

تأثیر اجزای مختلف در فرمول بندی چسب‌های پایه اپوکسی بر خواص چسب

مریم علی اکبری^۱، امید معینی جزنی^{۲*}، مریم جوینده^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۰۲ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۰۱

پیام‌نگار: o.moini@eng.ui.ac.ir

چکیده

رزین‌های اپوکسی به دلایلی چون چسبندگی زیاد، مقاومت شیمیایی و گرمایی مطلوب، خواص عالی مکانیکی و مقاومت الکتریکی بسیار بالا می‌توانند به عنوان پوشش سطوح و یا چسب تحت شرایط محیطی متفاوت به کار روند. چسب‌های اپوکسی غالباً دارای فرمول نسبتاً پیچیده از اجزایی‌اند که هر یک دارای خواص منحصر به فردی است. اجزای تشکیل دهنده چسب بر حسب نوع جنس سطوح توام با شرایط کاربرد متصل شونده، هزینه تمام شده، و خواص مورد نیاز تعیین می‌شوند. می‌توان با ایجاد تغییراتی در اجزای فرمول چسب‌های اپوکسی از قبیل مخلوط کردن رزین‌های اپوکسی با رزین‌های دیگر، انتخاب عامل پخت مناسب، افزودن اصلاح‌کننده‌ها، پرکننده‌های آلی و معدنی، و چقرمه‌کننده‌ها، خواص این‌گونه چسب‌ها را برای کاربردهای متنوع بهبود بخشید. در این مقاله به بررسی اجزای معمول تشکیل دهنده فرمول چسب‌های اپوکسی می‌پردازیم و ارتباط بین این مواد و خواصی را بررسی می‌کنیم که به چسب می‌دهند.

کلیدواژه‌ها: چسب‌های اپوکسی، اجزای فرمول، عامل پخت، پرکننده، چقرمه‌کننده.

۱. مقدمه

مقرون به صرفه بودن است [۱]. چسب‌ها، بنا به موارد مصرف، به ساختاری و ناساختاری تقسیم‌بندی می‌شوند. معمولاً چسب‌هایی را ساختاری گویند که در چسباندن اجزای سازنده جسمی که باید تحت تنش زیاد قرار گیرد به کار می‌روند. چسب‌های ناساختاری موادی‌اند که موجب اتصالات ضعیف چسبی می‌شوند و عمل تثبیت را انجام نمی‌دهند [۲]. از جمله چسب‌های ساختاری پرمصرف می‌توان اپوکسی، پلی‌یورتان و آکرلیک را برشمرد. در جدول (۱)، خواص این سه نوع چسب ساختاری درج شده است.

آدمی از دیرباز چسب‌ها را برای مصارف گوناگون به کار گرفته است. اتصالات چسبی غالباً در بخش‌های متعدد به عنوان پوشش در صنایع خودرو، کشتی‌سازی، حمل و نقل، صنایع فضایی و دیگر صنایع به کار می‌روند. از جمله مزایای اتصالات چسبی نسبت به سایر روش‌های اتصال مکانیکی، استحکام زیاد نسبت به وزن، مقاومت در برابر خوردگی گالوانی، توانایی اتصال سطوح نازک، توانایی اتصال مواد نامشابه، توزیع یکنواخت تنش در سراسر اتصال، افزایش انعطاف پذیری سیستم، مقاومت محیطی بالا، و سریع و

* اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

جدول ۱. برخی خواص سه نوع چسب ساختاری [۲].

خواص در دمای ۲۰ درجه سلسیوس	اپوکسی	پلی‌یورتان	آکریلیک چقرمه شده
استحکام برشی (MPa)	۲۵-۱۵	۲۵-۱۵	۲۵-۱۵
استحکام کششی (MPa)	۴۰-۲۰	۲۵-۱۵	۳۵-۱۵
مدول کششی (GPa)	۱-۶	۰-۰/۵	۰-۰/۵
کرنش کششی شکست (%)	۱-۴	۱۰	۵۰
انرژی شکست (KJm^{-2})	۰/۳-۱/۵	> ۵	-
دمای انتقال شیشه‌ای	۳۵-۵۰	۳۰-۳۵	-
ویژگی‌ها			
مقاومت خزشی	عالی	ضعیف	ضعیف
مقاومت رطوبتی	عالی	متوسط	خوب
مقاومت گرمایی	خوب	متوسط	متوسط
پخت محیطی در دمای بالا	محیطی-دما بالا	محیطی	محیطی
زمان پخت	متوسط- طولانی	متوسط	کوتاه
قابلیت پر کردن شکاف	بلی	بلی	خیر

در جدول (۲) نمونه چسب‌های تجاری اپوکسی با نام‌های آرال‌دیت^۱ و لاکتایت^۲ که به ترتیب متعلق به شرکت‌های آرال‌دیت و هنکل آلمان‌اند، درج است.

با وجود دو جزئی بودن این چسب‌ها، بسته به نیاز صنایع و کاربردهای خاص، می‌توان با مخلوط کردن رزین اپوکسی با رزین‌های دیگر، افزودن تقویت‌کننده‌ها و پرکننده‌های آلی و معدنی، خواص چسب‌های اپوکسی را برای کاربردهای متنوع بهبود بخشید. در این تحقیق، به اجزای مختلف فرمول چسب‌های اپوکسی اشاره و تأثیر هر یک از آن‌ها بر خواص مکانیکی و گرمایی چسب‌ها بررسی خواهد شد.

۲. اجزای فرمول چسب‌های اپوکسی

اجزای مختلف تشکیل‌دهنده فرمول چسب‌های اپوکسی از این قرارند: جزء پایه، عامل پخت، شتاب‌دهنده، حلال، پرکننده، نرم‌کننده و چقرمه‌کننده.

به اعتبار خواص شیمیایی و فیزیکی رزین‌های اپوکسی و مشتقات آن (اپوکسی‌نووالاک)، چسب‌های اپوکسی نسبت به چسب‌های پلی‌یورتان و آکریلیک، از اهمیت بیشتری برخوردارند.

در سال ۱۹۵۰ میلادی، صنایع چسب‌سازی با ظهور چسب‌های اپوکسی دچار تحول عظیمی شدند، زیرا این چسب‌ها توانایی اتصال به اکثر مواد از جنس‌های متفاوت را داشتند، بدون این‌که نیازی به اعمال گرما یا فشار داشته باشند. چسب‌های اپوکسی از واکنش دو جز تهیه می‌شوند، اولین جز شامل یک رزین اپوکسی و دومین جز یک عامل پخت است. اگر چه چسب‌های اپوکسی را می‌توان به صورت تک جزئی و با حرارت نیز پخت، اما بیشتر به عنوان سامانه‌های دو جزئی به کار گرفته می‌شوند. سامانه‌های تک جزئی به شکل پودر، گرانول یا نوار در بازار عرضه یافت می‌شوند. بنابراین، آن‌ها را بر حسب کاربرد می‌سازند و انتخاب می‌کنند. این چسب‌ها (انواع رزین‌های اپوکسی متداول) بسیاری از خواص مطلوب، از جمله جمع‌شدگی مناسب با چسبندگی خوب به همه سطوح، خزش کم در زیر بار، مقاومت بالا در برابر عوامل شیمیایی، قابلیت پخت تحت گرما و فشار کم را دارند [۳].

1. Araldite
2. Loctite

جدول ۲. نمونه چسب‌های آردایت و لاکتایت ساخت شرکت‌های آردایت و هنکل آلمان [۴و۵].

نام چسب	توضیحات	نام چسب	توضیحات
آردایت ۲۰۱۱	<ul style="list-style-type: none"> مناسب برای مصارف عمومی چسب‌کاری جمع شدگی کم عمر کاری طولانی 	آردایت ۲۰۳۱	<ul style="list-style-type: none"> چسب چقرمه مناسب برای اتصالات فلزی و کامپوزیتی، چسبندگی خوب به پلی‌امید/ نایلون
آردایت ۲۰۱۲	<ul style="list-style-type: none"> پخت سریع مناسب برای مصارف عمومی چسب‌کاری جمع شدگی کم 	لاکتایت ۹۴۹۲	<ul style="list-style-type: none"> مقاوم در برابر دماهای بالا مناسب برای مصارف عمومی چسب‌کاری و چسباندن ابزارهای الکتریکی و قالب‌های شیشه‌ای
آردایت ۲۰۱۳	<ul style="list-style-type: none"> مناسب برای کاربردهای عمومی جمع شدگی کم 	لاکتایت ۹۴۶۶	<ul style="list-style-type: none"> چسب چقرمه مناسب برای مصارف عمومی مناسب برای اتصال طیف وسیعی از مواد مانند فلزات، سرامیک و اکثر پلاستیک‌ها
آردایت ۲۰۱۴	<ul style="list-style-type: none"> خمیر خاکستری مقاومت دمایی و شیمیایی بالا جمع شدگی کم 	لاکتایت ۳۴۳۰	<ul style="list-style-type: none"> چسب ۵ دقیقه‌ای مناسب برای چسب‌کاری‌هایی که در آن‌ها نیاز به خط چسب‌کاری شفاف باشد آرمانی برای اتصال شیشه، صفحات تزئینی و نمایشگرها و مصارف عمومی در زمینه تعمیر قطعات
آردایت ۲۰۱۵	<ul style="list-style-type: none"> خمیری چقرمه مناسب برای SMC، GRP و سطوح نامتشابه جمع شدگی پایین 	لاکتایت ۳۴۲۱	<ul style="list-style-type: none"> چسبی است با مصارف عمومی آرمانی برای اتصال فلزات، پلاستیک‌ها و اکثر سطوح دیگری که ممکن است در معرض رطوبت قرار گیرند

۲-۱-۱ جزء پایه

سال ۱۹۳۹ کشف کرد و به ثبت رسانید. دو دسته عمده رزین‌های اپوکسی، یعنی رزین اپوکسی گلیسیدیل و اپوکسی غیر گلیسیدیل یافت می‌شود. اپوکسی گلیسیدیل بیشتر به عنوان گلیسیدیل اتر، گلیسیدیل استر و گلیسیدیل آمین طبقه بندی شده است. اپوکسی گلیسیدیل از طریق واکنش تراکمی یک ترکیب دی‌هیدروکسی، دی‌بیسیک^۴ اسید یا یک دی آمین و اپی‌کلروهیدرین^۵ تهیه می‌شود. اپوکسی‌های غیر گلیسیدیل رزین‌های آلیفاتیک و سیکلو آلیفاتیک اپوکسی هستند. آنها با استفاده از پراکسایش^۶ پیوند دوگانه اولفینی تهیه می‌شوند. اپوکسی‌های آلیفاتیک حلقوی در تهیه چسب‌ها و

جزء اساسی تشکیل‌دهنده چسب است که مشخصه‌های اصلی یک چسب شامل قابلیت ترشوندگی، ویژگی‌های پخت، استحکام اتصال چسبی و مقاومت محیطی است. در فرمول یک چسب، اغلب دارای بزرگ‌ترین جزء وزنی است. هنگامی که جزء پایه چسب انتخاب شد، سایر اجزای مورد نیاز نیز بر اساس آن تعیین می‌شوند. جزء پایه، یک بسپار مصنوعی یا طبیعی و یا ترکیبی از چند بسپار (آلیاز بسپار) است.

۲-۱-۲ رزین اپوکسی

رزین‌های اپوکسی را یک شیمیدان سوئیسی، دکتر پیر کاستان^۳، در

3. Pierre Castan
4. Dibasic
5. Epichlorohydrin
6. Peroxidation

1. Sheet Moulded Composite
2. Glass Reinforced Plastic

می‌توان با استفاده از برخی افزودنی‌ها مرتفع کرد، که در بخش‌های بعدی به آن‌ها خواهیم پرداخت.

۲-۱-۲ آلیاژهای اپوکسی

انواع بسپارها، اعم از گرماسخت‌ها و گرمانرم‌ها، می‌توانند با رزین‌های اپوکسی ترکیب شوند تا مجموعه‌ای از خواص نهایی مورد نظر را فراهم آورند. از متداول‌ترین بسپارهای مورد استفاده می‌توان به رزین‌های فنولیک، نایلون، پلی‌سولفید و پلی‌یورتان اشاره کرد. آلیاژهای چسبی اپوکسی معمولاً در کاربردهای ساختاری مانند صنایع هوا-فضا که در آن خواص بهینه‌ای از هر جزء مورد نیاز است، به کار می‌روند. از آلیاژهای اپوکسی به عنوان جز پایه به منظور بهبود خواصی چون انعطاف‌پذیری، مقاومت گرمایی، افزایش طول، چقرمگی و استحکام در برابر ضربه استفاده می‌شود. در ادامه، به اثر چند مورد از این بسپارها بر خواص چسب‌های اپوکسی اشاره می‌شود [۷].

- فنولیک: مقاومت دمایی بالا
 - نایلون: بهبود چقرمگی و استحکام پوستگی
 - پلی‌سولفید: افزایش طول
 - وینیل: استحکام پوستگی و حالت ارتجاعی بالا
 - نیتریل: چقرمگی، استحکام پوستگی و مقاومت شیمیایی بالا
 - پلی‌یورتان: بهبود استحکام ضربه و استحکام پوستگی
- در شکل (۲)، مقاومت برشی کششی چند آلیاژ بسپاری در دماهای مختلف مقایسه شده است. همانطور که دیده می‌شود استحکام اپوکسی/فنولیک در دماهای بالا نسبت به اپوکسی/نایلون بیشتر است.

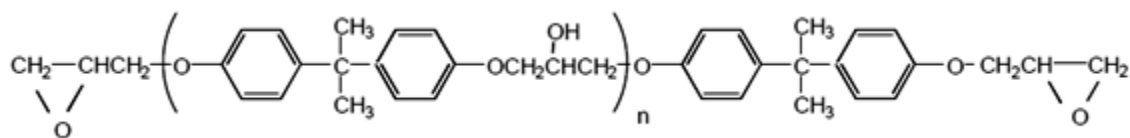
پوشش‌های پخت شده با پرتو فرابنفش^۱ بسیار با اهمیت‌اند. متداول‌ترین اپوکسی‌های مصرفی در چسب‌ها که در شکل (۱) نشان داده شده است، بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول^۲ استوارند (جزء پایه فنول آ نشان‌دهنده پایه فنول استون است) [۶].

اپوکسی‌ها بسیار متنوع‌اند، و چسب‌هایی با استحکام زیاد و عملکرد عالی بر روی فلزات، سرامیک‌ها و شیشه‌ها ایجاد می‌کنند. چسب‌های اپوکسی دارای خواص بسیار عالی مانند مقاومت در برابر گرما و سیالات‌اند و می‌توانند شکاف‌های بسیار بزرگ را پر کنند، که این یک مزیت عمده نسبت به سیستم‌های جایگزینی چون چسب‌های واکنشی آکریلیک و سیانوآکریلیک است. در جدول (۳) مزایا و معایب این چسب‌ها درج شده است [۶].

جدول ۳. مزایا و معایب چسب‌های اپوکسی [۶].

مزایا	معایب
استحکام زیاد	دو جزئی - نیاز به اختلاط دقیق
قابلیت بسیار خوب برای پر کردن شکاف	پخت کند
اتصال‌دهنده بسیاری از مواد	شکننده
مقاومت زیاد در برابر حلال‌ها و آب	کاهش استحکام در دماهای بالا
مقاومت گرمایی نسبتاً زیاد	کاهش استحکام بر سطوح کثیف

معایب اپوکسی‌های دوجزئی عبارت‌اند از: عدم چقرمگی ذاتی و محدود بودن به کاربردها در دمای پایین. این محدودیت‌ها را



شکل ۱. ساختار دی‌گلیسیدیل اتر پایه فنول آ [۶].

1. Ultraviolet
2. Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA)

شامل ۱۰٪ وزنی رزین فنولیک، ۷۱۷ درجه سلسیوس و نمونه شامل ۳۰٪ وزنی فنولیک ۷۵۵ درجه سلسیوس است [۹].

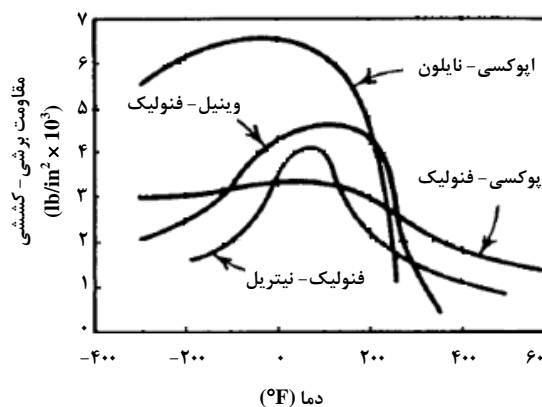
جدول ۵. دمای انتقال شیشه رزین اپوکسی با افزایش جزء فنولیک [۸].

دمای انتقال شیشه‌ای (k)	نمونه
۳۶۱	دی گلیسیدیل اتر بیس فنول آخالص
۳۷۳	۱۰٪ وزنی فنولیک
۳۷۸	۲۰٪ وزنی فنولیک
۳۸۳	۳۰٪ وزنی فنولیک

برای دستیابی به فرمول بهینه چسب‌های اپوکسی/ فنولیک، عواملی از جمله دمای پخت، مدت زمان پخت و نسبت دو رزین را می‌توان کنترل کرد. نسبت اختلاط دو رزین اپوکسی و فنولیک و شرایط پخت در حضور دو عامل پخت فتالیک انیدرید و پارافرمالدهید را موتاویبی^۱ و سادک^۲ بررسی کردند [۱۰]. شرایط بهینه در حضور ۲۰ درصد وزنی فتالیک انیدرید به عنوان عامل پخت، نسبت ۱ به ۲ رزین اپوکسی به فنولیک در شرایط پخت ۸۰ دقیقه در ۱۵۰ درجه سلسیوس بدست آمد. در حضور ۲۰ درصد وزنی پارافرمالدهید به عنوان عامل پخت همان نسبت ۱ به ۲ رزین اپوکسی به فنولیک میزان مناسبی تشخیص داده شد اما مدت زمان پخت به ۶۰ دقیقه در ۸۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. خواص نهایی آلیاژ چسبی سه تایی بر پایه رزین‌های بنزوکسازین، اپوکسی و فنولیک بسیار وابسته به نسبت رزین‌ها است. بنزوکسازین مقاومت مکانیکی را افزایش و مقاومت حرارتی را همانند فنولیک بهبود می‌دهد. رزین اپوکسی نقش کاهنده گرانیوی را بر عهده دارد. گرانیوی این سامانه در ۱۰۰ درجه سلسیوس ۰/۳ پاسکال ثانیه است [۱۱].

۲-۲ عامل پخت

به علت تطبیق پذیری رزین‌های اپوکسی نسبت به واکنش‌های مختلف شیمیایی، این رزین‌ها قابلیت پخت توسط طیف وسیعی از مواد و همچنین شرایط گوناگون را دارند. خواص کاربردی بهینه در صورت انتخاب عامل پخت مناسب حاصل می‌شود. تمامی رزین‌های اپوکسی در اثر پخت با عامل شبکه‌ای کننده به شبکه‌های



شکل ۲. اثر دما بر مقاومت تنش برشی چند آلیاژ اپوکسی [۹].

در جدول (۴) محدوده استحکام برشی و پوستگی چند نمونه آلیاژ چسبی، که در دمای اتاق اندازه‌گیری شده، درج شده است.

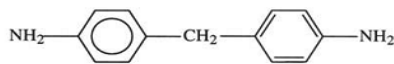
جدول ۴. استحکام برشی و پوستگی چند آلیاژ چسبی در دمای اتاق [۷].

آلیاژ چسبی	استحکام برشی کششی (Psi)	استحکام پوستگی (lb/in)
وینیل- فنولیک	۴۵۰۰-۳۰۰۰	۳۵-۱۵
نیتریل- فنولیک	۴۵۰۰-۳۰۰۰	۶۰-۱۵
اپوکسی- فنولیک	۳۲۰۰-۲۰۰۰	۱۲-۶
اپوکسی- نایلون	۷۲۰۰-۵۵۰۰	۱۳۰-۸۰
اپوکسی- نیتریل	۶۰۰۰-۳۷۰۰	۹۰-۲۲

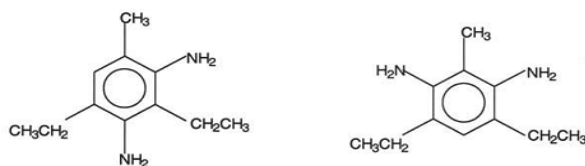
یکی از پرکاربردترین آلیاژهای اپوکسی، ترکیب اپوکسی/ فنولیک است. چسب‌های اپوکسی/ فنولیک را معمولاً در حوزه‌های هوا- فضا که به استحکام برشی بالا در دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سلسیوس نیاز است، به کار می‌برند. معمولاً فنولیک مورد مصرف نوع رزول و بیشتر از مقدار اپوکسی استفاده می‌شود. این چسب‌ها نسبتاً شکننده اند و استحکام پوستگی و مقاومت ضربه پائینی دارند [۷]. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی با افزایش جزء فنولیک افزایش می‌یابد [۸]. در جدول (۵) این افزایش به ازای مقادیر مختلف از رزین فنولیک درج شده است. با افزایش جزء فنولیک، دمای تخریب نهایی و درصد زغال باقیمانده چسب‌های اپوکسی افزایش خواهد یافت که آن را برای کاربردهایی در دمای بالا مناسب می‌کند. مثلاً، دمای تخریب نهایی نمونه

1. Motawie
2. Sadek

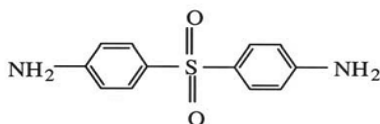
می‌شوند. برخی از انواع آمین‌ها جایگاه بزرگتری در مولکول دارند که این باعث می‌شود عمل شبکه‌ای شدن با اپوکسی آسانتر صورت گیرد. تفاوت بین آمین‌های اولیه، ثانویه و آمین‌های نوع سوم در تعداد هیدروژن‌هایی است که به اتم نیتروژن متصل است. مشروح این تفاوتها از این قرارند:



دی آمینو دی فنیل متان



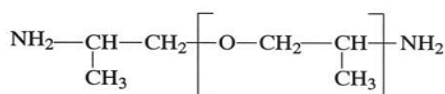
دی اتیل تولوئن دی آمین



دی آمینو دی فنیل سولفون



تری اتیلن تترا آمین



پلی اتر آمین (جفامین)

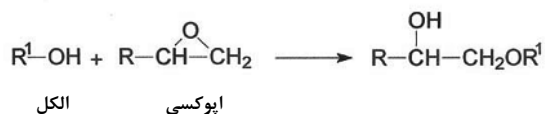
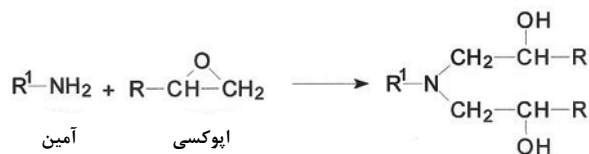
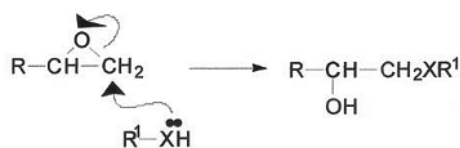
شکل ۴. ساختار شیمیایی برخی عوامل پخت رایج برای رزین‌های اپوکسی [۱۳].

- آمین‌های اولیه^۱: هر اتم نیتروژن با دو هیدروژن پیوند برقرار می‌کند.
- آمین‌های ثانویه^۲: هر اتم نیتروژن با یک هیدروژن پیوند برقرار می‌کند.
- آمین‌های نوع سوم^۳: بین اتم نیتروژن با هیچ هیدروژنی پیوند برقرار نیست (در نتیجه با گروه‌های اپوکسی تشکیل شبکه نخواهد داد، اما می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور، واکنش اپوکسی را شتاب بخشد) [۷].

1. Primary Amine
2. Secondary Amine
3. Tertiary Amine

گرماسخت سه بعدی جامد، غیرقابل ذوب و غیرقابل انحلال تبدیل می‌شوند. سرانجام، درجهٔ شبکه‌ای شدن و نوع اتصالات شیمیایی، خود تعیین کنندهٔ مقاومت شیمیایی، خواص الکتریکی و مکانیکی و مقاومت حرارتی گرماسخت‌های پخت شده‌اند.

واکنش پخت رزین اپوکسی با باز شدن حلقه اکسیران از طریق واکنش افزایشی پیش می‌رود (شکل (۳)) [۱۲]، که در چنین واکنش‌هایی محصول جانبی تولید نمی‌شود.



شکل ۳. سازوکارهای پخت رزین اپوکسی [۱۲].

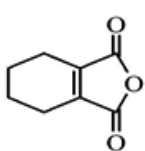
از جمله عوامل پخت چسب‌های اپوکسی می‌توان به آمین‌ها، ایمیدازول‌ها، پلی‌آمیدها، انیدریدها، پلی‌سولفیدها و دی‌سیان‌دی‌آمید اشاره کرد.

۲-۲-۱ آمین‌ها

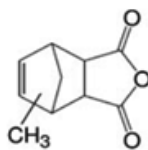
آمین‌ها عوامل پخت بسیار رایجی برای رزین اپوکسی‌اند که به سه دسته تقسیم می‌شوند: آمین‌های آلیفاتیک، آمین‌های آلیفاتیک حلقوی و آمین‌های آروماتیک. ساختار شیمیایی برخی از آن‌ها را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید [۱۳].

این دسته مواد بر حسب تعداد گروه‌های آمینی موجود در مولکولشان، مونو، دی، تری و یا پلی نام گذاری می‌شوند. همچنین این مواد می‌توانند بر اساس ساختار مولکولی مانند خطی بودن، شاخه‌ای بودن و یا گروه‌های محتوی آلیفاتیک و یا آروماتیک دسته‌بندی شوند. گرچه بیشتر این دسته بندی‌ها بر اساس گروه‌های عاملی صورت می‌گیرد، با این حال، گروه‌های عاملی یک آمین از طریق تعداد هیدروژن‌های فعال حاضر بر روی مولکول مشخص

تسریع کننده‌ها در محیط واکنش استفاده می‌شود. آمین‌های نوع سوم، نمک‌های فلزات و ایمیدآزول‌ها معمولاً از انواع تسریع کننده‌های سیستم‌های پخت رزین‌های اپوکسی با ترکیبات انیدریدند. برخی از ترکیبات انیدریدی با هدف تامین مقاومت چسب در دمای بالا به کار می‌روند؛ گرچه این میزان زیاد نیست اما گاهی بهترین گزینه است. همچنین، فرایخت نیز می‌تواند دستیابی به پخت مناسب با انیدریدها را بهبود بخشد [۷].



تترا هیدروفنالیک انیدرید



نادیک متیل انیدرید

شکل ۵. ساختار دو عامل پخت انیدریدی [۹].

به طور کلی، سینتیک پخت و دمای انتقال شیشه‌ای چسب اپوکسی پخت شده به ساختار مولکولی عامل پخت بستگی دارد. آمین‌ها و پلی‌آمیدها به سریع‌ترین پخت منجر می‌شوند، اما نگرانی در مورد سمیت بسیاری از آمین‌ها وجود دارد. پلی‌سولفیدها سامانه کاملاً انعطاف‌پذیری ایجاد می‌کنند، باعث پخت سریع در دمای اتاق می‌شوند و مصرف‌کنندگان چسب آن را به طور گسترده‌ای استفاده می‌کنند. عوامل پخت انیدریدی خواص الکتریکی فوق‌العاده‌ای در دمای بالا ارائه می‌دهند، اما سرعت پخت سیستم را بسیار کند می‌کنند [۶].

در طول واکنش پخت، دو حلقه اپوکسی با آمین نوع اول واکنش می‌دهند. در مرحله اول هیدروژن آمین نوع اول با گروه اپوکسی و در مرحله بعد هیدروژن آمین نوع دوم با گروه دیگری از اپوکسی واکنش می‌دهد. مزایا و معایب عوامل پخت آمینی در جدول (۶) درج شده است [۱۲]. همانطور که مشاهده می‌شود، یکی از مزایای آمین‌های آلیفاتیک قابلیت پخت در دمای محیط است. پخت در دمای بالا برای برخی کاربردها مناسب نیست و نیازمند مقدار چشمگیری انرژی هم هست. با این حال، محدودیت عمده رزین‌های پخت شده توسط آمین‌های آلیفاتیک از این قرار است که این سامانه‌ها توانایی ارائه دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر از ۱۲۰ درجه سلسیوس را ندارد [۱۴]. برای دستیابی به چسب‌های اپوکسی با دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر لازم است از عوامل پخت آمین‌های آروماتیک که دمای فرایندی بالاتری دارند، استفاده شود [۱۵].

بهره‌گیری از عوامل پخت آمینی آروماتیکی مقاومت در برابر گرما و اسید را بالا می‌برد. با این حال، این مواد جامدند و برای ترکیب شدن و فرایندپذیری برای پخت به گرما نیاز دارند که این گرما باعث می‌شود تا در هنگام مخلوط شدن گازهای سمی آزاد شوند [۷].

۲-۲-۲ انیدریدها

بعد از آمین‌ها، انیدریدهای اسیدی در رتبه بعدی مهم‌ترین عامل‌های پخت رزین اپوکسی قرار می‌گیرند، در شکل (۵) دو نوع از عوامل پخت انیدریدی مشاهده می‌شوند. اما در اکثر موارد کاربرد آن‌ها در چسب کمتر است و بیشتر در قالب‌گیری‌ها، کپسول‌سازی و ریختگی و امثال این مواد کاربرد دارند. ترکیبات انیدریدی به آسانی با رزین اپوکسی واکنش نمی‌دهند به همین علت از آب، الکل و یا

جدول ۶. مزایا و محدودیت‌های عوامل پخت آمینی [۱۲].

معایب	مزایا	نوع
فراریت زیاد، سمی، عمر کوتاه، دمای عملکرد پایین	ارزان، گرانروی کم، راحتی کاربرد، پخت در دمای محیط، واکنش سریع	آمین‌های آلیفاتیک
گران، مقاومت کم در برابر مواد شیمیایی و حلال	پخت در دمای محیط، خواص حرارتی و چقرمگی بهتر نسبت به شبکه ایجاد شده با آمین‌های آلیفاتیک	آمین‌های آلیفاتیک حلقوی
جامد، پخت در دماهای بالا	دمای انتقال شیشه‌ای بالا، مقاومت شیمیایی و حرارتی بالاتر نسبت به دو نوع قبل	آمین‌های آروماتیک

۲-۴ حلال‌ها

حلال‌ها برای کاهش موقت گرانیوی سیستم‌های اپوکسی با افزایش تحرک زنجیره‌های بسپاری رزین به کار می‌روند. در واقع، نقش تنظیم و کنترل گرانیوی چسب را بازی و یکنواختی یک پوشش نازک چسبی را از طریق اسپری کردن و یا با بهره‌گیری از فرچه تأمین می‌کنند.

حلال‌ها قبل از پخت باید کاملاً تبخیر شوند، در غیر این صورت حبابهایی ایجاد می‌شوند که به ضعیف شدن اتصال می‌انجامند. حلال به کار رفته در فرمول چسب، نباید بر سطوح متصل شونده، اثر منفی بگذارد. پلاستیک‌ها، الاستومرها، و کف‌های بسپاری به حلال‌های به کار رفته در چسب‌های اپوکسی حساس هستند.

از جمله حلال‌هایی که در چسب‌های اپوکسی به کار می‌روند، می‌توان به: استون، متیل اتیل کتون، تولوئن، زایلن، گلیکول اترها و الکل‌ها اشاره کرد.

به طور کلی، عملکرد حلال با افزایش وزن مولکولی اپوکسی کاهش می‌یابد [۱۷]. در شکل (۷) اطلاعات مربوط به گرانیوی رزین اپوکسی (دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول آ)، (وزن مولکولی بین ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ گرم بر مول) را مشاهده می‌کنید که در سامانه‌های مختلف حلال با غلظت ۴۰٪ وزنی، حل شده است [۷].

انتخاب حلال برای فرمول یک چسب اپوکسی به عواملی از این قرار است:

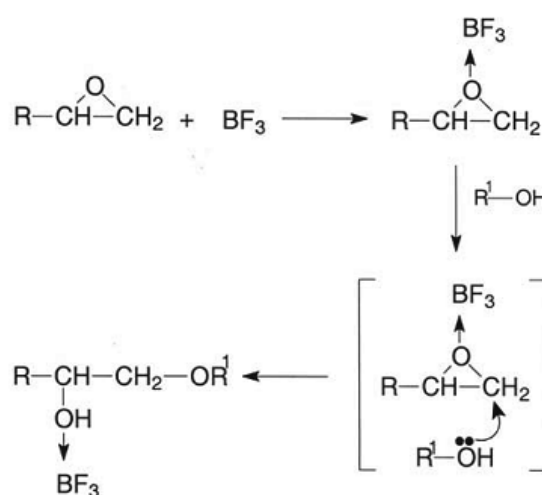
- روش اعمال چسب به سطح (با قلم مو، اسپری کردن و روشهای دیگر)؛
- طبیعت رزین‌های اپوکسی و رزین‌های همبسیار شده در فرمول؛
- واکنش بین حلال و اجزای فرمول؛
- گرانیوی مورد نیاز و جزء جامد در محصول نهایی؛
- حساسیت سطوح به حلال.

با توجه به موارد یادشده، انتخاب نوع و میزان حلال مناسب پیچیده است. در جدول (۷) نمونه‌ای از میزان مخلوطی از حلال‌های پرکاربرد برای دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول آ با وزن مولکولی ۹۵۰ گرم بر مول درج شده است [۷].

در تمام موارد، اندازه‌گیری دقیق میزان رزین و عامل پخت ضروری است که واکنش تراکمی را قادر به اتمام می‌کنند، این امر یکی از نکات منفی چسب‌های اپوکسی است.

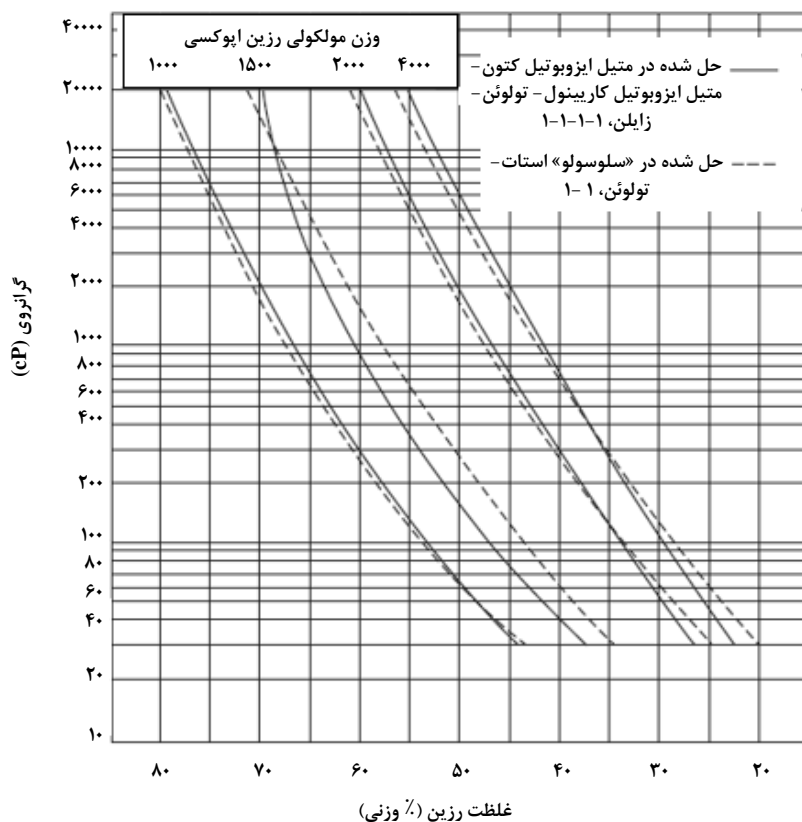
۲-۳ شتاب‌دهنده‌ها

در برخی کاربردهای خاص، ممکن است واکنش اپوکسی و عامل پخت به اندازه کافی سریع نباشد، به همین منظور از شتاب‌دهنده در فرمول چسب‌ها استفاده می‌شود. اسیدهای لوویس در واکنش پخت بین اپوکسی و الکل نقش شتاب‌دهنده را بازی می‌کنند (شکل (۶)) [۱۲]. با سازوکاری مشابه اسیدهای لوویس، الکل‌ها، فنول‌ها و کربوکسیلیک اسیدها به عنوان شتاب‌دهنده در سیستم اپوکسی/آمین استفاده می‌شوند. همچنین، آمین نوع سوم مانند بنزیدیل‌متیل‌آمین معمولاً در سیستم پخت اپوکسی/انیدرید کاربرد دارد.



شکل ۶. سازوکار عمل شتاب‌دهندگی اسید لوویس در واکنش پخت اپوکسی و الکل [۱۲].

در حین واکنش پخت اپوکسی با عامل پخت آمینی، گروه‌های هیدروکسیل تولید شده می‌توانند با حلقه اپوکسی واکنش دهند و پیوند اتری تشکیل دهند که به شتاب‌دهی به واکنش پخت منجر می‌شود [۱۶]. زمانی که میزان فعالیت آمین کم و یا گروه‌های اپوکسی به مقدار زیاد موجود باشند، احتمال وقوع واکنش‌های اتری شدن افزایش می‌یابد و با واکنش‌های اپوکسی/آمین وارد رقابت می‌شوند.



شکل ۷. گرانروی رزین اپوکسی در سیستم حلالی برحسب غلظت ۴۰ درصد وزنی [۷].

جدول ۸. برخی از پرکننده‌های معمول فرمول چسب‌های اپوکسی [۷].

پرکننده	بهبود در خواص چسب اپوکسی
آلومینا	مقاومت خوردگی، الکتریکی
باریوم سولفات	منبسط کننده
کلسیم کربنات	منبسط کننده
کربن سیاه	رنگ، تقویت کننده
مس	رسانش الکتریکی
الیاف شیشه	تقویت کننده
سیلیکا	مقاومت مکانیکی، خوردگی
نقره	رسانش الکتریکی

معمول به کار رفته آلومینا، سیلیکا، تالک، مس، روی، نقره و پرکننده‌های دیگر هستند [۷].

پرکننده‌ها می‌توانند خواص چسب‌های اپوکسی را به شدت تحت تأثیر قرار دهند؛ مثلاً مقاومت اتصال چسبی دو قطعه از جنس استیل توسط چسب اصلاح شده با ۲٪ وزنی نانو ذرات آلومینا

جدول ۷. میزان به کار رفته برخی از حلال‌ها برای چسب اپوکسی [۷].

زایلن	۳۲ PPh ^۱
متیل ایزو بوتیل کتون	۳۲ PPh
سلوسولو ^۲	۳۲ PPh
سیکلو هگزانول	۴ PPh

۲-۵ پرکننده‌ها

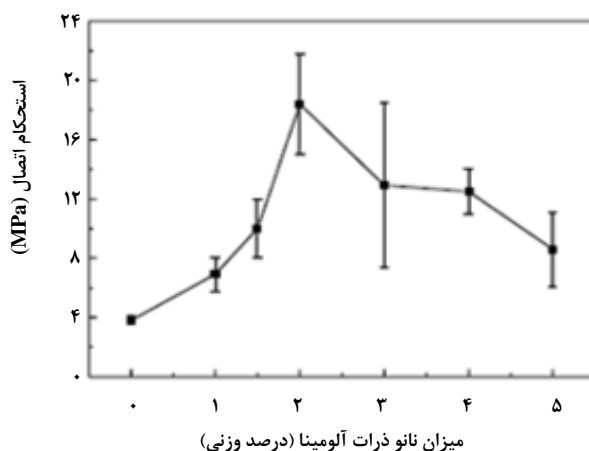
پرکننده‌ها در فرمول چسب‌های اپوکسی برای بهبود بخشیدن خواص نهایی مورد نیاز، به کار می‌روند. از جمله مزایای افزودن پرکننده‌ها به چسب‌های اپوکسی می‌توان کاهش قیمت محصول تولیدشده، کاهش جمع‌شدگی هنگام پخت، بهبود در استحکام برشی و کششی، مقاومت سایشی، مقاومت الکتریکی و مقاومت فشاری را برشمرد. در جدول (۸) فهرستی از خواص بهبود یافته و پرکننده‌های معمول اپوکسی درج شده است. از جمله پرکننده‌های

1. Parts Per Hundred
2. Cellosolve

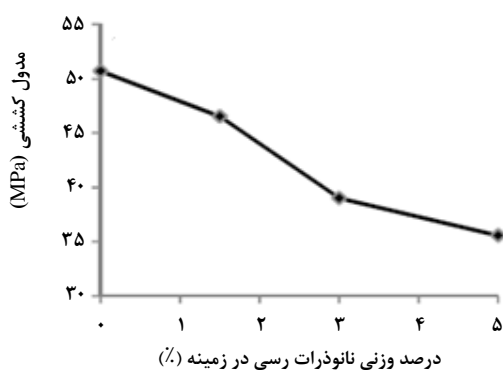
افزودن نانو ذرات رس اصلاح شده با کلویسید سی بی^۱ به رزین اپوکسی از نوع دی گلیسییدیل پایه فنول آ پخت شده با تری‌اتیلن‌تترا آمین^۲، موجب بهبود مدول کششی و همچنین مدول استحکام خمشی رزین اپوکسی می‌شود؛ این در حالی است که سایر خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی، کرنش شکست و میزان جذب انرژی تا شکست کاهش می‌یابد. در نتیجه، افزودن نانو ذرات رس به ماتریس اپوکسی پخت شده با تتا سبب ترد شدن آن می‌شود [۱۹].

در شکل (۹) تغییرات مدول کششی، استحکام کششی، کرنش تا شکست و میزان جذب انرژی تا شکست نانو کامپوزیت‌های اپوکسی/نانورس به ازای درصد‌های وزنی مختلف از نانو ذرات رس را مشاهده می‌کنیم [۱۹]. نتایج مربوط به آزمون خمش برای نمونه‌های نانو کامپوزیتی اپوکسی/نانو ذرات رس را نیز در شکل (۱۰) می‌بینیم.

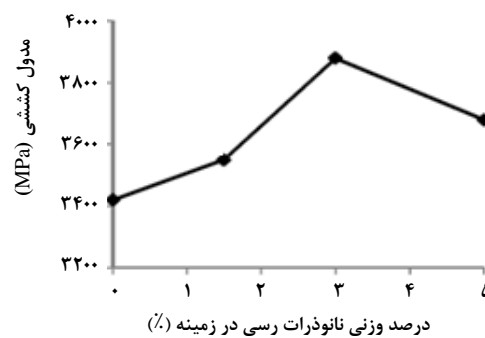
(Al_2O_3)، با زبری سطح #۱۵۰، تقریباً حدود ۵ برابر مقاومت برای اتصال با چسب اپوکسی خالص و بدون زبری سطح است (شکل ۸) [۱۸].



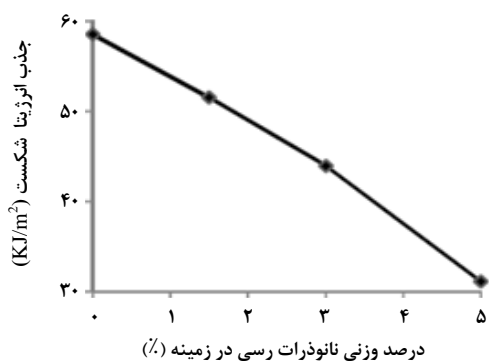
شکل ۸. مقاومت اتصال چسبی به ازای درصد‌های متفاوت نانو Al_2O_3 [۱۸].



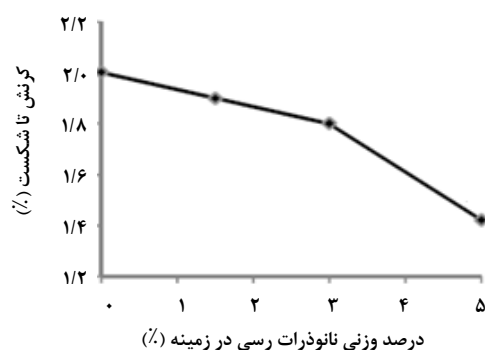
(ب) استحکام کششی (MPa)



(الف) مدول کششی (MPa)



(ت) انرژی شکست (KJ/m²)

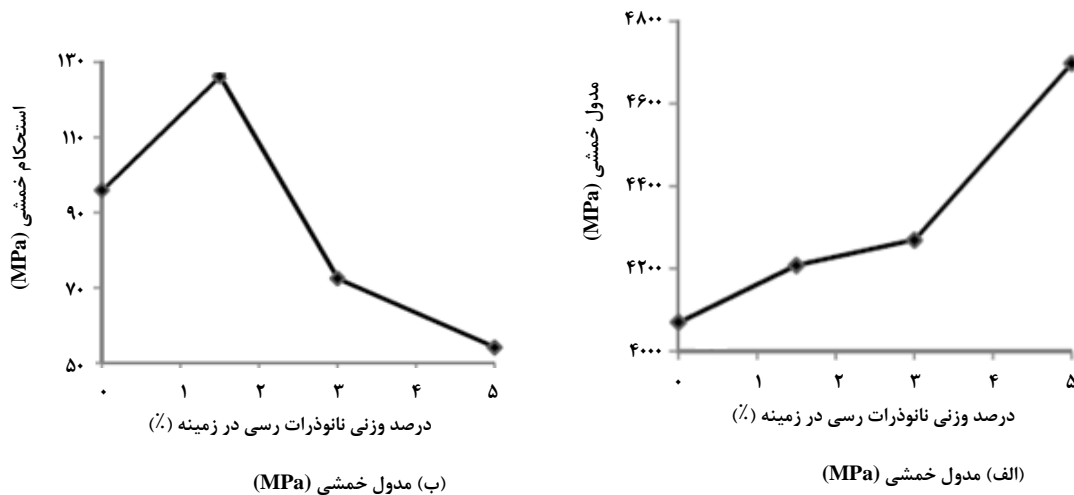


(پ) کرنش تا شکست (%)

شکل ۹. تغییرات خواص مکانیکی نمونه‌های نانو کامپوزیتی اپوکسی/نانو ذرات رس [۱۹].

1. Cloisite 30B

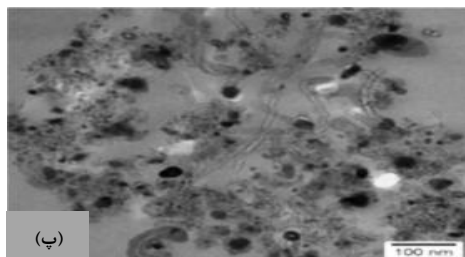
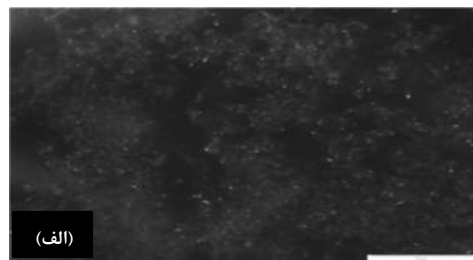
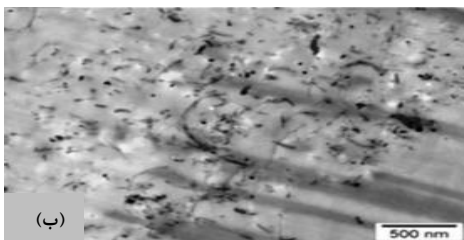
2. Triethylenetetramine (TETA)



شکل ۱۰. تغییرات خواص خمشی نمونه‌های نانوکامپوزیتی [۱۹].

ذخیره چشمگیر خواهد بود [۲۰]. برای پراکنش مناسب و همگن نانو ذرات در اپوکسی از همزن مکانیکی و فراصوت استفاده می‌شود. به خاطر بررسی پراکنش و توزیع ذرات پرکننده در ماتریس اپوکسی از میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی و به منظور بررسی استحکام اتصال از آزمون کشش تک لبه بهره می‌گیرند. در شکل (۱۱) پراکنش نانو ذرات آلومینا و نانو لوله‌های کربنی را در ماتریس چسب اپوکسی مشاهده می‌کنیم [۲۱].

نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، نانو ذرات آلومینا، نانو ذرات سیلیکا و نانو ذرات تالک بر مقاومت برشی تک‌لبه و پایداری گرمایی چسب‌های اپوکسی نوولاک مؤثرند. همچنین این مواد بر خواص نظیر چسبندگی، ازدیاد طول در نقطه شکست و پایداری حرارتی (تحت محیط‌های نیتروژن و هوا) چسب‌های اپوکسی نیز تأثیرگذارند. با افزودن نانو لوله‌های کربنی مدول ذخیره افزایش می‌یابد که این افزایش مدول در ناحیه شیشه‌ای به دلیل سخت بودن حرکت زنجیره‌ها خیلی محسوس نیست اما بعد از دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل برهم‌کنش بین نانو ذرات و رزین، افزایش مدول



شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی چسب‌های پر شده با: (الف) ۱/۵ درصد وزنی نانو آلومینا. (ب) ۱/۱۲۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی. (پ) ۰/۷ درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی و ۰/۷۵ درصد وزنی نانو آلومینا [۲۱].

۲-۷ چقرمه‌کننده‌ها

چسب‌های اپوکسی، بی‌ریخت و دارای پیوندهای عرضی زیاد هستند [۲۴]. این ریز ساختار به خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مطلوبی از قبیل مدول بالا، استحکام عالی، خزش پایین و مقاومت شیمیایی و گرمایی بالا منجر می‌شود [۲۵]. با اینکه رزین‌های اپوکسی مزایای بسیاری دارند، با این حال، می‌توان آن‌ها را با توجه به چگالی پیوند عرضی بالا، و مقاومت کم در برابر شروع و رشد ترک، نسبتاً شکننده دانست [۲۶]. بنابراین، شکل‌های عمده چسب‌های اپوکسی که مصرف آن‌ها را در کاربردهای مختلف صنعتی محدود می‌کند، شکنندگی اپوکسی پخت شده است. کرنش شکست آن دو بار کوچک‌تر از گرمانرمهای مهندسی و سه بار کوچکتر از فلزات است [۲۶]. بنابراین، چقرمه کردن رزین‌های اپوکسی بدون کاهش خواص حرارتی و مکانیکی آن‌ها به عنوان یک چسب ساختاری دما بالا، ضروری است [۲۷]. برای حل این مشکل، از چقرمه‌کننده‌ها و منعطف‌کننده‌ها استفاده می‌کنند. این مواد برای فراهم آوردن انعطاف‌پذیری و ازدیاد طول به فرمول چسب اضافه می‌شوند. چقرمه‌کننده‌ها به ایجاد تغییر شکل تحت تنش در سیستم اپوکسی منجر می‌شوند و تنش را در ناحیه وسیع‌تری منتشر می‌کنند [۲۷]. آمیختن چقرمه‌کننده‌ها به فرمول چسب‌های اپوکسی، موجب می‌شود زنجیره‌های بسیار از هم جدا بمانند و تغییر شکل به راحتی بیشتری انجام شود.

استحکام برشی تک لبه با اضافه کردن نانولوله‌های کربنی و نانو ذرات آلومینا نسبت به چسب اپوکسی خالص، به ترتیب، به حدود ۵۰ و ۷۰ درصد افزایش نشان می‌دهد. بیشترین مقاومت برشی در ۱/۵ درصد وزنی نانو ذرات آلومینا به دست می‌آید. نانو ذرات آلومینا و نانو لوله‌های کربنی در تمام ترکیب درصدها (به جز ۳ درصد وزنی)، شروع دمای تخریب چسب و میزان زغال باقی مانده را افزایش می‌دهند. با اختلاط ۰/۷۵ درصد وزنی نانو ذرات آلومینا و ۰/۷۵ درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی با اپوکسی، تأثیر هم‌افزایی در پایداری حرارتی چسب اپوکسی در دماهای بالا مشاهده می‌شود [۲۱].

افزودن تنها ۰/۱ درصد وزنی گرافن ضریب یانگ، ضریب کشسانی، و چقرمگی شکست در پوشش‌های اپوکسی را، به ترتیب، به میزان ۳۱٪، ۴۰٪ و ۵۳٪ افزایش می‌دهد. گرافن همچنین از پخش شدن ترک‌های ناشی از خستگی در اپوکسی نیز جلوگیری می‌کند [۲۲].

۲-۶ نرم‌کننده‌ها

ضعف عمده رزین‌های اپوکسی، شکنندگی، مقاومت کم نسبت به ترک و ضربه است. از مهم‌ترین روش‌ها برای افزایش کاربری رزین‌های اپوکسی گرماسخت، وارد کردن جزء انعطاف‌پذیر به ماتریس رزین است.

رزین‌های اپوکسی اصلاح نشده بر پایه بیس فنول A- اپی کلروهیدرین، شکنندگی و درصد ازدیاد طول کمی پس از پخت با عامل شبکه‌ای‌کننده، مانند پلی آمین‌ها و انیدریدها بروز می‌دهند. آثار نرم‌کننده‌ها بر رزین اپوکسی در جدول (۹) درج شده است [۲۳].

جدول ۹. اثر نرم‌کننده‌ها [۲۳].

معایب	امتیازات	غلظت (%)	انعطاف‌پذیرکننده
مقاومت ضعیف نسبت به آب، مقاومت ضربه‌ای متوسط	گرانروی کم، انعطاف‌پذیری خوب، مقاومت سایشی خوب	۶۰-۱۰	پلی (پروپیلن گلیکول) دی گلیسیدیل اتر
مقاومت شیمیایی متوسط	انعطاف‌پذیری و مقاومت خوردگی خوب	۷۰-۳۰	پلی آمینو آمید
بودار، مقاومت گرمایی ضعیف، تمایل به جریان سرد	انعطاف‌پذیری عالی	۵۰-۱۰	پلی سولفید مایع
گرانروی زیاد	مقاومت خوب نسبت به آب، انعطاف‌پذیری نسبتاً خوب در محدوده دمایی	۳۰-۱۰	محصولات افزایشی آلیفاتیک پلی استر
گرانروی زیاد	استحکام ضربه‌ای و مقاومت گرمایی خوب	۲۰-۱۰	همبسیارهای بوتادی‌ان-اکریلونیتریل مایع

دفاعی و دریایی اهمیت زیادی دارند. عوامل بسیاری بر خواص نهایی این چسب‌ها، با توجه به نوع کاربرد، مؤثرند. از جمله این عوامل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

آلیاژسازی رزین اپوکسی با دیگر رزین‌ها: استفاده از دو یا چند بسپار به طور همزمان به عنوان جزء پایه چسب‌ها می‌تواند امکان دستیابی به خواص ویژه و مناسب این بسپارها را در کنار یکدیگر فراهم آورد و یا حتی موجب هم‌افزایی برخی خواص شود.

عامل پخت: که نقش ایجاد اتصالات عرضی در رزین‌های اپوکسی را بر عهده دارد. در نهایت درجه شبکه‌ای شدن و نوع اتصالات شیمیایی، خود تعیین‌کننده مقاومت شیمیایی، خواص الکتریکی و مکانیکی و مقاومت حرارتی گرماسخت‌های پخت شده‌اند.

شتاب‌دهنده: این مواد برای شتاب دادن به پخت چسب‌های اپوکسی و کنترل سرعت واکنش پخت مصرف می‌شوند.

حلال: برای کاهش موقت گرانبوی سیستم‌های اپوکسی با افزایش تحرک زنجیره‌های بسپاری رزین به کار می‌روند.

پرکننده‌ها: موادی غیر چسبی اند که برای بهبود خواص مکانیکی و حرارتی به چسب اضافه می‌شوند. از جمله مزایای افزودن پرکننده‌ها به چسب‌های اپوکسی، کاهش قیمت محصول تولیدی، کاهش جمع شدگی هنگام پخت، بهبود در استحکام برشی و کششی، مقاومت سایشی، مقاومت الکتریکی و مقاومت فشاری است.

نرم‌کننده‌ها: از مهمترین روش‌ها برای افزایش مقاومت رزین‌های اپوکسی گرماسخت در برابر شکنندگی، ترک و ضربه، وارد کردن جزء انعطاف‌پذیر به ماتریس رزین است.

چقرمه‌کننده‌ها: چقرمه‌کننده‌ها به ایجاد تغییر شکل تحت تنش در سامانه‌های اپوکسی منجر می‌شوند و در اتصال، تنش را در ناحیه وسیع‌تری منتشر می‌کنند.

با توجه به موارد یادشده، به منظور دستیابی به خواص بهینه مکانیکی و حرارتی چسب‌های اپوکسی، انتخاب مناسب اجزای فرمول چسب‌ها از اهمیت بسزایی برخوردار است. بسته به نیاز صنایع و شرایط عملکرد چسب‌ها می‌توان از چندین جزء با بهینه‌سازی میزان هر یک بهره گرفت.

مراجع

- [1] Bishopp, J., "Handbook of Adhesives and Sealants", (Aerospace: a pioneer in structural adhesive bonding), New York, London: Elsevier, 1, 215-347, (2005).

چقرمه‌کننده‌ها، استحکام کششی، مدول یانگ و دمای تخریب حرارتی ماتریس اپوکسی را تحت تأثیر قرار می‌دهند و معمولاً به کاهش این خواص می‌انجامند. افزودن لاستیک‌ها، چقرمگی شکست اپوکسی را به طور چشمگیری بهبود می‌بخشد، اما موجب کاهش مدول یانگ می‌شود. افزودن نانو ذرات سیلیکا به این سامانه موجب بهبود مدول یانگ می‌شود. بنابراین، وجود همزمان لاستیک و سیلیکا در ماتریس اپوکسی، می‌تواند بین مدول یانگ و چقرمگی تعادل مطلوبی برقرار کند [۲۸].

لاستیک‌های مایع مانند بوتادین آکریلو نیتریل با گروه‌های انتهای کربوکسیل^۱، از جمله عوامل چقرمه‌کننده رایجی اند که به ماتریس اپوکسی افزوده می‌شوند. لاستیک‌های مایع در ابتدا با اپوکسی سازگارند اما در حین پخت، وزن مولکولی افزایش می‌یابد و جدایی فازی رخ می‌دهد. این ریز ساختار دو فازی شامل ذرات پراکنده لاستیک است که به ماتریس اپوکسی پیوند خورده‌اند. این ذرات لاستیک باعث توزیع یکنواخت انرژی مکانیکی می‌شوند، و در نتیجه به کاهش تنش نقطه‌ای می‌انجامند. رزین اپوکسی پخت شده شامل 15 phr تا 20 phr از بوتادین آکریلو نیتریل با گروه‌های انتهای کربوکسیل، بهترین خواص چقرمگی و استحکام ضربه را بروز می‌دهد، اما کاهش اندکی در دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل تفاوت در چگالی اتصالات عرضی دو ماده مشاهده می‌شود [۲۹].

با وجود این که کاربرد لاستیک‌ها می‌تواند چقرمگی چسب‌های اپوکسی را به طور چشمگیری بهبود بخشد، اما، خواص مفیدی چون استحکام و دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهد. از این رو، در سال‌های اخیر تعداد زیادی مواد افزودنی به منظور بهبود در چقرمگی بسپارها ابداع و ساخته شده است که از جمله آنها می‌شود گرمانرم‌ها [۳۰]، بسپارها و ذرات بسپاری جدید [۳۱]، نانو ذرات سیلیکا [۳۲]، بسپارهای پر شاخه^۲ [۲۱]، و نانو لوله‌ها [۳۳] را که قابلیت حفظ همزمان هر دو خاصیت (چقرمگی و استحکام) را دارند، برشمرد.

۳. نتیجه‌گیری کلی

چسب‌های اپوکسی از جمله چسب‌های ساختاری پر مصرف‌اند که در صنایع مختلف، مانند صنایع هوافضا، صنایع ساختمانی، خودرو،

1. Carboxyl-Terminated Poly (Butadiene-Co-Acrylonitrile) (CTBN)
2. Parts by Weight Based on 100 Parts of Epoxy Resin
3. High Branch Polymers (HBPs)

- [2] Rahimi, H., "Adhesive bonding of polymer composites", *Polymer*, 3(2), 33-46, (2013).
- [۳] میرزاطاهری، م.، لطفعلی، م.، "چسب‌ها"، تهران: شرکت ایده-پردازان فن و هنر، ۱، ۴۸، (۱۳۹۱).
- [4] Alborz glue ([http:// chasb- info.com](http://chasb-info.com))
- [5] Dunn, D. J., "Adhesives and Sealants –Technology, Applications and Markets". Rapra Technology Limited, (2003).
- [6] Petrie, E., "Epoxy adhesive formulations", New York, McGraw Hill Professional, (2005).
- [7] Shokralla, S. A., Al-Muaikel, N. S., "Thermal properties of epoxy (DGEBA)/phenolic resin (NOVOLAC) blends", *ARAB. J. SCI. ENG.* 35,9-14, (2009).
- [8] Petrie, E. M., "Handbook of adhesives and sealants", New York, McGraw-Hill Professional, (2009).
- [9] Motawie, A. M., Sadek, E. M., "Adhesives and coatings based on phenolic/epoxy resins", *Polym. Adv. Technol.* 10(4), 223-228, (2000).
- [10] Rimdusit, S., Ishida, H., "Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins", *Polymer*, 41(22), 7941-7949, (2000).
- [11] Ratna, D., "Handbook of Thermoset Resins", Shawbury, Smithers Rapra, (2009).
- [12] Lee, H., Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins", (1967).
- [13] Ratna, D., Banthia, A. K., "Toughened epoxy adhesive modified with acrylate based liquid rubber", *Polym. Int.* 49, 281-287, (2000).
- [14] Ratna, D., Simon, G. P., "Thermal and mechanical properties of hydroxyl-functional dendritic hyperbranched polymer and trifunctional epoxy resin blends", *Polym. Eng. Sic.* 41, 1815-1822, (2001).
- [15] Xu, L., Schlup, J. R., "Etherification versus amine addition during epoxy resin/amine cure: An in situ study using near-infrared spectroscopy", *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 895-901, (1998).
- [16] Dixon, D. G., Unger, W., Naylor, M., Dublineau, P., Figures, C. C., "Physical modifications for improved peel strength in a high-temperature epoxy adhesive", *Int. J. Adhes. Adhes.* 18(2), 125-130, (1998).
- [17] Zhai, L. L., Wang, Y. W., Ling, G. P., "Effect of nano-Al₂O₃ on adhesion strength of epoxy adhesive and steel", *Int. J. Adhes. Adhes.* 28, 23-28, (2007).
- [18] Rahimi, G. H., Zamani, R., Pol, M. H., "Studies on the tensile and flexural properties of TETA-cured epoxy resins modified with clay", *Moadares Mechanical Engineering*, 14, 29-34, (2014) (In Persian).
- [۱۹] ضابط، م.، مرادیان، س.، رنجبر، ز.، "بررسی اثر نانو لوله‌های کربنی بر برخی از خواص پوشش‌های آلی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۸-۳، (۱۳۹۱).
- [20] Mansourian-Tabaei, M., Jafari, S. H., 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), (2014).
- [۲۱] رفیعی، ر.، رنجبر، ز.، یاری، ح.، "مروری بر خواص گرافن و آستانه فراگیری الکتریکی پوشش‌های حاوی گرافن"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۵۳-۳۹، (۱۳۹۵).
- [۲۲] باریکانی، م.، هنرکار، ه.، "رزین‌های اپوکسی"، تهران: انجمن پلیمر ایران، ۱، ۷۴-۷۲، (۱۳۹۴).
- [23] Buonocore, G. G., Schiavo, L., Attianese, I., Borriello, A., "Hyperbranched polymers as modifiers of epoxy adhesives", *Composites. Part B.* 53, 187-192, (2013).
- [24] Sturiale, A., Va´zquez, A., Cisilino, A., Manfredi, L. B., "Enhancement of the adhesive joint strength of the epoxy-amine system via the addition of a resole-type phenolic resin", *Int. J. Adhes. Adhes.* 27, 156-164, (2007).
- [25] Wang, L., Shui, X., Zheng, X., You, J., Li, Y., "Investigations on the morphologies and properties of epoxy/acrylic rubber/nano clay nano composites for adhesive films", *Compos. Sci. Technol.* 93, 46-53, (2014).
- [26] Sasidharan Achary, P., Latha, P. B., Ramaswamy, R., "Room Temperature Curing of CTBN Toughened Epoxy Adhesive with Elevated Temperature Service Capability", *J. Appl. Polym. Sci.* 41, 151-162, (1990).
- [27] Wang, G. T., Mai, Y.W., Zeng, Y., Liu, H. Y., "On fracture toughness of nano-particle modified epoxy. Composites", 42, 2170-2175, (2011).
- [28] Tripathi, G., 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", *Mater. Sci. Eng., A*, 433, 262-269, (2006).
- [29] Augustine, D., Vijayalakshmi, K. P., Sadhana, R., Mathew, D., Reghunadhan Nair, C. P., "Hydroxyl terminated PEEK-toughened epoxy-amino novolac phthalonitrile blends - Synthesis, cure studies and adhesive properties", *Polymer*. 55, 6006-6016, (2014).
- [30] Katsiropoulos, C. V., Chamos, A. N., Tserpes, K. I., Pantelakis, S. G., "Fracture toughness and shear behavior of composite bonded joints based on a novel aerospace adhesive", *Composites. Part B.* 43, 240-248, (2012).
- [31] Meng, Q., Wang, C. H., Saber, N., Kuan, H. C., Dai, J., Friedrich, K., Ma, J., "Nanosilica-toughened polymer adhesives. Materials and Design", 61,75-86, (2014).
- [32] Burkholder, G. L., Kwon, Y. W., Pollak, R. D., "Effect of carbon nanotube reinforcement on fracture strength of composite adhesive joints", *J. Mater. Sci.* 46, 3370-3377, (2011).