

مروری بر انباشتگی و مدل‌های سینتیکی تشکیل شبکه‌ی پُرکننده در آمیزه‌های لاستیکی بسیار پُر شده

Review on Filler Flocculation and Kinetics Models of Filler Network Formation in Highly-Filled Rubber Compounds

چکیده:

شناخت فرایندهای انباشتگی در سامانه‌های مختلف از جمله آمیزه‌های لاستیکی بسیار پُر شده با سیلیکا در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. انباشتگی پُرکننده در آمیزه‌های لاستیکی ریشه‌ی رفتار ویسکوالاستیک غیرخطی و پدیده‌ی پین بوده و از این رو شناخت و پیش‌بینی سینتیک آن می‌تواند نقش مهمی در بهبود خواص مکانیکی آمیزه داشته باشد. این پژوهش مروری اجمالی بر پژوهش‌های گذشته در زمینه‌ی انباشتگی پُرکننده، پارامترهای مؤثر بر آن و اثر آن بر خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی، به‌ویژه آمیزه‌های پُر شده با سیلیکا دارد. همچنین، رفتار ایزوانرژتیک مدول ذخیره به‌عنوان یکی از نشانه‌های انباشتگی پُرکننده در آمیزه‌ی مورد بررسی و اختلاف‌نظرها در این زمینه مورد بحث قرار گرفته است. علاوه بر این، مدل‌های ارائه شده برای توجیه سینتیک این پدیده به‌طور مختصر مرور شده است. مدل کلوخه‌یی شدن چندمرحله‌یی و مدل کلویل به‌عنوان مدل‌هایی گویا برای سینتیک انباشتگی واکاوی و مقایسه شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: آمیزه‌های لاستیکی بسیار پر شده، انباشتگی پُرکننده، مدل‌های سینتیکی انباشتگی.

نوع مقاله: مروری

امیرحسین ماه‌تابانی^(۱)، مهدی رزاقی کاشانی^{(۲)*}، رضا کریمی^(۱)
 ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس
 ۲- دانشیار گروه مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

* عهده دار مکاتبات:

mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۵

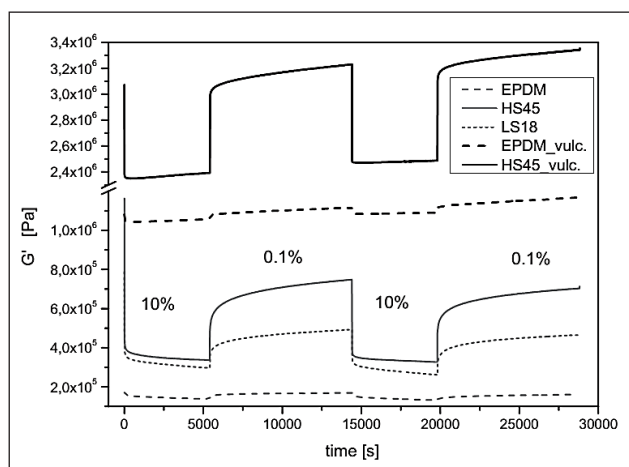
تاریخ بازنگری: ۹۵/۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۹۵/۴/۲۰

مقدمه:

در مقوله‌ی ترافیک اتومبیل‌ها اتفاق بیفتد. این‌گونه به‌نظر می‌رسد که هم‌ی فرایندهای انباشتگی یاد شده، فیزیک مشابهی دارند، بنابراین تلاش برای درک این پدیده در سطح‌های مختلفی ادامه دارد. در سامانه‌های مختلف با ابعاد متفاوت، از جمله در ساختارهای مولکولی، در سوسپانسیون‌ها^(۱) [۲]، در کامپوزیت‌های پلیمری، در مواد گرانولی [۳] و حتی

حقیقت آن است که پُرکننده در آمیزه تمایل به کلوخه شدن و تشکیل شبکه دارد. این تشکیل شبکه که به دلیل انرژی‌های بین سطحی پُرکننده‌ها اتفاق می‌افتد، همان پدیده‌ی انباشتگی‌ست، و تخریب این شبکه را می‌توان بازشدگی^(۷) نامید [۵]. در این نظریه گمان می‌رود که شرایط مختلف مانند تغییر کرنش، جزء حجمی پُرکننده، و تغییر دمایی می‌تواند به‌طور مؤثر منجر به حالت جمع شده‌ی یکسان برای آمیزه‌ی لاستیکی شود. برای درک بیشتر مطلب، ابتدا به تفسیر نتیجه‌های یک کار پژوهشی پرداخته می‌شود. شکل (۱) نتیجه‌ی انباشتگی را برای نمونه‌های مورد آزمایش در مقاله‌ی هاینریش^(۷) [۵] نشان می‌دهد. در این کار پژوهشی، از کائوچوی EPDM به‌عنوان زمینه و از دو نوع دوده‌ی HS45 و LS45 به‌عنوان پُرکننده استفاده شده است. پدیده‌ی انباشتگی و پین برای نمونه‌های پخت شده و پخت نشده از این آمیزه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل (۱) می‌توان مشاهده کرد، ابتدا با اعمال کرنش ۱۰ درصد شبکه‌ی پُرکننده تخریب می‌شود و مدول آمیزه اُفت می‌کند (بازشدگی)، سپس با پایین آوردن دامنه‌ی کرنش و استراحت کردن نمونه، کلوخه‌های پُرکننده مجدداً به هم نزدیک شده و تشکیل شبکه می‌دهند (انباشتگی). به‌همین دلیل مدول آمیزه افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۱- نمودار انباشتگی برای آمیزه‌های EPDM پُر شده با دوده [۵]

بسیار پر شده است. در این سامانه‌ها، رفتار غیرخطی ناشی از میزان کرنش دینامیک را با استفاده از نظریه‌های ارائه شده برای فرایندهای انباشتگی توجیه می‌کنند. این مسأله، می‌تواند نقش مهمی در درک رفتار ویسکوالاستیک غیرخطی آمیزه‌های لاستیکی بسیار پر شده داشته باشد. در این توجیه، بیان می‌شود که ذره‌های پُرکننده در زمینه‌ی لاستیکی به یکدیگر پیوسته و به تدریج کلوخه‌ها و در نهایت یک شبکه از ذره‌ها را تشکیل می‌دهد.

این پژوهش مروری‌ست بر پدیده‌ی انباشتگی پُرکننده در آمیزه‌های لاستیکی بسیار پُر شده، ریشه‌های این پدیده و مدل‌های ارائه شده تاکنون برای تفسیر سینتیک این پدیده، که در بخش‌های مجزا مورد بحث قرار خواهد گرفت. لازم به توضیح است که اکثر آزمون‌هایی که در این مقاله در مورد آن‌ها بحث شده است، آزمون‌های کرنش کنترل هستند. به این صورت که کرنش پیچشی دینامیکی تعیین شده به نمونه وارد می‌شود و نتیجه‌ها و عکس‌العمل نمونه‌ی لاستیکی در برابر این کرنش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

انباشتگی پُرکننده^(۱) در آمیزه‌های لاستیکی بسیار پُر شده

یکی از مهم‌ترین جنبه‌های لاستیک‌های بسیار پر شده، بستگی خواص ویسکوالاستیک آن‌ها به میزان کرنش است. پین [۴] در حدود ۵۰ سال پیش متوجه شد که پلیمر پر نشده، در کرنش‌های دینامیک کمتر از ۴۰ درصد معمولاً رفتار خطی از خود نشان می‌دهد. در حالی که پلیمر پُر شده با پُرکننده‌های جامد، خواص ویسکو الاستیک مرتبط با دامنه‌ی کرنش دارد، حتی برای دامنه‌های کرنش کمتر از ۱۰ درصد؛ مدول ذخیره‌ی این مواد با افزایش کرنش به صورت قابل‌توجهی اُفت پیدا می‌کند، یعنی رفتار غیرخطی از خود نشان می‌دهد.

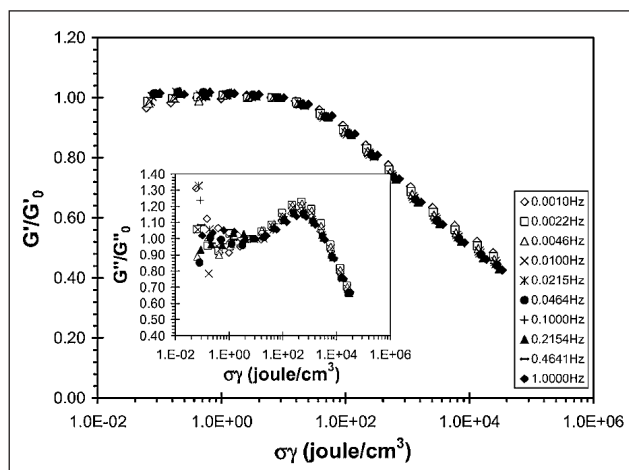
در واقع ریشه‌ی رفتار غیرخطی کرنش در پلیمرهای پر شده را می‌توان در پدیده‌ی به نام انباشتگی پُرکننده توضیح داد.

1. Filler Flocculation (AKA Jamming)

2. De-jamming

3. Heinrich

آسودگی بسیار بالاتری نسبت به محدودی تغییرهای بسامد در این آزمون دارد.



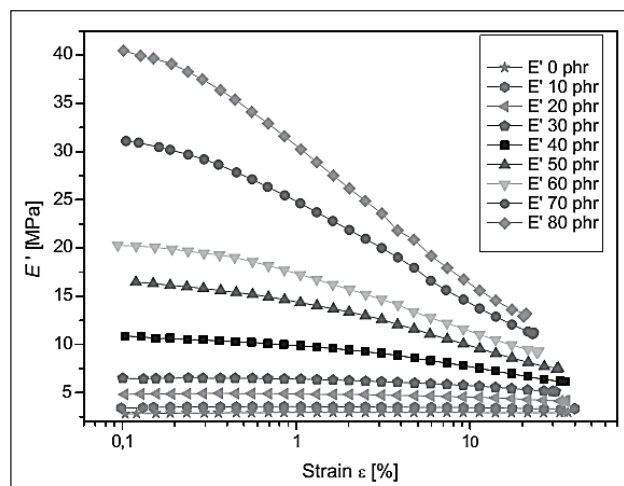
شکل ۳- نمودار مدول ذخیره‌ی نرمال نسبت به انرژی مکانیکی [۶]

یک آزمون تغییر بسامد دینامیک تنها دینامیک پلیمر را شناسایی می‌کند. برای درک بیشتر این موضوع، دو پُرکننده جدا از هم را در نظر بگیرید؛ برای آن‌که این دو پُرکننده حدود ۵۰۰ انگستروم از هم جدا شوند، کششی بسیار اندک در طول چند ثانیه کافی است. حال اگر این نره‌ها بخواند با استفاده از نفوذ به هم برسد، زمانی در حدود یک روز برای این کار لازم خواهد بود. به همین دلیل پدیده‌ی انباشتگی و بازشدگی را می‌توان با استفاده از آزمون تغییر کرنش، و نه تغییر فرکانس مشاهده کرد. به هم رسیدن دوباره‌ی پُرکننده‌ها (انباشتگی)، در آمیزه‌های لاستیکی پرشده، مادامی‌که رفتار ماتریس پلیمری نسبت به کرنش، خطی بوده و دمای آزمون بالای دمایی شیشه‌یی شدن آن باشد، رخ می‌دهد.

بنابراین با افزایش دامنه‌ی کرنش، پدیده‌ی بازشدگی که حاکی از رفتار غیرخطی آمیزه است رخ می‌دهد. بیشترین میزان این پدیده در کرنش بحرانی γ_c اتفاق می‌افتد [۷]. همان‌طور که در شکل (۴) دیده می‌شود، با افزایش درصد

شکل (۲) نشان‌دهنده‌ی تغییر مدول ذخیره با کرنش برای درصد‌های مختلف پُرکننده است.

ملاحظه می‌شود که مستقل از دامنه‌ی کرنش، مدول ذخیره با افزایش درصد پُرکننده افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۲- وابستگی مدول ذخیره به دامنه‌ی کرنش [۵]

رفتار ایزو انرژی مدول

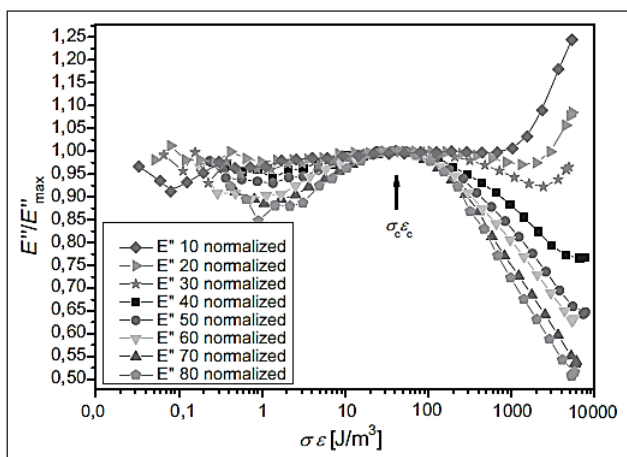
در پژوهش‌های اخیر معیارهای بسیاری برای پدیده‌ی انباشتگی بیان شده است. بنا بر پژوهش‌های رابرتسون^(۱) [۶]، وقتی نمودار مدول ذخیره‌ی نرمال $G'/G'0$ برحسب تغییر انرژی مکانیکی رسم می‌شود، تمامی داده‌های آزمایشگاهی تقریباً در یک منحنی قرار می‌گیرد، یعنی تشکیل منحنی جامع می‌دهند. این رفتار را ایزو انرژی^(۲) می‌نامند. مهم‌ترین نکته در اینجا این است که انرژی مکانیکی بحرانی در همه‌ی حالت‌ها یکسان است. میزان جابه‌جایی عمودی نمودار قاعدتاً می‌باید به تغییرهای بسامد بستگی داشته باشد، اما در شکل (۳) دیده می‌شود که نمودارها در یک منحنی جامع قرار گرفته‌اند، که این بدان معناست که پدیده‌ی بازشدگی وابسته به آزمون تغییر بسامد نیست، مگر درحالتی که ساختار شبکه، ساختاری مستحکم نباشد. دلیل این امر آن است که ساختار پُرکننده زمان

که اگرچه پدیده‌ی انباشتگی پدیده‌ی سینتیکی است، اما ماهیت ترمودینامیکی نیز دارد.

هاینریش [۵] و گروه تحقیقاتی‌اش نیز مانند رابرتسون سعی بر تشکیل منحنی جامع و اثبات ایزوانرژتیک بودن رفتار انباشتگی داشتند.

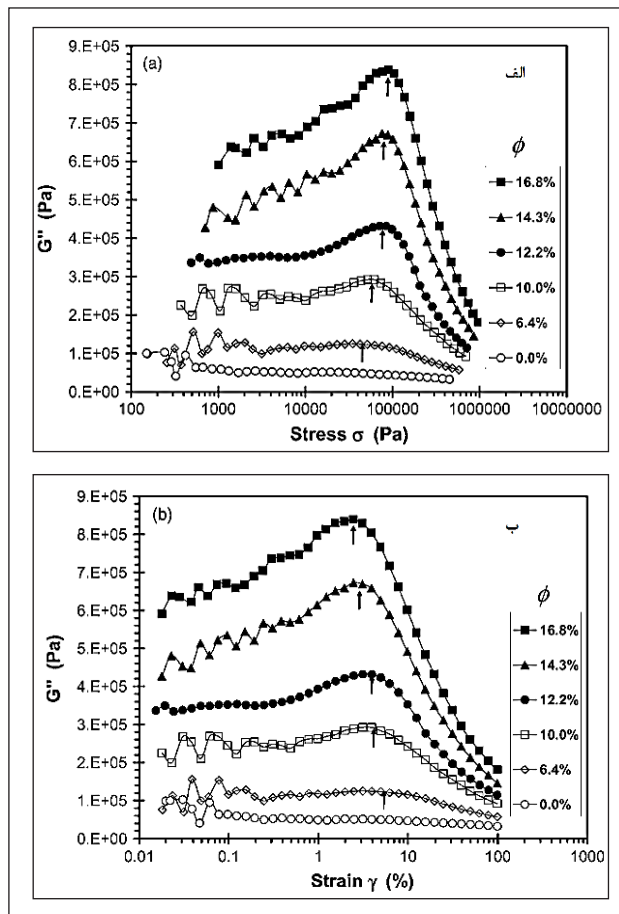
آن‌ها پدیده‌ی انباشتگی را برای نمونه‌های EPDM پر شده با انواع دوده بررسی و مدلی بهبودیافته برای این پدیده بیان کردند. در این کار پژوهشی ابتدا نمونه‌ها برای تخریب ساختار پُرکننده- پُرکننده، به مدت ۱/۵ ساعت تحت کرنش با دامنه‌ی ۱۰ درصد قرار گرفتند. سپس به نمونه‌ها اجازه داده شد تا به مدت ۲٫۵ ساعت با دامنه‌ی کرنش ۰٫۸ درصد به استراحت و بازیابی بپردازند. این فرایند ۲ بار تکرار شد.

اما منحنی به دست آمده‌ی آن‌ها کاملاً متفاوت از منحنی رابرتسون بود. در شکل (۵) این منحنی نشان داده شده است. این نمودار، خلاف فرضیه‌ی رابرتسون مبنی بر رفتار ایزوانرژتیک پدیده‌ی انباشتگی در نقطه‌ی انتقال است؛ اما می‌توان از آن نتیجه گرفت که این رفتار ایزوانرژتیک کلیت ندارد، یعنی نمی‌توان آن را به عنوان معیاری همیشگی برای وقوع پدیده جمع‌شدگی دانست. به همین دلیل می‌باید به دنبال معیارهای دیگری برای پدیده‌ی جمع‌شدگی باشیم.



شکل ۵- منحنی مدول اتلافی نرمال برحسب انرژی مکانیکی [۵]

پُرکننده γ کاهش پیدا می‌کند، درحالی‌که اندازه‌ی تنش بحرانی رو به افزایش است.



شکل ۴- نمودار تغییر مدول اتلافی برحسب: الف) تنش دینامیکی، و ب) کرنش دینامیکی [۶]

رفتار ایزوانرژتیک تنها محدود به لاستیک‌های پر شده نیست. در پژوهش‌های گذشته این رفتار در سامانه‌های جمع شونده‌ی دیگر نیز از جمله، ذره‌های کلوئیدی سیلیکا در روغن، سوسپانسیون‌های آبی بنومیت^(۱) [۸] و سامانه‌های لاتکس پراکنده پلی‌استایرن [۹] بررسی شده است. می‌توان نتیجه گرفت که در همه‌ی این سامانه‌ها رفتار ایزوانرژتیک وجود دارد. این ویژگی سامانه‌های جمع‌شونده حاکی از آن است

1. Boehmite

تأثیر مشخصات سطحی بر پدیده‌ی انباشتگی

پدیده‌ی انباشتگی را می‌توان به کار چسبندگی نره‌های پُرکننده نسبت داد. کار چسبندگی در اینجا به معنی اختلاف انرژی نره‌ها در حالت پیوند خورده به پلیمر و در حالت انباشته شده است. ونگ^(۱) [۱۰] در مقاله‌ی خود این‌گونه تفسیر کرد که اختلاف کار چسبندگی در حالت پیش از انباشتگی و پس از آن در یک سیستم پلیمر- پُرکننده، متأثر است از کار چسبندگی پُرکننده- پُرکننده، پلیمر- پلیمر، و پلیمر- پُرکننده. شکل نمادین (۲) به درک بهتر این موضوع کمک می‌کند. به این صورت که اگر موازنه انرژی برای مقدار کار چسبندگی در آمیزه‌ی لاستیکی نوشته شود، اختلاف کار در حالت پیش و پس از انباشتگی برابر خواهد بود با مجموع کار چسبندگی پُرکننده- پُرکننده و پلیمر-پلیمر، منهای دو برابر کار چسبندگی بین پلیمر-پُرکننده. این مطلب را در قالب رابطه‌ی (۱) نیز می‌توان بیان کرد.

$$\Delta W_a = W_a(\text{FF}) + W_a(\text{PP}) - 2 \cdot W_a(\text{FP}) \quad (1)$$

بر مبنای این کار، استاکلهاپر^(۲) [۱۱] رابطه‌ی یی برای محاسبه‌ی این اختلاف کار به‌منظور یافتن ارتباط آن با پدیده‌ی انباشتگی به‌دست آورد. این رابطه با استفاده از معادله‌های مربوط به بخش‌های قطبی و پراکنشی انرژی سطحی به‌صورت معادله‌ی (۲) نوشته می‌شود.

$$\Delta W_a = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_F^D} - \sqrt{\gamma_P^D} \right)^2 + 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_F^P} - \sqrt{\gamma_P^P} \right)^2 \quad (2)$$

با توجه به این رابطه، زمانی که بخش‌های قطبی و پراکنشی انرژی سطحی پُرکننده و پلیمر برابر باشد، ΔW_a مساوی صفر می‌شود. این امر منتج می‌شود به این‌که نره‌های پُرکننده‌یی که خواص سطحی یکسان با پلیمر اطراف خود دارند، تمایلی به انباشته شدن ندارند. هر چه اجزای انرژی سطحی پُرکننده و پلیمر اختلاف بیشتری داشته باشد، نیروی محرکه‌ی نره‌ها برای انباشته شدن افزایش پیدا می‌کند؛ بنابراین اصلاح سطح نره‌های پُرکننده می‌تواند مانعی بر سر راه

انباشتگی پُرکننده‌ها در ماتریس پلیمری گردد. در شکل (۴)، اختلاف کار چسبندگی برای آمیزه‌های مختلف نشان داده شده است.

در شکل (۴) مشاهده می‌شود که تمایل به انباشتگی برای آمیزه‌های مختلف متفاوت است. در این شکل پُرکننده‌ها به دو بخش تقسیم می‌شود: پُرکننده‌های قطبی که با افزایش قطبیت پلیمر مقدار ΔW_a کاهش پیدا می‌کند، درحالی‌که در مورد پُرکننده‌های غیرقطبی در ماتریس‌های پلیمری قطبی‌تر تمایل بیشتری به انباشته شدن دارند.

استاکلهاپر [۱۱] با مطالعه‌ی رئومتر روی آمیزه‌هایی با دو نوع پُرکننده‌ی سیلیکای فوم شده با پراکندگی یکسان- اما اصلاح سطحی متفاوت- اقدام به بررسی انباشتگی آن‌ها کرد. آمیزه‌هایی با ۴۰ phr از این پُرکننده‌ها و بدون عامل پخت ساخته شد و در یک رئومتر با دای محرک^(۳) مورد آزمایش قرار گرفت. پس از یک دوره کرنش با دامنه‌ی ۲۵ درصد برای تخریب شبکه‌ی پُرکننده، آمیزه‌ها به‌مدت ۲ ساعت تحت کرنش ۱ درصد و در دمای ۱۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد؛ و در پایان دوباره آمیزه‌ها تحت کرنش ۵ درصد، ۱۰ درصد و ۲۵ درصد قرار گرفت.

در شکل (۵) تأثیر انرژی‌های سطحی بر فرایند انباشتگی مشاهده می‌شود: سیلیکای آبدوست Aerosil 200 که مقدار کار چسبندگی آن برابر $\Delta W_a = 12.5 \frac{mJ}{m^2}$ در ماتریس EPDM است، افزایش مدول نخیره‌ی بیشتری را نسبت آمیزه‌ی با سیلیکای متیله شده‌ی Aerosil R972 با $\Delta W_a = 9.2 \frac{mJ}{m^2}$ نشان می‌دهد؛ که این یعنی انباشتگی بیشتر اولی نسبت به دومی.

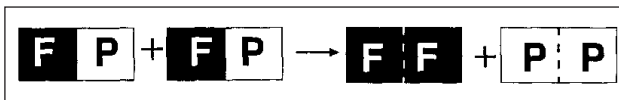
این امر همچنین با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپی انتقالی^(۴) و در شکل (۶) نشان داده شده است. کمتر بودن تمایل آمیزه‌ی با پُرکننده‌ی Aerosil R972 نسبت به Aerosil 200 در این شکل کاملاً مشهود است.

1. Wang

2. Stöckelhuber

3. Moving Die Rheometer

4. Transmission Electron Microscopy (TEM)



شکل ۶- طرح نمادین موازنه‌ی "کار نیروی چسبندگی" برای آمیزه‌ی لاستیکی [۱۰]

برای آمیزه‌ها، درحال مخلوط شدن، پس از سرد شدن، و پس از گرم شدن به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۷۰ °C ($\delta\Delta G'$)، محاسبه شد. در این آزمایش‌ها مشاهده می‌شود که افزایش چشمگیر در میزان اثر پین پس از سرد کردن نمونه‌ی با پُرکننده‌ی اصلاح نشده دیده می‌شود، و انباشتگی با افزایش سیلان (هم OTES و هم MPTMS) به‌طور قابل‌ملاحظه‌یی کاهش پیدا می‌کند؛ بنابراین کاهش میزان انباشتگی و کاهش مقدار افت مدول از مزیت‌های اصلاح سطح سیلیکاست. در شکل (۷) این امر به خوبی دیده می‌شود.

با توجه به این‌که پدیده‌ی انباشتگی با گرم کردن نمونه شدت بیشتری می‌گیرد، با دقت در شکل (۷) می‌توان دریافت که با افزایش درصد سیلان و در نتیجه افزایش میزان اصلاح سطح پُر کننده، مقدار افت مدول پس از گرم شدن کاهش پیدا می‌کند؛ که این نیز گواهی بر کاهش انباشتگی با اصلاح سطح بیشتر است. همچنین تصویرهای TEM نمونه‌های مورد آزمایش با سیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده نیز حاکی از کاهش انباشتگی و در نتیجه، پخش شدن بهتر پُرکننده در ماتریس پلیمری است. این تصویرها برای نمونه‌های SBR- Silica- MPTMS (3.6 phr) و SBR- Silica در شکل (۸) نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل (۸) دیده می‌شود، پراکندگی پُرکننده در نمونه‌ی محتوی سیلیکای اصلاح نشده، ضعیف‌تر از نمونه‌ی با سیلیکای اصلاح شده است. این موضوع حاکی از این است که در نمونه‌ی اول، نره‌های پُرکننده تمایل بیشتری به تشکیل شبکه در داخل ماتریس دارند.

تلاش‌ها برای ارائه‌ی یک مدل سینتیکی

هنگام اعمال کرنش‌های دینامیکی متقارن به آمیزه‌های لاستیکی بسیار پرشده، نوعی عدم تقارن در پاسخ سامانه دیده می‌شود [۶]. شکل (۹) نشان‌دهنده‌ی این رفتار نامتقارن است.

این نتیجه‌ها، از نقش اساسی انرژی‌های سطحی پُرکننده‌ها و پلیمر، در تشکیل شبکه‌ی پُرکننده و به تبع آن در پخش بهتر آن‌ها در ماتریس پلیمری و در نهایت در ایجاد ویژگی‌های ویسکوالاستیک غیرخطی (اثر پین) در آمیزه‌های لاستیکی پرشده حکایت دارد.

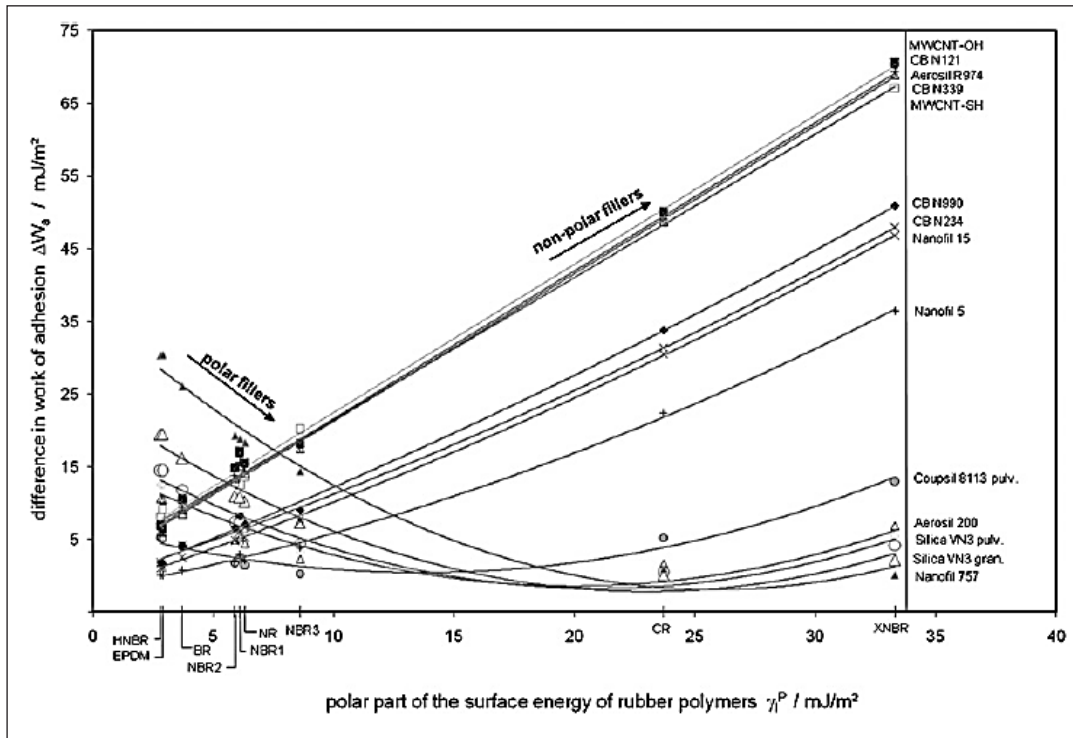
رابرتسون و همکارانش [۱۲] نیز تأثیر اصلاح سطح سیلیکا را روی رفتار انباشتگی آمیزه‌های لاستیکی با ماتریس SBR بررسی کردند. در این مقاله آن‌ها اختلاف مدول نخیره در دامنه‌ی کرنش‌های پایین (۰٫۳ درصد) و بالا (۱۰۰ درصد)، ΔG را عاملی برای تعیین استحکام شبکه‌ی پُرکننده‌ی تشکیل شده در نظر گرفتند. جدول (۱) نتیجه‌ی آزمایش‌ها انباشتگی را برای همی نمونه‌ها نشان می‌دهد.

جدول ۱ - نتیجه‌های انباشتگی پُرکننده برای آمیزه‌های SBR [۱۲]

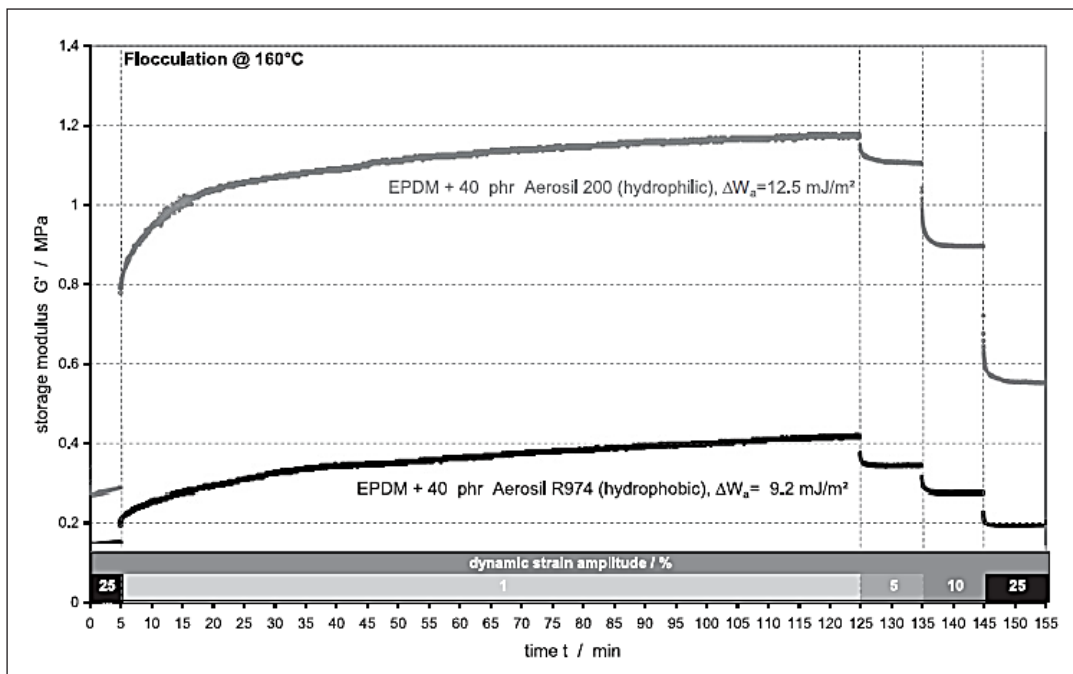
مقدار سیلیکا * (phr)	جزء حجمی پُرکننده	نوع سیلان	مقدار افزودنی‌های دیگر (phr)	$\Delta G'$ در حال اختلاط (MPa)	$\Delta G'$ پس از سرد شدن (MPa)	$\delta\Delta G'$ (MPa)
۰	۰	-	-	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۱
۵۰	۰٫۱۸۹	-	-	۲٫۳۰	۶٫۴۷	۴٫۱۷
۵۰	۰٫۱۸۸	OTES	۱	۲٫۰۱	۵٫۱۷	۳٫۱۶
۵۰	۰٫۱۸۵	OTES	۲٫۵	۱٫۰۶	۳٫۲۵	۲٫۱۹
۵۰	۰٫۱۸۲	OTES	۵	۰٫۴۱	۱٫۲۱	۰٫۸۰
۵۰	۰٫۱۸۸	MPTMS	۰٫۷	۱٫۵۶	۳٫۹۷	۲٫۴۲
۵۰	۰٫۱۸۷	MPTMS	۱٫۸	۱٫۱۰	۲٫۱۹	۱٫۰۹
۵۰	۰٫۱۸۴	MPTMS	۳٫۶	۰٫۶۷	۱٫۱۳	۰٫۴۶

* Phr: Part per Hundred rubber

همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، مقدار $\Delta G'$



شکل ۷- نمودار ΔW_a برحسب بخش قطبی انرژی سطحی پلیمر [۱۱]



شکل ۸- آزمایش انباشتگی برای آمیزه‌های لاستیکی EPDM+Aerosil R972 و EPDM+Aerosil 200 [۱۱]

به حالت شبه شیشه‌یی ناتوان است. در حال حاضر ویژگی‌های غیرخطی لاستیک‌های پر شده، هم چون تنش-کرنش، خزش و مدول دینامیکی در صنعت، به صورت مستقل اندازه‌گیری و شناسایی می‌شود. رابرتسون و هاینریش بر این باور هستند که ظهور رفتار غیرخطی در آمیزه‌های لاستیکی ناشی از پدیده‌ی بازشدگی شبکه‌ی پُرکننده است. لاستیک پر شده، سینتیک شبه شیشه‌یی از خود نشان می‌دهد به دلیل این‌که انتقال شیشه‌یی و انباشتگی دارای نقطه‌های مشترک زیادی هستند

رابرتسون [۱۲] در مقاله‌ی خود با استفاده از مدل چند پارامتری کواک^(۱) و جای‌گزین نمون دما با کرنش به بیان مدل خود پرداخت:

$$\delta_{\sigma} = \sigma - \sigma_s \quad (۳)$$

δ_{σ} اختلاف تنش از حالت پایا را نشان می‌دهد.

$$\delta_{\sigma} = -(G_0 - G_s) \int_0^t R(t-t')(dy/dt)dt' \quad (۴)$$

که در آن $R(t)$ تابع تأخیر نرمال شده است.

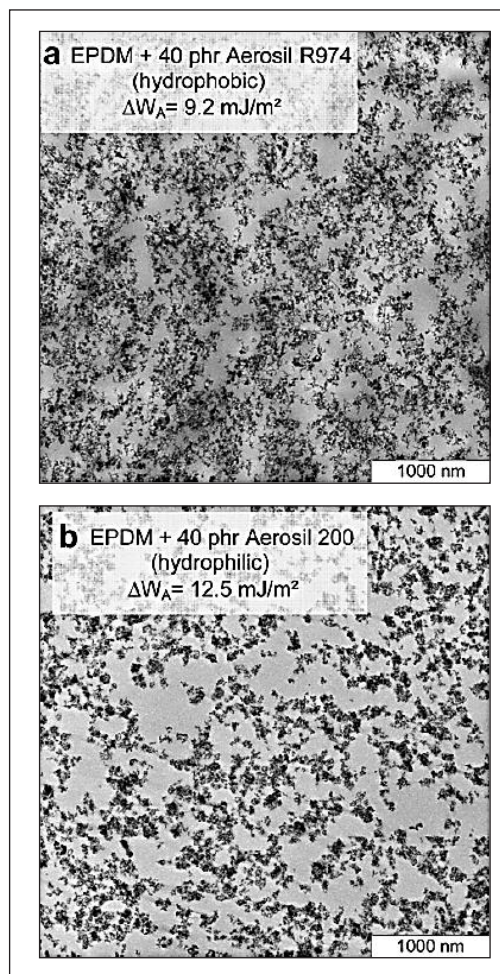
از بین مدل‌های ارائه شده برای توجیه سینتیک انباشتگی، دو مدل کلوخه‌یی شدن چندمرحله‌یی^(۲) و مدل کلویل^(۳) به واقعیت نزدیک‌تر بوده و نتایج آن‌ها به صورت کمی قابل تفسیر هستند. این دو مدل در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

مدل کلوخه‌یی شدن چندمرحله‌یی

اگر ماتریس پلیمری با نانو نره‌های دارای برهم‌کنش پر شده باشد، رفتار مکانیکی آن با استفاده از رویکردی انطباقی^(۴) قابل بررسی است. در این رویکرد تنسور تنش (σ) را می‌توان به صورت مجموع دو تنش به شکل رابطه‌ی (۵) نوشت [۵]:

$$\sigma = X\sigma_m + \sigma_f^{net} \quad (۵)$$

که در آن σ_m تنش ویسکو الاستیک ایجاد شده بر اثر کشش و جهت‌گیری زنجیرهای پلیمری است. توصیف تنش در پلیمر را



شکل ۹- تصویرهای الکترونی انتقالی برای آمیزه‌های

EPDM+Aerosil R974 و EPDM+Aerosil 200 [۱۱]

همان‌طور که دیده می‌شود، رفتار آمیزه در حالت اعمال کرنش دینامیکی ثابت با کرنش اولیه متفاوت و متقارن، نامتقارن است. این پدیده را سینتیک نامتقارن می‌نامند. پژوهش‌های گذشته به تصویر یکسانی برای توصیف پدیده‌ی انباشتگی نرسیده است. در این پژوهش‌ها به طور عمده غیرخطی بودن با استفاده از مدل دومرحله‌یی $A \leftrightarrow B$ [۱۳] نشان داده شده که A بیان‌گر شبکه‌ی پُرکننده و B بیان‌کننده‌ی قطعه‌های شکسته شده است. این مدل به دلیل سادگی بیش‌ازحد، در توجیه سینتیک‌های نامتقارن مشاهده شده و همین‌طور تغییر

1. Kovacs Multiparameter Model

2. Multi-Stage Agglomeration Model

3. Kluppel

4. Superposition

5. Batchelor

در ابتدا، رشد کلوخه‌ها بسیار سریع صورت می‌پذیرد، به طوری که می‌توان آن را با سینتیک درجه ۳ مشخص کرد. به تدریج رشد شبکه کند می‌شود به گونه‌ایی که در مرحله‌های نهایی n برابر با ۱ می‌شود. این گونه رفتار پیچیده را می‌توان با در نظر گرفتن انواع کلوخه شدن تفسیر کرد:

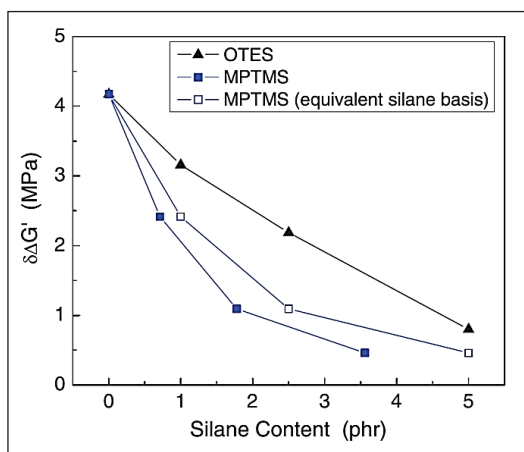
در مرحله‌های خیلی ابتدایی، زمانی که تعداد زیادی ذره پُرکننده منفرد وجود دارد، کلوخه شدن چند ذره‌یی رخ می‌دهد، سپس تشکیل خوشه‌ها اتفاق می‌افتد، و پس از کلوخه شدن خوشه‌ها، در مرحله‌ی میانی پدیده‌ی انباشتگی بروز می‌کند و در نهایت، پیوستن تک ذره‌های باقی‌مانده و تشکیل شبکه‌ی کامل اتفاق می‌افتد. در چنین حالتی، f دیگر به صورت یک معادله‌ی سینتیکی تغییر نمی‌کند، بلکه از ۳ معادله - برای هر مرحله یک معادله - پیروی می‌کند.

$$-\frac{df}{dt} = k_n f^n \quad (11)$$

که n نشان‌دهنده‌ی درجه‌ی سینتیکی مرحله‌ی مربوطه است. هر چه شبکه‌ی شدن پُرکننده پیش می‌رود، می‌توان گفت:

$$k_3 > k_2 > k_1 \quad (12)$$

در شکل (۱۰) داده‌ها با استفاده از معادله‌ی $-\frac{df}{dt} = k_n f^n$ برازش شده است. f بیان‌کننده‌ی حالت شبکه‌ی پُرکننده در هر مرحله است.



شکل ۱۰- میزان انباشتگی بر حسب درصد سیلان [۱۲]

در این معادله می‌توان در مدل‌های پیشنهاد شده برای ماتریس‌های الاستومری جست‌وجو کرد. عبارت σ_f^{net} بیان‌گر برهم‌کنش‌های کششی میان ذره‌ها پُرکننده است. اثر تقویت هیدروپدینامیکی ماتریس پلیمر توسط ضرب σ_m در X نشان داده شده است که با توجه به رابطه‌ی بچلر^(۵) (رابطه‌ی ۶) به دست می‌آید.

$$X = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 \quad (6)$$

که ϕ کسر حجمی پُرکننده است.

مشابه رابطه‌ی (۵) می‌توان مدول ذخیره را برای آزمون نوسانی به صورت رابطه‌ی (۷) نوشت.

$$G' = XG'_m + G_f^{net} \quad (7)$$

که در آن XG'_m مدول ذخیره‌ی ماتریس است به شکل تابعی از زمان، که ثابت در نظر گرفته می‌شود.

همچنین برای رفتار الاستیک پُرکننده‌ها می‌توان از مدل هوک استفاده کرد (رابطه‌ی ۸).

$$\sigma_f^{Net} = G_f(1-f)\gamma \quad (8)$$

که G_f مدول الاستیک مؤثر شبکه‌ی پُرکننده است و $0 \leq f \leq 1$ پارامتری ساختاریست که نشان‌دهنده‌ی بخشی از ذره‌های پُرکننده است که جزئی از ساختار شبکه نیستند. این پارامتر را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی (۹) به دست آورد.

$$f = 1 - \left(\frac{G_f^{net}}{G_{f,max}^{net}} \right) \quad (9)$$

مقدار بیشینه‌ی مدول ذخیره‌ی شبکه‌ی پُرکننده $G_{f,max}^{net}$ است.

در غیاب تنش برشی، تغییر f نسبت به زمان توسط رابطه‌ی سینتیکی (۱۰) تعیین می‌شود.

$$-\frac{d}{dt}f = kf_b^n \quad (10)$$

k ثابت واکنش است. مقدار متغیر n تعیین‌کننده‌ی سینتیک رشد شبکه در طول تشکیل آن است؛ که n برابر با ۱ بیان‌گر سینتیک درجه‌ی اول و n برابر با ۲، درجه‌ی دوم است.

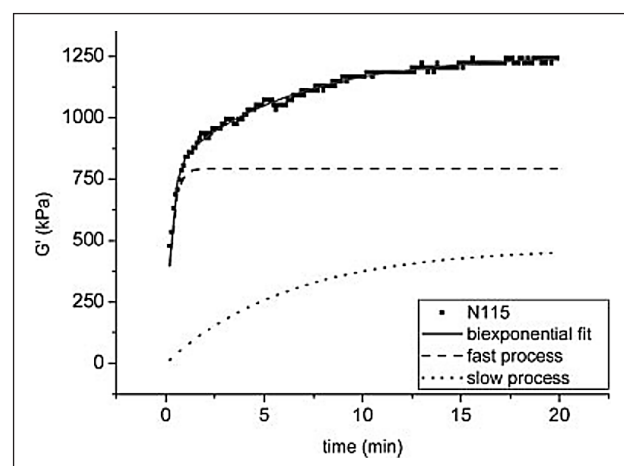
مدل کلویل

سریع‌تر (در اوایل فرایند) با خطچین و مرحله‌ی کندتر (مرحله‌های پایانی فرایند) به‌صورت نقطه‌چین نشان داده شده است. با برآزش این معادله بر داده‌های مدول ذخیره برحسب زمان، می‌توان هر یک از مرحله‌های بالا را برای آمیزه‌های مختلف مقایسه کرد.

نتیجه‌گیری

پدیده‌ی انباشتگی در آمیزه‌های لاستیکی بسیار پُرشده از جهت ارتباط مستقیم با رفتار ویسکوالاستیک غیرخطی آمیزه و به‌تبع آن تأثیر بر خواص مکانیکی آن از اهمیت بالایی برخوردار است. رفتار ایزوانرژتیک یعنی تشکیل منحنی جامع برای مدول ذخیره‌ی نرمال برحسب تغییرهای انرژی مکانیکی را می‌توان به‌عنوان معیاری از وقوع پدیده‌ی انباشتگی در یک آمیزه‌ی لاستیکی پُرشده دانست. مشخصات سطحی و به‌عبارت‌دیگر "کار نیروی چسبندگی"، نیروی محرکه‌ی به هم پیوستن زرها و تشکیل شبکه‌ی پُرکننده است که با اصلاح سطحی زرها این عامل کاهش پیدا می‌کند. از بین مدل‌های ارائه شده برای توجیه سینتیک انباشتگی، دو مدل کلوخه‌یی شدن چندمرحله‌یی و مدل کلویل به واقعیت نزدیک‌تر بوده و نتیجه‌های آن‌ها به‌صورت کمی قابل تفسیر است. در مدل کلوخه‌یی شدن چندمرحله‌یی، با واکاوی تغییرهای f نسبت به زمان و تشکیل معادله‌ی سرعت مناسب، می‌توان معیاری از نرخ انباشتگی پُرکننده در آمیزه را تخمین زد. تخمین نرخ انباشتگی در مدل کلویل نیز با تفکیک مرحله‌های اولیه و پایانی انباشتگی پُرکننده و برآزش منحنی معادله‌ی (۱۴) امکان‌پذیر است *IRM*

بر مبنای این مدل‌سازی، مدول ذخیره در یک آمیزه‌ی لاستیکی را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد. بخش اول که در آن مدول با نرخ بیشتری افزایش پیدا می‌کند و بخش دوم که نرخ افزایش مدول در آن کمتر است و به ترتیب مربوط به مرحله‌های اولیه و پایانی فرایند انباشتگی می‌شود. در رابطه‌ی (۱۳)، G'_1 و G'_2 ثابت‌های سرعت و τ_1 و τ_2 زمان‌های آسودگی هستند که با برآزش منحنی به‌دست می‌آیند [۱۴]. شکل (۱۱) نشان‌دهنده‌ی نتیجه‌ی این برآزش برای داده‌های آزمون روبش زمان است.



شکل ۱۱ - افزایش مدول ذخیره برای نمونه‌ی SBR-N115 و

نتیجه‌های برآزش مدل کلویل [۱۴]

$$G'(t) = G'_1(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) + G'_2(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (13)$$

هر یک از بخش‌های رابطه‌ی (۱۳) بیان‌گر یک مرحله‌ی سینتیک در خلال انباشتگی است که در شکل (۱۴) مرحله‌ی

مراجع

1. Trappe V, Prasad V, Cipelletti L, Segre PN, Weitz DA. Jamming phase diagram for attractive particles. Nature 2001;411:772-5. doi:10.1038/35081021.


2. Brown E, Jaeger HM. Dynamic Jamming Point for Shear Thickening Suspensions. *Phys Rev Lett* 2009;103:086001. doi:10.1103/PhysRevLett.103.086001.
3. D'Anna G, Gremaud G. The jamming route to the glass state in weakly perturbed granular media. *Nature* 2001;413:407- 9. doi:10.1038/35096540.
4. Payne AR. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *J Appl Polym Sci* 1962;6:57- 63. doi:10.1002/app.1962.070061906.
5. Richter S, Kreyenschulte H, Saphiannikova M, Götze T, Heinrich G. Studies of the So-Called Jamming Phenomenon in Filled Rubbers Using Dynamical-Mechanical Experiments. *Macromol Symp* 2011;306- 307:141- 9. doi:10.1002/masy.201000117.
6. Wang X, Robertson CG. Strain-induced nonlinearity of filled rubbers. *Phys Rev E* 2005; 72:031406. doi:10.1103/PhysRevE.72.031406.
7. Kraus G. Reinforcement of Elastomers by Carbon Black. *Rubber Chem Technol* 1978;51:297- 321. doi:10.5254/1.3545836.
8. Shih W-H, Shih WY, Kim S-I, Liu J, Aksay IA. Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels. *Phys Rev A* 1990;42:4772- 9. doi:10.1103/PhysRevA.42.4772.
9. De Rooij R, van den Ende D, Duits MHG, Mellema J. Elasticity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions. *Phys Rev E* 1994;49:3038- 49. doi:10.1103/PhysRevE.49.3038.
10. Wang M-J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber. *Rubber Chem Technol* 1999;72:430-48. doi:10.5254/1.3538812.
11. Stöckelhuber KW, Das A, Jurk R, Heinrich G. Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber. *Polymer* 2010;51:1954-63. doi:10.1016/j.polymer.2010.03.013.
12. Robertson CG, Lin CJ, Bogoslovov RB, Rackaitis M, Sadhukhan P, Quinn JD, et al. Flocculation, reinforcement, and glass transition effects in silica-filled styrene- butadiene rubber. *Rubber Chem Technol* 2011;84:507-19. doi:10.5254/1.3601885.
13. Böhm GGA, Nguyen MN. Flocculation of carbon black in filled rubber compounds. I. Flocculation occurring in unvulcanized compounds during annealing at elevated temperatures. *J Appl Polym Sci* 1995;55:1041-50. doi:10.1002/app.1995.070550707.
14. Meier JG, Klüppel M. Carbon black networking in elastomers monitored by dynamic mechanical and dielectric spectroscopy. *Macromol Mater Eng* 2008; 293:12- 38. doi:10.1002/mame. 200700228.



از شعارهای پر زرق و برق و همین‌طور نصیحت به کارگران برای رسیدن به نقایص و ضایعات صفر پرهیز کنید. این نصیحت‌ها فقط منجر به بروز روابط رقابتی ناسالم می‌شود، چراکه دلیل کیفیت و بازدهی کم در سیستم‌های کاری سازمان‌ها نهفته است و از اختیار نیروی کار خارج است. به‌جای کارگران، فرایندها را اصلاح کنید.

چهارده نکته‌ی دمینگ





Review on Filler Flocculation and Kinetics Models of Filler Network Formation in Highly-Filled Rubber Compounds

A.H. Mah-Tabani¹, M. Razaghi-Kashani^{2,*} and R. Karimi¹

1. MSc student, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University
2. Associate Prof. of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University

*Corresponding author Email: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

Received: September 2015, Revised: May 2016, Accepted: July 2016

Abstract: Understanding flocculation processes in various systems such as highly- filled rubber compounds has been taken into consideration in the past years. Nonlinear viscoelasticity in rubber compounds stems from Filler flocculation, thus, surveying the kinetics of this process can be of great importance for optimizing the mechanical behavior of such materials. This article briefly reviews the latest investigations of filler flocculation, affecting parameters and their effects on mechanical behavior of highly- filled rubber compounds. Also, iso- energetic behavior of storage modulus has been investigated as a criterion of filler flocculation process. Moreover, kinetics models for the flocculation processes have been reviewed briefly. The Multi-stage Agglomeration Model and the Kluppel Model defining the kinetics of filler flocculation has been studied and fairly compared.

Keywords: Highly- filled Rubber Compounds, Filler Flocculation, Kinetics Models.