

The viscoelastic properties of filled silicone fluids

1 Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Silikonöl und pyrogener Kieselsäure beruht hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen. Die Stärke der Wechselwirkungen ist von Chahal und St. Pierre [1], Berrod et al. [2], Cohen-Addad et al. [3] und Viallat et al. [4] in der Literatur beschrieben.

Rheologische Untersuchungen von mit Kieselsäure gefüllten Silikonölen sind von Caruthers et al. [5, 6, 7] und Aranguren et al. [8] durchgeführt worden. Die Autoren versuchen, ausgehend von rheologischen Messungen, ein Modell der Wechselwirkung zwischen Silikonöl und Kieselsäure zu begründen.

2 Experimentelle Untersuchungen

Das Silikonöl M 20'000 wurde als flüssige Phase für die hier beschriebenen Systeme ausgesucht. Es handelt sich um ein Polydimethyl-Siloxan von Bayer AG mit einem Gewichtsmittel-Molekulargewicht von 68.000 g/mol. Dieses Silikonöl wurde mit verschiedenen Konzentrationen der Thixotropiermittel Cab-o-sil TS 720 und Aerosil 380 gefüllt. Bei den beiden Thixotropiermitteln handelt es sich um pyogene Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ für Cab-o-sil TS-720 und $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ für Aerosil 380. Die Herstellung der Pasten erfolgte in einem 1,5 l Reaktor mit Ankerührer bei 40 °C.

Bei diesen Pasten besteht einerseits eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen der pyrogenen Kieselsäure und andererseits zwischen Silikonöl und pyrogener Kieselsäure. In beiden Fällen handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Messungen wurden mit einem Weissenberg-Rheogoniometer, WRG, Modell R18, Sangamo Ltd., mit den Kegel-Platte (6° und $\varnothing = 5 \text{ cm}$) und Platte-Platte

Das Silikonöl M 20'000 wurde mit verschiedenen Konzentrationen der pyrogenen Kieselsäuren (Thixotropiermittel) Cab-o-sil TS-720 und Aerosil 380 gefüllt. Um eine relativ starke Struktur aufzubauen, die zu einem pseudoplastischen oder plastischen Fließverhalten des Systems führen kann, muß eine bestimmte Konzentration der pyrogenen Kieselsäure erreicht werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den pyrogenen Kieselsäure-Molekülen sind maßgebend für die Bildung einer gut aufgebauten Struktur. Bei Zugabe von Thixotropiermitteln wird die quadratische Abhängigkeit zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz und der Schergeschwindigkeit gestört; die Steigung wird < 2 .

Silicone fluid M 20'000 was filled with different amounts of the pyrogenic silicas (thixotropic agents) Cab-o-sil TS-720 and Aerosil 380. To build up a relatively strong structure which can lead to plastic or pseudoplastic flow of the material, a specific concentration of pyrogenic silica must be present. The hydrogen bridge linkages between the pyrogenic silica molecules are decisive in forming a well developed structure. When thixotropic agents are added, the square dependence between the first normal stress difference and shear rate is upset and the gradient is < 2 .

1 Introduction

The interaction between silicone fluids and pyrogenic silica is based mainly on the formation of hydrogen bridge linkages. The intensity of these interactions has been described in the literature by Chahal and St. Pierre [1], Berrod et al. [2], Cohen-Addad et al. [3] and Viallat et al. [4].

Rheological tests on silica-filled silicone fluids have been carried out by Caruthers et al. [5, 6, 7] and Aranguren et al. [8]. In this paper, an attempt is made to establish a model of the interaction between silicone fluid and silica, starting out from rheological measurements.

2 Experimental investigations

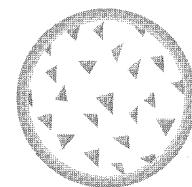
Silicone fluid M 20'000 was used as the liquid phase for the systems described in this paper.

This is a polydimethyl siloxane made by Bayer AG, with an average molecular weight of 68,000 g/mol. This silicone fluid was filled with varying amounts of the thixotropic agents Cab-o-sil TS-720 and Aerosil 380. These two products are based on pyrogenic silica with a surface area, according to BET, of $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ for Cab-o-sil TS-720 and $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ for Aerosil 380. Pastes were prepared at 40 °C in a 1.5 litre reactor fitted with an anchor-type stirrer.

In these pastes there is an interaction between the individual molecules of the silica on the one hand and on the other between the silicone fluid and the silica. In both cases hydrogen bridge linkages are involved.

The determinations were carried out with a Weissenberg rheogoniometer, WRG, model R18, made by Sangamo Ltd., using the cone/plate (6° and diameter 5 cm) and the plate/plate (diameter 5 cm, $h = 875 \text{ micron}$) measuring systems at $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$.

Dimitar Hadjistamov*,
Schweizerhalle,
Switzerland

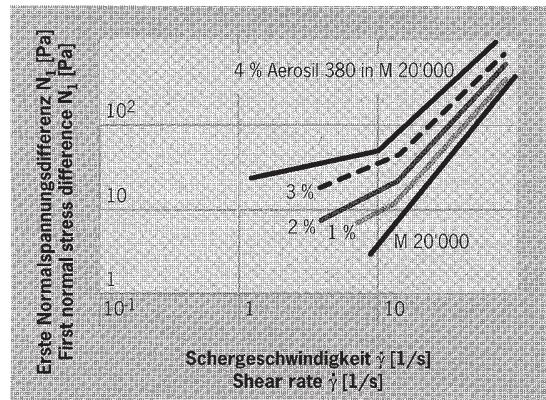


* Vortrag, gehalten anlässlich der Jahrestagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft, Karlsruhe, 8.-10. März 1993

Lecture given at the Annual Conference of the German Rheological Society, Karlsruhe March 8th-10th 1993.

Abb. 6: Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schergeschwindigkeit

Fig. 6: Dependence of the first normal stress difference on shear rate.



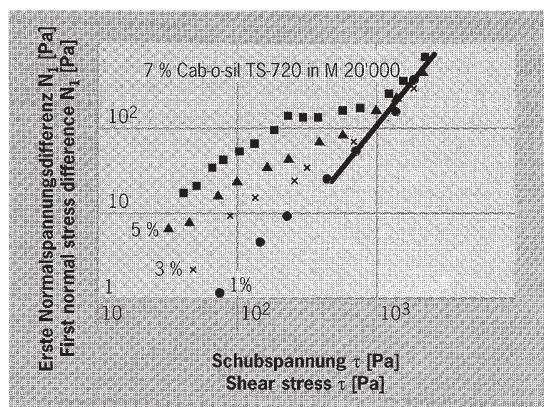
drei Normalspannungs-Geraden, wobei die letzte Gerade eine Steigung von $n = 1$ hat.

Wie Abb. 6 zeigt, liegen die Geraden der ersten Normalspannungsdifferenz der Pasten mit Aerosil 380 höher als diejenige der flüssigen Phase, wobei die steigende Thixotropiermittel-Konzentration zu höheren Werten für N_1 führt. Die Steigung der Gerade mit 1 % Aerosil 380 ist $n = 1,8$, d.h. es liegt keine quadratische Abhängigkeit mehr vor. Die Systeme mit 2 %, 3 % und 4 % Aerosil 380 haben zwei Normalspannungsgeraden. Die Steigung der zweiten Geraden nimmt mit der Thixotropiermittel-Konzentration ab – $n = 1,8$ für das System mit 2 %, $n = 1,56$ für 3 % und $n = 1,51$ für das System mit 4 % Aerosil 380.

Die homogenen Systeme mit strukturviskosem Fließverhalten – wie Polymerschmelzen und Silikonöle – haben eine quadratische Beziehung zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz und der Schergeschwindigkeit. Mit der Zugabe von nur 1 % Thixotropiermittel wird aber die quadratische Abhängigkeit gestört – die Steigung wird $n < 2$. Die Erhöhung der Thixotropiermittel-Konzentration führt zum Auftreten einer zweiten und anschließend einer dritten Normalspannungs-Geraden. Die letzte Normalspannungs-Gerade (bei hohen Schergeschwindigkeiten) wird mit steigender Konzentration der pyrogenen Kieselsäure flacher. Sie erreicht eine Steigung von 1 bei den Systemen mit 5 % und 7 % Cab-o-sil TS 720 (s. Abb. 5).

Mit der Erhöhung der Thixotropiermittel-Konzentration wird die dreidimensionale Struktur der Formulierung besser aufgebaut und gleichzeitig wird die Abweichung von der quadratischen Beziehung größer. Das lässt den Rückschluß zu, daß die Struktur der plastischen Systeme mit 3 % und 4 % Aerosil 380 recht schwach

Fig. 7: Dependence of the first normal stress difference on shear stress.



of N_1 . The slope of the straight line with 1 % Aerosil 380 is also 1.8, i.e. there no longer is any square dependence. The systems with 2 %, 3 % and 4 % Aerosil 380 have two normal stress straight lines. The slope of the second straight line decreases with the amount of thixotropic agent added. For the system with 2 % thixotropic agent it is 1.8, for 3 % 1.56 and for 4 % Aerosil 380 it is 1.51.

Homogeneous systems with non-Newtonian flow, e.g. polymer melts and silicone fluids, show a square relation between the first normal stress difference and shear rate. The square dependence is, however, upset even if only 1 % thixotropic agent is added – the slope of the curve becomes < 2 . Increasing the amount of thixotropic agent added leads to the appearance of a second and subsequently a third normal stress straight line. The last such straight line becomes flatter as the pyrogenic silica concentration is increased. It attains a slope of 1 in systems containing 5 % and 7 % Cab-o-sil TS 720 (see Fig. 5).

As the amount of thixotropic agent is increased, the three-dimensional structure of the formulation is built up rather better and, at the same time, deviation from the square relationship becomes more pronounced. This leads one to conclude that the structure of plastic systems containing 3 % and 4 % Aerosil 380 is fairly weak. This, however, somehow contradicts the relative residual shear stress (see Fig. 4), which is fairly high. From this it follows that the first normal stress difference need not necessarily be a measure for the strength of a structure.

Fig. 7 reflects the dependence of the first normal stress difference of the systems with Cab-o-sil TS 720 on shear stress. Three normal stress straight lines are evident. At lower shear stresses the first normal stress difference increases with increasing amounts of thixotropic agent. The slope of the straight line in this region is 1. The third normal stress straight line has a slope of 2, independent of the amount of thixotropic agent present. At higher shear rates therefore, the first normal stress difference tends towards a square dependence on shear stress.

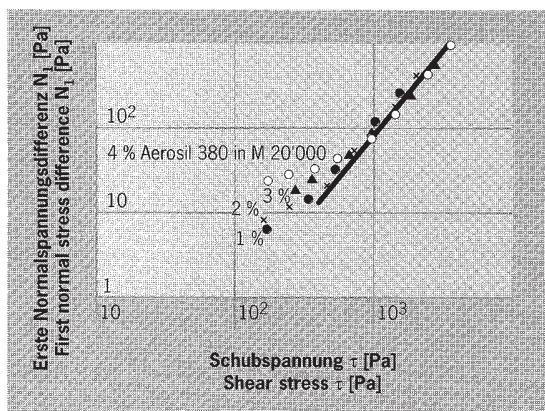


Abb. 8: Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schubspannung
Fig. 8: Dependence of the first normal stress difference on shear stress.

ist. Dies steht aber in gewissem Widerspruch zur relativen Restschubspannung (s. Abb. 4), die recht hoch ist. Daraus folgt, daß die erste Normalspannungsdifferenz nicht unbedingt als Maß für die Stärke einer Struktur dienen kann.

Abb. 7 widerspiegelt die Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz der Systeme mit Cab-o-sil TS 720 von der Schubspannung. Man kann drei Normalspannungs-Geraden feststellen. Im Bereich der tieferen Schubspannungen steigt die erste Normalspannungsdifferenz mit zunehmender Thixotropiermitt-Konzentration an. Die Steigung der Geraden in diesem Bereich ist $n = 1$. Die dritte Normalspannungsgerade hat unabhängig von der Thixotropiermitt-Konzentration eine Steigung von $n = 2$. Bei höheren Schergeschwindigkeiten strebt also die erste Normalspannungsdifferenz eine quadratische Abhängigkeit von der Schubspannung an.

Die erste Normalspannungsdifferenz der Systeme mit Aerosil 380 zeigt ebenfalls im Bereich der höheren Schubspannungen eine quadratische Beziehung mit $n = 2$ (s. Abb. 8). Diese Darstellung kann als erster Schritt in Richtung einer reduzierten Normalspan-

The first normal stress difference of the systems containing Aerosil 380 likewise shows a square relationship at higher shear stresses, the slope being 2 (see Fig. 8). This description can be assumed to be as a first step towards a reduced normal stress function for paste-like, disperse systems.

It is evident that the first normal stress difference of systems with different thixotropic agent concentrations tend, at higher shear stresses, towards a straight line with a slope of 2. In the case of silicone fluids one also observes a square dependence of the first normal stress difference on shear stress, with the following coordinates:

$$N_1 = 10 \text{ Pa at } t = 320 \text{ Pa and}$$

$$N_1 = 200 \text{ Pa at } t = 1400 \text{ Pa.}$$

The straight line with the square dependence for the pastes with Cab-o-sil is somewhat lower. The straight line for the systems with Aerosil 380 shows lower values for normal stress at identical shear stresses, compared with the pastes containing Cab-o-sil. ■Rh