

بررسی چگالی پیوندهای عرضی در پلی دی متیل سیلوکسان به روش گرماسنجی و مقایسه آن با روش تورم تعادلی

Determination of Crosslinking Density of Poly(dimethylsiloxane) Network by Calorimetry and Comparison with Equilibrium Swelling Method

فاطمه شکرالهی، حمید میرزاده، محمدتقی خراسانی

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۷۸/۹/۳۰، پذیرش: ۷۸/۱۲/۲

چکیده

اطلاعات مربوط به درجه وولکانش محصولات الاستومری اغلب از اهمیت ویژه برخوردارند، زیرا بیشتر محصولات برای حصول سختی یا مدول خاصی که مربوط به مصرف نهایی آنهاست، ترکیب و سخت می‌شوند. اگر به هر دلیلی مدول طی زمان کاربرد تغییر کند، این تغییر در کوتاه‌مدت طول عمر قطعات موثر خواهد بود. در این مقاله، چگالی پیوندهای عرضی الاستومر پلی دی متیل سیلوکسان به روش اندازه‌گیری تورم تعادلی و با استفاده از معادله فلوری-رنر، از راه تعیین میزان جذب یا تورم، و همچنین به روش گرماسنجی و با استفاده از محاسبه ظرفیت گرمایی پلیمر قبل و بعد از شبکه‌ای شدن معین و نتایج این دو روش با هم مقایسه شده است. نتایج بدست آمده مشخص می‌کند که ظرفیت گرمایی برای تخمین چگالی پیوندهای عرضی پلیمر پلی دی متیل سیلوکسان قابل استفاده است. همچنین، معلوم شده است که نسبت‌های چگالی پیوندهای عرضی حاصل به روش گرماسنجی، با مقادیر بدست آمده از اندازه‌گیریهای تورم مطابقت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پلی دی متیل سیلوکسان، تورم تعادلی، چگالی پیوندهای عرضی، ظرفیت گرمایی، گرماسنجی

Key Words: poly(dimethylsiloxane), equilibrium swelling, crosslinking density, heat capacity, calorimetry

مقدمه

تعیین مشخصات عملکردی یک ماده الاستومری در شرایطی غیر از شرایط واقعی مشکل بوده و این نوع آزمایشها زمانبر و پرهزینه است. معمولاً فن آوری لاستیک باید نتایج آزمایشگاهی را بر حسب پائیل عسکره بیان کند. بنابراین، اصلاحات گردآوری شده در آزمایشگاه به عنوان مجموعه‌ای از عوامل که در ماده یا روی آن عمل می‌کند، بیان می‌شود. اما، اگر این عوامل به صورت مستقل یا وابسته در نظر گرفته شود، تقریباً تمام اطلاعات فیزیکی می‌تواند خیلی کمی تر و به کمک

تجزیه و تحلیل سهم عامل مستقل بکار رود.

اگر عناصر اصلی ساختاری مواد نظیر زنجیرهای پلیمری، جهت‌یابی نسبی زنجیرهای پلیمر و پیوندهای عرضی بین زنجیرها، به عنوان عوامل مستقل و سایر عوامل از قبیل پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها و غیره به عنوان عوامل وابسته در نظر گرفته شوند، سهم عوامل وابسته در هر آزمون فیزیکی به شرایط عناصر ساختاری اصلی بستگی خواهد داشت. در این بحث برای تعیین چگالی پیوندهای عرضی تنها عوامل مستقل در نظر گرفته شده‌اند [۱].

روشهای گوناگونی برای تعیین چگالی پیوندهای عرضی وجود

که m_2 و m_{11} بر ترتیب وزنه‌های پلیمر خشک و متورم شده در شرایط تعادلی است. همچنین، بازده شبکه‌ای شدن با استفاده از فرمول زیر قابل محاسبه است:

$$Y = \frac{m_2}{m_1} \quad (4)$$

که m_1 وزن پلیمر خشک قبل از استخراج اجرای شبکه‌ای نشده است.

ظرفیت گرمایی و چگالی پیوندهای عرضی

در یک پلیمر بی‌شکل خطی، درجه آزادی بشدت تحت تأثیر حالت‌های مختلف آن: شیشه‌ای (40°C پایستر از T_g)، لاستیکی (30°C پایستر از T_g تا T_g) و مایع و بیسکوالاستیک (بین T_g و 50°C بالاتر از T_g) قرار دارد. درجه آزادی پلیمر بی‌شکل در حالت مایع، f به صورت زیر تقریب زده می‌شود [4]:

$$f = \sum_{i=1}^n N_i \gamma_i \quad (5)$$

که $\sum_{i=1}^n N_i$ تعداد کل مولکولها در جرم پلیمر، N_i تعداد مولکولهای با وزن مولکولی M_i و γ_i تعداد آنها در هر مولکول با وزن مولکولی M_i است. از نقطه نظر مکانیکی، سیستم پلیمر در حالت مایع (معادله 5) می‌تواند به عنوان مجموعه‌ای از نوسان‌کننده‌های مستقل در نظر گرفته شود که هر کدام مربوط به یک ارتعاش نرمال است.

درجه آزادی در حالت گاز (f_g) در اثر پیوندهای فیزیکی قطعه‌های زنجیر از قبیل نیروهای وان‌دروالس، گره خوردگی و غیره کاهش نشان می‌دهد. در حالت شیشه‌ای (f_g)، کاهش مجددی در اثر پیوندهای شیمیایی قطعه‌های زنجیر، علاوه بر موارد فوق، روی می‌دهد و کاهش درجه آزادی در دماهای بالاتر از T_g تنها در اثر پیوندهای شیمیایی قطعه‌های زنجیر صورت می‌گیرد.

ظرفیت گرمایی پلیمرهای بی‌شکل خطی (C_p) در حالت مایع با استفاده از تقریب دی، به درجه آزادی و دما مربوط می‌شود:

$$C_p = f \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad (6)$$

$$f \left(\frac{\theta}{T} \right) = \left[D_1 \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{\theta}{T} \frac{\delta D_1(\theta/T)}{\delta(\theta/T)} \right] \quad (7)$$

$$\theta = h W_m \quad (8)$$

h ثابت پلانک و W_m حداقل فرکانسی است که در آن تمام آنها برانگیخته می‌شوند. بنابراین، می‌توان دریافت که θ به مشخصه‌های ویژه

دارد که از آن جمله می‌توان به آزمونهای کشش، سرعت تورم، تورم تعادلی، جذب سطحی بخار، اسموتری فشار بخار، پخش نوترون و رزونانس مغناطیسی هسته اشاره کرد [2]. روش متداول، تعیین تورم وزن مشخصی از الاستومر در یک حلال مناسب مانند بترن و تولوش و استفاده از معادله فلوری-رنر است [3]. یک روش جدید و مناسب نیز وجود دارد که در آن از گرماسنجی استفاده می‌شود [4] که در این پژوهش از روش اخیر استفاده و نتایج حاصل با روش تورم تعادلی مقایسه می‌شود.

تورم تعادلی و چگالی پیوندهای عرضی

نظریه تورم تعادلی فلوری-رنر، رفتار شبکه‌های پلیمری ساده را در مجاورت مولکولهای کوچک بررسی می‌کند و نیروهای بوجود آمده از سه منبع را مورد توجه قرار می‌دهد:

۱- تغییرات آنتروپی ناشی از اختلاط پلیمر و حلال که این تغییر مثبت بوده و به تورم کمک می‌کند.

۲- تغییرات آنتروپی ناشی از کاهش تعداد پیکربندیهای ممکن زنجیر به هنگام تورم که این تغییر منفی و برضد تورم است.

۳- گرمای اختلاط پلیمر و حلال که می‌تواند مثبت، منفی یا صفر باشد و معمولاً "جزئی مثبت و در جهت عکس اختلاط است.

معادله فلوری-رنر، به صورت زیر نوشته می‌شود [5]:

$$-\left[\ln(1 - v_2) + v_2 + X_1 v_2^2 \right] = V_1 n \left[v_2^{1/3} - \frac{v_2}{\chi} \right] \quad (1)$$

که در آن v_2 جزء حجمی پلیمر در جرم متورم شده، V_1 حجم مولی حلال و X_1 پارامتر برهم کشش پلیمر و حلال فلوری-هاگنر است و n نیز تعداد قطعات شبکه‌ای فعال زنجیر (مول بر واحد حجم) است و با نسبت چگالی پلیمر به وزن مولکولی یک قطعه شبکه‌ای شده برابر است:

$$n = \frac{\rho}{M_c} \quad (2)$$

چگالی پیوندهای عرضی پلیمر می‌تواند با اندازه‌گیری قابلیت جذب کلی حلال به وسیله پلیمر ارزیابی شود. برای اندازه‌گیری قابلیت جذب ابتدا باید اجزای شبکه‌ای نشده داخل پلیمر از طریق استخراج با حلال و خشک کردن حذف شوند، زیرا در غیر این صورت نتایج بدست آمده تکرارپذیر نخواهد بود. قابلیت جذب به صورت زیر تعریف می‌گردد [6]:

$$\Lambda = (m_{11} - m_2) / m_2 \quad (3)$$

کاهش درجه آزادی در اثر شبکه‌ای شدن با معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$f_c - f = -\sum_{i=1}^n N_i'' \gamma_i'' \quad (16)$$

سمت راست معادله ۱۶ برابر با میزان کاهش درجه آزادی در اثر پیوندهای شیمیایی قطعه‌های زنجیر است.

برای شبکه‌ای که کاملاً در دمای بالاتر از T_g خود قرار دارد، ν برابر با تعداد قطعه‌های شبکه‌ای شده است و سمت راست معادله بالا نیز برابر با همین مقدار است.

وقتی در تمام نقاطی که احتمال شبکه‌ای شدن وجود دارد شبکه‌ای شدن انجام گیرد، درجه آزادی از معادله زیر بدست می‌آید:

$$f_g - f = -\sum_{i=1}^n N_i' \gamma_i' \quad (17)$$

سمت راست (N_c) این معادله کاهش درجه آزادی در اثر انواع پیوندهای فیزیکی قطعه‌های زنجیر از قبیل گره‌خوردگی، نیروهای وان دروالس و غیره است. از تقسیم و بازاریابی دو معادله بالا خواهیم داشت:

$$\rho_c' = \sum_{i=1}^n N_i'' \gamma_i'' \phi\left(\frac{\theta}{T}\right)_i / \sum_{i=1}^n N_i' \gamma_i' \phi\left(\frac{\theta}{T}\right)_i = (C_p^i - C_p^*) / C_{p*} = \Delta C_p^i / C_p^* \quad (18)$$

C_p ظرفیت گرمایی پلیمر شبکه‌ای نشده و C_p^i ظرفیت گرمایی پلیمر شبکه‌ای شده است، بنابراین باید ν با C_p متناسب باشد.

در این روش، چگالی پیوندهای عرضی به درجه آزادی پلیمر بی‌شکل شبکه‌ای شده که در دمای بالاتر از T_g خود قرار دارد، ربط داده می‌شود.

انتظار می‌رود مقادیر مطلق چگالی پیوندهای عرضی بدست آمده از معادله‌های ۱ و ۱۸ متفاوت باشند، زیرا در حالت اول n از جمله‌های تعداد زنجیرهای شبکه فعال بر واحد حجم (مول/حجم) بدست می‌آید، در حالی که در حالت دوم چگالی پیوندهای عرضی، ρ_c' با n/N_c برابر بوده و به صورت تجربی با استفاده از یک نسبت از ظرفیتهای گرمایی بدست می‌آید.

بهرحال، ρ_c با استفاده از دو نمونه I و II از یک پلیمر با درجه‌های شبکه‌ای شدن متفاوت و تقسیم آنها به n مربوط بدست می‌آید:

$$\rho_{cI} / \rho_{cII} = \left(\frac{\nu/V}{N_c}\right)_I / \left(\frac{\nu/V}{N_c}\right)_{II} = \frac{n_I}{n_{II}} \quad (19)$$

در مشابهت با روش بالا می‌توانیم داشته باشیم:

ماده بستگی دارد. تابع دبی به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$D_i\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\theta^j}{(j!)^2} \int_0^{\infty} \frac{Z_j^2 dZ_j}{e^{Z_j}} \quad (9)$$

$$Z_j = \frac{hW_j}{T} \quad (10)$$

$$T = KT. \quad (11)$$

در معادله بالا T_c دمای مطلق، K ثابت بولتسمان و W_i فرکانس ارتعاش المان i است. با محدودشدن درجه آزادی در حالت مایع به دلیل شبکه‌ای شدن، C_p به مقدار زیر تغییر می‌یابد:

$$C_p = f_c \phi(\theta/T)_i \quad (12)$$

تابع $\phi(\theta/T)_i$ برای یک سیستم مشخص در دمای ثابت، بدون تغییر می‌ماند. بنابراین، در چنین شرایطی ظرفیت گرمایی فقط به f_c وابسته خواهد بود [۴]. لازم به ذکر است که در این معادلات درجه‌های آزادی داخلی آنها در نظر گرفته نمی‌شوند [۷].

چگالی شبکه‌ای شدن (ρ_c) را فلوری به صورت حاصل تقسیم مقدار قطعه‌های شبکه‌ای شده ν (در مول) بر تعداد کل قطعه‌ها N_c (در مول) تعریف می‌کند [۴]:

$$\rho_c = \frac{\nu}{N_c} \quad (13)$$

از تقسیم دو جمله معادله ۱۳ بر حجم V خواهیم داشت:

$$\rho_c = \frac{\nu/V}{N_c/V} = \frac{n}{N_{c*V}} \quad (14)$$

نسبت ν/V برابر با تعداد کل قطعه‌های شبکه‌ای شده بر واحد حجم و در نتیجه برابر با n بوده و N_{c*V} نیز تعداد کل قطعه‌ها بر واحد حجم است، بنابراین واحد هر دو برحسب مول بر حجم است. مقادیر بدست آمده از این معادله به دلیل اینکه تمام قطعه‌های زنجیر بطور شیمیایی شبکه‌ای نمی‌شوند، همواره از یک کمتر است. اگر تعداد کل قطعه‌ها به عنوان جزئی که واقعا احتمال شبکه‌ای شدن در آن وجود دارد تعریف شده و به صورت N_{cV} نمایش داده شود، همان N_{cV} همان N_c/V بوده و در این صورت چگالی پیوندهای عرضی از لحاظ نظری می‌تواند به واحد برسد:

$$\rho_c' = \frac{n}{N_{cV}} \quad (15)$$

جدول ۱ - محاسبه چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از روش تورم تعادلی.

Mc	n (mol/cm ³)	Y (%)	A	زمان پخت (min)
۴۰۶۸/۸۰	۲/۸۱۰۹×۱۰ ^{-۴}	۸۹/۲۸	۲/۶۷	۲
۳۱۱۵/۳۳	۳/۶۷۱۲×۱۰ ^{-۴}	۹۴/۷۴	۲/۳۳	۴
۲۷۴۸/۹۵	۴/۱۶۰۵×۱۰ ^{-۴}	۹۶/۹۳	۲/۱۵	۶
۲۵۸۹/۰۸	۴/۴۱۷۴×۱۰ ^{-۴}	۹۸/۰۳	۲/۰۷	۸

فقط به اندازه ۱°C را جذب می‌کند. این روش نسبت به روش اختلاف ارتفاعها پیچیده‌تر ولی دقیق‌تر است.

تجربی

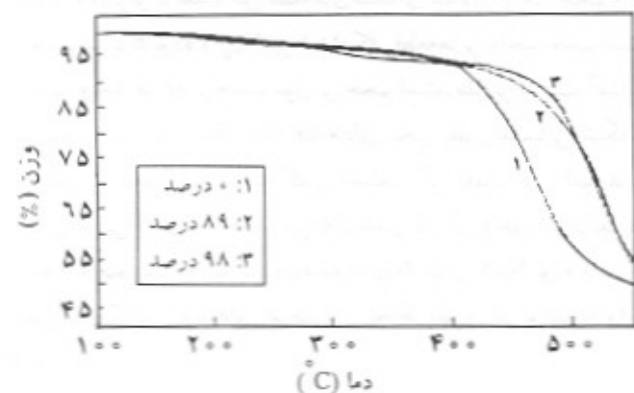
مواد مصرفی عبارتند از: لاستیک پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با نام تجاری واکر ۳۰۹۰، دی‌کومیل پروکسید ۹۹ درصد دگوسا و تولوئن و متانول ساخت مرک.

دستگاهها

از غلتک و پرس به ترتیب برای آمیزه‌سازی و پخت استفاده شد و آزمونهای گرماسنجی به وسیله دستگاه DSC/TGA ساخت شرکت Rheometric Scientific مدل ۶۲۵-STA انجام گرفت.

روش

ابتدا آمیزه‌هایی از لاستیک PDMS و عامل پخت دی‌کومیل پروکسید



شکل ۲ - پایداری گرمایی بر حسب درصد پیوندهای عرضی.

$$\left(\frac{\rho_c'}{\rho_c''}\right) = \frac{n_I}{n_{II}} = \frac{\Delta C_{pI}/\Delta C_p^*}{\Delta C_{pII}/\Delta C_p^*} = \frac{\Delta C_{pI}}{\Delta C_{pII}} \quad (20)$$

چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از اندازه‌گیریهای ظرفیت گرمایی به صورت n_c محاسبه می‌گردد:

$$n_c = \frac{\rho \Delta C_p}{C_p^{\text{mol}}} \quad (21)$$

که C_p^{mol} ظرفیت گرمایی با واحد cal/molK و ρ چگالی پلیمر با واحد g/cm³ است. این پارامترها هر دو با تغییر دما و چگالی شبکه‌ای شدن تغییر می‌کنند.

تعیین ظرفیت گرمایی

تعیین تجربی ظرفیتهای گرمایی با استفاده از DSC معمولاً به وسیله روش اختلاف ارتفاع انجام می‌گیرد. بدین ترتیب که ابتدا از طرف خالی نمونه (B)، نمونه مرجع (R) و نمونه موردنظر (S) سه گرمانگاشت در محدوده گرمایی یکسان تهیه می‌شود. سپس، C_p نمونه در دماهای موجود با استفاده از معادله اختلاف ارتفاعها محاسبه می‌شود (شکل ۱):

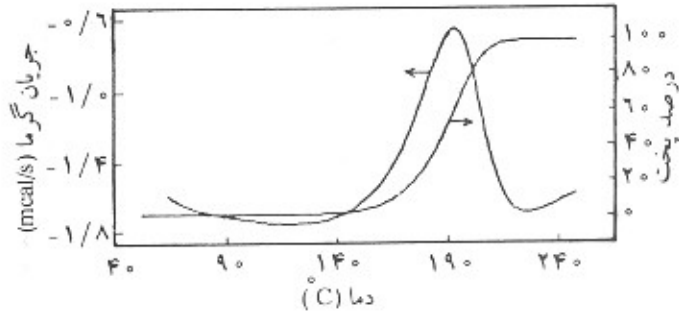
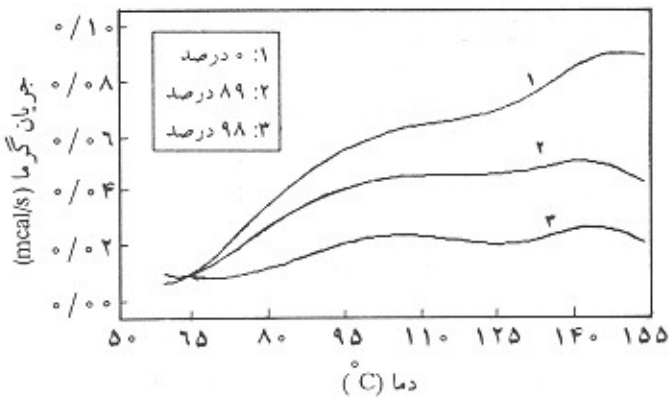
$$C_p = \frac{S - B}{R - B} \quad (22)$$

این روش نتایج تقریبی در اختیار ما می‌گذارد [۸].

طبق تعریف، مقدار گرمای لازم برای بالابردن دمای واحد جرم به اندازه یک درجه، ظرفیت گرمایی را مشخص می‌کند. دمای نمونه به صورت مرحله‌ای یک درجه بالا می‌رود. مطابق با تعریف بالا، سطح محدودشده به وسیله منحنی نمونه و خط پایه در فاصله زمانی یادشده، ظرفیت گرمایی است. این کار به کمک دستگاه DSC امکان‌پذیر است و در زمان سپری‌شده، نمونه تنها انرژی لازم برای بالابردن دمای خود



شکل ۱ - محاسبه ظرفیت گرمایی با استفاده از DSC.



شکل ۳- گرمانگاشت DSC مربوط به پخت پلی‌دی‌متیل سیلوکسان به همراه منحنی درصد پخت بر حسب دما.

شکل ۴- اثر پیوندهای عرضی بر تغییرات آنتالپی با دما.

شبکه‌ای شدن است. قابلیت جذب (A) و بازدهی شبکه‌ای شدن برای زمانهای مختلف در جدول ۱ آمده است. تغییرات A و Y با زمان ابتدا نسبتاً سریع و سپس کاهش می‌یابد و انتظار می‌رود که برای زمانهای طولانی ثابت شود.

چگالیهای پیوندهای عرضی بدست آمده از معادله ۱ نیز با افزایش زمان پخت، بیشتر می‌شود که داده‌های مربوط به آن هم در جدول ۱ مندرج است.

پایداری گرمایی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان پخت شده و پخت نشده به کمک دستگاه STA مقایسه شده که نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در شکل دیده می‌شود، با افزایش زمان پخت و افزایش چگالی شبکه‌ای شدن، پایداری گرمایی جزئی تغییر می‌یابد، اما پایداری گرمایی لاستیک پخت‌نشده با لاستیک پخت‌شده تفاوت زیادی را نشان می‌دهد.

گرمانگاشت شکل ۳ تغییرات آنتالپی را بر حسب تغییرات دما نشان می‌دهد. این گرمانگاشت مشخص می‌کند که حداکثر پخت در چه دمایی رخ می‌دهد و گرمای آزاد شده در اثر پخت چه میزان بوده است. گرمانگاشت شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش درجه شبکه‌ای شدن، تغییرات آنتالپی با دما کاهش می‌یابد. به بیان دیگر شیب منحنی کم می‌شود، زیرا با افزایش چگالی پیوندهای عرضی برای

به مقدار ۱ phr، به روش غلتک‌کاری تهیه می‌شود. آمیزه‌های تهیه شده به روش قالبگیری فشاری در مدت زمانهای مختلف پخت می‌گردند. از درصدهای پخت مختلف، نمونه‌هایی تا حد امکان هم‌اندازه تهیه می‌شود و درون حلال تولوئن قرار می‌گیرد (قبل از این عمل باید اجزای سبک به وسیله محلول ۵۰ درصد متانول و تولوئن استخراج شود). بعد از قرار دادن نمونه‌ها در تولوئن، در فواصل زمانی مشخص (مثلاً هر ۱ ساعت یکبار) وزن نمونه‌های متورم شده اندازه‌گیری می‌گردد تا اینکه وزن ثابت شود که این مقدار، میزان تورم تعادلی را می‌دهد. چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از معادله‌های ۱ و ۱۸ معین می‌شوند. پارامتر برهم‌کنش X_1 مورد استفاده در معادله ۱ برای زوج تولوئن - PDMS برابر با ۰/۷۹۱ است [۹، ۱۰].

گرمانگاشت‌های DSC و TGA به صورت تابعی از دما و با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ بدست می‌آید.

نتایج و بحث

همان طور که انتظار می‌رود با افزایش زمان پخت، قدرت جذب کاهش می‌یابد. همچنین، تغییرات وزنی پلیمر قبل و بعد از استخراج مواد شبکه‌ای نشده کاهش نشان می‌دهد و این تغییر بیانگر افزایش بازدهی

جدول ۲- ظرفیتهای گرمایی در زمانهای مختلف پخت.

ρ_c			$C_p(\text{cal/gK})$			زمان پخت (min)
110°C	80°C	40°C	110°C	80°C	40°C	
۰	۰	۰	۰/۵۳۶۰	۰/۴۲۹۷	۰/۳۵۷۲	۰
۰/۱۷۶۹	۰/۱۰۶۱	۰/۱۱۳۷	۰/۴۴۱۲	۰/۳۸۴۱	۰/۳۱۶۶	۲
۰/۲۷۶۸	۰/۲۱۹۹	۰/۲۳۵۲	۰/۳۸۷۶	۰/۳۵۵۲	۰/۲۷۳۲	۴
۰/۳۵۴۳	۰/۲۵۶۲	۰/۲۸۵۰	۰/۳۴۶۱	۰/۳۱۹۶	۰/۲۵۵۴	۶

جدول ۳- نسبت چگالیهای پیوندهای عرضی برای زمانهای مختلف.

ρ_{cI} / ρ_{cII}			ρ_{cI} / ρ_{cII}	نسبت زمانهای در نظر گرفته شده (I/II)
$110^{\circ}C$	$80^{\circ}C$	$40^{\circ}C$		
1/5654	1/6338	2/069	1/3061	4/2
2/0316	2/4145	2/5074	1/4801	6/2
1/2796	1/4779	1/2119	1/1333	6/4

که در اثر آن نیروهای وان دروالس کاهش می‌یابد.

مقادیر n_e با استفاده از ظرفیت گرمایی (معادله ۲۱) محاسبه و در جدول ۴ ارائه شده است. نمودار مربوط به این اعداد در شکل ۵ رسم گردیده است. همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد بین این اعداد و چگالیهای پیوندهای عرضی بدست آمده در جدول ۱ (معادله فلوری-رنر) هماهنگی قابل قبولی وجود دارد، اما مقادیر بدست آمده از معادله ۲۱ از مقادیر حاصل از معادله ۱ کوچکتر است. این موضوع می‌تواند به برخی عوامل مربوط شود که باید قبل از محاسبه نتایج عددی در نظر گرفته شود. یکی از این عوامل، T_1^{-2}/T_2^{-2} (نسبت فاصله قبل از تغییر شکل به محتملترین فاصله آنها تا انتها در شبکه) است که در معادله فلوری-رنر بطور صریح بیان نشده است. در صورت انحراف زیاد مقدار این عامل از واحد، مقادیر تورم می‌تواند تا ۲۰ درصد کمتر از مقدار نظری برسد [۱۱]. در مجموع می‌توان گفت روش گرماسنجی برای محاسبه چگالی پیوندهای عرضی، روشی دقیق اما هزینه‌بر بوده و همواره دسترسی به دستگاه گرماسنج پوشی تفاضلی میسر نیست. در صورتی که روش تورم تعادلی بسیار ساده، اما زمان‌بر و همراه با مقداری خطاست که در اثر نحوه و زمان توزین نمونه‌های متورم و موارد یاد شده در بالا بوجود می‌آید. دقت اندازه‌گیریهای تورم نیز می‌تواند در این امر سهیم باشد. این مطالعات می‌تواند برای بررسی تأثیر مقدار عامل پخت و دمای پخت بر چگالی پیوندهای عرضی انجام گیرد [۱۲]. همچنین، عوامل محیطی مثل رطوبت هوا و نور خورشید می‌تواند روی چگالی پیوندهای عرضی اثر بگذارد [۱۳، ۱۴]. مطالعه تأثیر این عوامل با استفاده از بررسیهای خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر در دست انجام است.

جدول ۴- محاسبه چگالی پیوندهای عرضی به روش گرماسنجی.

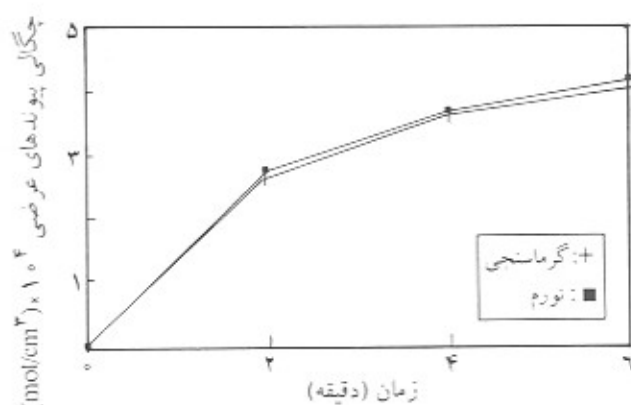
n_e (mol/cm ³)	C_p^{mol} (cal/mol K)	ΔC_p^* (cal/gK)	زمان پخت (min)
$2/6873 \times 10^{-4}$	173/93	0/041	2
$3/5926 \times 10^{-4}$	266/45	0/084	4
$4/0013 \times 10^{-4}$	287/32	0/102	6

* ΔC_p^* در دمای $40^{\circ}C$ اندازه‌گیری شده است.

رسیدن به همان تحرک، گرمای بیشتری لازم است. این مطلب بیان می‌کند که با کاهش طول قطعه‌های شبکه‌ای شده، تحرک این قطعه‌ها کاهش می‌یابد.

ظرفیت گرمایی نمونه‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. گرمای جذب شده در پلیمر شبکه‌ای نشده به افزایش ظرفیت گرمایی با دما مربوط می‌شود. در دمای ثابت، با افزایش درجه شبکه‌ای شدن ظرفیت گرمایی کاهش می‌یابد. این رفتار با آنچه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود مطابقت دارد. در آنجا نیز گرمای جذب شده با افزایش چگالی پیوندهای عرضی، کاهش نشان می‌دهد. ظرفیتهای گرمایی بدست آمده و چگالیهای پیوندهای عرضی محاسبه شده با استفاده از معادله ۱۸ در زمانهای مختلف پخت در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشخص است، ظرفیت گرمایی با افزایش زمان پخت کاهش می‌یابد و به دما وابسته است، یعنی با افزایش دما ظرفیت گرمایی افزایش می‌یابد. چگالی پیوندهای عرضی محاسبه شده با استفاده از معادله ۱۸ با افزایش زمان پخت بیشتر می‌شود، اما به دما وابستگی مستقیم ندارد.

در جدول ۳ مشاهده می‌شود که مقادیر ρ_{cI} / ρ_{cII} به دما وابسته است و از دمای $40^{\circ}C$ به $110^{\circ}C$ کاهش پیدا می‌کند. این مطلب می‌تواند به افزایش قابل توجه تحرک زنجیر در دماهای بالا مربوط شود



شکل ۵- مقایسه نتایج بدست آمده از دو روش گرماسنجی و تورم تعادلی.

تغییرات مقدار تورم تعادلی پلیمر PDMS با تغییر زمان پخت بررسی شد و با استفاده از آن چگالی پیوندهای عرضی پلیمر محاسبه گردید. همچنین، تغییرات ظرفیت گرمایی بر حسب تغییر زمان پخت مورد مطالعه قرار گرفت و چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از گرماسنجی نیز محاسبه شد. مقادیر بدست آمده به روش گرماسنجی بخوبی قابل مقایسه با مقادیر حاصل از اندازه‌گیریهای قابلیت جذب است. این بررسی نشان می‌دهد که ظرفیت گرمایی برای تخمین چگالی پیوندهای عرضی پلیمر PDMS قابل استفاده است. نتایج گرماسنجی، بروشنی تفاوت سطوح مختلف شبکه‌ای شدن را بیان می‌کند.

مراجع

- Graziano R., Sanshez F. and Rodriguez V.; *J. Appl. Polym. Sic.*; **55**, 9, 1317-27, 1995.
- Sperling L. H.; *Introduction to Physical Polymer Science*; Wiley, New York, 1992.
- Flory P. J. and Rehner J.; *J. Chem. Phys.*; **11**, 455, 1943.
- Cheng S. D.; *Appl. Polym. Symp.*; **43**, 315, 1989.
- Thermal Analysis*; Brown M.E. (Ed.), Chapman and Hall, 1988.
- Favre E.; *Eur. Polym. J.*; **32**, 10, 1183-88, 1996.
- Barton F. M.; *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters*; CRC, 1990.
- Calanti A. V. and Sperling L. H.; *Polym. Eng. Sci.*; **10**, 177, 1970
- Morton M.; *Rubber Technology*; VNR, 3rd ed., 1987.
- Keshavaraj R. and Tock R.W.; *Polym. Plast. Tech. Eng.*; **33**, 4, 397-417, 1994.
- Keshavaraj R. and Tock R.W.; *Polym. Plast. Tech. Eng.*; **33**, 5, 537-50, 1994.

- Seeley R. D. and Dyckes G. W.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **9**, 151, 1965.
- Tan Z., Jaeger R. and Vancso G. J.; *Polymer*; **35**, 15, 1994.
- Parks C. R. and Brown R. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **18**, 1079-82, 1974.