

بررسی تجربی تاثیر نانو گرافن اکسید عامل دار بر روی خواص مکانیکی چسب اپوکسی

جمال دباغ

دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران،
jamaldabbagh@yahoo.com

بشیر بهجت*

دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، شهر جدید سهند، تبریز، ایران، behjat@sut.ac.ir

مجتبی یزدانی

دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران، m.yazdani@sut.ac.ir

مصطفی رضایی

استاد، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران، rezaei@sut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، اثر افزودن گرافن اکسید عامل دار بر روی خواص مکانیکی چسب اپوکسی بررسی شده است. ابتدا گرافن اکسید با اکسایش گرافیت به کمک روش اصلاح شده هامرز، تهیه و سطح آن با عامل سیلانی، تری آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (3-APTES) اصلاح گردید. تاثیر افزودن مقادیر ۰/۱ و ۰/۳ درصد وزنی از گرافن اکسید آمینه (GO-NH₂) روی خواص کششی و برشی چسب اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. سپس نمونه بالک و نمونه اتصال چسبی ضخیم (TAST) از چسب خالص و چسب تقویت شده با مقادیر وزنی مختلف گرافن اکسید آمینه شده، تهیه، و تحت آزمون کشش و آزمون برش خالص به منظور تعیین خواص کششی و برشی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد وجود گرافن اکسید عامل دار موجب بهبود خواص مکانیکی چسب می شود که در آن، نقطه بهینه این افزایش در نمونه های حاوی ۰/۱ درصد وزنی گرافن اکسید اصلاح سطحی بوده است. به طوری که افزودن این مقدار گرافن اکسید آمینه به چسب اپوکسی باعث افزایش ۳۵٪، ۴۴٪، ۵۳٪ و ۳۴٪ به ترتیب در مدول الاستیسیته، استحکام نهایی، چقرمگی و مدول برشی چسب می شود. **واژه های کلیدی:** خواص مکانیکی، نانوکامپوزیت، چسب اپوکسی، گرافن اکسید آمینه شده، نمونه بالک و TAST.

Experimental Investigation of the Effect of Functionalized Graphene Oxide on the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive

J. Dabbagh
B. Behjat
M. Yazdani
M. Rezaei

Mechanical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
Faculty of Mechanical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
Faculty of Mechanical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

Abstract

In the present research, the effect of addition of a functionalized graphene oxide (FGO) on the mechanical properties of an epoxy adhesive was investigated. GO was first prepared by oxidation of graphite using Modified Hummers' method. Then silane coupling agents 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) was used for surface modification of GO. The solution mixing method is used for dispersing 0.1 wt%, 0.2 wt% and 0.3 wt% amine-modified graphene oxide (GO-NH₂) in the epoxy adhesive to investigate the tensile and shear properties of the nano-composite. The tensile and shear properties of the neat and GO-NH₂ reinforced epoxy adhesives were determined using the bulk and the thick adherend shear test (TAST) specimens, respectively. Significant improvements in the mechanical properties have been observed by the addition of nano-fillers in epoxy adhesive. The highest improvement in strength was obtained by 0.1 wt% loading of GO-NH₂. So that, the addition of 0.1 wt% of FGO increases the Young's modulus, tensile strength, toughness and shear modulus by 35%, 44%, 53% and 34%, respectively.

Keywords: Mechanical properties, Nano-composites, epoxy adhesive, functionalized graphene oxide, Bulk specimen, TAST.

۱ مقدمه

صنایع متنوعی از قبیل صنعت رنگ، پوشش، کفپوش، کامپوزیت های پلیمری و به ویژه ساخت انواع چسب های سازه ای به عنوان پلیمر های مهندسی استفاده می شوند [۲-۵]. در سال های اخیر نانوکامپوزیت های پایه پلیمری به دلیل خواص منحصر به فردشان مورد مطالعه محققان بسیاری قرار گرفته اند [۶-۹]. از طرف دیگر مواد در مقیاس نانو به عنوان ماده پرکننده در اپوکسی ها به منظور تولید نانوکامپوزیت های با عملکرد بالا و خواص تقویت شده در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۱۰ و ۱۱]. در این میان نانوساختار های کربنی از جمله نانولوله های کربنی و نانوصفحات گرافنی مورد توجه عده زیادی از محققین قرار گرفته است. آیت الهی و همکاران [۱۲-۱۴] با افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانولوله های کربنی چند جداره به چسب اپوکسی شاهد بهبود جزئی در استحکام و مدول الاستیسیته و همچنین بهبود

گرافن اکسید یکی از جالب توجه ترین نانومواد کربنی است که به دلیل داشتن نسبت بالای سطح به حجم و گروه های عاملی اپوکساید و هیدروکسیل بر روی صفحه، کربونیل و کربوکسیل بر روی لبه ها به راحتی در حلال های قطبی پخش شده و از موثرترین مواد جاذب سطحی می باشد. همچنین عامل دار نمودن گرافن اکسید باعث بوجود آمدن گروه های عاملی جدید می شود که پیوندهای محکمی را با زنجیره های ملکولی پلیمرها برقرار می کنند [۱]. این خاصیت گرافن اکسید موجب شده تا تاثیر نانو گرافن اکسید عامل دار بر روی خواص مکانیکی چسب اپوکسی در قالب مقاله حاضر مورد مطالعه قرار گیرد. خانواده بزرگ رزین های اپوکسی به دلیل مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی بالا نسبت به دیگر رزین ها، عموماً در مصارف مختلف و در

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: behjat@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۳/۳۱

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۲۴

۱۵ درصد در چقرمگی شکست شده است. گوجنی و همکاران [۱۵] توانستند با عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی چند جداره با عامل آمینی و رسیدن به پخش بهتر نانومواد در داخل ماتریس اپوکسی، چقرمگی شکست را به میزان ۲۵ درصد افزایش دهند. بر اساس نتایج آنها تغییر چندانی در استحکام کششی و مدول یانگ مشاهده نگردیده است.

خباز اقدم و همکاران [۱۶ و ۱۷] به بررسی خواص استاتیکی و وابسته به زمان نانوکامپوزیت اپوکسی/گرافن ساده پرداخته‌اند. نتایج پژوهش آنها نشان داد که افزودن گرافن به چسب اپوکسی، خواص مکانیکی شامل مدول یانگ، استحکام و مقاومت خزشی را افزایش ولی در عین حال منجر به کاهش چقرمگی چسب در آزمون کشش ساده می‌گردد. شیوان و انصاری [۱۸]، خواص مکانیکی کامپوزیت گرافن اکسید /اپوکسی با در نظر گرفتن مقادیر مختلف گرافن اکسید را بررسی کردند. نتایج تجربی آنها به وضوح بهبود در مدول یانگ، استحکام کششی و سختی و افت در مقاومت به ضربه همراه با افزایش شکنندگی نانوکامپوزیت گرافن اکسید/اپوکسی را با وجود نانومواد تقویتی نشان داده‌اند. تانگ و همکاران [۱۹] با افزودن ۰/۰۵ درصد وزنی نانو گرافن اکسید کاهش یافته به داخل چسب اپوکسی شاهد تغییر جزئی در استحکام و بهبود ۲۹ درصدی در چقرمگی شکست بوده‌اند. بورتز و همکاران [۲۰] نیز توانستند با افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن اکسید ساده به داخل رزین اپوکسی، شاهد ۱۴، ۷ و ۶۰ درصد بهبود در خواص مکانیکی از قبیل مدول یانگ، استحکام کششی و چقرمگی شکست باشند. وجود گروه‌های عاملی بر سطح گرافن اکسید این قابلیت را فراهم می‌کند که سطح این نانوماده بتواند با بعضی مواد دیگر ایجاد پیوند هیدروژنی نماید که این امر به نوبه خود باعث بهبود کیفیت پخش نانوماده با ایجاد سوسپانسیون پایداری از گرافن اکسید در حلال‌های قطبی می‌گردد [۲۱]. به طوری که بر اساس گزارش محققان، گرافن اکسید عامل دار با عامل شیمیایی APTS^۱ باعث تقویت استحکام کششی (۱۶٪)، مدول یانگ (۳۲٪) و چقرمگی شکست (۲۰٪) در پلیمر اپوکسی [۲۲] و تقویت استحکام کششی (۱۷٪) و مدول یانگ (۲۱۳٪) در پلی‌اورتان [۲۳] شده است. همچنین وجود گرافن اکسید با عامل شیمیایی GPTS خواص مکانیکی اپوکسی شامل استحکام نهایی، مدول کششی و چقرمگی شکست را به ترتیب ۰،۱۳، ۲۰ و ۴۳ درصد افزایش می‌دهد [۲۲]. مطالعات قابل توجه دیگری در زمینه تاثیر تقویت کننده‌های مختلف روی رفتار مکانیکی چسب‌های اپوکسی و اتصالات چسبی در مقالات مروری را می‌توان یافت [۲۴ و ۲۵].

در پژوهش حاضر سعی شده تا با تلفیقی از نگرش‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی، خواص مکانیکی چسب اپوکسی با مقادیر وزنی مختلفی از نانوصفات گرافن اکسید عامل‌دار مورد تحقیق قرار گیرد. برای این منظور، ابتدا گرافن اکسید تهیه شده به روش هامرز، به کمک عامل سیلان‌دهی APTES اصلاح گردید، تا با توجه به پخش مناسب نانو گرافن اکسید عامل‌دار در داخل ماتریس اپوکسی و همچنین ایجاد پیوندهای قوی‌تر بین سطوح نانوماده و زنجیره‌های ملکولی اپوکسی موجب ارتقای خواص مکانیکی نانوکامپوزیت گردد. رفتار مکانیکی

نانوکامپوزیت حاصله چسب اپوکسی/گرافن اکسید عامل‌دار با مقدار وزنی مختلف توسط آزمون‌های کشش نمونه بالک و آزمون برش نمونه اتصال چسبی TAST^۲، مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به این آزمون‌ها مقدار بهینه گرافن اکسید جهت بیشترین بهبود در خواص کششی و برشی چسب اپوکسی معرفی شد. همچنین با انجام ریخت شناسی نمونه‌ها با استفاده از میکروگرافی SEM، پراکندگی و تعاملات بین زنجیره‌های پلیمری مورد بررسی قرار گرفت.

۲ مواد و روش‌ها

در این بخش، مراحل تهیه گرافن اکسید و نحوه عامل‌دار کردن آن به کمک تری آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، نحوه پخش این مواد در داخل چسب اپوکسی و نحوه ساخت نمونه‌های بالک و نمونه‌های اتصال ضخیم چسبی برای استخراج خواص مکانیکی کششی و برشی چسب خالص و تقویت شده با گرافن اکسید عامل دار شرح شده است

۲-۱- مواد

در این تحقیق جهت تهیه گرافن اکسید و سپس عامل‌دار کردن آن، مواد: تری آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES, Sigma-Aldrich)، ۹۹٪ پتاسیم پرمنگنات (KMnO₄, Sigma-Aldrich, 99%)، سدیم نیترات (NaNO₃, Sigma-Aldrich, 99%)، کلریدریک اسید، گرافیت، اتانول، اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک، سولفات فریک، استون و n-hexane خریداری شده از شرکت (Merck) کشور آلمان به کار گرفته شده است. چسب اپوکسی مورد استفاده در این پژوهش، یک چسب سازه‌ای با استحکام نسبتاً بالا و با چقرمگی متوسط با نام تجاری Araldite 2011 (Salt Lake City, Utah, EUA) استفاده شده که از شرکت هانتزمن^۳ خریداری شده است این چسب، یک چسب اپوکسی دو جزئی (AW106/HV953U) می‌باشد.

۲-۱-۱- تهیه گرافن اکسید

با اکسایش گرافیت به کمک روش هامرز اصلاح شده [۲۶] گرافن اکسید تهیه می‌شود. در این روش، مقدار ۳/۰ گرم گرافیت و ۱/۵ گرم سدیم نیترات^۴ را به همراه ۱۸۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید^۵ در یک بالن ۳۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده می‌شود. سپس به تدریج مقدار ۹/۰ گرم پتاسیم پرمنگنات^۶ را به محلول افزوده و در دمای ۳۵ درجه سلسیوس به مدت ۷ ساعت هم زده می‌شود سپس قسمت دوم پتاسیم پرمنگنات را به مقدار ۹/۰ گرم به محلول افزوده و به مدت ۱۲ ساعت دیگر هم‌زدن ادامه داده می‌شود. با کامل شدن اکسایش، مقدار ۶۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده و مقدار ۳۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه^۷ ٪۳۰ حجمی را در داخل ظرفی ریخته، سپس محلول اسیدی برای خنثی شدن کامل پتاسیم پرمنگنات باقیمانده، به آرامی به ظرف اضافه می‌شود. با سانتریفوژ نمودن محلول، رسوب حاوی گرافن اکسید

² Thick Adhesive Shear Test (TAST)

³ HUNTSMAN

⁴ NaNO₃

⁵ H₂SO₄

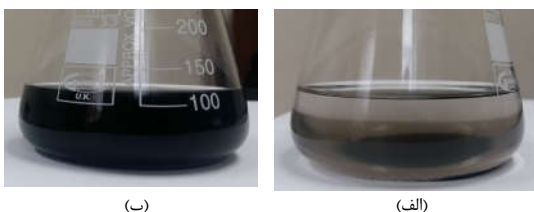
⁶ KMnO₄

⁷ H₂O₂

^۱ (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTS)

۲-۳-۱- تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی/گرافن اکسید آمینه شده

پخش نانومواد همواره یک چالش بزرگ در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بوده است به طوری که اگر پخش، مناسب نبوده و به صورت توده‌ای در داخل ماتریس باشد، این توده‌ها می‌توانند به عنوان ایرادهایی در ساختار نانوکامپوزیت حاصله عمل کرده و امکان تضعیف و کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصله را فراهم سازند [۳۱]. در این مقاله برای آماده‌سازی نانوکامپوزیت اپوکسی/گرافن اکسید عامل‌دار از روش اختلاط محلول استفاده شده است. ابتدا مقدار مشخصی از نانوصفات گرافن اکسید عامل‌دار را در بالن در پوش دار ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و حدود ۱۲۰ میلی‌لیتر استون به آن اضافه کرده و به مدت تقریبی هفت شبانه روز با همزن مغناطیسی هم زده می‌شود تا نانو گرافن اکسید ته نشین شده به طور کامل در استون پخش شده و محلول کاملاً یکنواخت حاصل شود. شکل ۲ (الف) و ۲ (ب)، نانو گرافن اکسید عامل‌دار را در داخل ارلن شیشه‌ای به ترتیب قبل و بعد از انجام عملیات اختلاط به کمک همزن مغناطیسی نشان می‌دهد. سپس مخلوط حاصل تحت همگن‌ساز التراسونیک با نام تجاری Hielscher (UP400S- (400 watts, 24kHz)) به مدت ۳۰ دقیقه، با دامنه تغییرات ۲۰٪^۳ و فرکانس ۵/۰ پرچه بر ثانیه قرار داده شده و سپس ظرف حاوی مخلوط به منظور تبخیر حلال استون در داخل آون خلاء با دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده می‌شود. زمانی که مخلوط مورد نظر به صورت فیلم نازک بر روی سطح ظرف باقی ماند، آن را از آون خارج نموده و سریعاً مقدار لازم رزین اپوکسی به آن اضافه شده و به کمک همزن مکانیکی مخلوط می‌شود. ظرف حاوی ترکیب در شرایط محیطی قرار داده شده تا به تدریج استون باقی مانده تبخیر و از مخلوط خارج شود؛ به طوری که مقدار استون محبوس شده در ترکیب کمتر از ۰/۲ درصد وزنی اندازه‌گیری شد. در ادامه برای تهیه نانوکامپوزیت چسب اپوکسی/گرافن اکسید عامل‌دار، مقدار هاردنر را با نسبت وزنی ۸۰ به ۱۰۰ بر اساس توصیه شرکت سازنده به ترکیب فوق اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مکانیکی مخلوط می‌شود و ترکیب حاصل، چسب اپوکسی تقویت شده با گرافن اکسید عامل‌دار آماده قالب‌گیری می‌شود.



شکل ۲- مخلوط استون و گرافن اکسید عامل‌دار (الف) قبل و (ب) بعد از اختلاط توسط همزن مغناطیسی

۲-۴-۱- نمونه‌های بالکی چسب اپوکسی

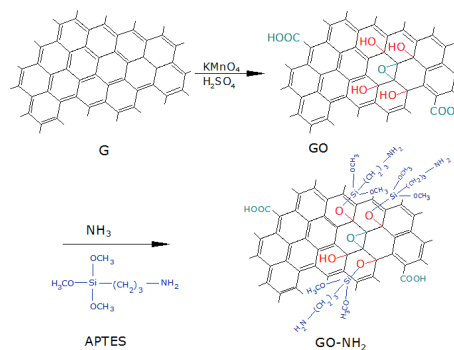
جهت تعیین خواص کششی چسب‌ها از نمونه‌های بالک استفاده گردیده است. برای تهیه نمونه‌های بالکی از چسب، طبق دستورالعمل استاندارد French NF T 76-142 [۳۲] و با استفاده از رویه اشاره شده در مرجع [۳۳]، از یک قالب همانند شکل ۳ استفاده شده است. این

بدست می‌آید. رسوب خمیری حاصل ابتدا در محلول هیدروکلریک اسید^۱ ۱۰٪ حجمی و سپس در آب مقطر شست‌وشو داده می‌شود. ورقه ورقه شدن اکسید گرافیت پراکنده شده به وسیله پراب امواج مافوق صوت^۲، صاف کردن و در نهایت خشک کردن محصول در آون خلاء با دمای ۶۵ درجه سلسیوس، پودر گرافن اکسید بدست می‌آید.

۲-۱-۲- عامل‌دار کردن گرافن اکسید با عامل آمینی

در حالت کلی نوع پخش نانومواد در داخل ماتریس به دو عامل مهم نحوه واکنش نانوماده با ماتریس و سرعت پخش نانومواد در داخل ماتریس بستگی دارد [۲۷]. عامل دار نمودن نانوصفات گرافن اکسید می‌تواند باعث ایجاد پیوندهای قوی بین سطح گرافن اکسید و زنجیره‌های مولکولی شود. عامل‌دار کردن گرافن اکسید با APTES مطابق با مراجع [۲۹ و ۲۸] انجام گرفته است. ابتدا مقدار ۲/۵ گرم گرافن اکسید به ۷۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شده و توسط دستگاه التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط می‌شود. سپس مقدار ۲۰ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین به مخلوط حاصله افزوده و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت هم زده می‌شود. در ادامه ۱/۵ میلی‌لیتر APTES و ۲۰ میلی‌لیتر اتانول تدریجاً به مخلوط اضافه شده و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت هم زده می‌شود. محصول در مقدار ۴۰۰ میلی‌لیتر n-hexane رسوب داده شده و در داخل همزن با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط می‌شود؛ سپس با ۸۰ میلی‌لیتر استون سه بار شست‌وشو شده و در نهایت در داخل آون ۶۰ درجه سلسیوس خشک می‌شود. محصول نهایی گرافن اکسید آمینه شده GO-NH₂ می‌باشد.

مراحل عامل دار نمودن گرافن اکسید توسط APTES از دیدگاه ساختار مولکولی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طوری که در این شکل قابل مشاهده است، اکسید گرافن دارای گروه‌های عاملی اپوکساید و هیدروکسیل بر روی سطح، کربونیل و کربوکسیل بر روی لبه‌های آن می‌باشد که بخشی از گروه‌های عاملی هیدروکسیل موجود روی سطح گرافن اکسید بعد از واکنش با عامل سیلانه APTES، تشکیل پیوند جدیدی موسوم به گروه عاملی آمینه را می‌دهند [۳۰].



شکل ۱- طرحواره برهم‌کنش اکسید گرافن با APTES و تهیه GO-NH₂

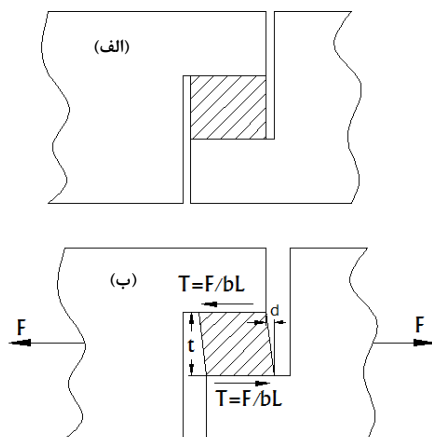
^۱ HCl

^۲ Probe ultrasonication

^۳ The ultrasound amplitude

۲-۵-۱- نمونه‌های اتصال چسبی TAST

جهت تعیین خواص برشی چسبها از نمونه‌های اتصالات چسبی با اجزای اتصال ضخیم موسوم به اتصالات چسبی TAST استفاده گردیده است که در آن، عضوهای اتصال ضخیم و نسبت به چسب صلب محسوب می‌شود و همچنین نمونه‌های TAST توزیع تنش‌های برشی یکنواخت و خالص را در چسب ایجاد می‌نماید [۳۷]. نحوه محاسبه تنش برشی (T) و کرنش برشی (γ) توسط آزمون برشی بر روی نمونه‌های TAST بصورت شماتیک در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به ضخیم بودن اعضای اتصال می‌توان آنها را صلب در نظر گرفت و در نتیجه چسب تحت بارگذاری برش خالص خواهد بود. برای محاسبه مدول برشی (G) نیز از شیب ناحیه خطی منحنی تنش برشی-کرنش برشی مطابق معادلات ذیل استفاده شد. در اتصال TAST ضخامت چسب (t)، عرض نمونه (b)، طول چسب (L) و تغییر طول اتصال که برابر با جابجایی کله‌گی دستگاه آزمون کشش (d) می‌باشد.



شکل ۵- اتصال چسب TAST (الف) قبل از بارگذاری (ب) بعد از

بارگذاری

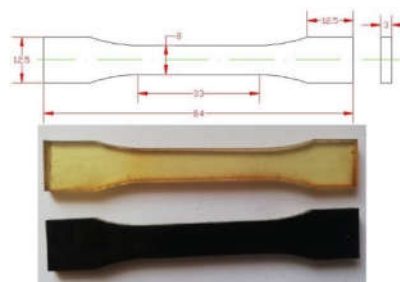
$$T = F/bL \quad (1) \quad \gamma = \tan^{-1}(d/t) \quad (2) \quad G = T/\gamma \quad (3)$$

برای ساخت نمونه‌های TAST از اجزای اتصال با جنس فولاد A36 استفاده شد. عناصر تشکیل دهنده و خواص مکانیکی این فولاد به ترتیب در جداول ۱ و ۲ ملاحظه می‌شوند. ابعاد و هندسه اجزای این اتصال در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طوری که در شکل مشاهده می‌شود، در این تحقیق ضخامت لایه چسب نمونه‌ها (t) ۴ میلیمتر و پهنای اتصال (b) ۲۵ میلیمتر و طول چسب (L) ۴/۷۵ میلیمتر می‌باشد و همچنین به منظور ایجاد بار برشی خالص بر روی قطعه چسب، از چسبیدن سطح عمود بر راستای اعمال بار اجزای اتصال جلوگیری گردیده، که این کار توسط الصاق دو نوار چسب پلاستیکی انجام شده است. همان طوری که در شکل ۷ قابل ملاحظه است، برای آماده‌سازی سطوح و اتصال، عاج‌هایی با زوایای $\pm 45^\circ$ درجه، به فاصله ۱/۵ و عمق ۱ میلیمتر توسط دستگاه برش لیزری بر روی این سطوح ایجاد شده است. وجود این عاج‌ها برای افزایش استحکام بین لایه‌ای چسب و سطح فلز لازم و ضروری می‌باشد. برای آماده‌سازی سطوح اتصال مطابق استاندارد ASTM D2651 [۳۸] ابتدا سطوح مذکور سمباده زنی و توسط استون، چربی‌زدایی شده‌اند و

قالب از دو جزء سنبه و ماتریس تشکیل شده و توسط یک نوار سیلیکونی با ضخامت ۳ میلیمتر که در حاشیه جزء ماتریس قرار گرفته، درزبندی می‌شود. نقش نوار سیلیکونی علاوه بر آب‌بندی چسب، تعیین و کنترل ضخامت لایه چسب می‌باشد. بعد از ریختن مایع چسب در داخل قالب، آن را در دستگاه پرس گرم^۱ با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و تحت فشار ۲ مگا پاسکال قرار داده تا در مدت زمان ۶۰ دقیقه پخت شود. پخت در دمای مذکور و تحت فشار هیدرواستاتیک که بر اساس چندین بار تکرار کارهای عملی آزمایشگاهی استخراج شد، باعث گردید تا حباب‌ها و گازهای محلول تا حد بسیار زیادی از مایع چسب اپوکسی زدوده شده و ورق چسبی مسطح و با کیفیت بالا فراهم شود اعمال این شرایط در کارهای تحقیقی دیگر به تایید رسیده است [۳۴ و ۳۵]. بعد از پخت کامل چسب اپوکسی، قالب در دمای محیط باقی می‌ماند تا کاملاً خنک شود. محصول این فرآیند، ورق چسب با ضخامت ۳ میلیمتر می‌باشد. نمونه‌های بالکی نشان داده شده در شکل ۴ بعد از انجام برش ورق توسط دستگاه CNC آماده شده‌اند. نمونه‌های بالک از چسب اپوکسی حداقل بعد از یک هفته مورد آزمون‌های تجربی قرار گرفته‌اند. دلیل این امر آن است که بر اساس گزارش‌های تجربی، با اینکه مدت زمانی در حدود چند دقیقه برای پخت چسب اپوکسی دو جزئی کافی است، اما پخت کامل آن ۷ تا ۱۴ روز زمان لازم دارد [۳۶]. لذا برای رسیدن به استحکام حداکثری اپوکسی و همسان بودن تمامی نمونه‌ها به هنگام انجام آزمون‌های تجربی رعایت این زمان بسیار مهم است.



شکل ۳- قالب مورد استفاده برای ساخت نمونه‌های بالکی از چسب



شکل ۴- ابعاد هندسی نمونه‌های دمبلی شکل از چسب اپوکسی خالص (بالا) و تقویت شده با ۰/۱ (پایین) درصد وزنی گرافن عامل‌دار جهت آزمون کشش

^۱ Hot press machine

با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر استفاده شده است. نرخ بارگذاری در این آزمون‌ها، ۵ میلی‌متر بر دقیقه بوده که در دمای 20 ± 1 درجه سلسیوس انجام شده است.

مطالعات ریزساختاری (تعیین مشخصه‌های مواد)

برای مشخص کردن پیوندهای شیمیایی روی سطح گرافن اکسید قبل و بعد از اصلاح سطحی از طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز Bruker مدل Tensor 27 استفاده شد دامنه عدد موج مورد مطالعه $4000-400$ cm^{-1} با رزولوشن 4 cm^{-1} بود. برای مطالعه ریزساختاری گرافن و سطوح شکست نمونه‌های چسب اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت چسب اپوکسی-گرافن عامل‌دار از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، دستگاه MIRA3 FEG-SEM (Tescan, Czech Republic) استفاده شده و همچنین روش دهی طلا قبل از انجام عکس‌برداری میکروسکوپی بر روی سطوح شکست نمونه‌های پلیمری به منظور بررسی مورفولوژی شکست انجام شد.

۳ نتایج و بحث

تحلیل میکروسکوپی

۳-۱-۱-۳ نتایج طیف‌سنجی اشعه مادون قرمز (FTIR)

طیف‌سنجی نمونه‌های پودر گرافن اکسید ساده و عامل دار شده با گروه عاملی آمینه در شکل ۹ نشان داده شده و وجود گروه‌های آمینی در ساختار شیمیایی گرافن اکسید آمینه شده در این طیف‌سنجی مورد تأیید قرار گرفته است. طیف 3439 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H در GO است که بعد از عامل‌دار شدن آن به صورت ارتعاش کششی N-H تبدیل می‌شود [۴۲]. طیف 2929 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی C-H (با هیبریداسیون sp^3) بعد از عامل‌دار شدن می‌باشد. طیف‌های 1742 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به پیوند کششی C=O و پیوند خمشی O-H می‌باشد که به طور قابل توجهی در ساختار مولکولی گرافن اکسید عامل‌دار افزایش پیدا کرده- اند [۴۳ و ۳۰] و همچنین پیک‌های موجود در طیف‌های ۱۳۷۱ و ۱۴۵۶ مربوط به ارتعاش کششی C-N غیرمتقارن کوپل شده با مدهای N-H و NH_2 خارج از صفحه می‌باشند [۴۴]. بعد از عامل‌دار کردن GO با APTES پیک در طیف 1218 cm^{-1} مشخصه ارتعاش کششی پیوند گروه‌های Si-O است. پیک 1095 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی C-O-C ناشی از زنجیره‌های آمینی می‌باشد [۴۵].

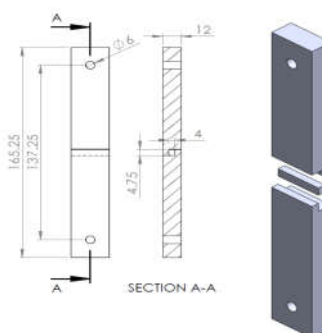
سپس به مدت ۱۵ دقیقه و دمای ۶۵ درجه سلسیوس در داخل محلول اچ اسید سولفوریک-سولفات فریک (با نسبت‌های موجود در استاندارد ASTM D2651) غوطه‌ور شدند، تا اثرات زنگ‌زدگی از روی سطح آن زدوده شود. شکل ۸ نیز قالب مخصوص بکار رفته برای ساخت نمونه‌های آزمون برش چسب یا اتصال ضخیم را نشان می‌دهد. استفاده از این قالب به افزایش دقت در ساخت نمونه‌های آزمون برش چسب و کاهش هرچه بیشتر خطای انسانی کمک می‌کند.

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی فولاد A36 [۳۹]

	Fe	C	Mn	P	S
St37	Base	۰/۳-۰/۱۷	۱/۴	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵

جدول ۲- خواص مکانیکی فولاد A36 [۳۹]

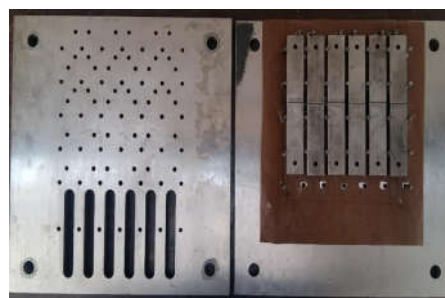
مدول کششی (GPa)	مدول برشی (GPa)	استحکام تسلیم (MPa)	استحکام نهایی (MPa)
۲۰۰	۷۹	۲۵۰-۲۳۰	۵۵۰-۴۰۰



شکل ۶- ابعاد هندسی نمونه اتصال چسبی TAST



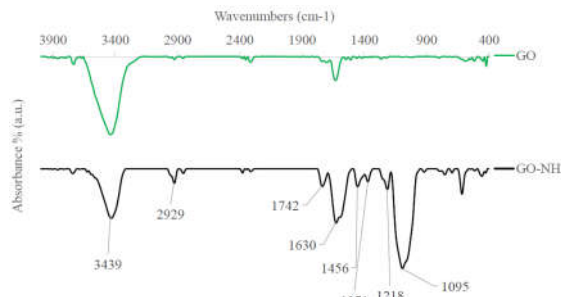
شکل ۷- سطوح آج دار اجزای اتصال چسبی TAST



شکل ۸- قالب ساخت اتصالات چسبی

آزمون‌های مکانیکی

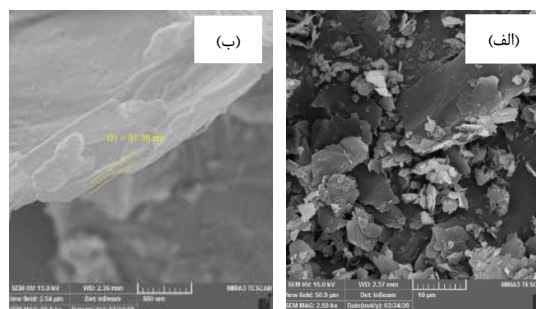
برای انجام آزمون‌های کشش بر روی نمونه‌های بالکی چسب خالص و تقویت شده با گرافن از دستورالعمل موجود در استاندارد ASTM D638 [۴۰] و برای تعیین خواص برشی چسب نیز مطابق استاندارد ISO 11003-2:1999 [۴۱] (مربوط به تعیین خواص برشی چسب توسط در بارگذاری مود II) استفاده شده و همچنین از دستگاه یونیورسال آزمون کشش Zwick/Roell Z010 مجهز به اکستنسومتر



شکل ۹- طیف سنجی نمونه‌های گرافن اکسید ساده و گرافن اکسید آمینه شده

۳-۲-۱- بررسی سطوح شکست نمونه‌ها

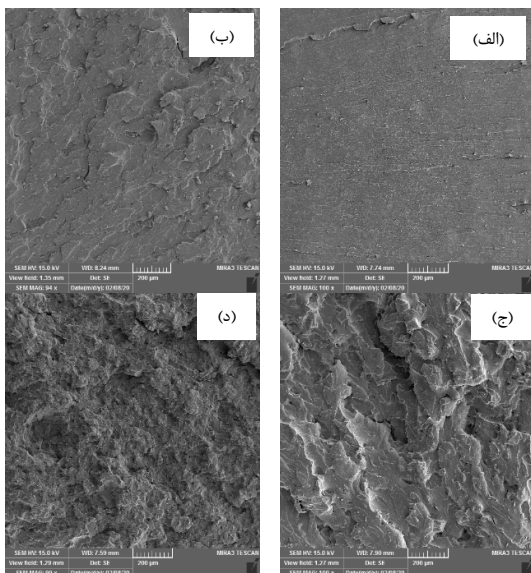
از عکس‌برداری روبشی الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) به منظور بررسی ساختار لایه‌ای پودر نانو گرافن اکسید عامل‌دار استفاده شده و شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر گرافن اکسید عامل‌دار را در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که نانو گرافن مورد استفاده در این تحقیق دارای سطوحی نسبتاً صاف و با اشکال نامنظم هستند که گروه‌های عاملی آمینه بر روی سطوح گرافن اکسید منجر به چروکیدگی و ناهمواری آن شده است. ابعاد سطح این نانوساختار تا طول ۵۰ میکرون نیز می‌رسد. همچنین با پایش میکروسکوپی مشخص شد که ضخامت ورق‌های نانو گرافن اکسید در حدود ۵۰-۱۱۰ نانومتر می‌باشد که به عنوان نمونه، ورق گرافن اکسید با ضخامت ۸۱/۳۹ نانومتر در شکل ۱۰ (ب) نمایش داده شده است.



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر گرافن اکسید عامل‌دار در دو بزرگ‌نمایی مختلف

شکل ۱۱ تصاویر مقطع شکست نمونه‌های بالک چسب اپوکسی خالص و تقویت شده با ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد وزنی گرافن اکسید عامل‌دار شده را حاصل از آزمون کشش ساده نشان می‌دهد. ریخت شناسی سطوح شکست نشان می‌دهد که با افزودن گرافن اکسید به داخل چسب، سطح مقطع شکست نمونه‌ها از حالت صاف به حالت ناهموار تبدیل شده است این امر ناشی از انحراف مسیر رشد ترک به دلیل وجود نانوساختارهای گرافن اکسید می‌باشد. با توجه نتایج آزمون کشش نمونه‌های چسب بالک و آزمون کشش نمونه‌های TAST، افزودن نانومواد تقویتی به اندازه ۰/۱ درصد وزنی، مقدار بهینه گرافن اکسید عامل دار اضافه شده به داخل چسب اپوکسی محسوب می‌شود شکل ۱۱ (ب). برای مقادیر بالاتر گرافن اکسید ۰/۲ و

۰/۳ درصد وزنی به ترتیب مطابق شکل‌های ۱۱ (ج) و ۱۱ (د)، مقدار گرافن اکسید مازاد منجر به پراکندگی ضعیف و کلوخه شدن آن و بوجود آمدن ساختاری اسفنجی شکل و زبرتر شدن بیشتر سطح مقطع شکست شده است. این ساختار باعث کاهش استحکام نانوکامپوزیت شده است.

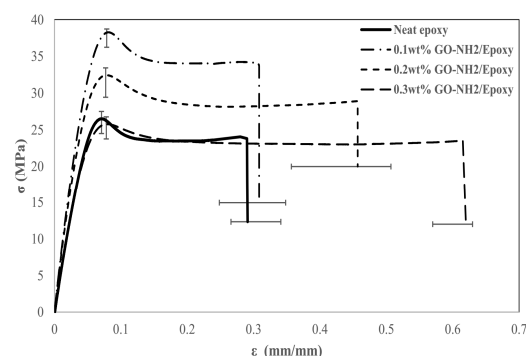


شکل ۱۱- تصاویر SEM از سطوح شکست (الف) چسب اپوکسی خالص و تقویت شده با مقادیر (ب) ۰/۱، (ج) ۰/۲ و (د) ۰/۳ درصد وزنی گرافن اکسید آمینه شده

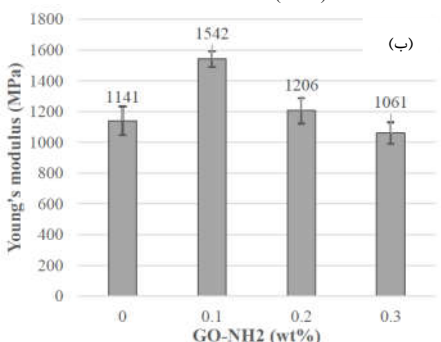
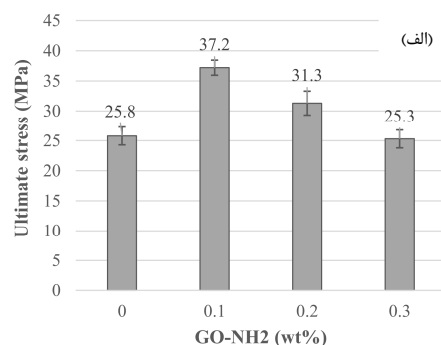
نتایج ماکروسکوپی

عواملی مانند نوع نانوذره، نوع و نحوه عامل دارشدن آن، روش، سرعت و زمان اختلاط و هم‌زنی، نوع حلال و مقدار آن، مدت زمان فراصوت‌دهی و شرایط پخت بر کیفیت محصول نانوکامپوزیت مؤثر بوده و خواص مکانیکی، فیزیکی، رئولوژیکی و نفوذ پذیری آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴۶]. در این تحقیق سعی شده است کلیه شرایط در طول تهیه و ساخت نمونه‌ها و همچنین حین انجام آزمون‌ها، برای تمامی نمونه‌ها همسان باشند، تا نتایج قابلیت مقایسه و تفسیر را داشته باشند. تعداد آزمون برای هر نمونه با شرایط یکسان درصد وزنی تقویت کننده سه الی پنج تکرار است. شکل ۱۲ نمودار تنش-کرنش حاصل از آزمون کشش ساده بر روی نمونه‌های دمبلی از چسب خالص و تقویت شده با گرافن اکسید تا مقدار ۰/۳ درصد وزنی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، الگوی نمودار تنش کرنش برای تمامی نمونه‌های چسب خالص و تقویت شده تا ۰/۳ درصد وزنی از گرافن اکسید عامل‌دار یکسان می‌باشد. با توجه به شکل ۱۱، به عنوان نمونه برای چسب خالص، رفتار الاستیک در محدوده کرنش کمتر از ۰/۰۲۵ حاکم بوده و رابطه تنش و کرنش در این ناحیه را می‌توان خطی فرض کرد. با گذر از ناحیه خطی، نمودار با رفتار غیرخطی و با تفرع منفی به صورت پیوسته تا نقطه تنش ماکزیمم معادل با استحکام تنش نهایی افزایش می‌یابد. این روند افزایشی سپس توسط یک رفتار نرم‌شونده، که با کاهش میزان تنش در ساختار پلیمری چسب

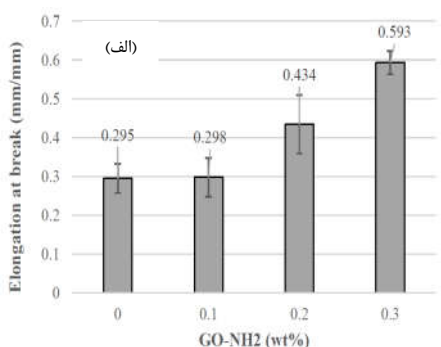
اپوکسی با افزودن مقادیر مختلف از گرافن اکسید تقویتی می‌باشد که در شکل ۱۴ (الف) مشاهده می‌شود.



شکل ۱۲- نمودار تنش- کرنش چسب اپوکسی خالص و تقویت شده با صفر تا ۰/۳ درصد وزنی از گرافن اکسید آمینه شده



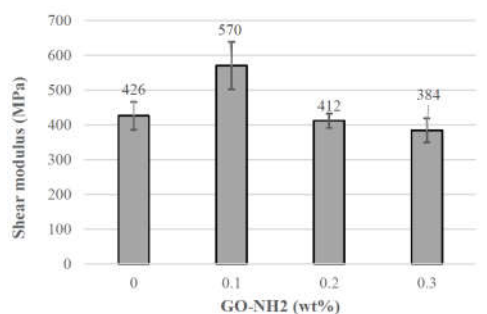
شکل ۱۳- (الف) استحکام نهایی و (ب) مدول یانگ نمونه‌های چسب اپوکسی تقویت شده با صفر تا ۰/۳ درصد وزنی از اکسید گرافن آمینه



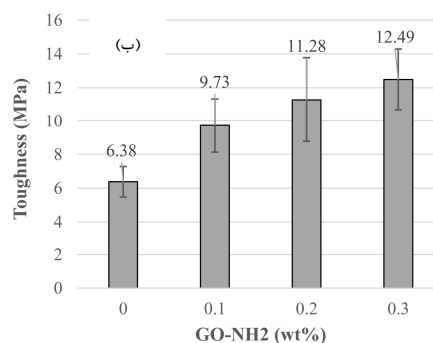
اپوکسی همراه است، ادامه پیدا می‌کند؛ سپس از نرخ کاهشی تنش کاسته شده، بطوری که در برخی موارد نمودار تا نقطه گسیختگی نمونه، روند صعودی از خود نشان می‌دهد.

شکل ۱۳ مقادیر استحکام نهایی و مدول یانگ حاصل از منحنی تنش کرنش نمونه‌های بالکی از چسب اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/گرافن اکسید آمینه از صفر تا ۰/۳ درصد وزنی را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، می‌توان دریافت که افزودن نانومواد تقویتی به اندازه ۰/۱ درصد وزنی باعث افزایش مدول یانگ و استحکام نهایی چسب اپوکسی به ترتیب به میزان ۳۵ و ۴۴ درصد خواهد شد. همچنین افزودن بیش از این مقدار نانومواد تقویتی باعث کاهش مدول و استحکام از مقدار حداکثری خود می‌گردد. لذا بر اساس این دو خاصیت استحکام نهایی و مدول کششی، مقدار بهینه نانو گرافن اکسید اضافه شده به داخل چسب اپوکسی برای مقادیر ارائه شده در این پژوهش، ۰/۱ درصد وزنی آن است. بدین ترتیب می‌توان گفت که عامل‌دار کردن سطح گرافن اکسید با عامل سیلانی، سبب ایجاد پیوند قوی کوالانسی با زنجیره‌های مولکولی اپوکسی در فصل مشترک گرافن و زمینه شده به طوری که چسبندگی و درهم‌گیری مکانیکی بیشتر میان نانوماده و زمینه اتفاق می‌افتد و از طرف دیگر پراکندگی بهتر نانوذره در زمینه را به دنبال دارد. این امر باعث بهبود در مدول الاستیسیته و استحکام کششی شده است این روند برای ۰/۱ و ۰/۲ درصد‌های وزنی تقویت کننده وجود داشت. در مقادیر بالاتر گرافن اکسید (۰/۳ درصد وزنی)، مقدار گرافن مازاد منجر به پراکندگی و تعاملات ضعیف و کلوخه شدن آن شده و مدول الاستیسیته و استحکام کششی نانوکامپوزیت را با اثر تمرکز تنش کاهش می‌دهد که توسط تصاویر SEM نیز تایید شد.

خاصیت مهم دیگری که از نمودار تنش کرنش قابل استخراج است چقرمگی می‌باشد. این کمیت فیزیکی مقدار انرژی ذخیره شده توسط ماده را تا نقطه گسیختگی نشان می‌دهد و برابر با مساحت سطح زیر نمودار تنش کرنش می‌باشد. چقرمگی نمونه‌های چسب اپوکسی خالص و تقویت شده تا ۰/۳ درصد وزنی از نانو گرافن اکسید عامل‌دار در شکل ۱۴ (ب) نشان داده شده است. همان طوری که از این شکل قابل مشاهده است، افزودن نانوصفحات گرافن اکسید عامل-دار تا مقدار ۰/۳ درصد وزنی به داخل چسب اپوکسی، چقرمگی چسب اپوکسی را به طور پیوسته تا میزان ۱۱۱ درصد افزایش می‌دهد. از آنجا که هاردنر در سیستم دو جزئی چسب اپوکسی یک آمین می‌باشد و آمین‌ها سازگار به ایجاد پیوند با گروه‌های اکسید دار روی نانوصفحات گرافن اکسید دارد بنابر این مقداری از هاردنر می‌تواند در هنگام تهیه نانوکامپوزیت صرف این موضوع شده و این امر به رفتار داکتیلیته بیشتر نانوکامپوزیت منجر شده و با ازدیاد تغییر طول نهایی نمونه‌های تقویت شده، نمود پیدا می‌کند. این خواص برای درصدهای وزنی بالاتری گرافن اکسید در نمونه‌ها، همچنان روند افزایشی خود را حفظ نموده است بطوریکه افزودن نانوصفحات گرافن اکسید عامل‌دار تا مقدار ۰/۳ درصد وزنی به داخل چسب اپوکسی، چقرمگی چسب اپوکسی تقویت شده را به طور پیوسته تا میزان ۱۱۱ درصد افزایش می‌یابد که در شکل ۱۴-ب نشان داده شده است. دلیل عمده افزایش چقرمگی افزایش میزان تغییر طول نهایی نمونه‌های بالک چسب



شکل ۱۶- مدول برشی چسب خالص و تقویت شده از صفر تا ۰/۳ درصد وزنی گرافن اکسید عامل دار



شکل ۱۴- (الف) تغییر طول نهایی و (ب) چقرمگی نمونه‌های چسب اپوکسی تقویت شده با صفر تا ۰/۳ درصد وزنی از گرافن اکسید آمینه

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر تاثیر افزودن گرافن اکسید عامل‌دار بر روی خواص مکانیکی پلیمر اپوکسی بررسی شد در این کار ابتدا بعد از تهیه گرافن اکسید با اکسایش گرافیت به روش هامرز اصلاح شده و سپس با عامل‌دار کردن آن با APTES، اقدام به تهیه گرافن اکسید آمینه شده گردیده است. آزمون‌های کششی نمونه‌های بالک و اتصال TAST برای ارزیابی عملکرد مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل انجام شد نتایج تجربی نشان داد که با افزودن GO-NH2 به چسب اپوکسی باعث افزایش تغییر طول نهایی و چقرمگی نمونه‌ها گردید این خواص برای درصدهای وزنی بالاتر تا مقدار ۰/۳ درصد وزنی از گرافن اکسید در نمونه‌ها، همچنان روند افزایشی خود را حفظ نموده است.

افزودن GO-NH2 به چسب اپوکسی باعث بهبود در مدول الاستیسیته و استحکام کششی شده است این روند برای ۰/۱ و ۰/۲ درصد‌های وزنی تقویت کننده وجود داشت. در مقادیر بالاتر گرافن اکسید (۰/۳ درصد وزنی)، مقدار گرافن مازاد منجر به پراکندگی و تعاملات ضعیف و کلوخه شدن آن شده و مقاومت نانوکامپوزیت را با اثر تمرکز تنش کاهش می‌دهد به طوری که تصاویر SEM آن را تایید نمود.

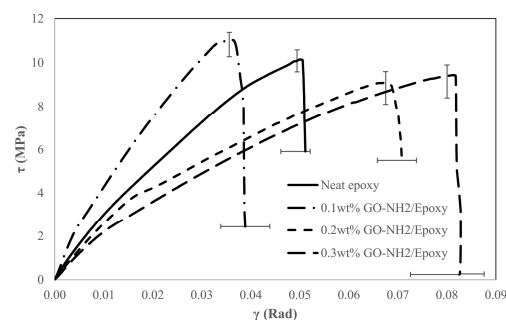
مقدار بهینه در بهبود خواص مکانیکی در نمونه‌های حاوی ۰/۱ درصد وزنی گرافن اکسید اصلاح سطحی شده بوده است، به طوری که نانوکامپوزیت حاصله، بالاترین مدول الاستیسیته، استحکام کششی و مدول برشی را حاصل نمود به طوری که در این نانوکامپوزیت با افزودن GO-NH2 به میزان ۰/۱ درصد وزنی به چسب اپوکسی به ترتیب باعث افزایش ۳۵٪، ۴۴٪، ۵۳٪ و ۳۴٪ در مدول الاستیسیته، استحکام نهایی، چقرمگی و مدول برشی نسبت به اپوکسی خالص می‌شود. لذا نتایج این تحقیق موبد این واقعیت است که افزودن نانوصفات گرافن اکسید اصلاح سطحی شده در زمینه‌ی اپوکسی بهبود قابل توجهی در رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت حاصله دارد.

۵- مراجع

- [1] Nadiim Domun N., Paton K. R., Hadavinia H., Sainsbury T., Zhang T., Mohamud H., Enhancement of Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Combining Nanotubes and Nanosheets as Fillers, J. Materials, 10(10), 1179,1-17, 2017.
- [2] Jouyandeh M., Jazani O. M., Navarchian A. H. and Saeb M. R., High-Performance Epoxy-based Adhesives Reinforced With Alumina and Silica for Carbon Fiber

شکل ۱۵ منحنی تنش برشی- کرنش برشی برای نمونه‌های TAST ساخته شده با چسب اپوکسی خالص و تقویت شده با گرافن اکسید آمینه را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار افزودن گرافن اکسید تا ۰/۱ درصد وزنی باعث افزایش شیب اولیه منحنی که نشان دهنده مدول برشی است میگردد. بدین ترتیب مقدار بهینه مدول برشی به ازای ۰/۱ درصد وزنی از نانومواد افزودنی می‌باشد افزودن بیش از این مقدار گرافن اکسید عامل دار ت به دلیل تمرکز و کلوخه شدن نانوصفات منجر به افت مدول برشی نانوکامپوزیت می‌باشد.

شکل ۱۶ نمودار میله‌ای مدول برشی چسب خالص و تقویت شده با مقادیر مختلف از گرافن اکسید آمینه شده را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل به وضوح می‌توان دریافت که مقدار بهینه مدول برشی به ازای ۰/۱ درصد وزنی از نانومواد افزودنی می‌باشد. افزودن بیش از این مقدار گرافن اکسید تاثیر چندانی در افزایش خواص مکانیکی برشی چسب اپوکسی نشان نداد که این امر به دلیل تمرکز و کلوخه شدن نانوصفات و در نتیجه افت خواص برشی نانوکامپوزیت می‌باشد.



شکل ۱۵- نمودار تنش برشی- کرنش برشی چسب اپوکسی تقویت شده با گرافن اکسید آمینه شده از صفر تا ۰/۳ درصد وزنی

- [18] Shivan A., and Ansari M. N. M., Mechanical properties of graphene oxide(GO)/epoxy composites. HBRC Journal, pp. 151-156, 2015.
- [19] Tang L. C., Wan Y. J., Yan D., Pei Y. B., Li Y. B., Wu L. B., Jiang J. X. and Lai G. Q., The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, Carbon, 60(12), 16-27, 2013.
- [20] Bortz D. R., Heras E. G. and Ignacio M. G., Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites, Macromolecules, 45(8), 238-245, 2012.
- [21] Hong B. J., Compton O. C., An Zh., Eryazici I. and Nguyen S.T., Successful Stabilization of Graphene Oxide in Electrolyte Solutions: Enhancement of Bio functionalization and Cellular Uptake, ACS nano, 6(11), 63-73, 2012.
- [22] Li Z., Wang R., Young R. J., Deng L., Yang F., Hao L., Jiao W. and Liu W., Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites, Polymer, 54(10), 6437-6446, 2013.
- [23] Pokharel P., Pant B., Pokhrel K., Pant H. R., Lim J. G., Lee D. S., Kim H. Y. and Choi S., Effects of functional groups on the graphene sheet for improving the thermomechanical properties of polyurethane nanocomposites, Compos. Part B. Eng., 78, 192-201, 2015.
- [24] AN Giv, Ayatollahi M., Ghaffari SH. and Da Silva L. F. M., Effect of reinforcements at different scales on mechanical properties of epoxy adhesives and adhesive joints: a review. The Journal of Adhesion, 94 (13), 1082-1121, 2018.
- [25] Kusar A., Anwar Z. and Muhammad B.: Recent Developments in Epoxy/Graphite, Epoxy/Graphene and Epoxy/Graphene Nanoplatelet Composites: A Comparative Review, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 55(11), 1192-1210, 2016.
- [26] Roghani-Mamaqani H., Surface-initiated ATRP of styrene from epoxy groups of graphene nanolayers: twofold polystyrene chains and various graft densities, RSC Adv. 5(12), 53357-53368, 2015.
- [27] Domun N., Hadavinia H., Zhang T., Liaghat G., Vahid S., Spacie C., Paton K. R. and Sainsbury T., Improving the fracture toughness properties of epoxy using graphene nanoplatelets at low filler content, Nanocomposites, 3(3), 85-96, 2017.
- [28] Roghani-Mamaqani H. and Khezri K., A grafting from approach to graft polystyrene chains to the surface of graphene nanolayers by RAFT polymerization: various graft densities from hydroxyl groups, Appl. Surf. Sci., 360(10), 373-382, 2016.
- [29] Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Sobhkhiz Z. and Ghaderi-Ghahfarokhi M., Grafting poly (methyl methacrylate) from azo-functionalized graphene nanolayers via reverse atom transfer radical polymerization, Colloid. Polym. Sci., 293(16), 735-750, 2015.
- [30] Roghani-Mamaqani H. and Khezri K., Polystyrene-attached graphene nanolayers by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: agrafting from epoxy groups with various densities, J. Polym. Res., 23, 190, 2016.
- [31] Rafiee M. A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z. and Koratkar N., Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, ACS NANO, 3(12), 3884-3890, 2009.
- [32] NF T 76-142. Methode de preparation de plaques d'adhesifs structuraux pour la realisation d'eprouvettes d'essai de caracterisation 1988.
- [33] da Silva L. F. M., Adams R. D. and Gibbs M., Manufacture of adhesive joints and bulk specimens with high-temperature adhesives, International Journal of Adhesion & Adhesives, 24(15), 69-83, 2004.
- [34] Dean G. and Duncan B., A Guide to the Preparation and Testing of Bulk Specimens of Adhesives, Measurement Composite/Steel Bonded Joints, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 35(23), 1685-1695, 2016.
- [3] Bahlakeh Gh., Ghaffari M., Saeb M. R., Ramezanzadeh B., De Proft F. and Terryn H., A Close-up of The Effect of Iron Oxide Type on The Interfacial Interaction Between Epoxy and Carbon Steel: Combined Molecular Dynamics Simulations and Quantum Mechanics, J. Phys. Chem. C, 120(13), 11014-11026, 2016.
- [4] Ghaffari M., Saeb M. R., Ramezanzadeh B. and Taheri P., Demonstration of Epoxy/Carbon Steel Interfacial Delamination Behavior: Electrochemical Impedance and X-ray Spectroscopic Analyses, Corr. Sci., 102(12), 326-337, 2016.
- [5] Thomas R., Yumei D., Yuelong H., Le Y., Moldenaers P., Weimin Y., Czigany T. and Thomasf S., Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of adGEBa based epoxy resin toughened with a liquid rubber, Polymer 49(17), 278-294, 2008.
- [6] Papageorgiou D. G., Li Z., Liu M., Kinloch I. A. and Young R. J., Mechanisms of mechanical reinforcement by graphene and carbon nanotubes in polymer nanocomposites, Nanoscale, 12(40), 2228-2267, 2020.
- [7] Bailey E.J., Wine I., Dynamics of Polymer Segments, Polymer Chains, and Nanoparticles in Polymer Nanocomposite Melts: A Review, Progress in Polymer Science, 2020. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101242
- [8] Vidya, Mandal L., Verma B., Patel P. K., Review on polymer nanocomposite for ballistic & aerospace applications, materials today: proceedings, 2020.
- [9] Sanes J., Sánchez C., Pamies R., Avilés M. D. and Bermúdez M. D., Extrusion of Polymer Nanocomposites with Graphene and Graphene Derivative Nanofillers: An Overview of Recent Developments, Materials, 13(3), 549-551, 2020.
- [10] Khamseh S., Alibakhshi E., Mahdavian M., Saeb M. R., Vahabi H., Kokanyan N. and Laheurte P., Magnetron-Sputtered Copper/Diamond-like Composite Thin Films With Super anti-corrosion Properties, Surf. & Coat. Tech., 333(10), 148-157, 2018.
- [11] Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S. and Saeb M.R., Anti-corrosion Hybrid Coatings Based on Epoxy-Silicanano-Composites: Toward Relationship Between The Morphology and EIS Data, Prog. Organ. Coat., 77(15), 1169-1183, 2014.
- [12] Ayatollahi M., Shadlou S. and Shokrieh M., Fracture toughness of epoxy/multi-walled carbon nanotube nanocomposites under bending and shear loading conditions, Mater. Des., 32(10), 2115-2124, 2011.
- [13] Ayatollahi M., Shadlou S. and Shokrieh M., Mixed mode brittle fracture in epoxy/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, Eng. Fract. Mech., 78(13), 2620-2632, 2011.
- [14] Ayatollahi M. R., Shadlou S., Shokrieh M. M. and Chitsazadeh M., Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites, Polym. Test., 30(19), 548-556, 2011.
- [15] Gojny F. H., Wichmann M. H., Fiedler B. and Schulte K., Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study, Compos. Sci. Technol., 65(14), 2300-2313, 2005.
- [16] Khabaz Aghdam A., Behjat B., Da Silva L. F. M., and Marques E. A. S., A new theoretical creep model of an epoxy-graphene composite based on experimental investigation: effect of graphene content, Journal of Composite Materials, 2020.
- [17] Khabaz Aghdam A., Behjat B., Yazdani M., Da Silva L. F. M., Marques E. A. S. and Shang X., Creep behavior of a graphene-reinforced epoxy adhesively bonded joint: experimental and numerical investigation, The Journal of Adhesion, 2020.

- Good Practice Guide No. 17, Centre for Materials Measurement and Technology, 1998.
- [35] da Silva L. F.M., Dillard D. A., Blackman B., and Adams R. D., Testing Adhesive Joints: *best practices*. John Wiley & Sons, 2012.
- [36] Rudawska A. The Impact of the Seasoning Conditions on Mechanical Properties of Modified and Unmodified Epoxy Adhesive Compounds, *Polymers*, 11(5), 804-823, 2019.
- [37] da Silva L.F.M., Öchsner A., Adams R.D. (eds) Handbook of Adhesion Technology. Springer Science & Business Media, 2011.
- [38] ASTM D2651, Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding, 2004.
- [39] ASTM A 36/A 36M Standard Specification form Carbon Structural Steel.
- [40] ASTM D638 - 10, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, D20.10, Ed. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011.
- [41] ISO 11003-2, Adhesives—determination of shear behavior of structural bonds—part 2: thick adherend tensile-test method. Geneva, Switzerland, 1999.
- [42] Gholipour-Mahmoudalilou M., Roghani-Mamaqani H., Azimi R., Abdollahi A., Preparation of hyperbranched poly (amidoamine)-grafted graphene nanolayers as a composite and curing agent for epoxy resin, *Appl. Surf. Sci.*, 428(9) 1061–1069, 2018.
- [43] Hemmatpour H., Haddadi-Asl V. and Roghani-Mamaqani H., Synthesis of pH-sensitive poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted halloysitenanotubes for adsorption and controlled release of DPH and DS drugs, *Polymer*, 65, 143–153, 2015.
- [44] Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Khezri K., Zeinali E. and Salami-Kalajahi M., In situ atom transfer radical polymerization of styrene toIn-plane functionalize graphene nanolayers: grafting through hydroxylgroups, *J. Polym. Res.*, 21, 333, 2014.
- [45] Roghani-Mamaqani H. and Haddadi-Asl V., In-Plane Functionalizing Graphene Nanolayers with Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization: Grafting from Hydroxyl Groups, *J. Polym. Res.*, 21, 333, 2014.
- [46] Atif R., Shyha I. and Inam F., Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites (A Review), *Polymers*, 8, 281, 2016.