

Rheology of Semi-Cured Silicone Rubber Compounds

Zahra Salarifar¹, Foroud Abbassi-sourki^{1*}, and Mohammad Imani²

1. Rubber Processing and Engineering Department, Faculty of Processing,
2. Novel Drug Delivery Systems Department, Faculty of Science; Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 29 January 2014, accepted 26 May 2014

ABSTRACT

The rheology and swelling behavior of a silicone rubber was studied at various cure states using bis(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide as the curing agent. To this end, first an optimization was carried out on the percentage of crosslinking agent, the time and temperature of curing process. Then, samples, at various cured states, were prepared at zero (uncured sample), gel point, 5%, 15%, 30%, 60% and 100% gel content using a moving die rheometer RPA2000. The moving die rheometer RPA2000 offered obvious priorities over the old oscillating disc rheometers and it was able to measure the behavior of rubber compounds prior, during and after cure in a single test. The results of frequency sweep tests indicated that the modulus of semi-cured samples increased with increasing the frequency and cure state. The increase in frequency was ineffective on the storage modulus of samples of higher cure states, exhibiting a plateau throughout the whole frequency range. The samples with lower percentage of the crosslinking exhibited a shoulder at low frequencies resembling the behavior commonly observed for immiscible polymer blends at frequency sweep tests. The viscosity behavior versus frequency for all semi-cured compounds obeyed the power law model with a power law index being quite far from Newtonian behavior. The crosslink density was determined using the Flory-Rhener equation. The swelling magnitude, the weight decreasing rate as a result of the extraction of the sol part and the swelling rate decreased with increasing the cure state.

Keywords:

rheology,
semi-curing,
silicone rubber,
equilibrium swelling,
frequency sweep

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: f.abbasi@ippi.ac.ir

رئولوژی آمیزه‌های نیمه‌پخت لاستیک سیلیکون

زهرا سالاری فرا^۱، فرود عباسی سورکی^{۱*}، محمد ایمانی^۲

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵:

۱- پژوهشکده فرایند، گروه فرایند و مهندسی لاستیک، ۲- پژوهشکده علوم، گروه سامانه‌های نوین دارورسانی

دریافت: ۹۲/۱۱/۹، پذیرش: ۹۳/۳/۵

چکیده

در این پژوهش، اثر مقدار پخت بر خواص رئولوژیکی و تورم نوعی لاستیک سیلیکون آمیزه‌سازی شده با عامل پخت بیس (۲، ۴-دی‌کلروبنزویل) پراکسید بررسی شده است. بدین منظور، ابتدا مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده، دما و زمان پخت بهینه معین شد. سپس با کنترل زمان، درصد‌های متفاوت پخت شامل ۰، نقطه ژل، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰٪ معین و نمونه‌های مدنظر تهیه شدند. برای تعیین زمان مورد نیاز برای دستیابی به درصد معینی از پخت در دمای مشخص از RPA 2000 (رئومتر با دای متحرک) استفاده شد. سپس، آزمون‌های روبش بسامد زاویه‌ای در محدوده ۰/۶-۲۰۰ rad/s و تورم تعادلی روی نمونه‌های تهیه شده انجام شد. نتایج حاصل از آزمون روبش بسامد نشان داد، با افزایش درصد اتصالات عرضی و نیز بسامد، مدول نمونه‌ها افزایش می‌یابد. از درصد پخت معینی بیشتر، منحنی مدول ذخیره با افزایش بسامد تغییر قابل توجهی را نشان نمی‌دهد و تقریباً ثابت است. برای درصد‌های کم اتصالات عرضی، رفتار نمونه‌ها مشابه رفتار آمیزه‌های امتزاج‌ناپذیر است، به طوری که در بسامدهای کم (حدود ۱ rad/s) یک شانه در منحنی مدول ذخیره مشاهده شد. تغییرات گرانیروی برای همه درصد‌های پخت از مدل قانون توانی پیروی می‌کند و مقادیر n نشان‌دهنده رفتار به شدت غیرنیوتنی همه نمونه‌هاست. با استفاده از معادله Flory - Rhener چگالی اتصالات عرضی معین شد. آزمون تورم نشان داد، با افزایش درصد اتصالات عرضی سرعت کاهش وزن نمونه‌ها که ناشی از استخراج بخش سل است و نیز سرعت تورم آنها کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

رئولوژی،
نیمه‌پخت،
لاستیک سیلیکون،
تورم تعادلی،
رویش بسامد

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f.abbasi@ippi.ac.ir

مقدمه

سیلیکون‌ها خانواده بزرگی از مواد پلیمری هستند که به دلیل داشتن خواص فیزیکی - مکانیکی و شیمیایی برجسته از جمله دمای انتقال شیشه‌ای کم و محدوده گسترده دمای کاربرد، مقاومت در برابر ازن و پرتو فرابنفش به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. این پلیمر، به‌ویژه به علت خواص زیست‌سازگاری منحصر به‌فرد به‌وفور برای مقاصد پزشکی و به‌طور عمده در مهندسی بافت و سامانه‌های ره‌ایش دارو به‌کار گرفته می‌شود [۵-۱]. با وجود خواص گفته شده، صمغ پلیمرهای سیلیکونی به خودی خود خواص مطلوبی را ندارند. بنابراین برای دستیابی به خواص بهینه، شبکه‌ای کردن این پلیمر اجتناب‌ناپذیر است. بسته به نوع کاربرد، این پلیمر می‌تواند به روش‌های مختلفی پخت شود که از آن جمله می‌توان به سامانه‌های پخت دمازیاد (HTV)، دماکم (RTV) و پخت دوجزئی اشاره کرد [۹-۶]. به‌طور کلی طی فرایند شبکه‌ای شدن، اتصالات عرضی ایجاد شده بین زنجیرهای پلیمر مانع از لغزش آنها نسبت به یکدیگر شده و ارائه خواص مطلوب و پایا در شرایط کاربردی را برای پلیمر امکان‌پذیر می‌سازد.

مطالعات روی آمیزه‌های سیلیکونی دارای پخت کامل و آلیاژهای آن به‌طور گسترده انجام شده است و خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و گرمایی آنها با یا بدون وجود افزودنی‌های مختلف از جمله نانوپرکننده‌ها و نانولوله‌ها و گرافیت بررسی شده است [۱۱، ۱۰]. برخلاف آمیزه‌های دارای پخت کامل، اطلاعات محدودی درباره آمیزه‌های نیمه‌پخت این پلیمر و خواص آن ارائه شده است. به‌طور کلی، لاستیک‌ها در حالت نیمه‌پخت و پیش از رسیدن به پخت ۱۰٪ مخلوطی از فازهای سل و ژل هستند و در نبود افزودنی‌هایی مثل تقویت‌کننده‌ها و پرکننده‌ها سامانه دوفازی را تشکیل می‌دهند که ممکن است، مشابه آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر عمل کنند. فاز ژل، افزون بر گره‌خوردگی‌های فیزیکی موجود که ناشی از نوع ساختار شیمیایی، وزن مولکولی، ریزساختار زنجیری و وجود پرکننده‌های شیمیایی مثل دوده است، با ایجاد نقاط پایدار و دائمی موجب عدم لغزش زنجیرها در شرایط اعمال تنش یا افزایش دما می‌شود. در طول فرایند شبکه‌ای شدن، مقدار فاز ژل به تدریج افزایش می‌یابد و هم‌زمان از فاز سل کم می‌شود. ابتدا، فاز شبکه‌ای شده به‌طور ناپیوسته در فاز غیرشبکه‌ای پراکنده شده است. با پیشرفت فرایند پخت مقدار فاز پراکنده (ژل) افزایش بیشتری می‌یابد و خواص رئولوژیکی سامانه نیز با پیروی از شکل‌شناسی آن تغییر می‌کند [۱۳، ۱۲].

هر چند اطلاق سامانه دوفازی به آمیزه لاستیکی نیمه‌پخت و انتظار رفتار رئولوژیکی از آن، مشابه آنچه در آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر پلیمری مشاهده می‌شود، ممکن است کمی اغراق‌آمیز باشد. اما،

بررسی آمیزه لاستیکی از این نظر می‌تواند منجر به نتایج جالب و نو شود. وجود دو فاز ناسازگار به شکل سل - ژل در کنار هم می‌تواند تغییرات قابل توجهی را در رفتار رئولوژیکی چنین آمیزه‌هایی ایجاد کند.

در این پژوهش، لاستیک سیلیکون با استفاده از سامانه پراکسیدی در درصدهای مختلف پخت و سپس خواص رئولوژیکی و تورمی آمیزه‌های نیمه‌پخت بررسی شده است. مطالعه حاضر از این لحاظ اهمیت دارد که می‌تواند در تنظیم خواص رئولوژیکی آمیزه قابل پخت برای انجام فرایندهای بعدی و پخت نهایی اثرگذار باشد. گفتنی است، مطالعه رئولوژیکی آمیزه‌های لاستیکی نیمه‌پخت و به‌ویژه آمیزه‌های سیلیکونی کاملاً جدید بوده و همان‌طور که منابع نشان می‌دهد، نظیر چنین مطالعه‌هایی روی این لاستیک بسیار کم یا اصلاً انجام نشده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از لاستیک سیلیکون نوع HTV Solid R 401/70 تهیه شده از شرکت Wacker آلمان و عامل پخت بیس (۲، ۴-دی‌کلروبنزوئیل) پراکسید استفاده شد. همچنین، حلال تولوئن تهیه شده از شرکت Scharlau اسپانیا برای انجام آزمون تورم تعادلی به‌کار گرفته شد.

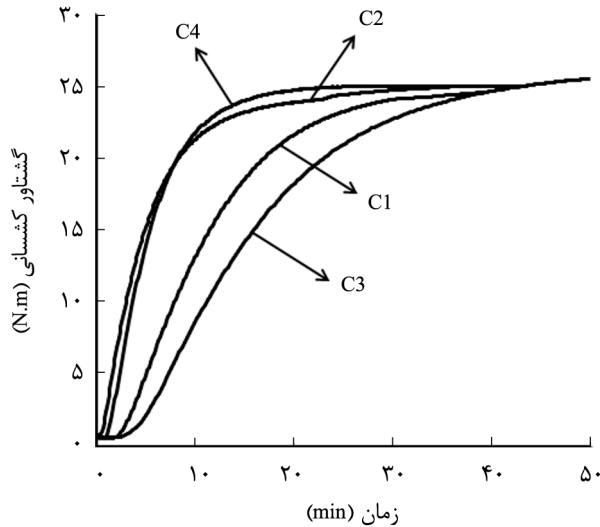
دستگاه‌ها

برای اختلاط آمیزه‌های لاستیکی از غلتک آزمایشگاهی مدل Schwabenthan Polymix 200L ساخت آلمان استفاده شد. برای مشخص کردن زمان پخت کامل آمیزه‌ها و تعیین زمان‌های مورد نیاز برای تهیه نمونه‌هایی با درصدهای مختلف پخت و نیز اندازه‌گیری بعضی از خواص رئولوژیکی آنها از دستگاه RPA 2000 ساخت شرکت Alpha Technology استفاده شد. دستگاه RPA 2000 قابلیت آن را دارد که بسامد و دما را با توجه به محدودیت‌های دستگاهی در محدوده گسترده‌ای از کرنش اعمال کند. به دلیل مخروطی بودن روتورها، کرنش در طول شعاع نمونه ثابت است. برای تهیه نمونه به منظور انجام آزمون تورم تعادلی، پرس آزمایشگاهی ساخت شرکت Davenport انگلیس با ظرفیت ۲۵ تن به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

آمیزه‌های مورد نیاز با افزودن دو مقدار متفاوت ۱/۲ و ۱/۶ phr از بیس (۲، ۴-دی‌کلروبنزوئیل) پراکسید به‌عنوان عامل پخت به ماتریس



شکل ۱- مقایسه فرایند پخت با زمان در شرایط دما و مقدار پراکسید متفاوت.

گرم‌خانه با دمای 60°C قرار داده شدند. پس از خشک‌شدن کامل نمونه‌ها، وزن پلیمر باقی‌مانده محاسبه شد.

نتایج و بحث

رئولوژی

شکل ۲ نتایج حاصل از تغییرات مدول برحسب بسامد مربوط به نمونه‌ها با درصد‌های مختلف پخت را، در دمای 80°C نشان می‌دهد. مقدار کرنش در این آزمون $0/5\%$ انتخاب شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های P1 و P2 کمترین و نمونه P7 بیشترین مقدار مدول ذخیره را نشان دادند. افزایش درصد پخت باعث افزایش مدول ذخیره در محدوده رویش بسامد شده است. با وجود این، مدول ذخیره نمونه P5 برابر با مدول ذخیره نمونه P4 بود.

جدول ۳- کدگذاری نمونه‌های تهیه شده.

مقدار پخت (%)	کد نمونه
۰	P1
نقطه ژل	P2
۵	P3
۱۵	P4
۳۰	P5
۶۰	P6
۱۰۰	P7

جدول ۱- شرایط اختلاط آمیزه‌های تهیه شده از لاستیک سیلیکون و بیس ۴،۲- دی‌کلروبنزوتیل پراکسید.

کد نمونه	مقدار پراکسید (phr)	سرعت غلتک (rpm)	زمان غلتک کاری (min)
C1	۱/۶	۱۵	۱۵
C2	۱/۶	۱۵	۱۵
C3	۱/۲	۱۵	۱۵
C4	۱/۲	۱۵	۱۵

لاستیک سیلیکونی روی غلتک آزمایشگاهی تهیه شدند (جدول ۱). پس از بهینه‌سازی مقدار پراکسید و شرایط پخت 100% آمیزه (جدول ۲ و شکل ۱)، زمان مورد نیاز برای رسیدن به درصد‌های پخت 5% ، نقطه ژل، 15 ، 30 و 60% مشخص شد (جدول ۳). بدین منظور، گشتاور مربوط به پخت 100% به‌عنوان معیار در نظر گرفته شد. سپس، زمان‌های مورد نیاز برای دستیابی به درصد‌های متفاوتی از پخت 100% معین شدند. زمان‌های به‌دست آمده برای تهیه نمونه‌ها در پرس داغ استفاده شد.

اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی

بررسی خواص رئولوژیکی نمونه‌ها که شامل آزمون رویش بسامد بود، با دستگاه RPA انجام شد. با استفاده از این آزمون مدول ذخیره (G')، مدول اتلاف (G'') و نیز گرانیروی برشی مختلط (η^*) بر حسب بسامد زاویه‌ای (ω) اندازه‌گیری شد. محدوده بسامد آزمون $200-0/06 \text{ rad/s}$ ، دمای آزمون 80°C و مقدار کرنش $0/5\%$ انتخاب شد.

آزمون تورم

در آزمون تورم از حلال تولوئن و نمونه‌هایی با ابعاد $5 \times 15 \times 1 \text{ mm}$ و وزن $0/41 \text{ g}$ ، مطابق استاندارد ASTM D 95-3616، استفاده شد. نمونه‌ها در 100 mL حلال تولوئن در دمای محیط غوطه‌ور شدند. پس از گذشت مدت زمان دو هفته از تکمیل شدن آزمون تورم و نیز ثابت‌شدن وزن نمونه‌ها، نمونه‌های متورم شده از حلال خارج و در

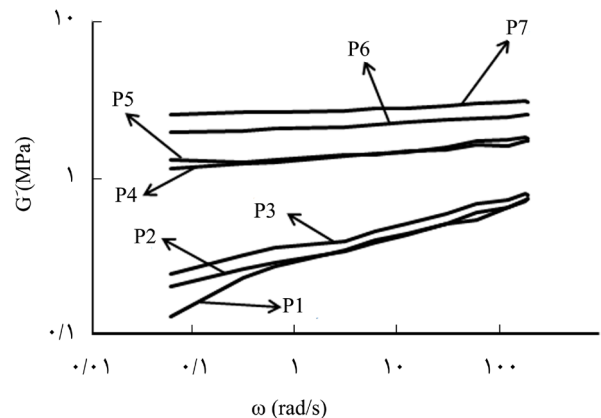
جدول ۲- شرایط انجام آزمون پخت برای آمیزه‌های مختلف.

کد نمونه	دمای آزمون ($^{\circ}\text{C}$)	زمان 95% پخت (min)
C1	۱۴۰	۲۳/۷۹
C2	۱۵۰	۱۹/۶۴
C3	۱۴۰	۳۰
C4	۱۵۰	۴۰

مشابه جسم کشسان جامد عمل می‌کنند. در بسامدهای کم با توجه به کم بودن سرعت کرنش، زنجیرهای پلیمر فرصت پاسخگویی به کرنش اعمال شده را دارند و بنابراین با انجام حرکات گرانبه و برگشت‌ناپذیر موجب اتلاف نیروی وارد شده می‌شوند [۲۲-۱۶]. مطابق با قانون گرانبه‌کشسانی خطی (کرنش‌های کوچک)، پیش از نقطه ژل مدول‌های ذخیره و اتلاف نمونه به شکل معادله (۱) بیان می‌شود:

$$\begin{aligned} G' &\propto \omega^2 \\ G'' &\propto \omega \end{aligned} \quad (1)$$

در حالی که با تغییر فاز نمونه از سیال به جامد و عبور از نقطه ژل، مدول ذخیره به مقدار ثابتی می‌رسد (ثابت G'). در نمونه‌های P4 تا P7، تعداد زیاد اتصالات عرضی ایجاد شده مانع از لغزش زنجیرها نسبت به هم شده و پاسخ ارائه شده به بسامد ورودی متمایل به نوع کشسان است. بنابراین، مدول زیاد را حتی در بسامدهای کم نشان می‌دهد و منحنی با افزایش بسامد روند تقریباً افقی را پیدا می‌کند. در واقع، لاستیک سیلیکون با درصد پخت بیشتر از نمونه P4 در کل بازه بسامد رفتار جامد کشسان را نشان می‌دهد. نگاه دقیق‌تر به منحنی‌های شکل ۲ نکته جالب و مهمی را آشکار می‌سازد. مدول ذخیره مربوط به نمونه‌های P2 و P3 با کاهش بسامد تقریباً به شکل خطی کاهش می‌یابد. ولی، پس از رسیدن به بسامد معین (حدود 1 rad/s) افزایش کوچکی را نشان داده و سپس دوباره به شکل خطی کاهش می‌یابد. در واقع، منحنی مدول در بسامد گفته شده یک شانه نشان می‌دهد. نظیر این رفتار در آمیزه‌های ناسازگار پلیمرها مشاهده می‌شود که به تنش‌های بین‌سطحی دو فاز پلیمری ارتباط داده می‌شود. چنین تنش‌هایی به دلیل کوچک بودن فقط در بسامدهای کم، که سرعت کرنش اعمالی بسیار کوچک است، فرصت ظهور پیدا می‌کنند. بنابراین، وجود چنین رفتاری نشان‌دهنده دوفازی بودن سامانه است. درصد فازهای سل و ژل در نمونه‌های P2 و P3 به گونه‌ای است که اثر هر دو آنها در منحنی‌های روبش بسامد مشاهده می‌شود. در نمونه‌های با درصد اتصالات عرضی بیشتر به نظر می‌رسد، مقدار فاز ژل به حدی است که اثر مدول فاز سل را به‌طور کامل محو کرده است. Palieme در ۱۹۹۰ و سپس Bousmina در سال ۱۹۹۹ مدل‌هایی تقریباً مشابه را برای پیش‌بینی رفتار خطی سامانه‌های دوفازی دارای تنش بین‌سطحی ارائه کردند. در مدل Palieme مدول مختلط سامانه دوفازی به شکل تابعی از مدول‌های مختلط فازها و بعضی مشخصات دیگر سامانه تعریف می‌شود [۲۴، ۲۳]. از جمله این مشخصات می‌توان به گرانبه‌کشسانی فازها، برهم‌کنش‌های



شکل ۲- مدول کشسانی برحسب بسامد برای نمونه‌ها با درصد‌های متفاوت پخت.

با افزایش مقدار اتصالات عرضی در درصد‌های پخت بیشتر شیب افزایشی منحنی مدول ذخیره کاهش می‌یابد. تفاوت محسوس بین شیب منحنی نمونه‌های P1، P2، P3 با نمونه‌های P4، P5، P6 و P7 مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تفاوت پاسخ این دو مجموعه نمونه به بسامد اعمالی است. بررسی رئولوژی فرایند پخت پیش‌آغشته رزین اپوکسی به‌عنوان ماده دارای رفتار گرانبه‌کشسان نشان می‌دهد، سیالیت این سامانه در حال پخت به‌طور مستقیم به مقدار پخت آن بستگی دارد [۱۴].

در ابتدای فرایند، واکنش پخت در محیط سیال و یکنواخت انجام می‌شود. با پیشرفت فرایند پخت، شبکه سه‌بعدی در سامانه ایجاد شده و موجب تغییر ماهیت محیط واکنش از سیالی یکنواخت به نایکنواخت می‌شود. این نقطه را که در آن مدول‌های ذخیره و اتلاف با هم برابر می‌شوند، نقطه ژل می‌گویند [۱۵]. با عبور از این نقطه، گرانبه‌روی سامانه به‌شدت افزایش و سیالیت آن کاهش می‌یابد و عملاً فرایندپذیری آن مشکل می‌شود. با وجود اینکه نمونه‌های P1، P2 و P3 درصد‌های متفاوتی از پخت را تجربه کردند، اما به نظر می‌رسد، مقدار فاز ژل این نمونه‌ها به هم نزدیک و کم است، به‌طوری که اعمال بازه بسامد، تفاوت محسوس را از نظر مقدار مدول ذخیره در آنها ایجاد نمی‌کند. از طرف دیگر، فاز ژل (جامد) در نمونه‌های P4، P5، P6 و P7 آن قدر توسعه یافته است که وجود فاز سل (سیال) در آن فقط به‌عنوان روان‌کننده عمل می‌کند و مدول ذخیره نمونه را کاهش می‌دهد، ولی روی شکل منحنی (افقی بودن آن) بی‌اثر است.

بررسی اثر بسامد بر رفتار نمونه‌ها نشان می‌دهد، در بسامدهای ابتدایی به‌ویژه نمونه‌های با درصد پخت کم (P1، P2 و P3) رفتار گرانبه‌روی یا سیالی نشان می‌دهند، در حالی که در بسامدهای زیاد

جدول ۴- مقدار n در معادله قانون توانی برای نمونه‌های با درصد‌های پخت مختلف.

آمیزه	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
n	۰/۱۸	۰/۱۶	۰/۱۵	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۲۵

در این معادله η گرانیوی، m معیاری از غلظت سیال، $\dot{\gamma}$ سرعت برش و n نشان‌دهنده مقدار غیرنیوتنی بودن سیال است. هر چه m بزرگ‌تر باشد، گرانیوی سیال بیشتر است. انحراف بیشتر n از مقدار واحد به معنی غیرنیوتنی بودن بیشتر خواص سیال است. با افزایش مقدار فاز ژل گرانیوی نیز افزایش می‌یابد. منحنی‌ها با افزایش بسامد روندی همگرا نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار اتصالات عرضی انحراف نسبی از حالت نیوتنی بیشتر می‌شود (جدول ۴). در واقع، گرانیوی‌ها در مراحل ابتدایی فرایند پخت (نمونه‌های P1، P2، P3)، در مقایسه با مراحل انتهایی آن (نمونه‌های P4 تا P7)، وابستگی کمتری به بسامد نشان می‌دهند.

به‌طور کلی، کاهش گرانیوی به دلیل جهت‌یافتگی زنجیرها در راستای کرنش اعمالی است. در شروع آزمون نیروی بیشتری برای منظم کردن زنجیرهای پلیمر که به‌طور اتفاقی در تمام جهت‌ها قرار گرفته‌اند، در جهت جریان مورد نیاز است. با ادامه اعمال نیرو و جهت‌یافتگی بیش از پیش زنجیرها، مقدار نیروی لازم کاهش می‌یابد. به‌ویژه این نیرو برای آمیزه‌های دارای درصد زیادتری از شبکه سه‌بعدی، بیشتر از آمیزه‌های کمتر پخت شده است. مشاهده می‌شود، جهت‌یافتگی زنجیرها در مقدار ژل کمتر از یک درصد معین، در بسامدهای کم با سهولت بیشتری اتفاق می‌افتد و افزایش مقدار بسامد اثر کمتری روی این پدیده دارد (شیب کمتر)، در حالی که نمونه‌های با درصد کافی از اتصالات عرضی (P4 و نمونه با اتصالات بیشتر)، تنش بیشتری را برای جهت‌یافتگی در جهت کرنش نیاز دارند [۲۱-۱۴].

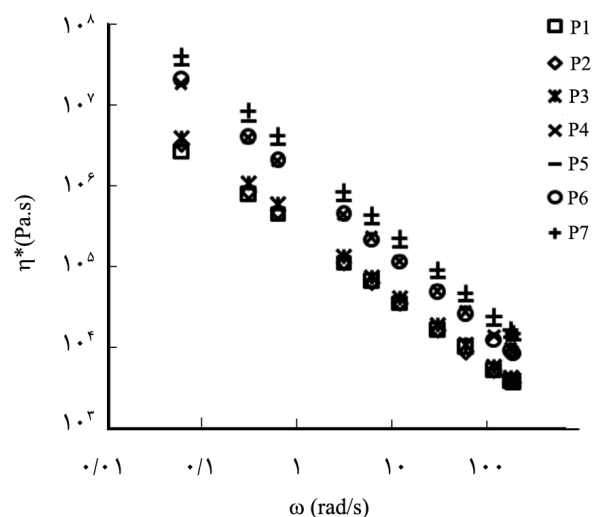
آزمون تورم تعادلی

آزمون تورم تعادلی روشی مناسب و ساده برای تعیین چگالی اتصالات عرضی در پلیمرهاست. با استفاده از این آزمون می‌توان اطلاعات مناسبی درباره شبکه‌های عرضی ایجاد شده در نمونه به‌دست آورد. برای تعیین چگالی اتصالات عرضی و وزن مولکولی بخشی از زنجیر پلیمری که میان هر دو اتصال در شبکه ایجاد شده، از معادله Flory - Rhener استفاده شد:

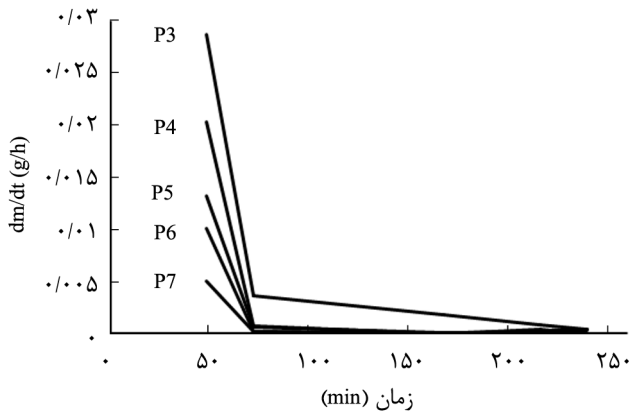
$$-[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] = V_1 n \left[v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{v_2}{2} \right] \quad (3)$$

هیدرودینامیکی، اندازه و توزیع فاز پراکنده اشاره کرد [۲۵]. تغییرات گرانیوی مختلط با بسامد در دمای 80°C برای لاستیک سیلیکون با درصد‌های مختلف پخت در شکل ۳ نشان داده شده است. گرانیوی‌ها با روبش بسامد به شکل خطی و با شیب منفی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار صرفاً قانون توانی نوع رقیق‌شدن برشی (shear thinning) است و هیچ ناحیه‌ای که حاکی از رفتار نیوتنی (ثابت‌بودن گرانیوی با بسامد) باشد، حتی برای نمونه خام هم مشاهده نمی‌شود. به‌طور معمول، گرانیوی مختلط پلیمرها رفتار رقیق‌شدن برشی را با بسامد یا سرعت برش نشان می‌دهد. محدوده رقیق‌شدن برشی به‌طور مستقیم به وزن مولکولی بستگی دارد. هر چه وزن مولکولی بیشتر باشد، این محدوده گسترده‌تر و وابستگی شدیدتر است، در حالی که در وزن‌های مولکولی کم گرانیوی به‌طور مستقیم به وزن مولکولی بستگی دارد و با تغییر بسامد یا سرعت برش تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند [۲۶]. مشخصه قانون توانی (n) هر یک از منحنی‌ها در جدول ۴ آمده است. Winter و Chambon گزارش کردند، رفتار قانون توانی در بسامدهای زیاد در حالتی ادامه می‌یابد که با سایر انتقال‌ها مثل دمای انتقال شیشه‌ای پوشیده نشود [۲۷]. درباره لاستیک سیلیکون استفاده شده در پژوهش حاضر با توجه به دمای آزمون (80°C) چنین اتفاقی نمی‌افتد. از مدل زیر برای توجیه رفتار قانون توانی استفاده می‌شود (Munson و همکاران) [۲۸]:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$



شکل ۳- گرانیوی برحسب بسامد برای نمونه‌های با درصد‌های متفاوت پخت.

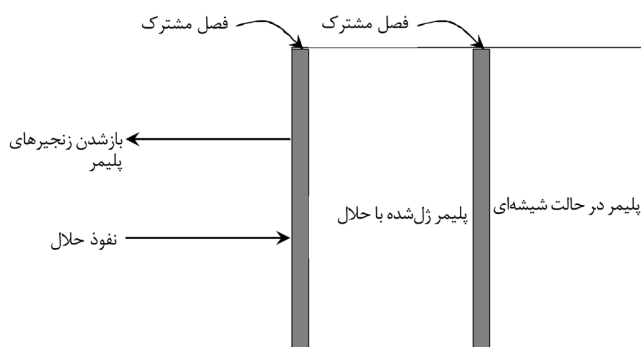


شکل ۵- سرعت تورم (تغییر وزن نسبت به زمان) در درصد‌های مختلف پخت.

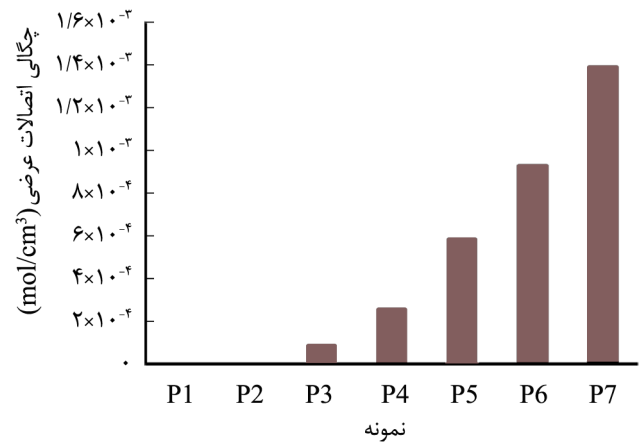
تعیین سرعت تورم

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، هرچه مقدار ژل ایجاد شده در نمونه‌ها افزایش می‌یابد، وزن میان هر دو اتصال عرضی کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش درصد پخت، مقدار اتصالات و درجه‌گیری‌های زنجیر ثابت بیشتر می‌شود و حرکت زنجیرها را محدودتر می‌کند. به عبارت دیگر، در این سامانه مقدار اتصالات عرضی بیشتر به همراه وزن کمتر میان هر دو اتصال ایجاد شده با افزایش زمان پخت، مشاهده شد. شکل ۵ سرعت تورم را برای نمونه‌های با درصد مختلف پخت نشان می‌دهد. با افزایش مقدار پخت نمونه، سرعت نفوذ کاهش می‌یابد. به خوبی قابل مشاهده است با افزایش چگالی اتصالات عرضی، سرعت تورم به شدت کاهش یافته است. این موضوع می‌تواند به دلیل کاهش قدرت نفوذ حلال به داخل شبکه پرچگال ایجاد شده، باشد.

به‌طور کلی، حل شدن پلیمر در حلال ناشی از نفوذ حلال و سپس باز شدن گره‌خورگی‌ها به دلیل وجود حلال است. هرگاه پلیمر بی‌شکل در معرض حلال قرار می‌گیرد، حلال به تدریج در آن نفوذ می‌کند و موجب ژل شدن آن لایه از پلیمر می‌شود که در مجاورت حلال قرار



شکل ۶- طرح کلی حل شدن پلیمر در حلال.



شکل ۴- چگالی اتصالات عرضی در مقاطع مختلف پخت.

$$n = \frac{\rho}{M_c} = - \frac{[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2]}{\rho V_1 \left[v_2^{\frac{1}{2}} - \frac{v_2}{2} \right]} \quad (4)$$

در معادله‌های (۳) و (۴)، v_2 کسر حجمی پلیمر در جرم متورم شده، V_1 حجم مولی حلال و χ_1 ضریب برهم‌کنش Flory - Huggins بوده که در اینجا مقدار آن برابر ۰/۴۵ است. مدول یانگ تعادلی و نسبت تورم در حلال تولوئن، برابر با نسبت حجم شبکه متورم شده به حجم نمونه خشک شده است.

نتایج حاصل از این آزمون، شامل چگالی اتصالات عرضی (n) و M_c در شکل ۴ و جدول ۵ آمده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان پخت چگالی اتصالات عرضی نیز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده این است که سهم بیشتری از زنجیرها در شبکه ایجاد شده شرکت می‌کنند. بدیهی است، با افزایش چگالی اتصالات عرضی، وزن مولکولی بین زنجیرها نیز کاهش می‌یابد، بنابراین مقدار تورم کاهش می‌یابد [۲۹-۳۶].

جدول ۵- مقادیر چگالی اتصالات عرضی (n) و وزن مولکولی (M_c) میان هر دو اتصال در مراحل مختلف پخت.

M_c (g/gmol)	n (mol/cm ³)	کد نمونه
-	کاملاً حل شد	P1
-	ایجاد ترکیب بی‌شکل	P2
۵۶۲۱/۶	$۸/۹ \times 10^{-5}$	P3
۱۹۳۵/۱	$۲۵/۸ \times 10^{-5}$	P4
۸۵۵/۵	$۵۸/۴ \times 10^{-5}$	P5
۵۳۷/۵	$۹۳/۰ \times 10^{-5}$	P6
۳۵۸/۱	$۱۳۹/۶ \times 10^{-5}$	P7

می‌افزاید. مدول ذخیره آمیزه‌های نیمه‌پخت با ازدیاد درصد اتصالات عرضی افزایش می‌یابد.

آمیزه‌های با درصد اتصالات عرضی کمتر در بسامدهای کم رفتار گرانبه‌تر نشان می‌دهند، ولی رفتار آمیزه‌های با اتصالات عرضی زیاده‌تر، بیشتر از نوع کشسان است. به عبارت واضح‌تر، مدول آمیزه‌های با درصد اتصالات عرضی کمتر با افزایش بسامد زیاد می‌شود، ولی در آمیزه‌های با اتصالات عرضی بیشتر تغییر قابل ملاحظه‌ای در مدول ذخیره مشاهده نشد. بخشی از نمونه‌های با درصد پخت کمتر رفتاری مشابه آمیخته‌های دوجزئی امتزاج‌ناپذیر نشان دادند که این موضوع گویای تفاوت مشخص در رفتار رئولوژیکی فازهای سل و ژل است. نتایج آزمون تورم حاکی از کاهش مقدار تورم و نیز سرعت آن با افزایش درصد پخت بوده که به دلیل کاهش قدرت حلال در جداکردن زنجیره‌های مولکولی است.

گرفته است. در این حالت، دو فصل مشترک یکی بین لایه ژل شده و فاز جامد پلیمر و دیگری بین لایه ژل شده و حلال تشکیل می‌شود. با افزایش وزن مولکولی به دلیل ناتوانی حلال در جداکردن زنجیره‌های پلیمری از هم، سرعت انحلال کاهش می‌یابد (شکل ۶) [۲۶-۳۳].

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، خواص رئولوژیکی و تورمی آمیزه‌های نیمه‌پخت لاستیک سیلیکون بررسی شد. نتایج آزمون‌های رئولوژیکی نشان داد، گرانبه‌تر این آمیزه‌ها صرف‌نظر از مقدار شبکه‌ای شدن رفتار قانون توانی را نشان می‌دهد و مقدار انحراف آن از رفتار نیوتنی بسیار زیاد است. افزایش درصد شبکه‌ای شدن، بر این انحراف از رفتار نیوتنی

مراجع

- Lynch W., *Handbook of Silicone Rubber Fabrication*, Von Nostrand, Reinhold, 1970.
- Yue Y., Zhang H., Zhang Zh., and Chen Y., Tensile Properties of Fumed Silica Filled Polydimethylsiloxane Networks, *Composites: Part A*, **54**, 20-27, 2013.
- Colas A., Malczewski R., and Ulman K., *Silicone Tubing for Pharmaceutical Processing*, Dow Corning-Life Sciences, 2004.
- Archer R.D., *Inorganic and Organ Metallic Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 2001.
- Bhowinc A.K. and Stephens H.L., *Handbook of Elastomers, Advanced in Silicone Rubber Technology*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- Callan J.E., Semi-vulcanized Butyl Rubber for Sealant Applications, *US Pat. 3674735*, 1972.
- Caldwell J.M., Controlling the Porosity and Permeation of a Web, *US Pat. 6071602*, 2000.
- Goharpey F., Katbab A.A., and Nazokdast H., Mechanism of Morphology Development in Dynamically Cured EPDM/PP TPEs: 1. Effect of State of Cure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2531-2544, 2001.
- Niklaus F., Kumar R.J., McMahon J.J., Yu J., Lu J.Q., Cale T.S., and Gutmann R.J., Adhesive Wafer Bonding Using Partially Cured Benzocyclobutene for Three-Dimensional Integration, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 291-295, 2006.
- Ignatz-Hoover F., Byron H.T., Datta R.N., Arie J., Hoog D., Huntink N.M., and Talma A.G., Chemical Additives Migration in Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 747-768, 2003.
- Jia Y., Sun Sh., Liu L., and Ji Zh., Finite Element Simulation of Mechanical Property Evolvement of Silicone Rubber in the Hot Vulcanizing Process, *Polym. Int.*, **53**, 41-47, 2004.
- Darestani-Farahani T., Bakhshandeh Gh., and Abtahi M., Studies on the Rheological Behavior of Compatibilized HIPS/HDPE Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **4**, 277-283, 1385.
- Kordjazi Z. and Golshan Ebrahimi N., Rheological Behavior of Noncompatibilized and Compatibilized PP/PET Blends with SEBS-g-MA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 441-448, 2010.
- Simon S.L. and Gillham J.K., Cure Kinetics of a Thermosetting Liquid Dicyanate Ester Monomer High-Tg Polycyanurate Material, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 461-485, 1993.
- Wang X. and Gillham J.K., Tg-Temperature Property (TgTP) Diagram for Thermosetting Systems: Anomalous Behavior of Physical Properties vs. Extent of Cure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 425-446, 1993.
- Paquien J.N., Galy J., Franc J., Gerard G., and Pouchelon A., Rheological Studies of Fumed Silica-Polydimethylsiloxane

- Suspensions, *Colloid. Surface A: Physicochem. Eng. Aspect*, **260**, 165-172, 2005.
17. Shim S.E. and Isayev A.I., Rheology and Structure of Precipitated Silica and Poly(dimethylsiloxane) System, *Rheol. Acta*, **43**, 127-136, 2004.
 18. Palade L.I., Reimanis I.E., Graham A.L., and Gottli M., Linear Viscoelastic Behaviour of Highly Crosslinked Silica Reinforced Poly(dimethylsiloxane) Rubbers, *Mater. Plast.*, **50**, 1, 2013.
 19. Shim S.E. and Isayev A.I., Rheology and Structure of Precipitated Silica and Poly(dimethyl siloxane) System, *Rheol. Acta*, **43**, 127-136, 2004.
 20. Cassagnau Ph., Melt Rheology of Organoclay and Fumed Silica Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 2183-2196, 2008.
 21. Thitithammawonga A., Nakasona Ch., Sahakaro K., and Noordermeer J., Effect of Different Types of Peroxides on Rheological, Mechanical, and Morphological Properties of Thermoplastic Vulcanizates based on Natural Rubber/ Polypropylene Blends, *Polym. Test.*, **26**, 537-546, 2007.
 22. Riahinezhad M., Ghasemi I., Karrabi M., and Azizi H., An Investigation on the Correlation between Rheology and Morphology of Nanocomposite Foams Based on Low-Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Blends, *Polym. Compos.*, **31**, 1808-1816, 2010.
 23. Palierne J.F., Linear Rheology of Viscoelastic Emulsions with Interfacial Tension, *Rheol. Acta*, **29**, 204-214, 1990.
 24. Bousmina M., Rheology of Polymer Blends: Linear Model for Viscoelastic Emulsions, *Rheol. Acta*, **37**, 73-83, 1999.
 25. Lacroix Ch., Arssey M., and Carreau P.J., Linear Viscoelastic Behavior of Molten Polymer Blends: A Comparative Study of the Palierne and Lee and Park Models, *Rheol. Acta*, **36**, 416-428, 1997.
 26. Dealy J.M. and Wissbrun K.F., *Melt Rheology and Its Role in Plastic Properties; Theory and Applications*, Kluwer Academic, Dordrecht, the Netherland, 153-178, 1999.
 27. Winter H.H. and Chanbon F., Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point, *J. Rheol.*, **30**, 367-382, 1986.
 28. Munson B.R., Young D.F., and Okiishi T.H., *Fundamentals of Fluid Mechanics*, John Wiley and Sons, New York, 2002.
 29. Likozar B. and Krajin M., Kinetic Modeling of the Peroxide Crosslinking of Polymers: From a Theoretical Model Framework to Its Application for a Complex Polymer System, *Chem. Eng. Process.*, **50**, 200-210, 2011.
 30. Zaimova D., Bayraktar E., and Dishovsky N., State of Cure Measurements by Different Techniques in Elastomeric Matrix Composites, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **45**, 261-264, 2010.
 31. Emami Meybodi Z., Imani M., and Atai M., Kinetics of Dextran Crosslinking by Epichlorohydrin: A Rheometry and Equilibrium Swelling Study, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 1792-1798, 2013.
 32. Jalilvand A.R., Ghasemi I., Karrabi M., and Azizi H., A Study of EPDM Devulcanization in a Co-rotating Twin-screw Extruder, *Iran. Polym. J.*, **16**, 327-335, 2007.
 33. Xu Q., Pang M., Zhu L., Zhang Y., and Feng Sh., Mechanical Properties of Silicone Rubber Composed of Diverse Vinyl Content, Silicone Gums Blending, *Mater. Design*, **31**, 4083-4087, 2010.
 34. Omnes B., Thuillier S., Pilvin P., Grohens Y., and Gillet S., Effective Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber: Experiments and Modeling, *Composites: Part A*, **39**, 1141-1149, 2008.
 35. Allahbakhsh A., Mazinani S., Kalae M.R., and Sharif F., Cure Kinetics and Chemorheology of EPDM/Graphene Oxide Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **563**, 22-32, 2013.
 36. Mengea H., Hotopf S., Ponitzsch S., Richter S., Arndt K.F., Schneider H., and Heuert U., Investigation on the Swelling Behaviour in Poly(dimethylsiloxane) Rubber Networks Using NMR and Compression Measurements, *Polymer*, **40**, 5303-5313, 1999.