

A Comparative Study on the Influence of Nanoalumina and Carbon Nanotubes on Thermal Stability, Adhesion Strength and Morphology of Epoxy Adhesives

Mohammad Mansourian-Tabaei¹, Seyed Hassan Jafari^{1*}, and Hossein Ali Khonakdar²

1. School of Chemical Engineering, University of Tehran, P.O. Box: 11155-4563, Tehran, Iran

2. Department of Plastic Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 26 October 2013, accepted: 8 September 2014

ABSTRACT

Nano-fillers have displayed excellent mechanical properties and are widely used in different polymeric matrices for high performance applications. Recently, epoxy resins modified by nano-reinforcing fillers such as multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanoalumina (Al_2O_3) have been developed for adhesive applications. In this work, the influence of 1.5 weight percent of various nanofillers namely nanoalumina, MWCNT, nanosilica (SiO_2) and talc on the thermal stability, strength adhesion and morphology of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/epoxy novolac adhesives was studied. Thermal stability and degradation, adhesion strength and morphology were measured by the thermogravimetry analysis (TGA), lap shear strength test and scanning electron and transmission electron microscopic techniques, respectively. The results showed that incorporation of the nanoalumina and MWCNT into the DGEBA/epoxy novolac adhesives increased the lap shear strength. Moreover, the thermal stability of the epoxy adhesive in terms of onset of degradation temperature and char yield (after 800°C) was improved to some extent. By addition of one and half weight percent nanoalumina and/or MWCNTs in the epoxy adhesives, the lap shear strength increased by about 70 and 25 percent, respectively. Among the investigated fillers, nanoalumina demonstrated the best performance in terms of improvements in the lap shear strength, thermal stability and degradation of the epoxy adhesives. When a combination of nanoalumina and MWCNTs reinforcing fillers (0.75 weight percent nanoalumina and 0.75 weight percent MWCNTs) was used as a hybrid filler in the epoxy adhesive, a synergism effect on the char yield was observed.

Keywords:

nanocomposite,
epoxy adhesive,
lap shear strength,
thermal stability,
morphology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shjafari@ut.ac.ir

مطالعه مقایسه‌ای اثر نانوالومینا و نانولوله‌های کربنی بر پایداری گرمایی، استحکام چسبندگی و شکل‌شناسی چسب‌های اپوکسی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هفتم، شماره ۶،
صفحه ۳۶۹-۳۶۱، ۱۳۹۳
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

محمد منصوریان طبائی^۱، سیدحسن جعفری^{۲*}، حسین‌علی خنکدار^۲

۱- تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۹۲/۸/۴، پذیرش: ۹۳/۶/۱۷

چکیده

نانوپرکننده‌ها به علت خواص مکانیکی عالی برای بهبود خواص ماتریس‌های پلیمری در کاربردهای کارآمد به‌کار گرفته می‌شوند. به‌تازگی رزین‌های اپوکسی تقویت شده با نانومواد برای مصارف چسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، اثر ۱/۵٪ وزنی از نانوپرکننده‌های مختلف نظیر نانوالومینا، نانولوله‌های کربنی چنددیواره و نیز نانوسیلیکا و تالک بر استحکام چسبندگی، شکل‌شناسی و پایداری گرمایی چسب‌های دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A (DGEBA) - اپوکسی نووالاک بررسی شده است. استحکام چسبندگی چسب و پایداری گرمایی آن به‌ترتیب با آزمون‌های استحکام برشی هم‌پوشان و گرماوزن‌سنجی ارزیابی شد. شکل‌شناسی نانوذرات در چسب اپوکسی با میکروسکوپی الکترونی عبوری و پویایی بررسی شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد، افزودن تقویت‌کننده نانوالومینا و نانولوله‌های کربنی چنددیواره به چسب اپوکسی باعث افزایش استحکام برشی هم‌پوشان چسب شده است. همچنین، پایداری گرمایی چسب برحسب دمای شروع تخریب و مقدار زغال باقی‌مانده (بیش از ۸۰۰°C) تا حدی بهبود یافت. افزودن ۱/۵٪ وزنی نانوالومینا با ۱/۵٪ وزنی نانولوله‌های کربنی چنددیواره به چسب اپوکسی، استحکام برشی هم‌پوشان آن را به ترتیب به مقدار ۲۵٪ و ۷۰٪ بهبود داد. از میان این مواد، نانوالومینا بهترین کارایی را از لحاظ استحکام چسبندگی و گرمایی نشان داد. استفاده هم‌زمان از نانولوله‌های کربنی و نانوالومینا به شکل هیبرید و با ترکیب درصد برابر (۰/۷۵٪ از هر یک) موجب بروز آثار هم‌افزایی در مقدار زغال باقی‌مانده شد.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
چسب اپوکسی،
استحکام برشی هم‌پوشان،
پایداری گرمایی،
شکل‌شناسی

مقدمه

در سالیان اخیر، پژوهشگران مطالعات گسترده‌ای روی پلیمرهای پر شده با نانوپرکننده‌های مختلف انجام داده‌اند. زیرا، کامپوزیت‌های پلیمری دارای نانومواد معروف به نانوکامپوزیت‌ها، خواص گرمایی و مکانیکی بهتری نسبت به کامپوزیت‌های رایج میکروبی نشان می‌دهند [۱]. خواص شیمیایی و فیزیکی رزین‌های اپوکسی و مشتقات آن (اپوکسی نووالاک) موجب شده است تا این رزین‌ها اهمیت زیادی در صنایع مختلف از جمله صنایع هوافضا، ساختمان، خودرو، دفاعی و دریایی پیدا کنند. افزودن نانوتقویت‌کننده‌های گوناگون به چسب‌های اپوکسی راه حل مناسبی برای افزایش استحکام چسبندگی و پایداری گرمایی آنهاست [۶-۱]. برای بهبود خواص رزین‌های اپوکسی، از نانوذراتی مانند نانولوله‌های کربنی، نانوالومینا، نانوخاک‌رس و نانوسیلیکا به‌طور مجزا استفاده شده است [۱۱-۵،۷].

به‌تازگی استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) و نانوالومینا به‌عنوان پرکننده در ماتریس‌های پلیمری به‌ویژه چسب‌های برپایه رزین اپوکسی به علت وجود خواص منحصر به فرد مکانیکی و گرمایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۵-۲،۴،۱۲]. Zhai و همکاران [۴] اثر نانوالومینا را بر استحکام چسبندگی در آزمون استحکام پوسته‌ای شدن بررسی کردند. آنها مشخص کردند، با وجود نانوالومینا استحکام پوسته‌ای شدن چسب افزایش و شیوه شکست چسب نیز از بین‌سطحی به درون‌سطحی تغییر یافته است. Meguid و Sun [۱۲] نانوپودرهای آلومینا و نانولوله‌های کربنی چنددیواره را به چسب اپوکسی (Hysol EA 9330) اضافه کردند که باعث افزایش خواص برشی و مقاومت از هم‌گسیختگی آن شد. نتایج نشان داد، افزایش نانوپرکننده بیش از حد آستانه، استحکام فصل مشترک را کاهش می‌دهد.

Yu و همکاران [۵] اثر نانولوله‌های کربنی بر پایداری گرمایی و رسانایی الکتریکی چسب اپوکسی (EPIKOTE 240) را با آزمون گرماوزن‌سنجی مطالعه کردند. آنها از روش‌های مکانیکی و امواج فراصوت برای اختلاط استفاده و مشاهده کردند، پایداری گرمایی و رسانایی الکتریکی با وجود این تقویت‌کننده بهبود یافت. May و همکاران [۱۴] اثر نانوذرات معدنی را بر پایداری گرمایی و استحکام نوک به نوک چسب اپوکسی تهیه شده به روش سل - ژل بررسی و مشاهده کردند، استحکام چسبندگی با وجود نانوذرات معدنی افزایش و دمای پخت ماتریس کاهش یافت. Gude و همکاران [۱۶] اثر نانوالیاف و نانولوله‌های کربنی را بر استحکام چسبندگی و چقرمگی چسب اپوکسی مطالعه کردند و دریافتند، نانوالیاف کربنی انرژی شکست چسب را افزایش داده است. در حالی که نانولوله کربنی افزون بر

بهبود استحکام بین‌سطحی چسب و ماتریس، رفتار رشد ترک و شیوه شکست میکروسکوپی را نیز تغییر داد. در صنایع هوافضا و خودرو، صفحه‌های آلومینیمی به دلیل سبکی و داشتن استحکام و مدول ویژه زیاد کاربردهای متعددی دارند و اتصال بین این نوع صفحه‌ها با چسب‌های اپوکسی کارآمد و مقاومت گرمایی مناسب اهمیت ویژه‌ای دارد [۵].

در پژوهش پیشین، چسب‌های اپوکسی برپایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول (DGEBA) - اپوکسی نووالاک تقویت شده با مقادیر مختلفی از مواد تقویت‌کننده نظیر نانولوله‌های کربنی، نانوسیلیکا، نانوالومینا و تالک تهیه شد و مقدار بهینه استحکام چسبندگی و پایداری گرمایی برای هر یک از این مواد پرکننده مشخص شد [۱۷]. در ادامه این پژوهش، اثر نانوالومینا و نانولوله کربنی در ترکیب درصد مشخصی (۱/۵٪ وزنی) بر مقدار استحکام چسبندگی چسب اپوکسی برای اتصال صفحه‌های آلومینیمی و نیز پایداری گرمایی چسب‌های تهیه شده بررسی و مقایسه شد. در ضمن، شکل‌شناسی چسب‌های تهیه شده از لحاظ نحوه پراکنش و توزیع مواد تقویت‌کننده در ماتریس اپوکسی نیز مقایسه شده است. گفتنی است، در هیچ یک از کارهای پیشین مقایسه‌ای بین اثر وجود این نانومواد بر خواص گرمایی و استحکام برشی چسب برپایه رزین آلیاژی (DGEBA) اپوکسی نووالاک) در شرایط فرایندی یکسان انجام نشده است.

تجربی

مواد

از آلیاژ اپوکسی نووالاک و DGEBA تهیه شده از شرکت سانا ایران به‌عنوان ماتریس رزین اپوکسی در فرمول‌بندی چسب استفاده شد. این رزین از ترکیب ۳۴٪ وزنی اپوکسی نووالاک، ۳۴٪ وزنی DGEBA و ۱۵٪ وزنی عامل پخت تشکیل شده است. در کل سامانه حدود ۱۶/۲۵-۱۴٪ وزنی حلال و ۰/۷۵-۳٪ وزنی تقویت‌کننده به‌کار رفته است. وزن معادل اپوکسی رزین (EEW) در دمای ۲۵°C برابر ۱۷۰ است. از تری‌اتیلن‌تترآمین (TETA) محصول شرکت سانا به‌عنوان عامل پخت و ۱- پروپانول محصول شرکت Merck آلمان با وزن مولکولی ۶۰ g/mol به‌عنوان حلال استفاده شد. تری‌اتیلن‌تترآمین عامل پخت مشترک محیطی برای هر دو رزین است. نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) استفاده شده ساخت شرکت Cheng du چین بود که قطر بیرونی ۳۰-۱۰ nm، طول در حد ۱۵-۱۰ μm و مساحت سطح ویژه حدود ۱۰۰۰ m²/g دارد. نانوذرات آلومینای

حدود ۲۰ min در دمای ۸۰°C درون حمام فراصوت انجام شد. برای جلوگیری از گرفتادن حباب‌های هوا در چسب (ایجاد شده به وسیله اختلاط با همزن و فراصوت‌دهی) پس از اختلاط با فراصوت‌دهی، آمیزه حدود ۲ h در دمای ۸۰°C درون گرم‌خانه خلأ با فشار ۷۰۰ mbar- قرار داده شد. در نهایت، عامل پخت به آمیزه اضافه و همزده شد تا پخت کامل شود. برای عملیات پس‌پخت، مخلوط به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد.

عمل آوری سطح

برای دستیابی به حداکثر کارایی اتصال باید سطح زبر شود که این عمل با کاغذ سمباده #۱۵۰ انجام شد. سمباده‌کاری باعث زدودن ناخالصی‌ها و اکسیدها از روی سطح صفحه‌های آلومینیمی نیز می‌شود. زبر شدن سطح صفحه‌های آلومینیمی باید ۳۰ min پیش از استفاده انجام شود تا سطح آلومینیم (AL2024-T3) اکسید نشود. در انتها، برای تمیز کردن براده‌های آلومینیم، غبارها و ناخالصی‌ها سطح بستر با استون شسته شد. نانولوله کربنی پیش از استفاده در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ h در خلأ قرار داده شد تا آب و بخارهای جذب شده روی سطح آن کاملاً حذف شود.

آزمون استحکام برشی هم‌پوشان

آزمون استحکام برشی هم‌پوشان با دستگاه کشش Universal ساخت شرکت Gotech تایلد طبق استاندارد ASTM D 1002 با سرعت کشش ۱/۲۷ mm/min انجام شد. برای تأیید تکرارپذیری نتایج مکانیکی، هر آزمون به‌طور معمول پنج مرتبه تکرار می‌شود، اما در این پژوهش با توجه به واریانس کم و نزدیک بودن مقادیر به دست آمده، به سه نمونه اکتفا شد. بدین منظور، دو صفحه از جنس آلیاژ مس - آلومینیم (Al-2024T3) با ابعاد ۱۰۰×۲۵×۱/۷ mm و طول هم‌پوشانی ۱۲/۹ mm به وسیله نمونه‌های چسب تولیدی به هم متصل شدند. برای کنترل ضخامت چسب (۰/۲۵ mm) و افزایش استحکام پیوند طبق استاندارد، نیروی ۳ MPa بلافاصله پس از اعمال چسب تا پخت کامل آن روی محل پیوند اعمال شد [۱۴].

استفاده شده نوع α محصول شرکت Sigma-Aldrich آلمان بود که مساحت سطح ویژه و اندازه قطر متوسط آن به ترتیب ۱۰ m²/g و ۸۰ nm بود. صفحه‌های آلومینیمی استفاده شده از جنس آلیاژ آلومینیم - مس (AL2024-T3) بود که به‌عنوان بستر در آزمون استحکام چسبندگی استفاده شدند. نوع و مقدار پرکننده‌های استفاده شده در جدول ۱ آمده است. به دلیل کاربرد متعدد نانوسیلیکا و تالک در رزین DGEBA، در این پژوهش نیز برای مقایسه از نانوسیلیکا و تالک در چسب آلیاژ اپوکسی نووالاک - دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A استفاده شد. مساحت سطح ویژه و اندازه قطر متوسط نانوسیلیکای استفاده شده به ترتیب ۳۹۰±۴۰ m²/g و ۷ nm بود و از شرکت Sigma-Aldrich آلمان تهیه شد. تالک مصرفی با قطری در حد چند میکرون از شرکت سانا تهیه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه کامپوزیت چسبی اپوکسی پر شده با نانوپرکننده‌ها

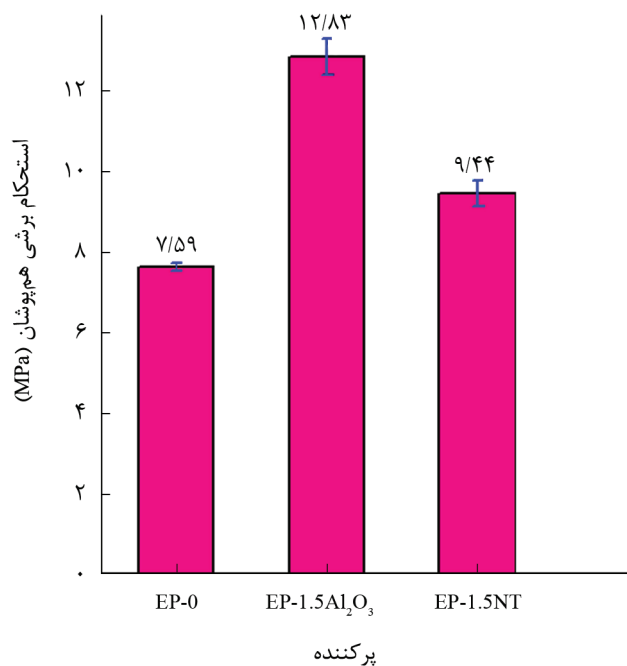
چسب اپوکسی استفاده شده دوجزئی است و در دمای محیط پخت می‌شود. همه اجزا به‌جز عامل پخت (رزین، پرکننده و حلال) با هم درون مخزن کوچکی مخلوط شدند. اجزا باید به‌خوبی با یکدیگر مخلوط شوند تا بتوان به سطح خواص مورد نیاز دست یافت. از آنجا که رزین اپوکسی نووالاک در دمای محیط جامد است، باید پیش از اختلاط تا دمای حدود ۹۰°C گرما داده شود تا گرانیروی آن کاهش یابد. تمام مراحل اختلاط باید سریع و پشت‌سرهم انجام شود، به نحوی که دمای مواد کاهش نیابد تا از به‌هم چسبیدن مواد به پره‌های مخلوط‌کن جلوگیری شود.

برای نمونه‌های حاوی دو نوع پرکننده باید پیش از اختلاط آنها را به روش مکانیکی با هم مخلوط کرده و سپس به سایر اجزا اضافه کرد. برای پخش نانوپرکننده‌ها در ماتریس اپوکسی ابتدا اجزا حدود ۲۰ min در دمای ۸۰°C درون حمام فراصوت (۳۵ kHz) ساخت شرکت Bandelin آلمان با هم مخلوط شدند. سپس، مواد به کمک همزن با سرعت ۲۰۰۰ rpm حدود ۴۰ min در دمای محیط مخلوط شدند. برای توزیع بهتر نانوذرات آمیزه، اختلاط مجدداً

جدول ۱- نوع و مقدار پرکننده به‌کار رفته در چسب اپوکسی نووالاک-DGEBA

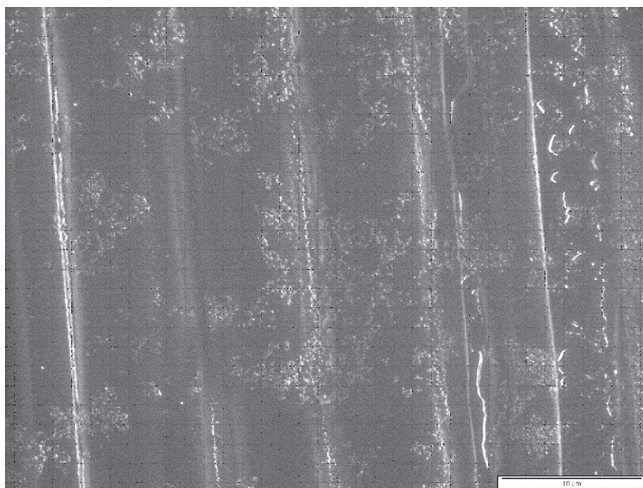
نمونه	EP-0	EP-1.5AL	EP-1.5NT	EP-0.75NT-0.75AL
نوع پرکننده	-	نانوآلومینا	نانولوله کربنی چنددیواره	نانولوله کربنی چنددیواره نانوآلومینا
مقدار پرکننده (wt./.)	۰	۱/۵	۱/۵	۰/۷۵ و ۰/۷۵

EP: DGEBA/epoxy novolac



شکل ۱- استحکام برشی هم‌پوشان چسب رزین اپوکسی دارای تقویت‌کننده‌های مختلف.

نمونه دارای ۱/۵٪ وزنی نانوالومینا افزایش چشمگیری حدود ۷۰٪ را در استحکام برشی هم‌پوشان چسب نشان می‌دهد. دلایل متعددی را برای این نتیجه قابل توجه می‌توان بیان کرد. همان‌طور که در تصویر SEM شکل ۲ مشخص است، پخش نانوذرات آلومینا در ماتریس اپوکسی مناسب بوده که این موضوع حاکی از اختلاط خوب با ترکیب همزن مکانیکی و امواج فراصوت در این سامانه است. ذرات نانوالومینا می‌توانند بر سینتیک پخت اپوکسی نیز اثر مثبت بگذارند که این به دلیل اثر کاتالیزوری گروه‌های هیدروکسیل این نانوذرات است [۱۸].



شکل ۲- تصویر SEM چسب اپوکسی پر شده با ۱/۵٪ وزنی نانوالومینا.

بررسی پایداری گرمایی

بررسی تخریب و پایداری گرمایی با دستگاه گراموزن‌سنج مدل TGA Q 5000 TA انجام شد. نمونه‌ها از دمای محیط تا ۸۰۰°C تحت گاز نیتروژن با سرعت ۱۰°C/min گرما داده شدند. وزن نمونه‌ها حدود ۵-۱۰ mg بود که به شکل صفحه‌های کوچک برش داده شده و پس از قرارگرفتن روی سلول‌های آلومینیمی تا دمای ۸۰۰°C گرما داده شدند. کاهش وزن نهایی نمونه‌ها در این دما انجام شد. دماهای شروع تخریب (T_{IDT}) و حداکثر سرعت کاهش وزن (T_{max}) و مقدار کربن (زغال) باقی‌مانده یا کسر غیرقابل فرار پس از دمای ۸۰۰°C مشخص شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

تحلیل شکل‌شناسی نحوه پراکنش نانوپرکننده‌ها در ماتریس اپوکسی با میکروسکوپ الکترونی پویشی Ultra Plus Zeiss NTS با اختلاف پتانسیل ۲۰ kV انجام شد. نمونه‌ها با دستگاه اولترامیکروتوم در دمای محیط برش داده شدند. برای حصول تصاویر واضح‌تر، نمونه دارای نانوالومینا با استفاده از لایه نازکی از پلاتین به ضخامت ۲ nm پوشش داده شد. در حالی که نمونه دارای نانولوله کربنی به علت رسانایی الکتریکی کافی بدون نیاز به پوشش رسانا مورد بررسی میکروسکوپی قرارگرفت. در ضمن، اندازه شکاف دید (aperture size) برای تمام نمونه‌ها ۳۰ μm تنظیم شد.

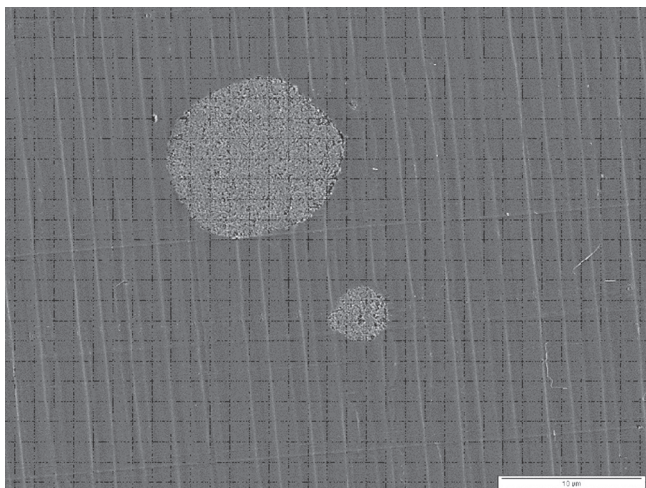
میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

توزیع نانولوله‌های کربنی در چسب اپوکسی با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) JEOL JEM-2100 بررسی شد. نمونه‌ها در حمام فراصوت به مدت ۱ h تمیز و سپس در دمای ۴۰°C درون گرم‌خانه به مدت ۱۲ h خشک شدند. سپس، قطعه‌های ۲۰-۴۰ nm از این نمونه‌ها به روش اولترامیکروتوم برش داده شدند. عملیات برش با چاقوی الماسی انجام شد. نمونه‌های برش داده شده با دقت به میکروسکوپ منتقل شدند.

نتایج و بحث

اثر نانوذرات مختلف بر استحکام برشی هم‌پوشان چسب اپوکسی نووالاک-DGEBA

شکل ۱ نمودار استحکام برشی هم‌پوشان نمونه‌های چسب اپوکسی دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوالومینا و نانولوله کربنی را نشان می‌دهد.



شکل ۴- تصویر SEM چسب اپوکسی پر شده با ۱/۵٪ وزنی نانوسیلیکا.

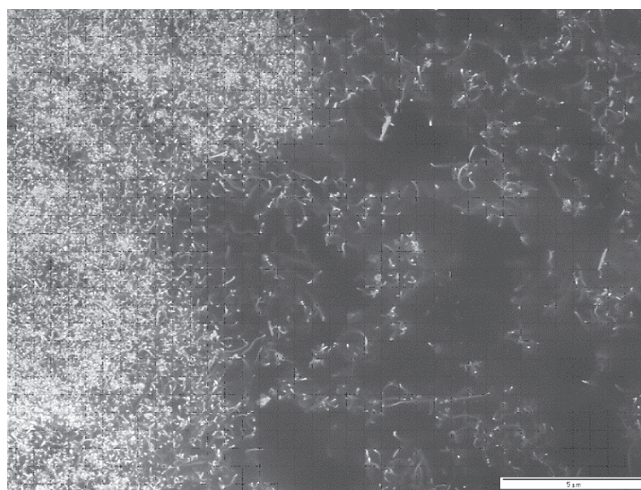
پراکنش مناسبی حاصل نشده و در نتیجه بهبودی در استحکام برشی هم‌پوشان رزین اپوکسی مشاهده نشد. از دلایل عدم بهبود استحکام برشی هم‌پوشان نانوسیلیکا، پراکنش نامناسب آن در رزین است که تصویر SEM در شکل ۴ به وضوح این موضوع را نشان می‌دهد. همچنین، به دلیل اندازه کوچک ذرات این ماده (۷ nm)، سطح ویژه آن بسیار زیاد بوده و در نتیجه برهم‌کنش پرکننده - پرکننده از برهم‌کنش پرکننده - پلیمر بیشتر شده و در ماتریس اپوکسی کلوخه تشکیل می‌شود [۲۰، ۲۱]، از طرفی به علت چگالی کم و حجم زیاد [۸] نانوسیلیکا، این ذرات با روش اختلاط گفته شده به خوبی در ماتریس اپوکسی پخش و توزیع نمی‌شوند. عدم بهبود استحکام برشی هم‌پوشان چسب به وسیله تالک نیز می‌تواند به دلیل سطح تماس کم این تقویت‌کننده میکروبی با ماتریس پلیمری باشد. با توجه به پراکنش نامناسب نانوسیلیکا و تالک بنا به دلایل گفته شده، این مواد از ادامه مطالعات حذف شدند.

اثر نانوذرات مختلف بر پایداری گرمایی چسب اپوکسی نوالاک- DGEBA

وجود ساختارهای حلقوی پایدار در پلیمرها معمولاً باعث بهبود پایداری گرمایی آنها می‌شود. از این رو، افزودن اپوکسی نوالاک به رزین DGEBA موجب بهبود پایداری رزین اپوکسی و افزایش دمای تخریب آن می‌شود [۲۰]. پایداری گرمایی نمونه‌های کامپوزیتی به روش گرماوزن‌سنجی بررسی شد که داده‌های مربوط به دمای شروع تخریب یا کاهش وزن اولیه (T_{IDT})، دمای بیشینه تخریب (T_{max}) و مقدار زغال باقی مانده به عنوان معیاری برای سنجش پایداری گرمایی نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است. مطابق این جدول دمای شروع تخریب نمونه دارای ۱/۵٪ وزنی نانولوله کربنی یا نانوالومینا به ترتیب حدود ۸/۳ و ۳۲/۱°C افزایش یافته است. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد، خروج

بنابراین، اثر مزبور موجب تقویت پیوندهای عرضی و برهم‌کنش بین نانوذرات آلومینا و گروه‌های عاملی رزین اپوکسی می‌شود [۱۴]. همچنین، بهبود استحکام چسبندگی در سامانه اپوکسی - نانوالومینا را می‌توان به بهبود ترشوندگی سطح بستر آلومینیمی به دلیل افزایش انرژی سطحی ناشی از امکان قرارگیری مؤثر نانوالومینا در ناحیه بین‌سطحی بین چسب و بستر آلومینیمی نسبت داد [۴].

استحکام برشی هم‌پوشان نمونه دارای ۱/۵٪ وزنی نانولوله کربنی چنددیواره نیز حدود ۲۵٪ نسبت به نمونه خالص افزایش نشان می‌دهد (شکل ۱). نانولوله کربنی می‌تواند روی فرایند شبکه‌ای شدن اثر بگذارد و در نتیجه درجه شبکه‌ای شدن چسب اپوکسی را افزایش داده و به دنبال آن وزن مولکولی بین پیوندهای عرضی را کاهش دهد. این موضوع، سبب افزایش استحکام برشی هم‌پوشان چسب اپوکسی می‌شود [۱۹]. همچنین به دلیل رسانایی گرمایی زیاد نانولوله کربنی، توزیع گرما در توده رزین بهبود می‌یابد. این موضوع نیز به نوبه خود می‌تواند درجه شبکه‌ای شدن را افزایش دهد و سبب ازدیاد استحکام برشی هم‌پوشان چسب شود. تصویر SEM ارائه شده در شکل ۳ توزیع عالی این نانوتقویت‌کننده را در ماتریس اپوکسی نشان می‌دهد. این توزیع مناسب نیز می‌تواند دلیلی بر افزایش استحکام برشی هم‌پوشان در این نمونه باشد. به نظر می‌رسد، بهبود ترشوندگی سطح بستر آلومینیمی به دلیل افزایش انرژی سطحی ناشی از امکان قرارگرفتن مؤثر نانوالومینا در ناحیه بین‌سطحی بین چسب و بستر آلومینیمی عامل اثرگذاری بر بهبود بیشتر استحکام چسبندگی در سامانه اپوکسی - نانوالومینا نسبت به اپوکسی - نانولوله کربنی است. همان‌طور که گفته شد، در پژوهش حاضر از نانوسیلیکا و تالک نیز برای تقویت چسب اپوکسی استفاده شد، اما به دلیل لزوم اعمال شرایط فرایندی یکسان (برای امکان مقایسه منطقی با سایر نانومواد)

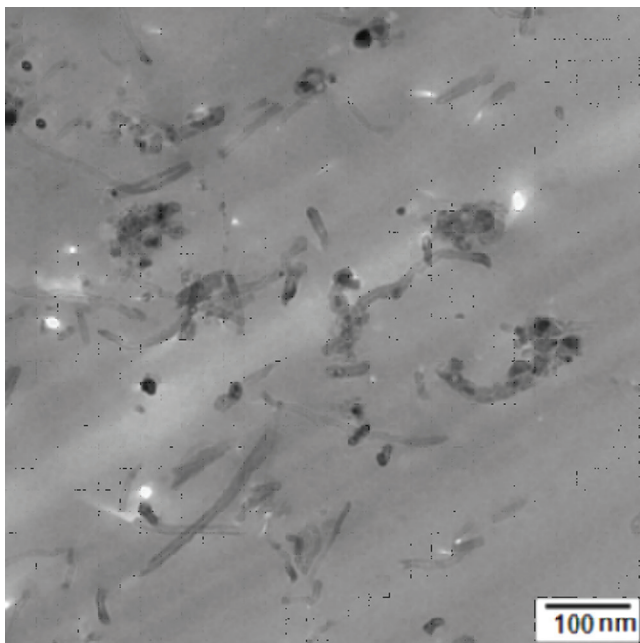


شکل ۳- تصویر SEM چسب اپوکسی پر شده با ۱/۵٪ وزنی نانولوله کربنی.

جدول ۲- شاخص‌های پایداری گرمایی چسب اپوکسی نووالاک-DGEBA با وجود تقویت‌کننده‌ها.

نمونه	EP-0	EP-1.5AL	EP-1.5NT	EP-0.75NT-0.75AL
T_{IDT} (°C)	۱۴۰/۵	۱۷۲/۶	۱۴۸/۳	۱۶۵
T_{max} (°C)	۳۵۸	۳۶۰	۳۶۲	۳۶۲
زغال باقی‌مانده (wt%)	۱۰/۱	۱۲/۴	۱۱/۹	۱۳/۴

به علت بیشتر بودن نسبت منظر نانولوله‌های کربنی نسبت به نانوالومینا و بلندتر بودن طول نانولوله‌های کربنی، ممکن است نانولوله‌ها در بعضی از نواحی بین خود نتوانند قرار گیرند، در نتیجه ذرات نانوالومینا می‌توانند بین نانولوله‌های کربنی قرار گیرند و ساختاری درهم تشکیل دهند که باعث محافظت بیشتری از زنجیرهای اپوکسی می‌شود [۱۷]. وجود بخشی از نانوذرات در لابه‌لای نانولوله‌های کربنی در تصویر TEM شکل ۵ مشهود است. در این شکل، نقاط سفیدرنگ (نانوالومینا) بین نانولوله‌های کربنی دیده می‌شوند. در کار حاضر، با استفاده از روش اختلاط ترکیبی (حمام فراصوت و همزن مکانیکی)، استحکام برشی هم‌پوشان حاصل تقریباً برابر با مقادیر گزارش شده توسط May و همکاران [۱۴] به روش شیمیایی سل - ژل است، در حالی که مقدار زغال باقی مانده در دمای 800°C به مراتب بیشتر از مقدار زغال گزارش شده توسط آنها در دمای 600°C است. به عبارتی، پایداری گرمایی سامانه تهیه شده در این پژوهش بهتر از سامانه‌های مشابه گزارش شده است.



شکل ۵- تصویر TEM چسب اپوکسی دارای ۰/۷۵٪ وزنی نانوالومینا و ۰/۷۵٪ وزنی نانولوله کربنی (نمونه هیبریدی EP-0.75AL-0.75NT).

کوچک مولکول‌ها (حلال) از لابه‌لای زنجیرهای پلیمر با وجود این دو نوع نانوذرات و به‌ویژه نانوالومینا به مراتب مشکل‌تر شده است و نیاز به دما و انرژی جنبشی بیشتری برای خروج دارند. به‌نظر می‌رسد، به علت برهم‌کنش نسبتاً خوب این ذرات با ماتریس پلیمر و کاهش تحرک زنجیر، خروج مولکول‌های کوچک سخت‌تر شده است [۶،۲۲]. همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳ مشخص است، پراکنش این نانوذرات در ماتریس رزین اپوکسی مناسب بوده که این موضوع حاکی از وجود برهم‌کنش خوب بین آنهاست. از طرفی همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، نقش کاتالیزوری نانوذرات آلومینا در افزایش برهم‌کنش آن با اپوکسی مؤثر بوده و باعث افزایش بیشتر دمای شروع کاهش وزن شده است [۶،۲۲]. دمای بیشینه تخریب در محدوده 360°C به تخریب زنجیرهای اپوکسی نسبت داده می‌شود که با وجود این دو تقویت‌کننده تا حدودی افزایش می‌یابد.

افزودن ۱/۵٪ وزنی نانولوله کربنی به رزین اپوکسی مقدار زغال باقی‌مانده را از ۱۰٪ به ۱۱/۹٪ افزایش می‌دهد. نانولوله‌های کربنی برخلاف سایر تقویت‌کننده‌ها پیش از رسیدن به دمای 800°C تخریب می‌شوند. بنابراین، می‌توان این طور استنباط کرد که وجود نانولوله باعث بهبود مقدار زغال باقی‌مانده تا حدود ۲٪ و در نتیجه باعث بهبود پایداری رزین اپوکسی در دمای 800°C شده است [۷]. افزودن ۱/۵٪ وزنی نانوالومینا به چسب اپوکسی نیز باعث افزایش ۲/۴٪ مقدار زغال می‌شود. به‌طور کلی براساس این نتایج می‌توان بیان کرد، نانوالومینا و نانولوله کربنی پایداری گرمایی چسب اپوکسی را به ترتیب در دماهای کم (دمای شروع تخریب) و زیاد (تشکیل زغال) بهتر افزایش می‌دهند.

همان‌طور که در جدول ۲ می‌توان دید، مقدار دمای شروع تخریب نمونه هیبریدی دارای دو نوع نانوپرکننده نانولوله کربنی و نانوالومینا (EP-0.75NT-0.75AL) بین دو نمونه EP-1.5NT و EP-1.5AL قرار دارد (پیروی از قانون مخلوط‌ها). ولی، مقادیر زغال باقی‌مانده در نمونه‌های هیبریدی از حالتی که نانوذرات به تنهایی به رزین اضافه شده‌اند، بیشتر است. این موضوع نشان می‌دهد، استفاده از این نانوذرات به شکل هیبریدی در ماتریس چسب اپوکسی بر مقدار زغال باقی‌مانده اثر هم‌افزایی دارد.

نتیجه‌گیری

از نانولوله‌های کربنی و نانوالومینا به شکل هیبریدی استفاده شد، اثر هم‌افزایی در مقدار زغال باقی‌مانده چسب مشاهده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی و عبوری نشان داد، روش ترکیبی اختلاط (همزن و حمام فراصوتی) روش مؤثری برای بهبود پراکنش و توزیع نانوذرات در ماتریس اپوکسی است. با توجه به نتایج حاصل، از میان مواد پرکننده بررسی‌شده، نانوالومینا مناسب‌ترین ماده برای بهبود خواص چسبندگی و پایداری رزین‌های اپوکسی است.

قدردانی

از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل پشتیبانی از انجام این طرح تقدیر می‌شود.

مراجع

1. Fu J., Shi L., Zhang D., Zhong Q., and Chen Y., Effect of Nanoparticles on the Performance of Thermally Conductive Epoxy Adhesives, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 1809-1819, 2010.
2. Hartwig A., Lühring A., and Trautmann J., Spheroidal Nanoparticles in Epoxide-Based Adhesives, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, 363-379, 2009.
3. Gilbert E.N., Hayes B.S., and Seferis J.C., Nano-alumina Modified Epoxy based Film Adhesives, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1096-1104, 2003.
4. Zhai L., Ling G., Li J., and Wang Y., The Effect of Nanoparticles on the Adhesion of Epoxy Adhesive, *Mater. Lett.*, **60**, 3031-3033, 2006.
5. Yu S., Tong M.N., and Critchlow G., Use of Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy as Adhesives to Join Aluminum Plates, *Mater. Design*, **31**, 126-129, 2010.
6. Trifonov S.A., Malygin A.A., D'yakova A.K., JLopez-Cuesta M., and Cinausero N., Thermal Stability of Polymer Compositions with Modified Alumina, *Russ. J. Gen. Chem.*, **78**, 2214-2219, 2008.
7. Zhai L.L., Ling G.P., and Wang Y.W., Effect of Nano- Al_2O_3 on Adhesion Strength of Epoxy Adhesive and Steel, *J. Adhes. Adhes.*, **28**, 23-28, 2008.
8. Ghaemy M., Bazzar M., and Mighani H., Effect of Nanosilica on the Kinetics of Cure Reaction and Thermal Degradation of Epoxy Resin, *Chin. J. Polym. Sci.*, **29**, 141-148, 2011.
9. Ayatollahi M.R., Shokrieh M., Shadlou S., Kefayati A.R., and Chitsazzadeh M., Mechanical and Electrical Properties of Epoxy/Multi-walled Carbon Nanotube/Nanoclay Nanocomposites, *Iran. Polym. J.*, **20**, 835-843, 2011.
10. Sodeifian G., Nikooamal H.R., and Yousefi A.A., Effect of Mixing Condition on Rheological Behavior of Epoxy-Clay Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 241-250, 2012.
11. Marouf B.T. and Bagheri R., Studies on the Mechanical Behavior of Epoxy-clay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **20**, 59-64, 2007.
12. Meguid S. and Sun Y., On the Tensile and Shear Strength of Nano-Reinforced Composite Interfaces, *Mater. Design*, **4**, 289-296, 2004.
13. Omrani A.L., Simon C., and Rostami A.A., The Effects of Alumina Nanoparticle on the Properties of an Epoxy Resin System, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 145-150, 2009.
14. May M., Wang H.M., and Akid R., Effects of the Addition of Inorganic Nanoparticles on the Adhesive Strength of a Hybrid Sol-Gel Epoxy System, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 505-512, 2010.
15. Montazeri A., Javadpour J., Khavandi A., Teharkhtchi A., and Mohajeri A., Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites, *Mater. Design*, **31**, 4202-4208, 2010.
16. Gude M.R., Prolongo S.G., Gómez-del Río T., and Ureña A., Mode-I Adhesive Fracture Energy of Carbon Fibre Composite Joints with Nanoreinforced Epoxy Adhesives, *Int. J. Adhes.*

- Adhes.*, **31**, 695-703, 2011.
17. Mansourian-Tabaei M., Jafari S.H., and Khonakdar H.A., Lap Shear Strength and Thermal Stability of Diglycidyl Ether of Bisphenol A/Epoxy Novolac Adhesives with Nanoreinforcing Fillers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 6, 40017, 2014.
 18. Ji Q.L., Zhang M.Q., Rong M.Z., Wetzel B., and Friedrich K., Tribological Properties of Surface Modified Nano-Alumina/Epoxy Composites, *J. Mater. Sci.*, **39**, 6487-6493, 2004.
 19. Gerson A.L., Bruck H.A., Hopkins A.R., and Segal K.N., Curing Effects of Single-Wall Carbon Nanotube Reinforcement on Mechanical Properties of Filled Epoxy Adhesives, *Composites, Part A*, **41**, 729-736, 2010.
 20. Petrie E., *Epoxy Adhesive Formulations*, McGraw Hill Professional, New York, 237, 2005.
 21. Bhattacharya M. and Bhowmick A.K., Polymer-Filler Interaction in Nanocomposites: New Interface Area Function to Investigate Swelling Behavior and Young's Modulus, *Polymer*, **49**, 4808-4818, 2008.
 22. Firouzmanesh M.R. and Azar A.A., Study of Thermal Stability and Ablation Behavior of Carbon/Epoxy-Novolac Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2455-2461, 2003.