

An Investigation on the Effect of Nylon 6,6 and Phenolic Resin on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Based Adhesives

Hassan Moallem¹, Omid. Moini Jazani^{1*}, Majid Sohrabian²,
Maryam Aliakbari¹

1- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, P.O. Box 73441-81746, Isfahan, Iran.

2- Department of Mechanical and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Abstract

The aim of this project is the design and optimization of the formulation of epoxy adhesives for bonding metal to composite parts . This joints are most widely used in the aerospace industry to reduce stress concentration at a point. Joints for single edge joining include stainless steel metal with commercial code 316L and composite epoxy resin / carbon fiber. In this study, the effect of three types of additives: filler (alumina micro-particles), nylon 6.6 and phenolic resin (type of resin) on the mechanical and thermal properties of epoxy adhesive have been investigated. Tensile test results showed that increasing alumina fillers increases the tensile strength and overlap shear adhesive samples, respectively, in single lap joint dumbbells and elderly. The test showed that increasing the amount of nylon 6.6 When is slightly higher due to a sharp drop in tensile strength and overlap shear, respectively, in both cases is dog bone and single lap joint adhesives. This limit depends on the capacity epoxy ring to absorb amide hydrogens. The test for thermal properties (TGA) showed that increasing the amount of phenolic thermal stability is improved. High-temperature tensile test of appropriateness is also increasing impact of phenolic resin. Finally, the adhesive properties built with the similar adhesive (UHU) were compared. Results showed superiority in single lap joint metal to composite adhesive is made in the study.

key words

Epoxy Adhesive
Nylon 6,6
Phenolic
Mechanical properties
Thermal stability

*To whom correspondence should be addressed:

O.moini@eng.ui.ac.ir

بررسی اثر نایلون ۶،۶ و رزین فنولیک بر خواص مکانیکی و حرارتی چسب‌های پایه اپوکسی

حسن معلم^۱، امید معینی جزنی^{۱*}، مجید سهرابیان^۲، مریم علی اکبری^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران. صندوق پستی:
۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶

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

چکیده

در این پژوهش، هدف طراحی و بهینه‌سازی فرمولاسیون چسب‌های پایه اپوکسی جهت اتصال قطعات کامپوزیتی به فلز است. بیشترین کاربرد این اتصالات در صنایع هوافضا با هدف کاهش تمرکز تنش در یک نقطه می‌باشد. مفاصل، جهت اتصال تک لبه شامل فلز از جنس فولاد ضد زنگ با کد تجاری ۳۱۶L و کامپوزیت از جنس رزین اپوکسی/الیاف کربن می‌باشند. در این پژوهش اثر سه نوع افزودنی: شامل پرکننده (میکروذرات آلومینا)، نایلون ۶،۶ و رزین فنولیک (نوع رزول)، بر خواص مکانیکی و حرارتی چسب اپوکسی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمون کشش نشان داد که افزایش پرکننده آلومینا سبب افزایش میزان استحکام کششی و برشی همپوشان چسب به ترتیب در نمونه‌های دمبلی و اتصال تک لبه می‌گردد. همچنین این آزمون نشان داد که افزایش میزان نایلون ۶،۶ هنگامی که از حدی بالاتر رود سبب افت شدید استحکام کششی و برشی همپوشان به ترتیب در هر دو نمونه دمبلی و اتصال تک لبه چسب‌ها می‌گردد. این حد وابسته به ظرفیت حلقه‌های اپوکسی برای جذب هیدروژن‌های آمیدی است. در بخش نتایج آزمون بررسی خواص حرارتی (TGA) مشخص گردید که افزایش میزان فنولیک سبب بهبود پایداری حرارتی می‌گردد. مناسب بودن نتایج آزمون کشش در دمای بالا نیز تاثیر افزایش رزین فنولیک است. در انتها خواص چسب ساخته شده با چسب مشابه (UHU) مقایسه گردید. نتایج در حالت اتصال تک لبه فلز به کامپوزیت نشان از برتری چسب ساخته شده در این پژوهش را دارد.

کلمات کلیدی

چسب اپوکسی
نایلون ۶،۶
فنولیک
خواص مکانیکی
پایداری حرارتی

مقدمه:

پلیمرهای اپوکسی به طور گسترده به عنوان ماتریس برای ساخت مواد کامپوزیتی و چسب ها استفاده می شود. اپوکسی ها موادی آمورف هستند و هنگام پخت پیوندهای عرضی تشکیل می دهند. این ریز ساختار موجب ایجاد بسیاری از خواص مفید مانند مدول یانگ و استحکام شکست بالا، خزش پایین و عملکرد خوب در دماهای بالا در کاربردهای مهندسی می شود. با این حال چنین ساختاری موجب ایجاد خاصیت نامطلوبی می شود که آن ها موادی نسبتاً شکننده اند و مقاومت ضعیفی در برابر شروع و رشد ترک دارند [۱]. 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 [۲]. افزودن ۱٪ حجمی نانوذرات آلومینا به اپوکسی موجب افزایش استحکام خمشی، مدول و استحکام در برابر ضربه نانوکامپوزیت ها می شود اما ضریب اصطکاک و مقاومت به سایش در مقایسه با اپوکسی خالص کاهش می یابد که دلیل این امر می تواند پراکندگی غیر یکنواخت نانوذرات در ماتریس اپوکسی باشد [۳]. در تحقیقی پرالانگو و همکاران در مقایسه استفاده از دو ذره صفحات گرافن و نانولوله های کربنی نشان دادند که افزودن صفحات گرافن، در مقادیر کمتر از ۲۵٪ حجمی و افزودن نانولوله های کربنی در مقادیر بیشتر از ۲۵٪ حجمی، موجب افزایش مدول یانگ، استحکام برشی همپوشان و چقرمگی چسب های اپوکسی می شود [۴]. مطالعات انجام شده به منظور افزایش چقرمگی این پلیمرها نشان می دهند که همواره افزودن یک جزء دوم از میکروذرات رابری و یا یک پلیمر ترموپلاستیک، به پلیمرهای اپوکسی، موجب افزایش چقرمگی می شود [۱]. در تحقیقی برگ و همکاران نشان دادند که افزودن نایلون ۶،۶ به اپوکسی موجب افزایش قابل توجهی در مقاومت کششی، خمشی، فشاری و چسبندگی اپوکسی می شود. چقرمگی، استحکام کششی و مدول یانگ ماتریس اپوکسی را تحت تأثیر قرار می دهد و معمولاً موجب کاهش این خواص می شود [۵]. می توان با افزودن پرکننده به ماتریس اپوکسی از افت این خواص جلوگیری کرد. در تحقیقی اثر افزودن نانوذرات سیلیکا و لاستیک ATBN بر خواص مکانیکی و حرارتی اپوکسی بررسی شد. همواره افزودن نانوذرات سیلیکا در محدوده ۸ تا ۸ درصد وزنی به ماتریس اپوکسی موجب افزایش مقاومت دمایی و همچنین افزایش دمای انتقال شیشه ای و استحکام برشی لبه ای شد [۶]. جوینده و همکاران در سال ۲۰۱۶ به بررسی اثر افزودن پرکننده های 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 لبه ای نمونه ها نشان داد که استحکام برشی همپوشان نمونه های حاوی ۶۰ phr آلومینا و سیلیکا نسبت به نمونه های چسب اپوکسی بدون پرکننده، به ترتیب به اندازه ۱۲٪ و ۲۰٪ افزایش یافت. همچنین مدول نمونه ها به اندازه ۷۹۷٪ و ۴۷۲٪ نسبت به نمونه چسب اپوکسی خالص بهبود یافت. از آزمون TGA نمونه هایی که دارای بهترین پاسخ در آزمون کشش بودند، معلوم شد که خواص حرارتی نمونه ها نسبت به نمونه اپوکسی خالص تغییر ناچیزی داشتند [۷]. در تحقیقی دیگر اثر افزودن میکروذرات آلومینا، آلومینیم و مس، روی پایداری دمایی و استحکام برشی چسب اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. معلوم شد که با افزودن ۱۰ درصد وزنی میکروذرات، مقاومت دمایی و استحکام برشی نسبت به اپوکسی خالص افزایش یافت [۸]. در تحقیقی مقاومت حرارتی اپوکسی با افزودن ۱۰-۳۰ درصد وزنی رزین فنولیک (نوع رزول) به آن، مورد بررسی قرار گرفت و دمای تخریب نهایی ماتریس اپوکسی از ۷۱۷ درجه سانتی گراد به ۷۵۵ درجه سانتی گراد افزایش یافت [۹]. در این تحقیق به بررسی اثر ترکیب درصد های متفاوت نایلون ۶،۶، میکروذرات آلومینا و رزین فنولیک (نوع رزول) بر خواص مکانیکی و حرارتی چسب اپوکسی از نوع دی-گلیسیدیل اتر بیس فنول آ (DGEBA)، پرداخته شده است. نایلون موجب افزایش چقرمگی می شود، برای جلوگیری از افت دیگر خواص مانند مدول و استحکام از میکروپرکننده آلومینا استفاده می کنیم. جهت افزایش مقاومت حرارتی اپوکسی از رزین فنولیک استفاده می کنیم. در این راستا از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. از آزمون کشش و برش تک لبه برای بررسی خواص مکانیکی و استحکام برشی همپوشان و از آزمون گرما وزن سنجی حرارتی (TGA) (به منظور تعیین خواص حرارتی)، طیف سنجی مادون قرمز انتقال فوریه (FTIR) (جهت شناسایی واکنش های انجام شده و پیوندهای تشکیل شده) استفاده شد. در نهایت خواص مکانیکی نمونه بهینه چسب فرموله شده در این پژوهش با خواص مکانیکی چسب تجاری UHU 300، که بهترین نمونه چسب موجود برای اتصال قطعات کامپوزیت به فلز می باشد، مورد مقایسه قرار گرفته است.

تجربی:

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، استفاد شد. همچنین از دیگر مواد:

و کار ایجاد پیوندهای عرضی، FTIR-DRS با استفاده از دستگاه طیف نگار ۶۳۰۰ شرکت JASCO ژاپن به کار گرفته شد تا گروه های عاملی موجود در ساختار رزین اپوکسی در حالت خالص و در حضور افزودنی-ها شناسایی و همچنین تغییرات پیوند های شیمیایی در طول واکنش پخت تعیین گردد.

روش ها:

۱- مراحل ساخت چسب:

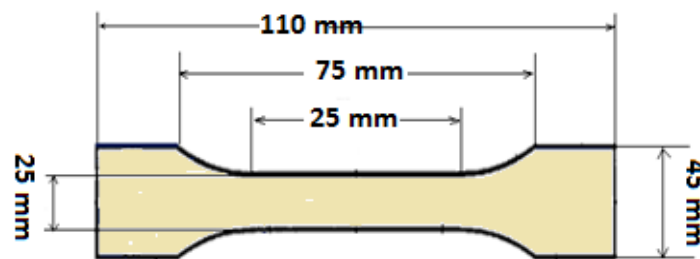
۱-۱- حل کردن نایلون در فرمیک اسید

قبل از ساخت چسب لازم است که نایلون در فرمیک

زایلن، محصول شرکت مرک آلمان، به عنوان رقیق کننده رزین اپوکسی، رزین فنولیک نوع رزول (Resol) ساخت شرکت Hirenol، پرکننده آلومینا با میانگین قطر ذرات $20\ \mu\text{m}$ محصول شرکت توما اصفهان، نایلون ۶،۶ ساخت شرکت آرل ترکیه به عنوان چقرمه کننده و فرمیک اسید، محصول شرکت مرک آلمان به عنوان حلال نایلون ۶،۶ استفاده شد.

تجهیزات:

از همزن مکانیکی مدل Heidolph RZR 2041 جهت پخش یکنواخت مواد در زمینه چسبی و همگن شدن



شکل ۱- ابعاد قالب دمبلی شکل
Picture -1 Dimensions of the dumbbell shape

اسید حل شود. جهت حل کردن نایلون ابتدا ۵ گرم از آن را وزن کرده و در ۱۰ میلی لیتر از فرمیک اسید حل می گردد. حال ظرف محتوی این دو ماده را در حمام آب ۱۰۰ درجه سانتی گراد گذاشته و به نایلون فرصت کافی برای حل شدن داده خواهد شد. این حل شدن معمولاً ۳ ساعت به طول می انجامد.

۱-۲- تهیه رزین فنولیک

فنولیک در حلال مربوطه اش (متانول) حل شد. برای حل کردن فنولیک، ۲۴۰ گرم از آن در ۸۰ میلی لیتر متانول ریخته و در دمای محیط همزده می شود.

۱-۳- ساخت چسب:

برای ساخت چسب، ابتدا جزء اول شامل شامل ۱۰ گرم رزین اپوکسی، ۳،۲ میلی لیتر زایلن و مقدار مناسب از پرکننده (با توجه به جدول شماره ۱) را در ظرف واکنش ریخته و توسط همزن مکانیکی به مدت ۱۲ دقیقه به همزده شد. دور همزن بر روی ۴۲۲ دور بر دقیقه تنظیم شد. پس از گذشت ۴ دقیقه از عمل همزدن، نایلون ۶،۶ حل شده به محیط عمل اضافه شد. رزین فنولیک طبق نسبت های آورده شده در جدول ۱ برای هر شماره از آزمایش، ۸ دقیقه پس از شروع حل کردن نایلون اضافه شد. پس از گذشت ۵ دقیقه از عمل همزدن، جزء دوم را که شامل ۱،۳ میلی لیتر سخت کننده تری اتیلن تترامین است به محیط

محصول نهایی استفاده شد. با توجه به آزمون خواص کششی پلاستیک ها (ISO-527 1,2,3)، از قالب های دمبلی شکل با ابعاد نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شد، ضخامت این قالب ۵ میلی متر می باشد. نمونه های دمبلی شکل تحت بارگذاری کششی 2mm/min قرار گرفت. 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 $101,16 \times 25,4 \times 1,5$ میلی متر و قطعه های کامپوزیتی از جنس رزین اپوکسی/الیاف کربن با ابعاد $101,16 \times 25,4 \times 2,5$ میلی متر، جهت تشکیل اتصالات تک لبه فلز-کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه های اتصال مطابق با استاندارد ASTM D5868 در دستگاه آزمون کشش تحت بار گذاری 13mm/min قرار گرفتند.

بررسی تخریب و پایداری گرمایی با دستگاه گرماوزن سنج مدل Q 5000 TA TGA انجام شد. نمونه ها از دمای محیط تا 800°C تحت گاز نیتروژن با سرعت 10°C/min گرما داده شد. وزن نمونه ها حدود 10 mg بود که به شکل صفحه های کوچک برش داده شده و پس از قرار گرفتن روی صفحه های آلومینیومی تا دمای 800°C گرما داده شدند. دماهای شروع تخریب (T_{DT}) و حداکثر سرعت کاهش وزن (T_{max}) و مقدار کربن (ذغال) باقی مانده یا کسر غیرقابل فرار پس از دمای 800°C مشخص شد. همچنین به منظور بررسی ساز

جدول ۱- جدول طراحی آزمایش تاکوچی
Table-1 Taguchi Experiment Design table

Number of Experiment	Alumina Filler (pph)	Nylon 6,6 (pph)	Phenolic Resin (pph)
1	65	15	40
2	65	20	50
3	65	25	60
4	70	15	50
5	70	20	60
6	70	25	40
7	75	15	60
8	75	20	40
9	75	25	50

خشک شدن سطوح، محل هایی که قرار است چسب روی آن قرار بگیرد توسط کاغذ سمباده، زبر و ناصاف شدند. برای کامپوزیت از سمباده با درجه زبری ۱۸۰۰ (خیلی نرم) و برای فولاد از سمباده با درجه زبری ۱۸۰ (خیلی زبر) استفاده شد.

نتایج و بحث

با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که بیشترین میزان استحکام کششی مربوط به نمونه شماره ۸ و کمترین آن مربوط به نمونه شماره ۳ می باشد. برای داشتن استحکام بالا لازم است آلومینا در سطح بالای خود باشد. در نمونه شماره ۳ که دارای ضعیف ترین استحکام کششی است، میزان پرکننده آلومینا، نایلون ۶،۶ و رزین فنولیک به ترتیب ۶۵، ۲۵ و ۶۰ pph است. در اینجا همانگونه که دیده می شود پایین بودن میزان استحکام ناشی از سطح پایین آلومینا، سطح بالای رزین فنولیک و نایلون ۶،۶ می باشد. همواره اضافه کردن رزین فنولیک به رزین اپوکسی به عنوان یک عنصر آلیاژی سبب افزایش استحکام می گردد [۱۰]. برای تغییر عملکرد رزین فنولیک ۲ دلیل را می توان ذکر کرد. اول اینکه رزین فنولیک در هنگام پخت به علت تولید آب، به مقدار بسیار کم حباب ایجاد می کند [۱۱] (جهت حذف حباب ها لازم است از اتوکلاو استفاده شود)، پس حضور فنولیک در سطح بالا (مانند نمونه شماره ۳) باعث ضعف در استحکام نهایی می شود. باید گفت که رزین فنولیک رزول در مقایسه با نوع دیگر آن در هنگام پخت تولید حباب کمتری دارد. دلیل دوم تاثیر نامطلوب نایلون ۶،۶ بر سیستم در سطوح بالا است. در بخش دوم جدول فوق نتایج به

واکنش اضافه شد و همزدن ۵ دقیقه دیگر ادامه پیدا کرد. تعداد تکرار هر نمونه آزمایش ۳ مرتبه بود.

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- 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 ی 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.

آماده سازی سطحی:

برای دستیابی به حداکثر کارایی اتصال، سطوح طی دو مرحله آماده سازی می شوند. ابتدا سطوح به مدت ۱۵ دقیقه در حلالی مانند تینر شسته و چربی زدایی شدند، سپس به مدت چند لحظه در آب ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شده و پس از خارج شدن از آن، به گرمکن جهت خشک کردن منتقل گردیدند. پس از

جدول ۲- نتایج مربوط به خواص کششی نمونه های دمبلی شکل
Table -2 Tensile Test Results of Dumbbell Shape Samples

Number of Experiment	Lap Shear Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Strain	Toughness (KJ/m ³)
1	0.80	11.29	0.495	273.22
2	0.61	7.80	0.730	384.65
3	0.55	7.17	0.612	374.76
4	0.96	8.98	0.603	359.31
5	0.69	5.24	0.742	377.93
6	0.76	4.77	0.869	406.02
7	0.72	6.61	0.764	442.32
8	1.12	13.82	0.366	308.05
9	0.67	6.17	0.701	388.02
Neat Epoxy	1.90	40.33	0.042	40.10

بالا بودن سطح آلومینا می باشد. البته با مقایسه این افت (افت مقدار چقرمگی در نمونه شماره ۸) با افت چقرمگی در نمونه شماره ۱ مشاهده می گردد که تنها دلیل بالا بودن افت چقرمگی در نمونه شماره ۸ نسبت به نمونه شماره ۱ تاثیر افزایش نایلون ۶،۶ از سطح ۱ به ۲ است. پس با توجه به موارد گفته شده می توان نتیجه گرفت که سطح میانی نایلون ۶،۶ بسیار حساس به تغییرات می باشد.

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

۲- نتایج آزمون کشش نمونه های اتصال فلز به کامپوزیت

دست آمده برای مدول آورده شده است. مدول محاسبه شده در اینجا بین نقاط ۰،۲۵ تا ۰،۷۵ استحکام برشی همپوشان در نظر گرفته شده است. بیشترین مدول به دست آمده در این جدول مربوط به نمونه شماره ۸ و کمترین آن مربوط به نمونه شماره ۶ می باشد. با نگاهی به نمودار (الف) شکل ۲ بیشترین افت مدول در نمونه شماره ۶ می باشد. نمونه شماره ۶ دارای بالاترین سطح نایلون ۶،۶ می باشد. دقیقاً همانطور که مشاهده می گردد از شروع سطح دوم این عامل، افت مدول حادث شده است و در سطح سوم به بیشترین میزان خود رسیده است. این نشان می دهد که حتی با حضور فنولیک و تغییرات آن نقش مخرب نایلون ۶،۶ در سطوح بالا مشاهده می شود. تغییرات چقرمگی در نمودار (ب) شکل ۲ نشان می دهد که در نمونه شماره ۸ افت میزان چقرمگی رخ داده است. دلیل این امر تنها



شکل ۲- نمایش گرافیکی تغییرات (الف) مدول و (ب) چقرمگی نمونه های دمبلی شکل
Picture -2 Graphical Representation of Changes. A) Modulus B) Toughness of Dumbbell Shape Samples

به ویسکوزیته رزین و دمای پخت می باشد [۱۲]. ویسکوزیته پایین و دمای پخت نزدیک به محیط برای رسیدن به این هدف مطلوب است. دمای پخت بالا سبب از دست رفتن کوچک مولکول ها شده و خاصیت تر سازی سطوح از بین می رود [۱۳]. البته دلیل دیگری نیز برای استفاده نکردن از دمای بالا برای پخت وجود

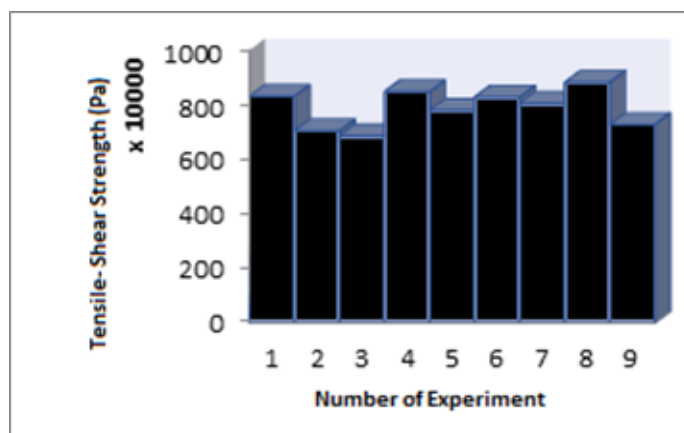
در جدول ۳، نتایج مربوط به آزمون کشش نمونه های اتصال تک لپه فلز به کامپوزیت آورده شده است. با توجه به جدول ۳ و شکل ۳ مشاهده می شود که نمونه شماره ۸ و ۳ به ترتیب دارای بیش ترین و کمترین میزان استحکام برشی همپوشان هستند. این نتیجه مشابه نتایج نمونه های دمبلی شکل است

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون کشش نمونه های اتصال تک لپه
Table-3 Tensile Test Results of Single Lap Joints Samples

Number of Experiment	Lap Shear Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Strain	Toughness (KJ/m3)
1	8.31	135.62	0.084	359.40
2	7.04	97.79	0.0863	338.33
3	6.85	109.84	0.065	212.30
4	8.47	92.73	0.101	453.95
5	7.79	100.61	0.107	417.49
6	8.27	112.58	0.086	387.54
7	8.05	109.65	0.082	342.63
8	8.82	120.96	0.083	330.72
9	7.26	107.88	0.068	243.22
Neat Epoxy	3.20	81.91	0.029	30.13

دارد و آن هم عدم توانایی کارکرد نایلون ۶،۶ در سیستم های پخت دما بالا است [۲]. در این آزمایش نیز به دلیل انتخاب ویسکوزیته مناسب و همگن بودن سیستم چسبندگی از طریق نفوذ و ایجاد درگیری در حفره های سطوح انجام می گیرد. بالاترین مدول ثبت شده در این جدول مربوط به نمونه شماره ۱ و کمترین آن مربوط به نمونه شماره ۴

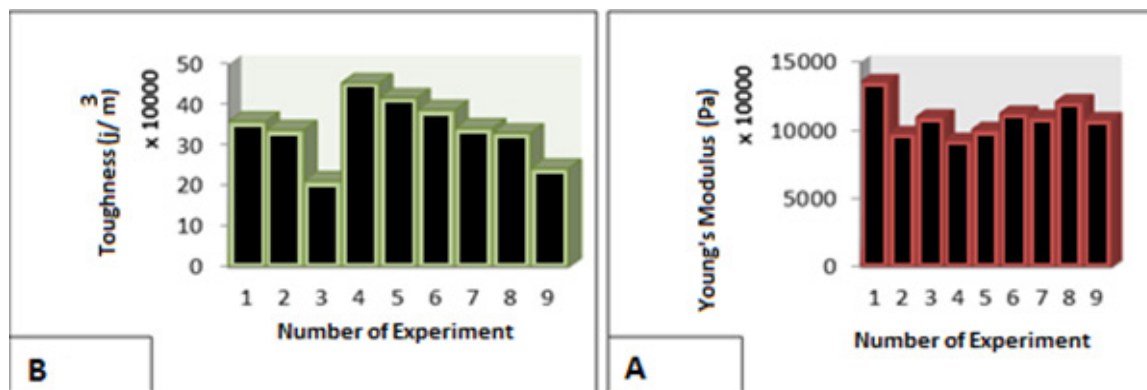
که در جدول ۲ به آن اشاره شد. این عملکرد نشان می دهد که چسب ساخته شده دارای خاصیت تر سازی خوبی است و به خوبی می تواند سطوح را تحت تاثیر این تر سازی قرار دهد. افزایش رزین فنولیک بر این خاصیت می افزاید. دلیل این امر این است که رزین فنولیک چسبندگی و سازگاری خوبی با سطوح فلزات می تواند بر قرار کند که البته این امر وابسته



شکل ۳- نمایش گرافیکی تغییرات استحکام برشی- کششی نمونه های اتصال تک لپه
Picture-3 Graphical Representation of Changes of Tensile-Shear Strength of Single lap Joints Samples

رزین اپوکسی را دارد. این رزین در هنگام پخت حالت ترد شدن به خود می گیرد پس، از رزین اپوکسی برای کاهش این خاصیت در آلیاژ سازی از آن استفاده می کنند [۱۲ و ۲]. پس تاثیر پذیری سیستم از تغییرات رزین فنولیک بیشتر از سایر افزودنی ها است، چرا که میزان مصرفی رزین فنولیک در این سیستم زیاد و همچنین دارا بودن خواصی متفاوت از رزین اپوکسی است. دلیل دوم افزایش میزان رزین موجود در محیط (با اضافه شدن رزین فنولیک) و به تبع آن کاهش

می باشد. با نگاهی به مدول های نمونه های شماره ۱ و ۸ در شکل (۴) دیده می شود که بالا بودن این مدول ها در پایین ترین سطح از فنولیک به دست آمده است (این نمونه ها استحکام بالایی نیز دارند). دلیل این عملکرد این است که افزایش بیش از حد (بیش از نیمی از رزین پایه) رزین فنولیک در سیستم چسبی بر پایه اپوکسی باعث اختلال در عملکرد رزین پایه می شود [۱۴]. با مشاهده همزمان نمودار های (الف) و (ب) در شکل ۴ مشاهده می شود که سطح



شکل ۴- نمایش گرافیکی تغییرات (الف) مدول و (ب) سطح زیر نمودار نمونه های اتصال تک لبه
Picture-4 Graphical Representation of Changes. A) Modulus B) Toughness of Single lap Joints Samples

غلظت آلومینا در سیستم می باشد.

زیر منحنی از نمونه شماره ۴ تا ۹ روندی نزولی دارد. یکی از دلایل این عملکرد افزایش سطح آلومینا به عنوان یک عامل ایجاد کننده استحکام و سختی است چرا که همزمان می بینیم مدول در حال افزایش است.

اثر افزایش رزین فنولیک بر پایداری حرارتی چسب اپوکسی DGEBA
پس از انجام آزمون کشش نمونه های دمبلی شکل و اتصال تک لبه، تحلیل نتایج مربوط به آنها انجام

آنالیز واریانس

جدول ۴- تحلیل واریانس نتایج حاصل از اتصالات تک لبه
Analysis of Variance (ANOVA) Results of Single Lap Joints -Table4

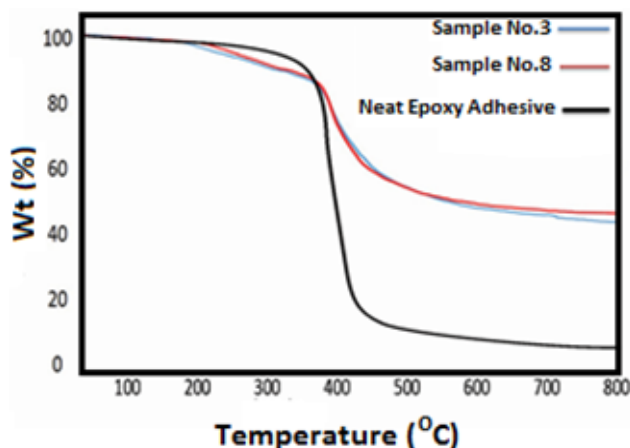
variable	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Alumina Filler	2	1.62313	1.62313	0.081157	40.61	0.024
Nylon 6,6	2	1.11862	1.11862	0.055931	27.99	0.034
Phenolic Resin	2	2.15473	2.15473	1.07736	53.91	0.018
Residual (error)	2	0.03997	0.03997	0.01998		
Total	8	4.93645				

گردید. در این مرحله بهترین و بدترین نمونه بر طبق فاکتورهای مکانیکی از قبل تعیین شده شناسایی شدند. نمونه شماره ۸ به عنوان بهترین نمونه و نمونه شماره ۳ به عنوان بدترین نمونه از نظر خواص مکانیکی تعیین گردیدند. به همین منظور جهت شناخت بیشتر خواص از این دو فرمولاسیون، آزمون TGA به عمل آورده شد.

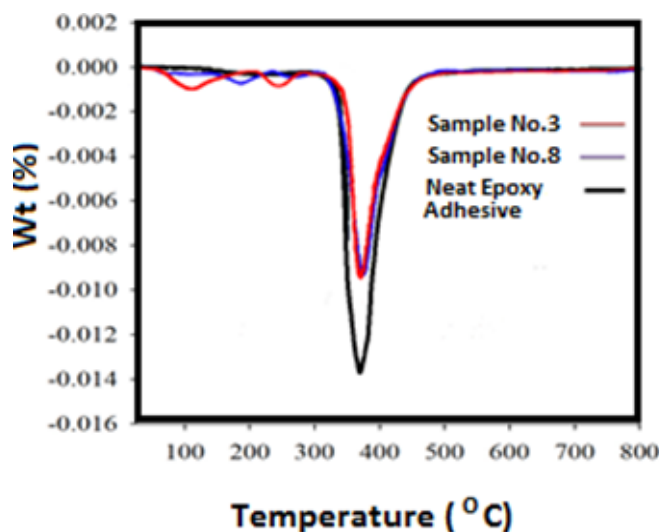
در جدول ۴ آنالیز واریانس نتایج ساخت چسب آورده شده است. مشاهده می شود رزین فنولیک بیشترین میزان اثر-گذاری را بر نتایج دارد. دو مورد از دلایل بالا بودن میزان اثر گذاری رزین فنولیک بر سیستم به این شرح است: اول اینکه رزین فنولیک جزء محدود رزین هایی است که بیشترین کاربرد و تاثیر گذاری بر

مشاهده می کنیم که دمای شروع تخریب در این دو نمونه نسبت به نمونه اپوکسی خالص افزایش یافته است. این افزایش مربوط به تاثیر افزایش رزین فنولیک می باشد. دلیل آن هم این است که انرژی شکست پیوند های تشکیل یافته با حلقه فنل بالا می باشد. میزان زغال نیز با افزایش حلقه های فنل

در نمودارهای زیر نتایج این آزمون آورده شده است. در نمودار شکل ۶ مشاهده می کنیم که قبل از نقطه بیشینه سرعت از دست دادن جرم دو افت در نمودار (افزایش لحظه ای سرعت) دیده می شود. وجود این دو افت به دو دلیل است. افت حاصل شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد ناشی از دست رفتن (تبخیر شدن)



شکل ۵- منحنی TGA چسب اپوکسی خالص / نمونه شماره ۳ / نمونه شماره ۸
Picture-5 TGA Diagram of Neat Epoxy Adhesive/ Sample No.3/ Sample No.8



شکل ۶- منحنی DTG چسب اپوکسی خالص / نمونه شماره ۳ / نمونه شماره ۸
Picture -6 DTG Diagram of Neat Epoxy Adhesive/ Sample No.3/ Sample No.8

افزایش می یابد (افزایش میزان کربن). افزایش زغال تشکیل یافته باعث کاهش تولید گازهای قابل احتراق، کاهش گرمازایی در طول واکنش پیرولیز و مهار هدایت حرارتی مواد قابل سوختن می شود [۱۵].

۳- نتایج حاصل از آزمون FTIR

جهت شناسایی گروه های عاملی موجود در شبکه پیوندی چسب آلیاژی اپوکسی / نایلون ۶،۶ رزین فنولیک و همچنین مقایسه کیفی پیوند های موجود در ساختار از آزمون FTIR استفاده شد. شکل ۷ نتیجه به دست آمده از آزمون FTIR است. شکل (الف) مربوط به نمونه

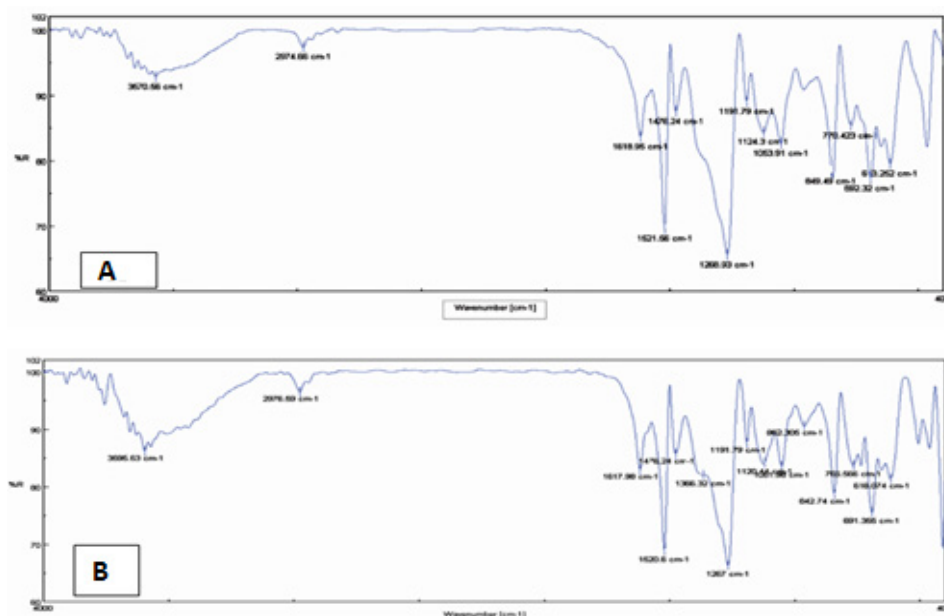
کوچک مولکول ها می باشد. این افت به دلیل پایین بودن سطح رزین فنولیک و به تبع آن پایین بودن میزان کوچک مولکول ها در نمونه شماره ۸ دیده نمی شود. افت مشاهده شده در دمای ۲۸۰ درجه سانتی گراد نشان از تخریب گروه های هیدروکسیل ثانویه می باشد. افت اصلی و بزرگ نیز مربوط به تخریب گروه های بیس فنل آ است که معمولاً بین دمای ۳۶۰ تا ۳۹۰ رخ می دهد. تخریب های بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی گراد نیز مربوط به واکنش های اکسیداسیون حرارتی است [۱۴].

جدول ۵- شاخص های پایداری گرمایی چسب های اپوکسی خالص / نمونه شماره ۸ / نمونه شماره ۳
Table -5 Thermal Stability Factors of Neat Epoxy/ Sample No.8/ Sample No.3 Adhesives

sample	Neat Epoxy	Sample No.8	Sample No.3
$T_{IDT} (^{\circ}C)$	304	332.54	333.45
$T_{max} (^{\circ}C)$	370	366.22	365.24
Char (Wt%) at 600 $^{\circ}C$	8.8	47.21	43.82

را نشان می دهد. پیوند های خمیده و زاویه دار مربوط به گروه های تشکیل یافته CH_2 ناشی از اختلاط در عدد موجی 1475 cm^{-1} دیده می شود. همانگونه که در شکل های دو طیف زیر پیداست هیچ گونه تغییری در عدد های موجی و نحوه جای-گذاری آنها در بدترین بهترین نمونه تشخیص یافته شده در بخش استحکام مشاهده نمی شود [۱۶ و ۱۷].

شماره ۸ و شکل (ب) مربوط به نمونه شماره ۳ است. پیک پهن موجود در عدد موجی 3596 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH شبکه هیدروکسیل چسب آلیاژی است. ارتعاش مشاهده شده در عدد موجی 2976 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه NH است. دو پیک شارپ موجود در عدد های موجی 1520 و 1267 cm^{-1} مربوط به پیوند دو گانه کربن با عناصری مانند اکسیژن



شکل ۷- طیف FTIR (الف) نمونه شماره ۳. (ب) نمونه شماره ۸
Picture-7 FTIR Spectra of A) Sample No.3, B) Sample No.8

مقایسه چسب فرموله شده در این پژوهش با چسب UHU Plus end fest 300
می توان گفت که یکی از اهداف این پژوهش ساخت چسبی قابل رقابت با مشابه خارجی خود است. چسبی که هم در دمای محیط خواص مکانیکی مطلوب و برجسته ای داشته باشد و هم در دمای بالا با کمترین افت خواص را داشته باشد. چسب UHU300 به عنوان بهترین نمونه موجود برای اتصال قطعات کامپوزیت به فلز می باشد. اطلاعات نمونه دمبلی شکل و اتصال تک

و نیتروژن است. ارتعاشات موجود در 1617 و 1476 cm^{-1} مربوط به جذب کششی حلقه آروماتیک است. پیک مشاهده شده در عدد موجی 842 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی تقویت شده آلومینیوم با اکسیژن است. دیگر ارتعاشات موجود در عدد های موجی پایین تر از مقدار 1190 cm^{-1} مربوط به پیوندهای یگانه عناصر کربن-کربن و کربن-نیتروژن است. پیک برجسته عدد موجی 691 cm^{-1} حاصل از گروه های فنلی است. با اضافه شدن رزین فنل به مخلوط چسبی حضور حلقه فنل در مخلوط چسبی در پیک 1500 cm^{-1} خود

جدول ۶- مقایسه نتایج حاصل از آزمون کشش نمونه چسب تجاری UHU300 و نمونه بهینه در این پژوهش
Table6. Comparison of Tensile Test Results of UHU300 Commercial Adhesive and Optimal Sample in This Study

Sample	Tensile- Shear Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Strain	Toughness (kJ/m3)
UHU300	4.66	321.56	1.45	16.36
Optimal Sample	8.8	120.961	8.3	330.72

لبه (فولاد ضد زنگ به کامپوزیت رزین اپوکسی/الیاف کربن) این چسب به شرح زیر است. نتایج نشان می دهد استحکام برشی، کرنش و چقرمگی نمونه چسب ساخته شده در این پژوهش بیش تر از نمونه چسب تجاری است. اما مدول نمونه چسب تجاری حدوداً ۲،۵ برابر نمونه چسب ساخته شده در این پژوهش است، کاهش مدول در این نمونه به دلیل حضور نایلون می باشد. در کل می توان گفت در کاربردهایی که نیاز به استحکام و چقرمگی بالا باشد، چسب فرموله شده در این پژوهش بسیار مناسبتر و قابل رقابت با نمونه خارجی (چسب UHU300) می باشد.

نتیجه گیری:

در این پژوهش اثر افزودن میکروذرات آلومینا به عنوان پرکننده، نایلون ۶،۶ به عنوان چقرمه کننده و رزین فنولیک به عنوان بهبود دهنده خواص حرارتی بر خواص چسب اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که چقرمگی چسب-ها نسبت به نمونه اپوکسی خالص افزایش چشمگیری داشته است. اما مدول و استحکام چسبها افت پیدا کرده است. در نمونه های اتصال فلز به کامپوزیت، مشاهده می شود که کلیه خواص مکانیکی نسبت به اپوکسی خالص افزایش یافته است. که نشان دهنده چسبندگی خوب نمونه چسب های ساخته شده به سطوح اتصال است. می توان گفت که با افزودن ۷۵ pph میکروذرات آلومینا، ۲۰ pph نایلون و ۴۰ pph رزین فنولیک، به اپوکسی استحکام برشی همپوشان، مدول یانگ و چقرمگی به ترتیب به میزان ۱۷۵٪، ۴۷٪، ۹۹۷٪ نسبت به اپوکسی خالص بهبود می یابد. افزودن رزین فنولیک به ماتریس اپوکسی موجب افزایش مقاومت حرارتی در چسب اپوکسی می شود و دمای شروع تخریب حرارتی را تقریباً به میزان ۲۸ درجه سانتی گراد نسبت به اپوکسی خالص افزایش می دهد.

مراجع

- 1- Giannakopoulos G., Masania K., Taylor A.C., Toughening of Epoxy Using Core-Shell Particles, *Journal of Materials Science*, -327 ,46 2011 ,338.
- 2- Petrie E.M., *Epoxy Adhesive Formulations*. McGraw Hill Professional, 2005.
- 3- Bazrgari D., Moztarzadeh F., abbagh-Alvani A.A., Rasoulboroujeni M., Tahriri M., Tayebi L., Mechanical Properties and Tribological Performance of Epoxy/Al₂O₃ Nanocomposite, *Ceramics International* ,2018 ,1224-1220, 44.
- 4- Han S., Meng Q., Araby Sh., Liu T., Demiral M., Mechanical and Electrical Properties of Graphene and Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Adhesives: Experimental and Numerical Analysis, *Composites Part A* ,126-116 ,120 2019.
- 5- Bragg T., Alvarez-Castillo A., Trejo-Duran M., and Castano V., Preparation and Properties of (Epoxy Resin)/ (Nylon 6,6 Oligomer) Blends, *Chemistry & Chemical Technology*, 2009 ,(2)3.
- 6- Kinloch A.J., Lee J.H., Taylor A.C., Sprenger S., Eger C., and Egan D., Toughening Structural Adhesives via Nano-and Micro-Phase Inclusions. *The Journal of Adhesion*, -79,867 2003 ,873.
- 7- Jouyandeh M., Moini Jazani O., Navarchian A.H., and Saeb, M.R., High-Performance Epoxy-Based Adhesives Reinforced with Alumina and Silica for Carbon Fiber Composite/Steel Bonded Joints, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2016 ,1695-1685 ,(23)35.
- 8- Ghosh P.K., Halder S., Goyat, M.S., Karthik G., Study on Thermal and Lap Shear Characteristics of Epoxy Adhesive Loaded with Metallic and Non-Metallic Particles, *The Journal of Adhesion*, 2013 ,75-55 ,89.
- 9- Al-Muaikeel N.S., and Shokralla S.A., Thermal Properties of Epoxy (DGEBA)/Phenolic Resin (Novalac) Blends, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 1)35B), 2010 ,14-7.
- 10- Learmonth G.S., Searle D.P., "Thermal Degradation of Phenolic Resins", *Journal of Applied Polymer Science*, 1969 ,13,437.
- 11- Hou T.H., Bai J.M., Baughman J.M., Processing and Properties of A Phenolic Composite System, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006 ,502-495 ,(5) 25.
- 12- Bishopp, J., *Aerospace: A Pioneer in Structural Adhesive Bonding*. Handbook of Adhesives and Sealants, 2005 ,347-215 ,1.
- 13- Gardziella, A., Pilato, L. A., & Knop, A., *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. Springer Science & Business Media, 2013.
- 14- Saito S., Sasabe H., Nakajima T., "Dielectric Relaxation and Electrical Conduction of Polymers as a Function of Pressure and Temperature", *Journal of Polymer Science*, 1968 ,1297 ,(6)2.
- 15- Learmonth G.S., Searle D.P., "Thermal Degradation of Phenolic Resins", *Journal of Applied Polymer Science*, 13,437,1969.
- 16- Smith, B. C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press.
- 17- Griffiths, P. R., and De Haseth, J. A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, 2007 ,171.