسی اثر نوع حلال از حلال دی‌متیل استامید با دمای جوش 166°C و ممان دوقطبی معادل $3/81$ و نیز حلال سیلکوهگزانون با دمای جوش 155°C و ممان دوقطبی معادل $2/9$ استفاده شد. دمای جوش حلال‌های مصرفی بیش از 100°C بود تا حین آزمون گرانیوی سنجی درون حمام آب گرم، غلظت محلول تغییر نکند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تعیین گرانیوی ذاتی به روش گرانیوی سنجی و با گرانیوی سنج آبلهود انجام شد. طبق توضیحات بخش نظری، در این روش ابتدا محلول‌های رقیق پلیمر با غلظت‌های $0/1$ ، $0/2$ ، $0/3$ ، $0/4$ و $0/5$ g/dL تهیه شدند. زمان عبور حلال خالص دی‌متیل استامید در دمای 25°C ، ضمن عبور از مخزن بالایی گرانیوی سنج حد فاصل خطوط نشانه گذاری شده با زمان سنج ثبت شد که مقدار میانگین آن $31/2$ s

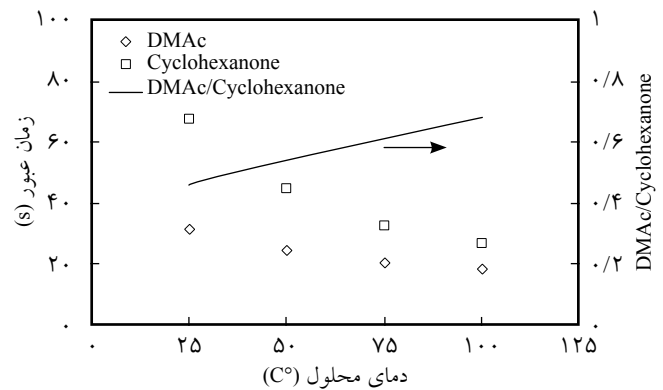


شکل ۴- تغییرات گرانروی ذاتی برحسب دما در محلول پلیمر حاوی دی‌متیل استامید (PVDF-DMAc) و محلول پلیمر حاوی سیکلوهگزانون (PVDF-Cyclohexanone).

حاوی دی‌متیل استامید (PVDF-DMAc) و محلول پلیمر حاوی سیکلوهگزانون (PVDF-Cyclohexanone) رسم شده است. روند تغییرات گرانروی در هر یک از شکل‌ها با خط راهنما نشان داده شده است.

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش غلظت محلول، گرانروی نسبی به شکل خطی افزایش می‌یابد و با توجه به خط راهنما در هر یک از دماهای آزمون، هم‌پوشانی گرانروی دیده نمی‌شود. در واقع به کمک این شکل‌ها می‌توان از عدم هم‌پوشانی زنجیرها در محلول‌های مورد مطالعه اطمینان حاصل کرد.

در ادامه مقدار گرانروی ذاتی محاسبه شده به کمک معادله هاگینز برای هر دو محلول پلیمر گزارش شده است. مقادیر گرانروی ذاتی پلیمر برای محلول‌های تهیه شده از حلال‌های دی‌متیل استامید و سیکلوهگزانون در دماهای آزمون ۲۵°C تا ۱۰۰°C در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقادیر

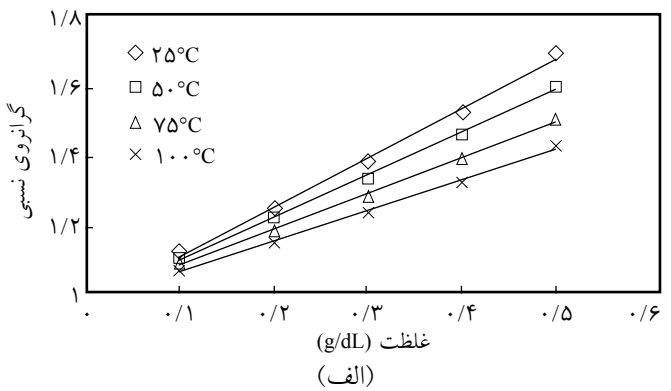
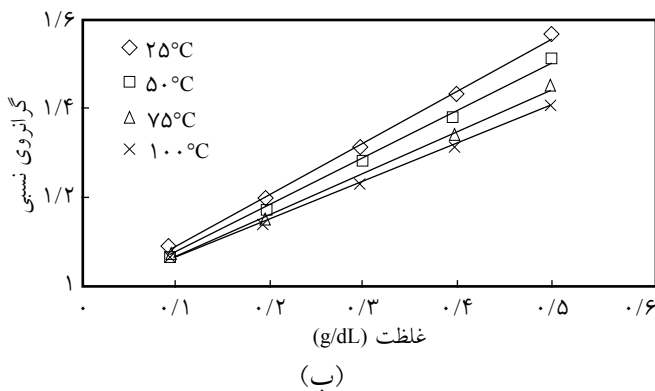


شکل ۲- تغییر زمان عبور حلال‌های دی‌متیل استامید (◇)، سیکلوهگزانون (□) و نسبت زمان‌های این دو حلال (-) در دماهای ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰°C.

کاهش یافته و باید در محاسبه گرانروی نسبی و در ادامه در تعیین گرانروی ذاتی در هر دما، از زمان عبور حلال خالص در همان دما استفاده کرد.

در شکل ۲ روند تغییر زمان عبور هر یک از حلال‌ها از درون لوله موئین گرانروی سنج آبله‌ود به ازای تغییر دمای حلال خالص نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، در همه دماهای آزمون، زمان عبور حلال از درون لوله موئین آبله‌ود برای حلال دی‌متیل استامید کمتر از حلال سیکلوهگزانون ثبت شد. همین‌طور با افزایش دمای آزمون از ۲۵ به ۱۰۰°C زمان عبور هر دو حلال کاهش یافته است که مقدار کاهش برای حلال سیکلوهگزانون شدیدتر است. این نکته به کمک نسبت زمان عبور هر دو حلال نشان داده شده است. خط رسم شده در شکل ۲ نمایانگر نسبت زمان عبور حلال دی‌متیل استامید نسبت به زمان عبور حلال سیکلوهگزانون است.

در شکل ۳ مقادیر گرانروی نسبی بر حسب دما برای محلول پلیمر



شکل ۳- گرانروی نسبی در دماهای ۲۵°C تا ۱۰۰°C در محلول پلیمر حاوی: (الف) دی‌متیل استامید (PVDF-DMAc) و (ب) سیکلوهگزانون (PVDF-Cyclohexanone).

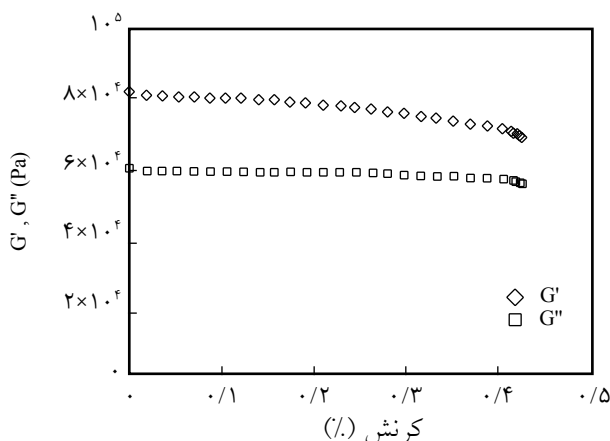
هوینگ در سامانه حاوی PVDF-DMAC در دمای 25°C مقادیر k و a مشخص شده‌اند که پارامتر a معادل 0.675 به دست آمد و بیانگر حالت حلال خوب برای DMAC در آن دماست.

بررسی روند تغییرات فاصله انتها تا انتهای پلیمر در حالت مذاب نتایج آزمون‌های ریومتری

پیش از شروع آزمون لازم است، ناحیه گرانووکشسان خطی مذاب پلیمر به دست آید. این کار به کمک آزمون روبش - کرنش در دمای 200°C انجام شد. نتیجه آزمون در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق این شکل تا کرنش‌های کمتر از 0.05% مقدار مدول‌های ذخیره و اتلاف ثابت می‌ماند. از این رو، با انتخاب کرنش در این محدوده، رفتار مذاب در دامنه گرانووکشسان خطی خواهد بود. در ادامه در تمام آزمون‌ها، از کرنش 0.3% به عنوان کرنش مجاز ناحیه خطی استفاده شد.

به منظور تعیین مقدار مقاومت در برابر تخریب گرمایی، آزمون روبش - زمان در دمای 200°C و به مدت 2 h انجام شد. نتایج این آزمون به منظور رعایت اختصار آورده نشد. نتیجه آزمون بیانگر آن است که در مدت زمان 2 h هیچ تغییری در مشخصات ساختاری پلیمر مثل مدول ذخیره، اتلاف و نیز گرانروی مختلط دیده نمی‌شود. در ادامه آزمون‌ها در تمام دماها در محیط هوا حداکثر تا 2 h انجام شدند.

در ادامه آزمون‌های ریومتری روبش بسامد، در دماهای 180°C تا 260°C و با فاصله دمایی 20°C انجام شدند. سپس، با استفاده از اصل جای‌گزینی زمان - دما و تعیین ضریب انتقال، منحنی جامع پلیمر در دمای 220°C تهیه شد. در شکل ۶ منحنی جامع در دمای 220°C نشان داده شده است.



شکل ۵- آزمون روبش - کرنش در دمای 200°C .

گرانروی ذاتی پلیمر در دو حلال به کار رفته، رفتار متفاوتی نشان می‌دهد. بدین معنا که مقدار گرانروی ذاتی پلیمر در حلال دی‌متیل استامید بیشتر از گرانروی ذاتی همان پلیمر در حلال سیکلوهگزانون است، این در حالی است که مطابق با شکل ۲ زمان عبور حلال خالص دی‌متیل استامید کمتر از زمان عبور حلال سیکلوهگزانون در همه دماهای آزمون بود. به نظر می‌رسد، علت افزایش گرانروی ذاتی در سامانه‌های حاوی دی‌متیل استامید به طور عمده به برهم‌کنش پلیمر - حلال برمی‌گردد. باید توجه داشت، مقدار ممان دوقطبی دی‌متیل استامید برابر با $3/81$ D و برای سیکلوهگزانون برابر با $2/9$ D است. در این حالت با افزایش قطبیت حلال، قدرت انحلال‌پذیری حلال نیز افزایش یافته و باعث می‌شود که حلال به عنوان حلال خوب مطرح شود و ماریپیج پلیمر به خوبی باز شود. به همین دلیل با وجود کمتر بودن زمان عبور حلال خالص دی‌متیل استامید، به دلیل بیشتر بودن قطبیت حلال نسبت به حلال سیکلوهگزانون دیده می‌شود که ماریپیج تصادفی پلیمر بیشتر باز شده و منجر به افزایش گرانروی ذاتی در همه غلظت‌های پلیمر شده است. اما این برتری نسبی با افزایش دمای محلول کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزایش دما سرعت کاهش گرانروی ذاتی در محلول‌های دی‌متیل استامید بیشتر از نمونه‌های مشابه تهیه شده از حلال سیکلوهگزانون است. علت این موضوع را می‌توان به تغییر ساختار یا به عبارت بهتر تغییر قطبیت حلال دی‌متیل استامید مرتبط دانست. در حقیقت با افزایش دما، سرعت جابه‌جایی قطب‌های مثبت و منفی در ساختار دی‌متیل استامید افزایش می‌یابد [۲۱] که موجب کاهش مقدار اثرگذاری حلال بر پلیمر کمتر می‌شود. کمتر شدن اثر حلال بر زنجیر پلیمر قطبی به علاوه افزایش تحرک زنجیر در دماهای بالاتر منجر می‌شود که حلال، به عنوان حلال ضعیف عمل کرده و حجم هیدرودینامیکی زنجیر کمتر شود. این بدان معناست که زنجیر بیشتر حالت گاش به خود گرفته و جمعیت حالت ترانس در آن کمتر شود. در حقیقت بدین ترتیب امکان افزایش بلور α یا کاهش بلور β (حالت تمام ترانس صفحه‌ای) با افزایش دما بیشتر می‌شود. مجدداً یادآور می‌شود، ساختار بلور α از نوع ترانس گاش ترانس گاش است. ولی در حلال سیکلوهگزانون به دلیل ساختار متقارن حلال، تغییر خاصی در درجه قطبیت حلال با دما دیده نشده و از این رو تغییر خاصی در ساختار بلور با تغییر دما دیده نمی‌شود. این دقیقاً همان حالتی است که در مطالعات پیشین در ساختار بلوری فیلم‌های تهیه شده از پلی(وینیلیدن فلوئورید) به آن اشاره شده بود [۵،۶،۱۰،۱۴].

لازم به توضیح است، در مرجع [۲۲] با استفاده از معادله مارک -

جدول ۱- مقادیر گرانروی در سرعت برش صفر و نسبت فاصله انتها تا انتهای زنجیر در دماهای مختلف نسبت به دمای مرجع 180°C .

دما ($^{\circ}\text{C}$)	۱۸۰	۲۰۰	۲۲۰	۲۴۰	۲۶۰
$\eta \times 10^{-4}$ (Pa.s)	۳۰	۲۰	۱۰	۶	۳/۸
$\frac{\langle r^2 \rangle_T}{\langle r^2 \rangle_{180}}$	۱	۰/۶۷	۰/۳۲	۰/۲	۰/۱۲۵

جدول ۱ آمده است. لازم به توضیح است، مقدار گرانروی در سرعت برش صفر در هر دما از برون یابی منحنی گرانروی مختلط در آن دما در سرعت برش صفر حاصل شده است. به عنوان مثال، در شکل ۶ در دمای 220°C با برون یابی منحنی گرانروی مختلط به سرعت برش صفر، مقدار گرانروی در سرعت برش صفر معادل 10^{-5} Pa.s به دست آمد.

از سوی دیگر، با نظریه Rouse به کمک معادله (۴) می توان تغییرات شعاع ژیراسیون یا فاصله انتها تا انتهای زنجیر پلی(وینیلیدن فلوئورید) را در دماهای مختلف تخمین زد و در دماهای مختلف وزن مولکولی ثابت را به دست آورد:

$$\eta_0 = \left(\frac{\xi_0 N_a K_0 \rho}{6M_{\text{rep}}} \right) M \quad (4)$$

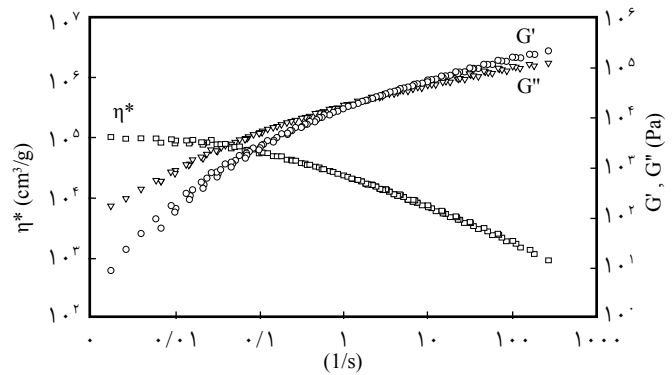
که در این معادله M ، ξ_0 ، N_a و M_{rep} به ترتیب وزن مولکولی پلیمر، ضریب اصطکاک مولکولی، عدد آووگادرو و وزن مولکولی واحد تکرار شونده (ثابت) هستند. ρ چگالی پلیمر است که می توان آن را در این محدوده دمایی ثابت فرض کرد. به کمک معادله های $K_0 = \langle s^2 \rangle / M$ و $\langle s^2 \rangle = \langle r^2 \rangle / 6$ نیز می توان به معادله (۵) رسید:

$$\eta_0 = \frac{\xi_0 N_a \langle r^2 \rangle \rho}{6M_{\text{rep}}} \times M = \frac{\xi_0 N_a \langle r^2 \rangle \rho}{36M_{\text{rep}}} \quad (5)$$

با توجه به ثابت بودن ضرایب مختلف می توان مطابق با معادله (۶)، مقدار η_0 را به شکل تابعی از فاصله انتها تا انتهای زنجیر در نظر گرفت:

$$\eta_0 = C \langle r^2 \rangle \quad (6)$$

بر این اساس می توان نسبت گرانروی در سرعت برش صفر در هر دما به مقدار آن در دمای مرجع را متناسب با نسبت فاصله انتها تا انتها در آن دو دما فرض کرد.



شکل ۶- منحنی جامع پلیمر در دمای مرجع 220°C .

همان طور که در شکل ۶ دیده می شود، در محدوده بسامد $0/005$ تا 100 Hz گرانروی مختلط به دست آمده برای پلیمر، سه محدوده مشخص ریولوژیکی را نشان می دهد و در بسامدهای کم گرانروی مختلط مستقل از بسامد بارگذاری یا اعمال تغییر شکل است. این رفتار با ناحیه مسطح نیوتنی مطابقت دارد. در واقع دلیل رفتار ماده در این ناحیه کم بودن سرعت از بین رفتن گره خوردگی های مولکولی آنهاست و سرعت از بین رفتن گره ها با سرعت تشکیل آنها به تعادل می رسد که در نهایت منجر به گرانروی ثابت می شود. در ناحیه دوم یا ناحیه انتقال در محدوده ای نسبتاً وسیع از بسامد (تقریباً ۳ دهه) گرانروی به آرامی و با سرعتی متغیر با افزایش بسامد یا سرعت برش، شروع به کاهش می کند. این مشاهدات بیانگر رفتار شبه پلاستیک برای این پلیمر است. برای این نوع از پلیمر کاهش ۱۰ برابر در گرانروی به ازای سه دهه افزایش بسامد دیده می شود. پس از این ناحیه، افزایش بیشتر بسامد یا سرعت برش باعث کاهش گرانروی با سرعتی ثابت می شود. در این ناحیه رقیق شدن برشی را به کمک مدل قانون توانی می توان توضیح داد [۲۳]. این مدل به کمک معادله (۳) تعریف می شود:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (3)$$

بر اساس برازش انجام شده در این ناحیه $n=0/402$ است.

تعیین تغییرات فاصله انتها تا انتهای پلیمر در حالت مذاب به کمک

نظریه Rouse

برای ایجاد ارتباط بین حجم هیدرودینامیکی و گرانروی، نیاز به تعیین گرانروی در سرعت برش صفر (η_0) است. مقدار η_0 پلی(وینیلیدن فلوئورید) برای این پلیمر در دماهای مختلف از شکل های آزمون های ریومتری روبش بسامد، در دماهای 180°C تا 260°C استخراج شده و در

حسب دما خطی باشد. شکل ۷ این موضوع را برای پلی(وینیلیدن فلئورید) مورد مطالعه در دمای 220°C نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود، رفتار برای این رده خطی است و شیب خط به دست آمده نیز برای پلیمر برابر 5989 K است. پس به نظر می‌رسد، تابعیت دمایی ضریب انتقال به شکل آرنیوسی باشد. مقدار شیب به دست آمده با انرژی فعال سازی جاری شدن رابطه‌ای مستقیم دارد. مقدار انرژی فعال سازی با معادله (۷) محاسبه شد:

$$\Delta H = R \frac{d(\ln a_T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (7)$$

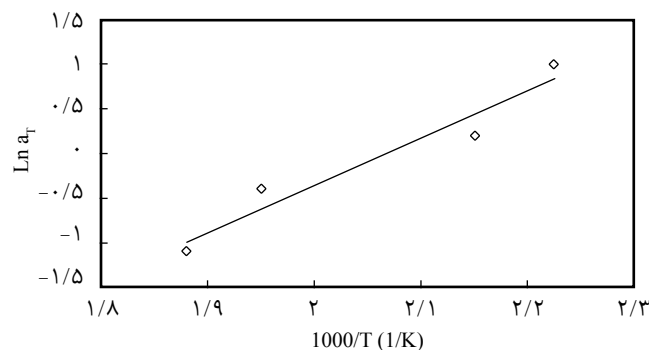
مقدار انرژی فعال سازی برای این رده پلی(وینیلیدن فلئورید) برابر $49/8\text{ kJ/mol}$ به دست آمد.

نتیجه گیری

در آزمون‌های گرانیوی سنجی از گرانیوی ذاتی محلول‌های پلیمری به عنوان معیاری برای بررسی روند تغییرات حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمری استفاده شد. باید توجه داشت که وزن مولکولی، ماهیت قطبی حلال و نیز نوع بلور در فیلم‌های تهیه شده از روش ریخته‌گری محلولی تابعی از مقدار تغییرات حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلی(وینیلیدن فلئورید) است. در آزمون‌های گرانیوی سنجی برای هر دو محلول پلیمری، کاهش حجم هیدرودینامیکی با دما دیده شد که می‌توان آن را به افزایش پایداری ترمودینامیکی زنجیر پلی(وینیلیدن فلئورید) ارتباط داد. ضمن آن که افت شدیدتر حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمری در حلال دی‌متیل استامید را می‌توان به کاهش قطبیت حلال با افزایش دما ربط داد. بررسی روند تغییرات ابعاد زنجیر به کمک گرانیوی در سرعت برشی صفر، به عنوان روشی قابل اطمینان مطرح شد. با استفاده از مدل Rouse و ارتباط بین η_0 و مشخص شد که نسبت فاصله انتها تا انتهای زنجیر پلی(وینیلیدن فلئورید) با افزایش دمای مذاب کاهش می‌یابد. این امر با نتایج سایر پژوهشگران درباره افزایش درصد بلور نوع β با کاهش دمای بلورینگی هنگام تشکیل فیلم پلی(وینیلیدن فلئورید) مطابقت دارد.

مراجع

1. Fukada E., *History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and



شکل ۷- منحنی تغییرات ضریب جابه‌جایی با دما برای پلیمر مورد مطالعه در دمای 220°C .

در مراجع متعدد [۲۴،۲۵] با استفاده از مدل حالت ایزومری چرخشی (rotational isomeric state model, RIS) ثابت شده که فاصله انتها تا انتهای بسیاری از زنجیرهای خطی مثل پلی‌اتیلن و پلی(وینیلیدن فلئورید) با افزایش دما کاهش می‌یابد [۲۴]. دلیل این امر افزایش انرژی زنجیر و غلبه بر سدهای انرژی به ویژه مثل GG' است که موجب کاهش حجم هیدرودینامیکی مارپیچ زنجیر می‌شود. کاهش حجم هیدرودینامیکی زنجیر منجر به کاهش گرانیوی پلیمر با افزایش دما در یک بسامد یا سرعت برش ویژه می‌شود. تغییرات نسبت فاصله انتها تا انتهای به دست آمده در مقایسه با دمای مرجع (180°C) برای پلی(وینیلیدن فلئورید) در جدول ۱ آمده است که بیانگر کاهش 0.87 ٪ فاصله انتها تا انتهای زنجیر به ازای افزایش دمای 80°C از دمای 180°C به 260°C است.

تغییرات رفتار ریلولوژیکی پلیمر با رسم شکل‌های مختلف ضریب جابه‌جایی (a_T) برحسب دما قابل مطالعه و بررسی است. ضریب جابه‌جایی عمدتاً به دو شکل به دما وابستگی دارد که عبارتند از: نوع آرنیوسی یا نوع WLF. حالت اول زمانی صادق است که دمای عملکرد از دمای انتقال شیشه‌ای ماده حداقل 100 K بیشتر باشد، ولی دومی بیشتر در نزدیکی دمای شیشه‌ای ماده اهمیت دارد [۲۳]. نظر به این که دمای انتقال شیشه‌ای پلی(وینیلیدن فلئورید) حدود 30°C است [۴]، انتظار می‌رود که ضریب جابه‌جایی این ماده در حالت مذاب، نسبت به دما از رفتار آرنیوسی پیروی کند. برای تأیید وابستگی آرنیوسی تنها کافی است که رفتار $\ln a_T$ بر

Frequency Control, **47**, 1277-1285, 2000.

2. Chatigny J.V and Robb L.E., *Piezo Film Sensors*, <http://www>.

- sensomag.com/articles, available on 11 January 2010.
3. Sessler G.M., *Electrical Properties of Polymers*, Seanor D.A. (Ed.), Academic, New York, 1982.
 4. Lovinger A.J., *Developments in Crystalline Polymers-I*, Basset D.C (Ed.), Applied Science, London, Chapt. 51, 1982.
 5. Gregorio J.R.R. and Cestari M., Effect of Crystallization on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 859-866, 1994.
 6. Chinaglia D.L., Gregorio R. Jr., Stefanello J.C., Altafim R.A.P., Wirges W., Wang F., and Gerhard R., Influence of the Solvent Evaporation Rate on the Crystalline Phases of Solution-Cast Poly(vinylidene fluoride) Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 785–791, 2010.
 7. Grubb D.T., Cebe P., and Choi K.W., Solution Grown Crystals of Poly(vinylidene fluoride): The Effect of Ionic Species on Growth, *Ferroelectrics*, **57**, 121-125, 1984.
 8. Gregorio R. Jr. and Capitaio R.C., Morphology and Phase Transition of High Melt Temperature Crystallized Polyvinylidene fluoride, *J. Mater. Sci.*, **35**, 299-306, 2000.
 9. Sajkiewicz P., Steady-State Process and Time-Dependent Effects in non-Isothermal Crystallization of Poly(vinylidene fluoride), *Polymer*, **40**, 1433-1441, 1999.
 10. Gregorio R. Jr. and Borges D.S., Effect of Crystallization Rate on the Formation of the Polymorphs of Solution Cast Poly(vinylidene fluoride), *Polymer*, **49**, 4009-4016, 2008.
 11. Benz M., Euler W.B., and Gregory O.J., The Role of Solution Phase Water on the Deposition of Thin Films of Poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules*, **35**, 2682-2690, 2002.
 12. Li X., Chen S., Yao K., and Tay F.E.H., Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride) PVDF Films Derived from the Solutions with Retainable Water and Controlled Water Loss, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 2410–2418, 2009.
 13. Yoon S., Prabu A.A., Kim K.J., and Park C., Metal Salt-Induced Ferroelectric Crystalline Phase in Poly(vinylidene fluoride) Films, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1316–1321, 2008.
 14. Tian X., Jiang X., Zhu B., and Xub Y., Effect of the Casting Solvent on the Crystal Characteristics and Pervaporative Separation Performances of P(VDF-co-HFP) Membranes, *J. Membr. Sci.*, **279**, 479–486, 2006.
 15. Zhao X., Cheng J., Chen S., Zhang J., and Wang X., Controlled Crystallization of Poly(vinylidene fluoride) Chains from Mixed Solvents Composed of Its Good Solvent and Nonsolvent, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **48**, 575-581, 2010.
 16. Salimi A. and Yousefi A.A., Conformational Changes and Phase Transformation Mechanisms in PVDF Solution-Cast Films, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3487-3493, 2004.
 17. Hattori T., Hikosaka M., and Ohigashi H., The Crystallization Behaviour and Phase Diagram of Exyended-Chain Crystals of Poly(vinylidene fluoride) under High Pressure, *Polymer*, **37**, 85-92, 1996.
 18. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley and Sons, Chapt. 3, 1986.
 19. Gedde U.W., *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, 170, 1995.
 20. Flory P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Hanser, Munich, Chapt. 1, 1989.
 21. Johnson K.E. and Green E.L., Rotational Energy Barrier Measured by Temperature Dependent NMR and Molded Using MOPAC, <http://www.chem.pacificu.edu/Johnson/courses>. available on 25 February 2011.
 22. Welch G.J., Solution Properties and Unperturbed Dimensions of Poly(vinylidene fluoride), *Polymer*, **15**, 429-438, 1974.
 23. Progelhof R.C. and Throne J.L., *Polymer Engineering Principles: Properties, Tests for Design*, Hanser, Munich, Chapt. 3, 256-266, 1993.
 24. Tonelli A.E., Conformational Characteristics of Poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules*, **9**, 547-554, 1976.
 25. Bytner O.G. and Smith G.D., Conformational Properties of Poly(vinylidene fluoride). A Quantum Chemistry Study of Model Compounds, *Macromolecules*, **32**, 8376-8381, 1999.