

بررسی اثر پرکننده سیلیکا و چقرمه‌کننده پودر لاستیک ضایعاتی روی خواص مکانیکی و حرارتی چسب‌های پایه اپوکسی

مریم علی اکبری^۱، امید معینی جزئی^{۲*}، مجید سهرابی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۲- گروه مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش، سه اندازه متفاوت ($100-300-500 \mu m$) از پودر لاستیک (لاستیک ضایعاتی) در فرمول‌بندی چسب‌های اپوکسی- فنولیک استفاده شد. از اصلاح شیمیایی پودر لاستیک آسیایی به روش پیوندزنی مونومر آکریل آمید استفاده شد. به منظور جلوگیری از افت خاصیت مدول و استحکام در اثر افزودن پودر لاستیک به چسب، از میکروذرات سیلیکا استفاده شد. آزمایش توسط روش تاگوشی طراحی شد و در این آزمایش اثر ترکیب درصد پودر لاستیک، اندازه پودر لاستیک، ترکیب درصد پرکننده و ترکیب درصد رزین فنولیک بر خواص مکانیکی و حرارتی چسب‌های اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی خواص مکانیکی چسب‌ها و همچنین خواص چسبندگی آن‌ها، نمونه‌های دمبلی شکل و اتصال تک لبه فلز (فولاد ضدزنگ) به کامپوزیت (رزین اپوکسی/ الیاف کربن) تهیه شد و از آن‌ها آزمون کشش گرفته شد. پایداری حرارتی و برهم‌کنش‌های بین سطحی، به ترتیب توسط آزمون‌های گرماوزن‌سنجی (TGA) و طیف‌سنجی انتقال فوریه (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون کشش نمونه‌های اتصال فلز به کامپوزیت نشان داد که با افزودن هر یک از عوامل در سطح بهینه خود به چسب اپوکسی، خواص مکانیکی، شامل استحکام کششی- برشی، مدول و چقرمگی نسبت به نمونه‌های متصل شده با چسب اپوکسی خالص، به ترتیب به میزان $7/5\%$ ، $27/56\%$ و 114% افزایش یافت. در نمونه‌های دمبلی شکل نیز کلیه خواص مکانیکی بهبود یافت. افزایش قابل توجهی در پایداری حرارتی چسب‌های ساخته شده نسبت به چسب اپوکسی خالص، حاصل شد.

واژه‌های کلیدی

چسب
اپوکسی
پودر لاستیک ضایعاتی
سیلیکا
خواص مکانیکی
پایداری حرارتی

*مسئول مکاتبات:

o.moini@eng.ui.ac.ir

۱ مقدمه

چسب های ساختاری در بسیاری از سازه های هوایی و فضایی، برای اتصال فلزات، پلیمرها و کامپوزیت ها در شرایط محیطی بسیار سخت با اختلاف دما و ارتعاشات دینامیکی بالا و در معرض مواد شیمیایی مهاجم و خورنده، مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. به دلیل ارتعاشات دینامیکی بالا، صنعت هوا-فضا نیازمند چسب هایی با استحکام و چقرمگی بالا برای اتصالات ساختاری است. از سوی دیگر، یکی دیگر از مشکلات اصلی، که استفاده از چسب ها را در صنایع هوافضا محدود می کند، تولید درجه حرارت بالا، ناشی از اصطکاک آیرودینامیکی بر اثر حرکت سازه های هوایی در هوا است. به طور کلی، چسب های ساختاری مورد استفاده در صنعت هوا-فضا (هواپیما، سفینه، موشک و ...) باید توانایی هایی از قبیل قابلیت سرویس دهی طولانی مدت در دماهای بالا، استحکام خوب، چقرمگی بالا، مقاومت در بلاستیک آغاز و انتشار ترک، مقاومت خستگی بالا، مقاومت عالی در بلاستیک سیالات آلی و رطوبت را داشته باشند [۲]. رزین های اپوکسی یکی از مهم ترین چسب هایی هستند که در زمینه هایی چون اتصال سازه های فلزی و کامپوزیتی، به خصوص در صنعت هوا-فضا، خودرو و در تجهیزات نظامی مورد استفاده قرار می گیرند [۳]. این رزین ها بسیاری از خواص مطلوب از جمله مقاومت بالا در بلاستیک عوامل شیمیایی، مقاومت بالا در بلاستیک خوردگی، قابلیت پخت محیطی، جمع شدگی کم در حین پخت، استحکام بالا، عایق الکتریکی، قدرت چسبندگی عالی را دارند [۴]. رزین های اپوکسی در بسیاری از کاربردها برای دستیابی به مدول و استحکام کششی بالا، نیازمند ایجاد ساختار شبکه ای با استفاده از عامل پخت مناسب هستند. این ساختار شبکه ای، منجر به ایجاد خاصیت نامطلوب شکنندگی در مواد می شود، از این رو مقاومت ضعیفی در بلاستیک شروع و رشد ترک دارند [۵]. هواپیماها و سازه های مورد کاربرد در صنایع هوافضا تحت شوک های شدید فشاری و حرارتی هستند، چسب و نوع اتصال چسبی مورد استفاده در

این صنعت باید تحمل شرایط موجود را داشته باشد [۶]. می توان با مخلوط کردن رزین اپوکسی با رزین های دیگر، انتخاب عامل پخت مناسب، افزودن اصلاح کننده ها و پرکننده های آلی و معدنی، خواص اینگونه چسب ها را برای کاربردهای متنوع بهبود داد. از معمول ترین پلیمرهای مورد استفاده، می توان به رزین های فنولیک، نایلون، پلی سولفید و پلی یورتان اشاره کرد. آلیاژ اپوکسی / فنولیک معمولاً در صنعت هوافضا که نیاز به استحکام برشی بالا تحت دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد است استفاده می شود [۴]. در پژوهشی، آل مایکل و همکارش به بررسی خواص حرارتی آلیاژ اپوکسی فنولیک، در درصدهای وزنی متفاوت جزء فنولیک پرداختند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش جزء رزین فنولیک از ۱۰ به ۳۰ درصد وزنی در ماتریس اپوکسی دمای تخریب نهایی از ۷۱۷ درجه سانتی گراد به ۷۵۵ درجه سانتی گراد افزایش می یابد [۷]. ثابت شده است که اختلاط ذرات لاستیکی در اندازه میکرو در پلیمر اپوکسی تا حد زیادی موجب افزایش چقرمگی می شود [۵]. چقرمه کننده ها، استحکام کششی، مدول یانگ و دمای تخریب حرارتی، ماتریس اپوکسی را تحت تأثیر قرار می دهد و معمولاً موجب کاهش این خواص می شود. می توان با افزودن پرکننده ها به ماتریس اپوکسی تا حدی از کاهش این خواص جلوگیری کرد و همواره سعی بر این است که به سطحی از تعادل بین خاصیت چقرمگی و دیگر خواص مکانیکی، از جمله استحکام کششی و مدول یانگ دست یافت [۸]. استفاده از ATBN (liquid amine-terminated butadiene acrylonitrile) و CTBN (carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile liquid rubber) از جمله عوامل چقرمه کننده رایجی هستند که به ماتریس اپوکسی افزوده می شوند [۴]. تریپاتی و همکارش در سال ۲۰۰۶ به بررسی تأثیر غلظت CTBN بر خواص مکانیکی و دمایی چسب های اپوکسی پرداختند. رزین اپوکسی پخت شده شامل phr15-20CTBN بهترین خواص چقرمگی و استحکام ضربه را نشان داد. در مقادیر بیشتر CTBN، به دلیل افزایش در نسبت مقدار

چندجداره بر استحکام برشی و افزایش طول در نقطه شکست اتصالات چسبی تک لبه را مورد بررسی قرار دادند. با افزودن مخلوطی از نانوذرات شامل ۰/۴ درصد وزنی سیلیکا و ۰/۴ درصد وزنی نانولوله کربنی چند جداره بیشترین بهبود در استحکام برشی و افزایش طول در نقطه شکست حاصل شد. به علاوه بهبود خواص مکانیکی به دلیل افزودن مخلوطی از نانوذرات نسبت به افزودن یک نوع نانو ذره با همان درصد وزنی خیلی بیشتر بود [۱۵].

در تحقیقی کوان و همکارانش به بررسی تأثیر افزودن نانوصفحات گرافن (GNPs) بر خواص مکانیکی اتصالات تک لبه با چسب اپوکسی اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی نانوذرات لاستیکی هسته-پوسته (Core - Shell Rubber nanoparticles (CSR)) پرداختند. با افزودن ۰/۱٪ وزنی GNPs مدول یانگ از ۲/۴۶ GPa تا ۲/۵۶ GPa و انرژی شکست توده چسب تا ۲۱٪ افزایش یافت. با افزودن بیشتر مقدار GNPs تا ۰/۵٪ وزنی هیچ افزایشی در مدول و انرژی شکست مشاهده نشد. همچنین کاهش سیستم منند در استحکام برشی لبه‌ای با افزودن ۰/۱٪ وزنی GNPs مشاهده شد [۱۶]. جوینده و همکاران در سال ۲۰۱۶ به بررسی اثر افزودن پرکننده‌های آلومینا و سیلیکا (۲۰،۴۰،۶۰ phr) بر خواص مکانیکی و حرارتی چسب اپوکسی (اپوکسی + سخت کننده) در کاربرد اتصال تک لبه فلز (فولاد ضد زنگ) به کامپوزیت (اپوکسی / الیاف کربن) پرداختند. آزمون برشی لبه‌ای نمونه‌ها نشان داد که استحکام برشی هم پوشان نمونه‌های حاوی ۶۰ phr آلومینا و سیلیکا نسبت به نمونه‌های چسب اپوکسی بدون پرکننده، به ترتیب به اندازه ۱۲٪ و ۲۰٪ افزایش یافت. همچنین مدول نمونه‌ها به اندازه ۷۹۷٪ و ۴۷۲٪ نسبت به نمونه چسب اپوکسی خالص بهبود یافت. از آزمون TGA نمونه‌هایی که دارای بهترین پاسخ در آزمون کشش بودند، معلوم شد که خواص حرارتی نمونه‌ها نسبت به نمونه اپوکسی خالص تغییر ناچیزی داشتند [۱۷].

در این تحقیق به بررسی اثر ترکیب درصدهای متفاوت پودر لاستیک ضایعاتی با سه اندازه مختلف، میکروذرات سیلیکا و رزین فنولیک (نوع رزول) بر خواص مکانیکی

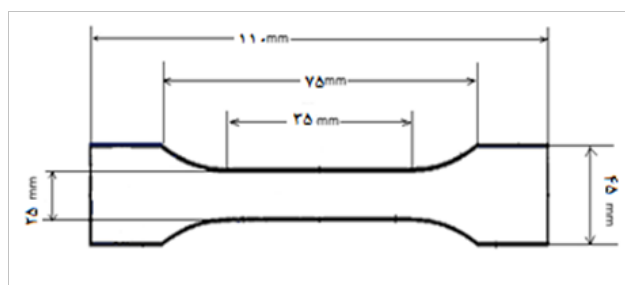
لاستیک حل نشده، افت تدریجی در مقاومت خمشی و کششی و مدول مشاهده شد. کاهش ناچیزی در T_g با افزودن CTBN مشاهده شد (به دلیل تفاوت در چگالی اتصالات عرضی) [۹]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌هایی در مورد استفاده از ذرات لاستیک مانند پودر لاستیک ضایعاتی در ماتریس اپوکسی، انجام شده است [۱۰-۱۳]. به دلایل زیست محیطی و اقتصادی، بازیافت لاستیک‌های ضایعاتی، مشکلی جهانی است. به علت خواص مکانیکی و قابلیت پردازش ضعیف، لاستیک ضایعاتی که معمولاً GRT (Ground Rubber Tire) نامیده می‌شود، نمی‌تواند در مقدار زیادی در ترکیب لاستیکی استفاده شود [۱۴]. در تحقیق انجام شده توسط اکوالی و همکارانش معلوم شد که افزودن ۵ درصد حجمی پودر لاستیک ضایعاتی به ماتریس اپوکسی، چقرمگی شکست اپوکسی را تا ۵۰ درصد افزایش می‌دهد. با اینحال، افزایش چقرمه کننده‌ها خواص مفیدی چون استحکام و دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهد [۱۰]. افزودن یک نوع پرکننده به همراه جزء لاستیکی در ماتریس اپوکسی موجب بهبود هر دو خاصیت چقرمگی و استحکام می‌شود [۸]. آبادین و همکارانش به بررسی اثر افزودن نانورس و پودر لاستیک بر خواص مکانیکی و حرارتی اپوکسی پرداختند. با توجه به اینکه استحکام و مدول لاستیک خیلی کمتر از ماتریس اپوکسی است، استحکام فشاری و مدول نمونه‌های اپوکسی حاوی پودر لاستیک کمتر از اپوکسی خالص شد. افزودن نانو رس موجب بهبود خواص فشاری و خمشی (Compressive and Flexural Characteristics) مخلوط سه تایی اپوکسی - نانورس - پودر لاستیک شد [۱۲]. در تحقیقی دیگر وانگ و همکارانش نشان دادند که وجود هر دو ذره لاستیک و سیلیکا در ماتریس رزین اپوکسی می‌تواند تعادل خوبی بین مدول یانگ و چقرمگی ایجاد کند [۸]. آلومینا و سیلیکا از جمله پرکننده‌هایی هستند که به دلیل قابلیت‌های مکانیکی و حرارتیشان بسیار مورد توجه قرار گرفتند.

در تحقیقی رضوی و همکارانش تأثیر افزودن ترکیب درصدهای متفاوتی از دو نانوذره سیلیکا و نانولوله کربنی

شیوه استاندارد ASTM D3677 انجام شد و طیف FTIR محصول حاصل از آزمایش تجزیه گرمایی، که در دمای اتاق چگالیده شده بود، توسط دستگاه طیف نگار Jasco مدل ۶۳۰۰ ژاپن تهیه شد. از همزن مکانیکی مدل Hei-dolph RZR 2041 برای پخش یکنواخت مواد در زمینه چسبی و همگن شدن محصول نهایی استفاده شد. با توجه به آزمون خواص کششی پلاستیک ها (-ISO 527) (1,2,3)، قالب های دمبلی شکل با ابعاد نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شد، ضخامت این قالب ۵ میلی متر است. نمونه های دمبلی شکل تحت بارگذاری کششی ۲ mm/min قرار می گیرند. این آزمون توسط دستگاه آزمون کشش مدل STM-150 ساخت شرکت سنتام، انجام گرفت.

قطعه های فلزی از جنس فولاد ضدزنگ L ۳۱۶ با ابعاد ۱۰۱/۱۶ × ۲۵/۴ × ۱/۵ میلی متر و قطعه های کامپوزیتی از جنس رزین اپوکسی / الیاف کربن با ابعاد ۱۰۱/۱۶ × ۲۵/۴ × ۲/۵ میلی متر، برای تشکیل اتصالات تک لبه فلز-کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه های اتصال، مطابق با استاندارد ASTM D5868 در دستگاه آزمون کشش، تحت بارگذاری ۱۳ mm/min قرار گرفتند. پراکنش عوامل مؤثر در فرمول بندی، با هدف بررسی سطح شکست نمونه چسب ها، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S ۳۶۰ ساخت شرکت Cambridge مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بررسی واکنش های انجام شده و پیوندهای تشکیل شده در نمونه هایی که در آزمون کشش، بالاترین و پایین ترین پاسخ را نسبت به اپوکسی خالص داشتند،



شکل ۱ ابعاد قالب دمبلی شکل

و حرارتی چسب اپوکسی از نوع دی گلاسیفیل اتر بیس فنول آ (DGEBA)، پرداخته شده است. در این راستا از روش طراحی آزمایش تاگوجی استفاده شد. از آزمون کشش و برش تک لبه برای بررسی خواص مکانیکی و استحکام برشی هم پوشان و از آزمون گرمایز سنجی حرارتی (TGA) (به منظور تعیین خواص حرارتی)، طیف سنجی مادون قرمز انتقال فوری (FTIR) (با هدف شناسایی واکنش های انجام شده و پیوندهای تشکیل شده) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (با هدف بررسی پراکنش عوامل مؤثر در فرمول بندی، با هدف بررسی سطح شکست نمونه چسب ها) استفاده شد. در نهایت خواص مکانیکی نمونه بهینه چسب فرموله شده در این پژوهش با خواص مکانیکی چسب تجاری UHU ۳۰۰ (بهترین نمونه چسب موجود برای اتصال قطعات کامپوزیت به فلز)، مورد مقایسه قرار گرفته است.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

در این پژوهش از رزین مایع اپوکسی، DGEBA، به عنوان ماتریس چسب و از تری اتیلن تترامین (TETA) به عنوان عامل پخت که هر دو محصول شرکت DOW بودند، استفاده شد. همچنین از دیگر مواد: زایلن، محصول شرکت مرک آلمان، به عنوان رقیق کننده رزین اپوکسی، رزین فنولیک نوع رزول (Resol) ساخت شرکت Hirenol، پرکننده سیلیکا با میانگین قطر ذرات ۲۰ μm محصول شرکت تومای اصفهان، پودر لاستیک ضایعاتی بازیافت شده محصول شرکت ایساتیس یزد، استفاده شد. از آکریل آمید، کلروفرم و بنزوئیل پروکسید، محصولات شرکت Sigma Aldrich در فرایند اصلاح سطح پودر لاستیک ضایعاتی استفاده شد.

۲-۲ دستگاه ها

به منظور حذف آلودگی ها از سطح پودر لاستیک، از دستگاه سوکسله استفاده شد. برای تعیین نوع ترکیب های الاستومری در ساختار پودر لاستیک آسیابی و گروه عاملی پیوند زده شده بر آن، آزمایش تجزیه گرمایی بر اساس

رادیکال فعال بر روی زنجیره پلیمر برای انجام فرایند پیوندزنی آکريل آميد روی سطح پودر لاستيك استفاده شد. نسبت اجزای بنزوئیل پراکسید/ مونومر/ پلیمر به صورت ۰/۵/۱۰/۱۰۰ درصد وزنی انتخاب شد. از آنجایی که دمای جوش مونومر آکريل آميد ۱۲۵ درجه سانتی گراد و نقطه ذوب آن ۸۵ درجه سانتی گراد است، لذا به منظور جلوگیری از بخار شدن مونومر و پایداری بیش تر آن در سطح پودر لاستيك، سعی شد دمای فرایند در این محدوده انتخاب شود. نیمه عمر پراکسید در دمای ۹۱/۷ درجه سانتی گراد حدود ۱ ساعت است. زمان فرایند به طور معمول بایستی حداقل ده برابر نیمه عمر پراکسید باشد. عملیات پیوند زنی در دمای ۹۱/۷ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت انجام شد.

د) خالص سازی: به منظور حذف آکريل آميد واکنش نداده و همچنین هموپلیمر آن، مخلوط پلیمری به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه سوکسله با آب مقطر شستشو داده می شود.

۲-۳-۲ تهیه نمونه چسب ها

۲۰ گرم رزین اپوکسی را در ظرف واکنش ریخته و ۳/۲ میلی لیتر حلال زایلن به آن اضافه کرده و به مدت ۳ دقیقه توسط هم زن مکانیکی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه، هم زده می شود. سپس بقیه اجزاء با توجه به جدول شماره ۱ به ظرف واکنش اضافه می شوند (مقادیر به نسبت ۱۰۰ قسمت از رزین اپوکسی تعیین شده است). پودر لاستيك را به ظرف واکنش اضافه می کنیم و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده می شود، سپس پرکننده سیلیکا اضافه می شود و مخلوط به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه هم زده می شود تا مخلوط کاملاً همگنی حاصل شود. ظرف واکنش را به مدت ۱۵ دقیقه در آون خلاء در دمای محیط قرار داده تا حباب هایی که در حین اختلاط ایجاد شده است، از مخلوط حذف شود. فنولیک را به ظرف واکنش اضافه می کنیم و بعد از اینکه به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه هم زده شد، مقدار ۲/۶ میلی لیتر سخت کننده تری اتیلن تترامین (با توجه به نسبت استوکیومتری)، به مخلوط اضافه می کنیم و به مدت ۳ دقیقه دیگر هم زده می شود، سپس مقداری از چسب در

از آزمون طیف سنجی انتقال فوریه (FTIR)، استفاده شد در این پژوهش تخریب و پایداری گرمایی نمونه هایی که در آزمون کشش بالاترین و پایین ترین پاسخ را داشتند، مورد آزمون گرما وزن سنجی قرار گرفتند، به این صورت که نمونه ها از دمای محیط تا دمای بالاتر از ۶۰۰°C تحت گاز نیتروژن با سرعت ۱۰°C/min گرما داده شدند. وزن نمونه ها حدود ۱۰mg بود که به شکل صفحه های کوچک برش داده شده و پس از قرار گرفتن روی صفحه های آلومینیومی تا دمای مورد نظر گرما داده شدند. دماهای شروع تخریب (TIDT) و بیشینه تخریب (Tmax) و مقدار کربن (زغال) باقی مانده یا کسر غیرقابل فرار پس از دمای ۶۰۰°C مشخص شد.

۲-۳ روش ها

۱-۲-۳ اصلاح سطحی ذرات پودر لاستيك ضایعاتی به منظور بهبود فصل مشترک لاستيك- ماتریس اپوکسی ابتدا لازم است به منظور ایجاد پیوند و چسبندگی بین پودر لاستيك (آب گریز) و ماتریس اپوکسی- فنولیک (آبدوست)، پودر لاستيك ضایعاتی، اصلاح سطحی شود. به همین منظور مونومر آکريل آميد روی سطح پودر لاستيك آسیایی پیوند زده می شود.

مراحل پیوند زنی مونومر آکريل آميد روی سطح پودر لاستيك بازیافتی:

الف) خالص سازی مونومر آکريل آميد: در ابتدا فرایند تبلور آکريل آميد در کلروفرم انجام شد تا عاری از مواد بازدارنده شود. محلول آکريل آميد در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت در یخچال نگهداری شد و در نهایت محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء، در دمای محیط خشک شد.

ب) خالص سازی پودر لاستيك: با توجه به مطالعات صورت گرفته، به منظور استخراج روغن، نرم کننده ها و سایر افزودنی ها از پودر لاستيك آسیایی که به عنوان عوامل مزاحم برای فرایند پیوندزنی به شمار می روند، به کمک استون، از طریق سوکسله کردن پودر لاستيك به مدت ۱۶ ساعت، مقدار زیادی از روغن موجود در آمیزه لاستيك، استخراج می شود [۱۸و۱۴].

ج) دمای فرایند پیوندزنی: از بنزوئیل پراکسید برای ایجاد

درجه زبری ۱۸۰ زیر می کنیم و مجدداً قطعات را به مدت ۴ ساعت در استون قرار می دهیم، در نهایت قطعات با آب مقطر شستشو داده می شود.

آماده سازی سطحی کامپوزیت

سطح مورد اتصال کامپوزیت را توسط سمباده با درجه زبری ۱۸۰۰ زیر می کنیم، سپس با پارچه آغشته شده به استون، سطح را تمیز می کنیم.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ نتایج آزمون Pyrolysis- FTIR پودر لاستیک آسیابی

آزمایش تجزیه گرمایی بر اساس شیوه استاندارد ASTM D3677 انجام شد و طیف FTIR محصول حاصل از آزمایش تجزیه گرمایی، که در دمای اتاق چگالیده شده بود، تهیه شد. شکل ۲ طیف FTIR مواد فرار از پودر لاستیک را نشان می دهد. قله در $2924/52\text{ cm}^{-1}$ متناظر با ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C-H آلیفاتیک گروه های CH_3 - و قله در $2857/02\text{ cm}^{-1}$ به دلیل ارتعاش کششی متقارن آلیفاتیک گروه های CH_2 - است که اشاره می کند، یکی از اجزای موجود در لاستیک فرسوده، NR است [۱۹-۲۰]. قله در $1375/96\text{ cm}^{-1}$ متناظر با CH_3 - و نشان دهنده حضور بخش های آلکان است [۲۱]. قله در 1307 cm^{-1} متناسب با کشش پیوند C-H موجود در حلقه اسلاستیکن موجود در SBR است. حضور بخش های

قالب دمبلی شکل ریخته می شود و مقداری از آن جهت اتصال فلز به کامپوزیت استفاده می شود. هر آزمایش ۳ بار تکرار می شود.

۳-۳-۲ تهیه نمونه های دمبلی

نمونه چسب های تهیه شده (مطابق جدول ۱) در قالب دمبلی شکل با ابعاد استاندارد مطابق ISO 527-1,2,3 ریخته شدند و به مدت ۴ روز در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) پخت شدند.

۳-۳-۴ تهیه نمونه های اتصال فلز به کامپوزیت

نمونه چسب های تهیه شده جهت اتصال تک لبه فلز به کامپوزیت به کار برده شدند. جهت اعمال چسب ها بر روی سطوح آماده شده، ابتدا فولاد را در سطح پایین قالب نگهدارنده اتصال قرار داده، چسب توسط کاردک بر سطح فلز و کامپوزیت پخش می شود، سپس صفحه کامپوزیتی را بر روی صفحه فلزی قرار داده تا مساحت همپوشانی چسبی ($6/45\text{ cm}^2$)، بر طبق استاندارد، ایجاد شود. حال وزنه ۲۴۰ گرمی بر روی کامپوزیت قرار داده می شود. سپس نمونه ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) پخت شدند.

۳-۳-۵ آماده سازی سطحی

- آماده سازی سطحی فلز

ابتدا به منظور حذف آلودگی ها و چربی ها از سطح فلز، قطعات فلزی را به مدت ۲ ساعت در استون قرار می دهیم. سپس سطح مورد اتصال را توسط سمباده با

جدول ۱ جدول طراحی آزمایش عوامل و سطوح به روش تاگوچی

شماره آزمایش	سیلیکا (phr)	پودر لاستیک (phr)	اندازه پودر لاستیک (μm)	رزین فنولیک (phr)
۱	۲۰	۵	۱۰۰	۳۰
۲	۲۰	۱۰	۳۰۰	۵۰
۳	۲۰	۱۵	۵۰۰	۷۰
۴	۴۰	۵	۳۰۰	۷۰
۵	۴۰	۱۰	۵۰۰	۳۰
۶	۴۰	۱۵	۱۰۰	۵۰
۷	۶۰	۵	۵۰۰	۵۰
۸	۶۰	۱۰	۱۰۰	۷۰
۹	۶۰	۱۵	۳۰۰	۳۰

لاستیک آسیایی خالص ۰/۸ و در پودر لاستیک آسیایی عامل دار شده ۰/۷ است). همچنین قله های ظاهر شده در $3189/68 \text{ cm}^{-1}$ و 3348 cm^{-1} ، به ترتیب متناظر با ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NH_2 است و در مقابل عدم حضور این قله ها در طیف پودر لاستیک اصلاح نشده، تأییدی بر انجام موفق فرایند پیوندزنی است [۲۲].

۳-۳ نتایج آزمون کشش نمونه های دمبلی شکل

نتایج مربوط به خواص کششی نمونه های دمبلی شکل در جدول ۲ آورده شده است.

نمودار اثرات اصلی هر یک از عوامل بر سه پاسخ استحکام کششی، مدول و چقرمگی در شکل ۴ آمده است.

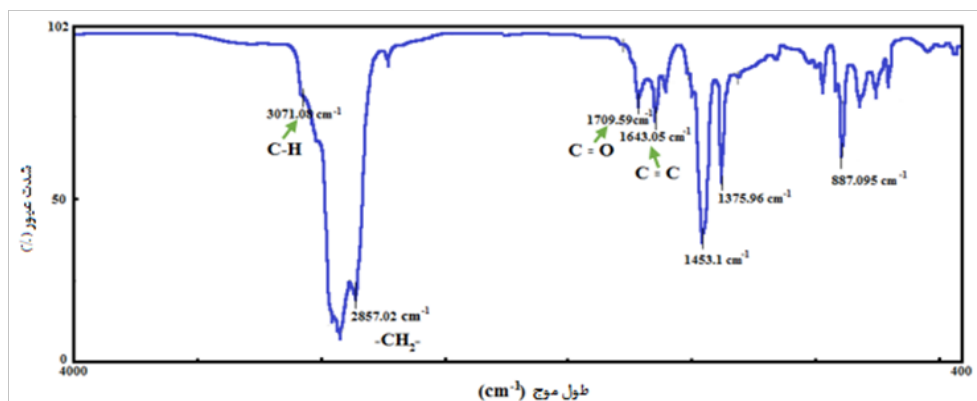
با توجه به نمودار اثرات اصلی مشاهده می شود که با افزایش جزء سیلیکا استحکام کششی افزایش می یابد. این افزایش ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره های رزین اپوکسی و رزین فنولیک، از طریق گروه OH ، با سطح ذرات سیلیکا است، که موجب ایجاد چسبندگی قوی این ذرات به ماتریس چسبی و تشکیل شبکه شبکه سه بعدی می شود [۱۷].

با افزایش جزء لاستیک از سطح ۱ به ۲، پیش بینی می شود که به دلیل پراکندگی همگن و چسبندگی خوب ذرات لاستیک به ماتریس چسب، استحکام کششی افزایش می یابد اما با افزایش جزء لاستیک، پیش بینی می شود که ذرات لاستیکی به صورت کلوخه هایی در ماتریس چسب تجمع پیدا می کنند که نقاط تمرکز

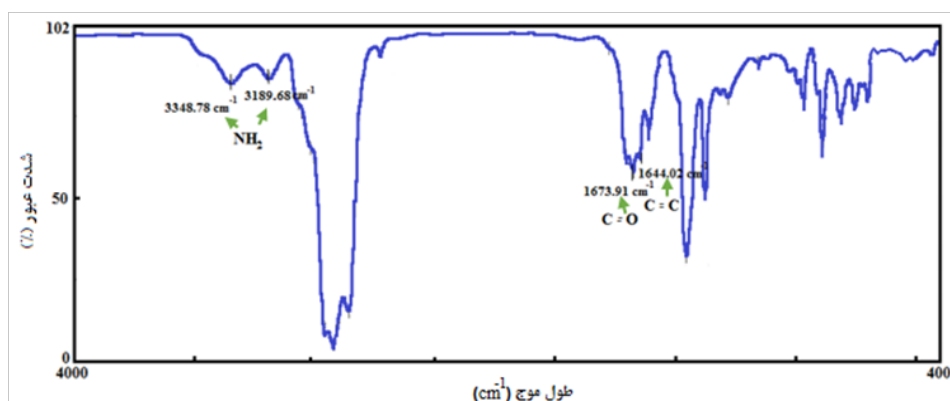
غیراشباع واحدهای ایزوپرن از قله در $1643/05 \text{ cm}^{-1}$ ثابت شده است، که به دلیل گروه های $\text{C}=\text{C}$ است. حضور دوده در لاستیک از قله های $1709/59 \text{ cm}^{-1}$ و $1375/96 \text{ cm}^{-1}$ مشخص می شود که ممکن است به دلیل $\text{C}=\text{O}$ خمشی و $\text{C}=\text{C}$ کششی موجود در حلقه لاکتون دوده باشد [۱۹]. حضور قله های فوق تأیید می کند که پودر لاستیک آسیایی بکار رفته در این پژوهش مخلوطی از لاستیک های NR و SBR است.

۳-۴ نتایج آزمون FTIR پودر لاستیک عامل دار شده به وسیله آکریل آمید

شکل ۳ طیف FTIR مربوط به پودر لاستیک عامل دار شده به وسیله آکریل آمید را نشان می دهد. در طیف FTIR آکریل آمید، قله موجود در $1709/59 \text{ cm}^{-1}$ و $1375/96 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب متناظر با گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) و NH_2 است. انتقال قله از $1709/59 \text{ cm}^{-1}$ به $1673/91 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل تأثیر اتصال گروه آمیدی، متناظر با کشش گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) در پودر لاستیک اصلاح شده است. همچنین کاهش شدت قله در طول موج 1643 cm^{-1} ، مربوط به تبدیل پیوند غیر اشباع $\text{C}=\text{C}$ موجود در ساختار پودر لاستیک، به پیوند اشباع $\text{C}-\text{C}$ در اثر تشکیل پیوند با رادیکال کربن موجود در آکریل آمید است. کاهش در شدت قله با توجه به نسبت شدت قله در طول موج 1643 cm^{-1} به شدت قله در طول موج $2926/85 \text{ cm}^{-1}$ (که در هر دو طیف ثابت است) در دو طیف مشخص می شود (این نسبت در طیف FTIR پودر



شکل ۲ طیف FTIR پودر لاستیک ضایعاتی



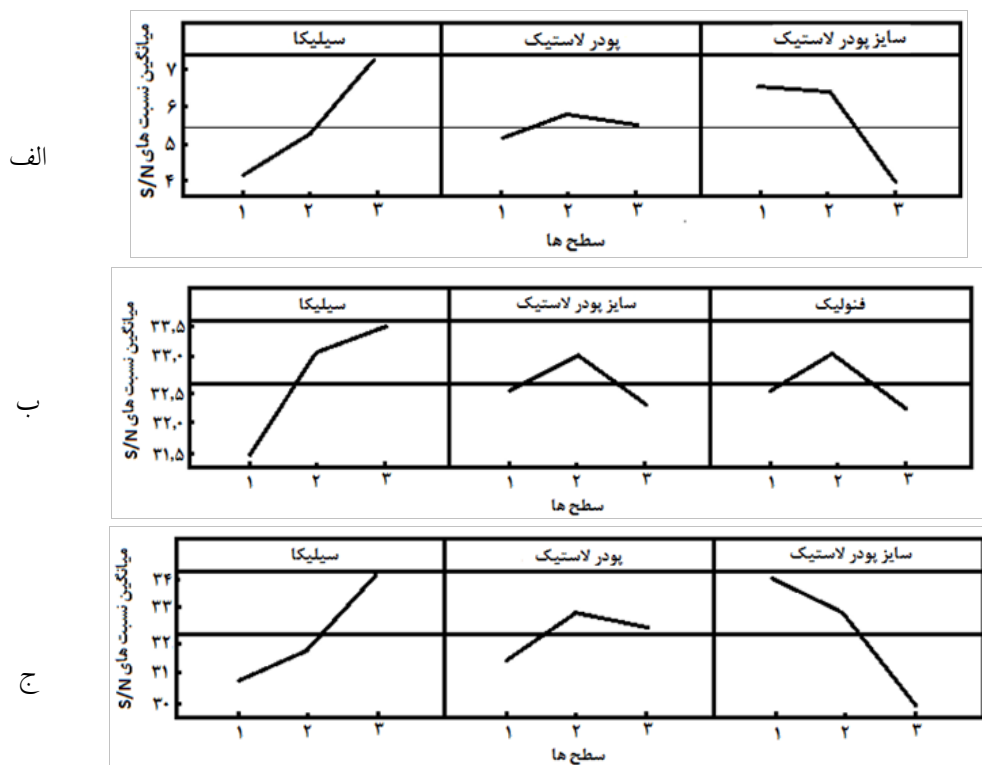
شکل ۳ طیف FTIR پودر لاستیک ضایعاتی اصلاح شده توسط آکریل آمید

در ساختار چسب و افزایش زنجیره‌های فنولیک شرکت نکرده در واکنش با اپوکسی، مدول کاهش می‌یابد. ذرات لاستیکی در اندازه ۳۰۰ میکرون، موجب افزایش مدول می‌شود. که این امر می‌تواند به دلیل حضور ناخالصی‌ها در پودر لاستیک باشد. افزودن میکروذرات سیلیکا به همراه ذرات لاستیکی با کوچکترین اندازه، اثر هم‌افزایی بر افزایش چقرمگی دارند [۲۴]. همچنین ذرات لاستیکی با کاهش تنش‌های هیدروستاتیکی، و ذرات سیلیکا با سازوکار مسدود کردن رشد ترک و انحراف مسیر رشد ترک موجب افزایش چقرمگی می‌شوند [۲۴]. با افزایش جزء لاستیک از سطح ۲ به ۳، پیش‌بینی می‌شود به دلیل ایجاد کلوخه‌های لاستیکی و تمرکز تنش، چقرمگی کاهش یابد. شکل ۵ تصاویر SEM از

تنش را تشکیل می‌دهند و استحکام کاهش می‌یابد. به علاوه ذرات لاستیکی کوچک‌تر دارای مساحت سطح ویژه بزرگتری نسبت به ذرات بزرگتر هستند، در نتیجه فصل مشترک بیش‌تری را با توده چسب ایجاد می‌کنند و این امر موجب افزایش استحکام کششی می‌شود [۲۳]. با افزایش جزء سیلیکا، مدول افزایش می‌یابد، ذرات سیلیکا با قرارگیری در فضای خالی بین زنجیره‌های پلیمری، موجب کاهش تحرک آن‌ها می‌شود، بنابراین مدول افزایش می‌یابد [۱۷]. با افزایش جزء فنولیک از سطح ۱ به ۲، به دلیل افزایش پیوندهای عرضی از طریق واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل فنولیک با حلقه اپوکسی، مدول افزایش می‌یابد، اما با افزایش جزء فنولیک از سطح ۲ به ۳، به دلیل افزایش حباب

جدول ۲ نتایج مربوط به آزمون کشش نمونه‌های دمبلی شکل

شماره آزمایش	استحکام کششی (MPa)	مدول (۰.۷۵-۰.۲۵) (MPa)	کرنش (%)	چقرمگی (kJ/m³)
۱	۰.۰۴±۱.۷۵	۰.۵۱±۳۵.۰۵	۰.۳۳±۴.۶۲	۰.۷۵±۴۰.۲۳
۲	۰.۰۲±۱.۸۵	۰.۲۱±۴۰.۳۰	۰.۰۴±۴.۶۱	۰.۱۵±۴۱.۱۶
۳	۰.۰۳±۱.۳۲	۰.۲۸±۳۴.۹۳	۰.۰۶±۳.۸۳	۰.۳۸±۲۴.۶۴
۴	۰.۰۲±۱.۸۰	۰.۳۱±۴۵.۲۰	۰.۱۲±۴.۱۱	۰.۱۹±۳۵.۵۷
۵	۰.۰۳±۱.۶۸	۰.۳۲±۴۲.۱۰	۰.۱۱±۴.۱۰	۰.۳۳±۳۲.۶۴
۶	۰.۰۳±۲.۰۷	۰.۵۱±۴۷.۱۹	۰.۱۴±۴.۴۶	۰.۴۴±۴۴.۶۶
۷	۰.۰۲±۱.۸۱	۰.۳۰±۴۷.۵۸	۰.۱۱±۳.۸۶	۰.۰۶±۳۲.۶۱
۸	۰.۰۳±۲.۵۴	۰.۳۵±۴۳.۸۰	۰.۱۴±۵.۸۶	۰.۲۵±۷۰.۸۱
۹	۰.۰۳±۲.۶۴	۰.۱۱±۵۰.۶۸	۰.۰۶±۵.۲۹	۰.۳۶±۶۵.۰۰
E+S+H	۰.۰۱±۱.۹۰	۰.۱۰±۴۰.۳۳	۰.۱۳±۴.۲۴	۰.۱۰±۴۰.۱۰



شکل ۴ نمودار اثرات اصلی بر الف) استحکام کششی ب) مدول ج) چقرمگی

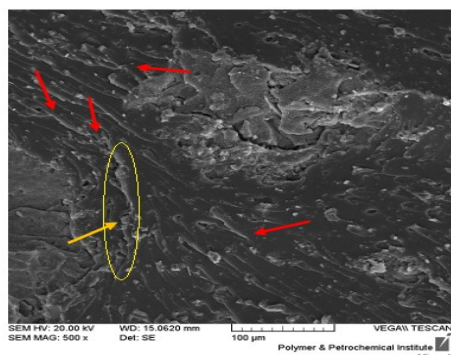
حضور بیشتر جزء سیلیکا و کوچک تر بودن اندازه ذرات لاستیکی، هستیم.

۳-۴ نتایج آزمون کشش نمونه های اتصال فلز به کامپوزیت

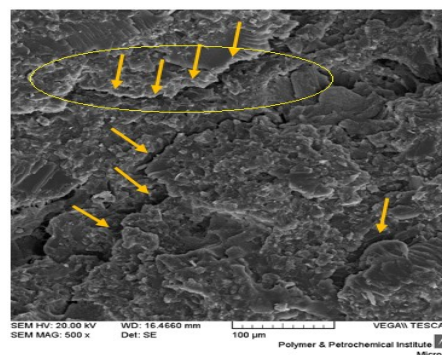
در جدول شماره ۳، نتایج مربوط به آزمون کشش نمونه های اتصال تک لبه فلز به کامپوزیت آورده شده است.

نمودار اثرات اصلی هر یک از عوامل بر سه پاسخ استحکام کششی، مدول و چقرمگی در شکل ۶ آمده است. با توجه به نمودار اثرات اصلی مشاهده می شود که با افزایش سیلیکا، استحکام برشی هم پوشان افزایش می یابد. این افزایش می تواند به دلیل تشکیل شبکه سه بعدی، به دلیل برهم کنش کافی شیمیایی بین پرکننده و اجزای فرمول بندی چسب باشد. غلظت های بالاتر پرکننده های میکرونی موجب زبرتر شدن سطح چسب و در نتیجه چسبندگی بهتر به سطوح می شوند. به علاوه حضور گروه های OH روی سطح ذرات سیلیکا موجب ایجاد

سطح شکست نمونه شماره ۹ و ۳ که به ترتیب دارای بالاترین و پایین ترین خواص نسبت به نمونه اپوکسی خالص هستند را نشان می دهد. ذرات لاستیک پخش شده در ماتریس چسب به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل می کنند و تحت تأثیر نیروهای بزرگ تر، ذرات لاستیکی مجبور به حفره زایی در اطراف خود می شوند و با رشد پلاستیکی حفره ها، نوارهای برشی در ماتریس ایجاد می شود و شکست، سریع تر اتفاق می افتد. اما در حضور ذرات سیلیکا، این پدیده به تعویق می افتد. ذرات سیلیکا با سازوکار مسدود کردن نوک ترک و انحراف مسیر ترک باعث افزایش چقرمگی می شوند [۱۶]. همانطور که در شکل ۵- الف دیده میشود، وجود ذرات بزرگ لاستیکی و حضور اندک جزء سیلیکا در این نمونه موجب ایجاد حفره و سازوکار رشد پلاستیکی حفره و ایجاد نوارهای برشی می شود. در شکل ۵- ب شاهد سازوکار مسدود شدن نوک ترک و انحراف مسیر رشد ترک به علت



۵- ب



۵- الف

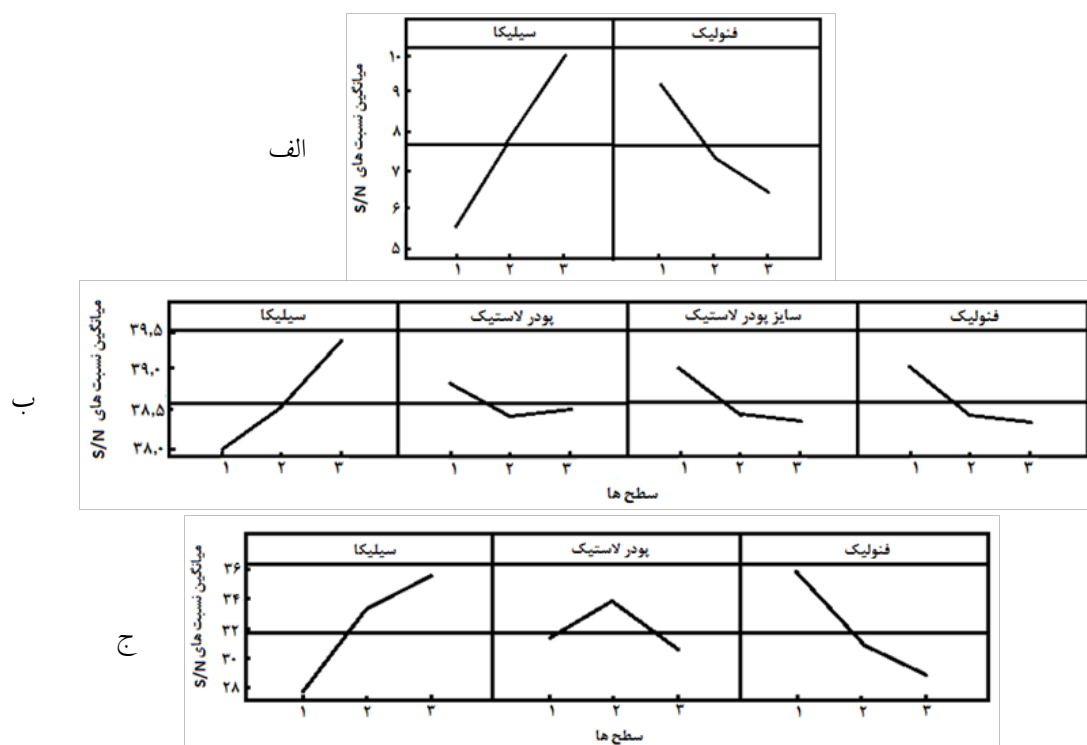
شکل ۵ تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های دمبلی شکل. پیکان‌های زرد محل‌های حفره‌زایی و رشد پلاستیکی در اطراف میکروذرات لاستیک را نشان می‌دهد، پیکان‌های قرمز رنگ سازوکار مسدود کردن نوک ترک و انحراف مسیر رشد ترک توسط ذرات میکروسیلیکا را نشان می‌دهد: ۵-الف: نمونه شماره ۳۰۵-ب: نمونه شماره ۹

پیوند قوی بین چسب با سطوح می‌شود، بنابراین نیازمند انرژی بیش‌تری برای غلبه کردن بر پیوند بین سطحی است [۱۷]. رزین فنولیک در سطح یک خود دارای بهترین پاسخ بر استحکام برشی است. افزایش جزء فنولیک، موجب اختلال در عملکرد رزین اپوکسی و کاهش میزان چسبندگی چسب به سطوح می‌شود. با افزایش جزء سیلیکا مدول افزایش می‌یابد، در واقع با قرارگیری ذرات سیلیکا در فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری و ایجاد برهم‌کنش با آن‌ها، مدول کامپوزیت افزایش می‌یابد [۱۷]. با تحلیلی مشابه می‌توان گفت با

قرارگیری ذرات نرم لاستیکی در ماتریس چسب، مدول کاهش می‌یابد بعلاوه این ذرات موجب کاهش چگالی پیوندهای عرضی می‌شوند و این اثر با بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات لاستیکی افزایش می‌یابد [۲۵]. با افزایش جزء فنولیک و تولید حباب در ساختار چسب، مدول کاهش می‌یابد و فنولیک در سطح یک خود دارای بهترین پاسخ بر مدول استو افزایش آن به سطح ۲ و ۳، موجب اختلال در عملکرد چسبندگی رزین اپوکسی به سطوح می‌شود. چگالی پیوندهای عرضی، تأثیر مهمی بر چقرمگی دارد. افزودن مواد لاستیکی با چگالی

جدول ۳ نتایج مربوط به آزمون کشش نمونه‌های اتصال فلز به کامپوزیت

شماره آزمایش	استحکام کششی - برشی (MPa)	مدول (۰.۷۵-۰.۲۵) (MPa)	کرنش (%)	چقرمگی (kJ/m ³)
۱	۰.۰۴±۲.۲۵	۰.۵۱±۹۱.۰۳	۰.۳۳±۲.۶۹	۰.۷۵±۳۰.۱۴
۲	۰.۰۲±۱.۹۳	۰.۲۱±۷۳.۲۲	۰.۰۴±۲.۵۱	۰.۱۵±۲۵.۶۵
۳	۰.۰۳±۱.۵۷	۰.۲۸±۷۴.۲۲	۰.۰۶±۲.۱۰	۰.۳۸±۱۶.۴۸
۴	۰.۰۲±۲.۱۶	۰.۳۱±۸۲.۳۲	۰.۱۲±۲.۶۱	۰.۱۹±۲۹.۱۶
۵	۰.۰۳±۲.۹۳	۰.۳۲±۸۳.۲۱	۰.۱۱±۴.۵۵	۰.۳۳±۹۵.۲۲
۶	۰.۰۳±۲.۲۱	۰.۵۱±۸۸.۱۴	۰.۱۴±۲.۸۸	۰.۴۴±۳۱.۲۰
۷	۰.۰۲±۲.۹۳	۰.۳۰±۹۰.۴۲	۰.۱۱±۳.۲۶	۰.۰۶±۵۷.۸۱
۸	۰.۰۳±۲.۸۷	۰.۳۵±۹۳.۳۲	۰.۱۴±۳.۲۷	۰.۲۵±۵۰.۱۵
۹	۰.۰۳±۳.۵۰	۰.۱۱±۹۵.۲۱	۰.۰۶±۳.۸۵	۰.۳۶±۶۷.۳۳
E+S+H	۰.۰۲±۳.۲۰	۰.۱۲±۸۱.۹۱	۰.۰۵±۲.۹۱	۰.۱۲±۳۰.۱۳



شکل ۶ نمودار اثرات اصلی بر الف) استحکام کششی - برشی ب) مدول ج) چقرمگی

تنش و شکست می شود.

۳-۵ تعیین شرایط بهینه

به منظور تبدیل چهارپاسخ حاصل از آزمون کشش نمونه های اتصال فلز به کامپوزیت به پاسخی جمع یافته، از روش OEC، استفاده شد. در این روش با استفاده از نرم افزار Qualitek4 چهار پاسخ در هر آزمایش، با توجه به فرمول ۱ به یک پاسخ تبدیل شد، سپس با استفاده از نرم افزار مینی تب، تحلیل های تاگوچی بر روی داده های به دست آمده صورت گرفت.

با توجه به نمودار اثرات اصلی پاسخ های تبدیل یافته در شکل ۷، این نتیجه حاصل می شود که برای داشتن بیش ترین خواص مکانیکی در نمونه های اتصال چسبی فلز به کامپوزیت، لازم است که سیلیکا در سطح ۳ خود، ۶۰ phr، پودر لاستیک در سطح ۱ خود، ۱ phr و اندازه پودر لاستیک در سطح ۱، ۱۰۰ μm و رزین فنولیک در سطح ۱ خود، ۳۰ phr باشد. پاسخ هایی که از آزمون کشش نمونه اتصال فلز به کامپوزیت با توجه

پیوندهای عرضی پایین یا دارای وزن مولکولی زیاد بین زنجیره های پلیمری در ماتریس چسبی موجب کاهش در تشکیل پیوندهای عرضی و در نتیجه موجب افزایش میزان چقرمگی می شود [۲۶]. با توجه به نمودار اثرات اصلی مشاهده می شود که با افزایش سیلیکا از سطح ۱ تا سطح ۳ و افزایش لاستیک از سطح ۱ به سطح ۲ چقرمگی افزایش می یابد. در اثر نفوذ ذرات لاستیکی بین ذرات سیلیکا، چسبندگی ذرات سیلیکا به ماتریس چسب کاهش می یابد و موجب کاهش در چگالی پیوندهای عرضی می شود. ذرات لاستیکی با جذب انرژی، موجب کاهش تمرکز تنش های هیدروستاتیکی می شوند و از طرفی ذرات سیلیکا با سازوکار مسدود کردن رشد ترک و انحراف مسیر ترک به اطراف ذره، موجب افزایش چقرمگی شکست می شود. افزودن لاستیک تا حد مشخصی منجر به افزایش چقرمگی شکست می شود؛ با افزایش جزء لاستیک، مرطوب شوندگی سطوح اتصال توسط چسب کاهش می یابد و اتصال ضعیف، خود موجب تمرکز

$$OEC = \left[\left(\frac{y_B - y_-}{y_+ - y_-} \right) \times W_B \right]_{QC=B} + \left[\left(\frac{y_B - y_-}{y_+ - y_-} \right) \times W_B \right]_{OC=B} + \left[\left(\frac{y_B - y_-}{y_+ - y_-} \right) \times W_B \right]_{QC=B} +$$

$$\left[\left(\frac{y_B - y_-}{y_+ - y_-} \right) \times W_B \right]_{QC=B} \quad \text{فرمول ۱.}$$

y_+ پاسخ به دست آمده در هر یک از آزمایش ها
 y_- بدترین پاسخ در بین آزمایش های انجام شده
 W_B درصد وزنی: در این آزمایش ۲۵ در نظر گرفته می شود.
 y_+ بهترین پاسخ در بین آزمایش های انجام شده

آلیاژی است، گسترده تر بودن این قله در نمونه شماره ۳ به دلیل سطح بالای رزین فنولیک است. قله موجود در طول موج 1247 cm^{-1} و 1040 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای C-O-C تشکیل شده از واکنش گروه های هیدروکسیل ایجاد شده در طی واکنش حلقه اپوکسی با عامل پخت تتا است. ارتعاشات موجود در طول موج 1182 cm^{-1} مربوط به پیوندهای یگانه C-C و C-N حاصل از واکنش گروه های آمین موجود در عامل پخت و پیوند زده شده بر پودر لاستیک با حلقه اپوکسی است. ارتعاشات موجود در 3036 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H حلقه های آروماتیک است. قله در 1778 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند متقارن Si-O-Si حاصل از برهم کنش بین گروه های OH روی سطح سیلیکا با گروه های OH رزین اپوکسی و فنولیک است. قله در 1827 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای Si-OH است، گسترده تر بودن این قله در نمونه شماره ۹ به دلیل سطح بالای سیلیکا است. قله موجود در 1508 cm^{-1} مربوط به حلقه

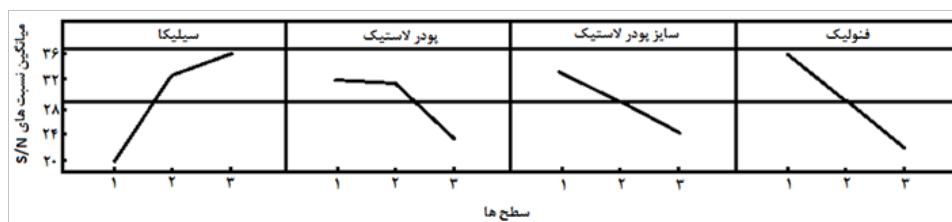
به سطوح بهینه عوامل حاصل شد، در جدول ۵ آمده است. بنابراین با افزودن ۶۰ phr سیلیکا، ۵ phr پودر لاستیک با اندازه $100 \mu\text{m}$ و ۳۰ phr رزین فنولیک به چسب اپوکسی، استحکام کششی، مدول و چقرمگی نمونه های اتصال فلز به کامپوزیت، به ترتیب به میزان ۷/۵٪، ۲۷/۵۶٪ و ۱۱۴٪ نسبت به چسب اپوکسی خالص افزایش می یابد.

۶-۳ نتایج آزمون FTIR

به منظور شناسایی گروه های عاملی شرکت کننده در فرمول بندی و همچنین پیوندهای تشکیل شده حین اختلاط و پخت چسب از آزمون FTIR استفاده شد. در شکل شماره ۸، نتایج آزمون FTIR برای چسب اپوکسی خالص، نمونه چسب های شماره ۹ (به عنوان چسبی که دارای بهترین خواص مکانیکی در نمونه های دمبلی بود) و شماره ۳ (به عنوان چسبی که دارای بدترین خواص مکانیکی در نمونه های دمبلی بود) آورده شده است. قله پهن موجود در طول موج $3447/13 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH شبکه هیدروکسیل چسب

در جدول ۴ میانگین سه پاسخ تبدیل یافته مربوط به هر آزمایش آورده شده است.

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
پاسخ تبدیل یافته	0.32 ± 0.04	0.33 ± 0.05	0.35 ± 0.06	0.37 ± 0.07	0.43 ± 0.09	0.37 ± 0.08	0.46 ± 0.11	0.56 ± 0.15	0.63 ± 0.18



شکل ۷ نمودار اثرات اصلی عوامل بر پاسخ های تبدیل یافته

جدول ۵ میانگین نتایج آزمون کشش نمونه های اتصال فلز به کامپوزیت در سطوح بهینه عوامل

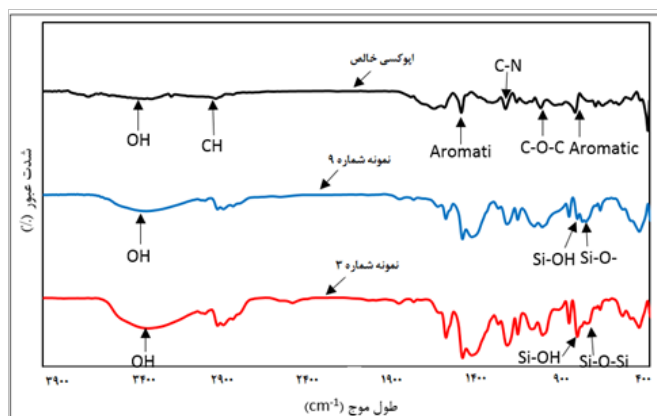
چقرمگی (kJ/m^3)	کرنش (%)	مدول (MPa)	استحکام کششی - برشی (MPa)
0.021 ± 64.50	0.018 ± 3.72	0.076 ± 104.49	0.01 ± 3.44

حضور سه نوع افزودنی نیاز به دمای بیش تری برای خروج کوچک مولکول هاست این افزایش ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره های رزین اپوکسی و رزین فنولیک، از طریق گروه OH، با سطح ذرات سیلیکا است که موجب تشکیل شبکه سه بعدی و مشکل تر شدن خروج کوچک مولکول ها می شود [۱۷]. در مرحله دوم افت اصلی و بزرگ در جرم نمونه ها رخ می دهد که مربوط به شکست زنجیر رزین اپوکسی است و منجر به خروج گازهای اشتعال زا، آمین ها و ترکیبات آروماتیک گازی شده است [۲۷]. این مرحله از تخریب برای اپوکسی خالص در محدوده $304-370$ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد، اما در نمونه چسب های شماره ۹ و ۳ با توجه به اثر تقویت کنندگی افزودنی ها، این محدوده دمایی نسبت به اپوکسی خالص افزایش یافته است و با توجه به سطح بالای جزء سیلیکا در نمونه شماره ۹ نسبت به نمونه شماره ۳، این مرحله از تخریب در محدوده دمایی بالاتری اتفاق می افتد. مرحله سوم تخریب مربوط به تخریب مواد مقاوم تر است. مقدار زغال باقی مانده در نمونه شماره ۹ بیش تر از نمونه شماره ۳ است و دلیل آن بیش تر بودن جزء پرکننده سیلیکا در آن است. شاخص های پایداری گرمایی چسب اپوکسی خالص و نمونه چسب های شماره ۹ و ۳ در جدول ۶ آورده شده است.

فنیل است. قله در طول موج 1479 cm^{-1} مربوط به گروه های CH_2 تشکیل شده از واکنش آمین (موجود در عامل پخت) با حلقه اپوکسی است. قله در 1650 cm^{-1} متناظر با کشش پیوند $\text{C}=\text{O}$ در پودر لاستیک اصلاح شده است. قله در 2924 cm^{-1} متناظر با ارتعاش کششی نامتقارن پیوند $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک گروه های $-\text{CH}_3$ و قله در 2857 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی متقارن آلیفاتیک گروه های $-\text{CH}_2$ در لاستیک NR است [۱۷ و ۱۸].

۷-۳ نتایج آزمون AGT

پایداری گرمایی نمونه چسب های شماره ۹ (چسبی که در آزمون کشش، دارای بیش ترین خواص نسبت به اپوکسی خالص بود)، شماره ۳ (چسبی که در آزمون کشش دارای کمترین خواص مکانیکی بود) و چسب اپوکسی خالص، به روش گرماوزن سنجی بررسی شد. نمونه ها از دمای محیط تا دمای بالاتر از 600°C تحت گاز نیتروژن با سرعت 10°C/min گرما داده شدند. شکل ۹ نمودارهای TGA و DTG این نمونه چسب ها را نشان می دهد. در این شکل سه مرحله تخریب برای نمونه چسب ها مشاهده می شود. اولین مرحله تخریب که قبل از نقطه بیشینه سرعت از دست دادن جرم اتفاق می افتد، مربوط به خروج کوچک مولکول ها (مولکول های حلال و آب) و تخریب گروه های هیدروکسیل ثانویه است. در نمونه چسب های شماره ۹ و ۳ با توجه به



شکل ۸ طیف FTIR مربوط به چسب اپوکسی خالص و نمونه چسب های شماره ۳ و شماره ۹

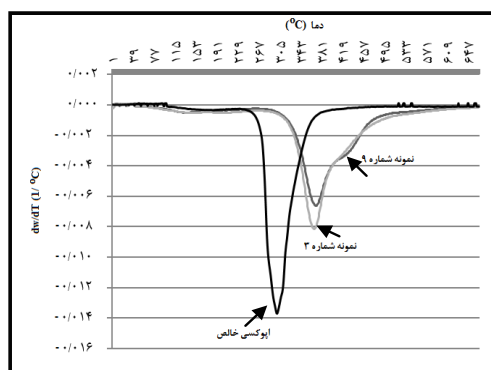
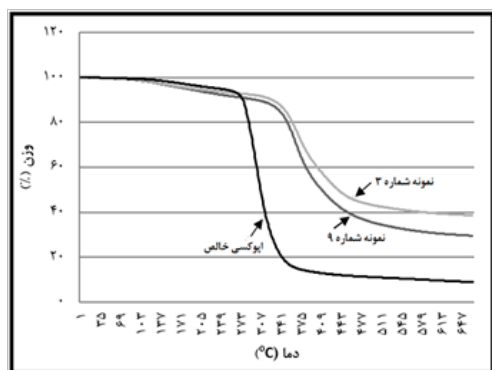
استحکام و مدول، کرنش و چقرمگی اتصالات چسبی نسبت به نمونه تجاری افزایش یافته است و تعادل نسبتاً خوبی بین کلیه خواص مکانیکی حاصل شد.

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش اثر ترکیب درصد میکروذرات سیلیکا، رزین فنولیک، پودر لاستیک ضایعاتی با اندازه های مختلف، بر خواص مکانیکی و حرارتی چسب های اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. حضور میکروذرات سیلیکا در کنار میکروذرات لاستیکی، تأثیر هم افزایی بر سازوکار چقرمگی دارد. همچنین خواص چسبندگی این چسب در کاربرد اتصال فلز به کامپوزیت بررسی شد. با افزودن ۶۰ phr سیلیکا، ۵ phr پودر لاستیک با

۳-۷ مقایسه خواص مکانیکی نمونه بهینه اتصالات چسبی در این پژوهش با خواص مکانیکی اتصالات چسبی توسط نمونه چسب تجاری UHU300

خواص مکانیکی نمونه بهینه اتصالات چسبی در این پژوهش (۶۰ phr میکروذرات سیلیکا، ۵ phr پودر لاستیک ضایعاتی با اندازه ۱۰۰ μm و ۳۰ phr رزین فنولیک) با خواص مکانیکی اتصالات چسبی توسط نمونه چسب تجاری UHU300 در جدول ۷ مورد مقایسه قرار گرفته است. همان طور که از نتایج نمونه چسب تجاری مشاهده می شود، اتصالات چسبی دارای استحکام و مدول بالا اما چقرمگی پایینی هستند. در این پژوهش ضمن کاهش



شکل ۹ نمودارهای TGA و DTG مربوط به آزمایش دوم

جدول ۶ شاخص‌های پایداری گرمایی چسب اپوکسی خالص و نمونه چسب‌های شماره ۹ و ۳

مقدار زغال باقی‌مانده (%)	دمای بیشینه تخریب (°C) (T_{max})	شروع دمای تخریب (°C) (T_{IDT})	نام نمونه
۸/۸	۳۷۰	۳۰۴	اپوکسی خالص
۲۹/۴۹	۴۱۲	۳۳۱	نمونه شماره ۳
۳۸/۶۴	۴۲۸	۳۳۵	نمونه شماره ۹

جدول ۷ نتایج حاصل از آزمون کشش نمونه‌های اتصال فلز به کامپوزیت

چقرمگی (kJ/m^3)	کرنش (%)	مدول (MPa)	استحکام کششی - برشی (MPa)	نام نمونه
۱۶/۳۶	۱/۴۵	۳۲۱/۵۶	۴/۶۶	UHU300
۶۴/۵۰	۳/۷۲	۱۰۴/۴۹	۳/۴۴	نمونه بهینه در این پژوهش

به اپوکسی خالص افزایش یافت، به طور متوسط ۳۰ درجه سانتی‌گراد افزایش در شروع دمای تخریب حرارتی و ۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش در دمای بیشینه تخریب حرارتی حاصل شد.

اندازه $100\mu\text{m}$ و ۳۰ phr رزین فنولیک به چسب اپوکسی، استحکام کششی - برشی، مدول و چقرمگی نمونه‌های اتصال فلز به کامپوزیت، به ترتیب به میزان ۲۷/۵۶٪، ۷/۵٪ و ۱۱۴٪ نسبت به چسب اپوکسی خالص افزایش یافت. مقاومت حرارتی نمونه چسب‌ها نسبت

مراجع

- 1-Marques E.A.S., Magalhaes D.N.M., da Silva L.F.M., Experimental Study of Silicone-Epoxy Dual Adhesive Joints for High Temperature Aerospace Applications, Materials Science and Engineering Technology, 42, 471-477, 2011.
- 2-Aerospace Structural Adhesive, Prepared by the AD HOC Committee on Structural Adhesive for Aerospace Use. Washington, D.C: NAS-NAE, 1974.
- 3- Sturiale A., Va'zquez A., Cisilino A., and Manfredi L.B., Enhancement of the Adhesive Joint Strength of the Epoxy-Amine System Via the Addition of a Resole-Type Phenolic Resin, International Journal of Adhesion & Adhesives 27, 156-164, 2007.
- 4- Petrie E.M., Epoxy Adhesive Formulations. McGraw Hill Professional, 2005.
- 5- Raj L.M., Dave P.N., and Raj M.M., Glass Fiber Reinforced Composites of Phenolic -Urea- Epoxy Resin Blends, Journal of Saudi Chemical Society, 16, 241-246, 2012.
- 6- Petri E.M., Handbook of Adhesive and Sealant. United States of America: McGraw-Hill companies, 2002.
- 7- Al-Muaiikel N.S., and Shokralla S.A., Thermal Properties of Epoxy (DGEBA)/Phenolic Resin (Novalac) blends, The Arabian Journal for Science and Engineering, 35(1B), 7-14, 2010.
- 8- Wang G.T., Mai Y.W., Zeng Y., and Liu H.Y., On Fracture Toughness of Nano-Particle Modified Epoxy, Composites, 42, 2170-2175, 2011.
- 9- Tripathi G., and Sarivastava D., Effect of Carboxyl-Terminated Poly(Butadiene-co-Acrylonitrile) (CTBN) Concentration on Thermal and Mechanical Properties of Binary Blends of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) Epoxy Resin, Materials Science and Engineering A, 433, 262-269, 2006.
- 10- Akovali G., Sipahi-Saglam E., and Kaynak C., A Fractographic Study on Toughening of Epoxy Resin Using Ground Tire Rubber, Polymer, 42: 4393-4399, 2001.
- 11- Celikbilek C., Akovali G., and Kaynak C., Use of Silane Coupling Agents to Improve Epoxy-Rubber Interface, European Polymer Journal, 39, 1125-1132, 2003.
- 12- Aabadiaan M., Alimoradi F., and Fakhkhar A., Mechanical Characteristics of Tire/Clay Modified Epoxy Used in Fabrication of Medical Prostheses and Artificial Human Parts, World Applied Sciences Journal, 20(2), 253-258, 2012.
- 13- Aoudia K., Azem S., Hocine N.A., Gratton M., Pettarin V., and Seghar S., Recycling of Waste Tire Rubber: Microwave Devulcanization and Incorporation in a Thermoset Resin, Waste Management, 2016.
- 14- Naskar A.K., De S.K., and Bhowmick A.K., Thermoplastic Elastomeric Composition Based on Maleic Anhydride Grafted Ground Rubber Tire, Journal of Applied Polymer Science, 84(2), 370-378, 2002.
- 15- Razavi S. M. J., Ayatollahi M. R., Nemati Giv A., and Khoramishad H., Single Lap Joints Bonded With Structural Adhesives Reinforced with a Mixture of Silica Nanoparticles and Multi Walled Carbon Nanotubes, International Journal of Adhesion and Adhesives, 80, 76-86, 2018.
- 16- Quan D., Carolan D., Rouge C., Murphy N., and Ivankovic A., Mechanical and Fracture Properties of Epoxy Adhesives Modified with Graphene Nanoplatelets and Rubber Particles, International Journal of Adhesion and Adhesives, 81, 21-29, 2018.
- 17- Jouyandeh M., Moini Jazani O., Navarchian A.H., and Saeb, M.R., High-Performance Epoxy-Based Ad-

hesives Reinforced with Alumina and Silica for Carbon Fiber Composite/Steel Bonded Joints, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 35(23), 1685-1695, 2016.

18- Kim J.K., Ryu S.H., and Chang, Y.W., Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Waste Rubber Powder/ HDPE Composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 77(12), 2595-2602, 2000.

19- Wu B., and Zhou M.H., Recycling of Waste Tire Rubber into Oil Absorbent, *Waste Management* 29, 355-359, 2009.

20- Shanmugaraj A.M., Kim J.K., and Ryu, S.H., UV Surface Modification of Waste Tire Rubber Characterization and Its Influence of the Properties of Polypropylene/Waste Powder Composites, *Polymer Testing*, 24, 739-745, 2005.

21- Tolstov A., Grigoryeva O., and Fainleib A., Reactive Compatibilization of Polyethylene/Ground Tire Rubber Inhomogeneous Blends Via Interactions of Prefunctionalized Polymers in Interface, *Macromolecular Symposia*, 254, 226-232, 2007.

۲۲-سیلور اشتاین، وبستر، کیمل، مترجم: میرمحمد صادقی، مجید و سعیدی، محمدرضا. شناسایی ترکیبات آلی به روش طیف سنجی، نوپردازان، ۲، ۱-۵۷۸، ۱۳۹۵.

23-Barbosa A.Q., daSilva L.F.M., Abenojar J., Figueiredo M., and Ochsner A., Toughness of a Brittle Epoxy Resin Reinforced with Micro Cork Particles: Effect of Size, Amount and Surface Treatment, *Journal of Composites*, 2016.

24-Sprenger S., Epoxy Resins Modified with Elastomers and Surface-Modified Silica Nanoparticles, *Polymer*, 54, 4790- 4797, 2013.

25-Kargarzadeh H., Ahmad I., and Abdullah I., Chapter 1. Hand Book of Epoxy Blends: Mechanical Properties of Epoxy-Rubber Blends, 1-36, 2015.

26-Labak A.K., Fracture Behavior of Silica and Rubber-Nano Particle, *Materials Science and Engineering*, Paper 1531, 2014.

27-Wana J., Li CH., Bua Z.Y., Xuc C.J., Li B.G., and Fan H., A Comparative Study of Epoxy Resin Cured with a Linear Diamine and a Branched Polyamine, *Journal of Chemical Engineering*, 188, 180-172, 2012.

