

Improving Adhesives Characteristics with Nano-Reinforcements: A Review

Mohamadreza Moadeli* and Mostafa Sefidruh

College of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Science and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 22 November 2014, Accepted: 6 May 2015

Abstract

Adhesives are considered as one of the important materials which have been used by mankind for thousands of years. Adhesives are used in many specific areas of application such as joints. Joints which play an important role in structural systems need an adhesive that can meet the requirements of an adhesive and that can be used in different services and environmental conditions. Nowadays, the changing industrial demands, development of new technologies, increasing commercial availability and reducing prices are key reasons to reinforce adhesives with nano-reinforcers which have been widely researched and reported. Nano-reinforcements, when added into a polymer matrix, improve the polymer properties due to their high aspect ratio and specific area. In this paper, adhesives and mechanisms of adhesion are explained and nano-reinforcements are introduced as an appropriate alternative to other kinds of fillers and reinforcements. In addition, there is additional discussion on adhesive properties which may be changed due to addition of nano-reinforcements. Nano-reinforcements are classified into three categories including inorganic, carbon nanotube and carbon nanofiber are introduced and their effects on the resin adhesives are discussed.

Keywords

nanocomposite,
reinforced adhesives,
nanoreinforcement,
carbon nanotubes,
carbon nanofiber

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: moadeli.m@gmail.com

مروری بر روش‌های بهبود ویژگی‌های چسب‌ها با نانوتقویت‌کننده‌ها

بسپارش
فصلنامه علمی - ترویجی
سال پنجم، شماره ۴
صفحه ۵۳-۴۳، ۱۳۹۴
ISSN: 2252-0449

محمدرضا معدلی*، مصطفی سفیدروح

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه تکنولوژی چوب

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۱، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۱۶

چسب‌ها از جمله مواد مهمی هستند که سال‌هاست برای اتصال قطعات مختلف از آن‌ها استفاده می‌شود. امروزه، با تغییر نیازها در کاربردهای چسب‌ها و پیشرفت فناوری، تقویت چسب با نانوتقویت‌کننده‌ها از زمینه‌های مورد علاقه پژوهشگران شده است. هدف از تقویت چسب، آماده‌کردن آن برای استفاده در شرایط کاربری و دمایی مختلف است. نانوتقویت‌کننده‌ها به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد خود، قابلیت تقویت خواص مختلف ماتریس پلیمری را دارند. از جمله این ویژگی‌ها، به سطح ویژه و نسبت منظر زیاد آن‌ها می‌توان اشاره کرد. در این مقاله ضمن معرفی چسب و نظریه‌های چسبندگی، نانوتقویت‌کننده‌ها به عنوان گزینه‌ای مناسب برای بهبود خواص چسب ارائه می‌شوند. همچنین، آن دسته از خواص چسب بررسی می‌شوند که پس از افزودن نانوتقویت‌کننده‌ها تغییر می‌کنند. در پایان، اثر نانوتقویت‌کننده‌های معدنی، لوله‌های کربن و الیاف کربن روی پلیمر چسب، بررسی می‌شود.

چکیده



محمدرضا معدلی



مصطفی سفیدروح

واژگان کلیدی

نانو کامپوزیت،
چسب‌های تقویت شده،
نانوتقویت‌کننده،
نانولوله‌های کربن،
نانوالیاف کربن

مقدمه

- معاینه بصری منطقه اتصال امکان‌پذیر نیست،
 - برای داشتن اتصال بادوام، آماده‌سازی دقیق سطح لازم است،
 - ممکن است زمان انعقاد طولانی باشد، به‌ویژه زمانی که دمای انعقاد زیاد است،
 - برخلاف سایر روش‌های اتصال، در این روش به گیره، پرس، گرم‌خانه و اتوکلاو نیاز است،
 - به‌جز چسب‌های گران‌قیمت که تا 317°C قابل استفاده‌اند، دمای کاربری در بیشتر چسب‌ها به 177°C محدود می‌شود،
 - کنترل فرایند باید دقیق باشد و لازم است برای بیشتر چسب‌ها بر تمیزی سطح کار تأکید شود،
 - عمر مفید چسب به شرایطی وابسته است که در معرض آن قرار دارد و
 - چسب‌های با منشأ طبیعی یا گیاهی، در معرض خطر حمله باکتری‌ها، کپک‌ها، جونندگان یا حشرات موزی قرار دارند.

نظریه‌های چسبندگی

سازوکار و نظریه‌های چسبندگی، نحوه شکل‌گیری اتصال میان دو جسم را بیان می‌کنند. برای همه اتصالات، سازوکار یکسانی وجود ندارد. در حقیقت، در اتصال چسب، معمولاً بیش از یک سازوکار بر مقاومت چسب اثر می‌گذارد [۱].

چسبندگی مکانیکی

نظریه چسبندگی مکانیکی یا درهم‌رفتن مکانیکی، برپایه درهم‌رفتن فیزیکی چسب سخت شده در ناهمواری‌های میکروسکوپی سطح چسبنده پی‌ریزی شده است. زیرا، سطح جامد هرگز به‌طور کامل صاف نیست و از تعداد زیادی برآمدگی و فرورفتگی تشکیل شده است. در چنین شرایطی، چسب درون سوراخ‌ها (فرورفتگی‌ها) ریخته می‌شود و پس از سخت شدن چسب، سطوح چسبنده به‌طور مکانیکی روی هم نگه‌داشته شده و اتصال به‌وجود می‌آید. براساس این نظریه، چسب باید داخل سوراخ‌ها نفوذ کند و با جابه‌جا کردن هوای باقی‌مانده در حفاصل دو سطح، آن‌ها را درنهایت به یک‌دیگر قفل کند. ولی در موارد زیادی، با سطوح کاملاً صاف نیز چسبندگی بسیار خوبی امکان‌پذیر است. از این‌رو، به‌نظر می‌رسد نظریه چسبندگی مکانیکی چندان جامع نیست.

چسبندگی جذب یا چسبندگی ویژه

براساس این نظریه، چسب با کمک نیروهای بین‌مولکولی و

چسب ماده‌ای است که روی سطح اجسام استفاده می‌شود تا در اثر فرایند چسبندگی، آن‌ها را به‌شکل پایدار به‌هم متصل کند. در قطعه نهایی تشکیل شده از اتصال دو بخش مجزا، لازم است چسب قابلیت ایجاد اتصال با هر دو بخش را داشته باشد. از مشخصه‌های چسب‌ها، به‌کار بردن مقدار کم آن‌ها نسبت به وزن محصول نهایی است [۱].

هزاران سال است که از خواص چسبندگی برخی مواد استفاده می‌شود. برای مثال، بشر در دوران باستان از رزین گیاهان مختلف، به‌تنهایی یا به‌شکل ترکیب با سایر مواد برای تقویت خواص، به‌عنوان چسب استفاده می‌کرد. علم و فناوری چسب از آن دوران تا اواسط دهه ۴۰ قرن نوزدهم پیشرفت چشمگیری نکرد [۲]. جنگ جهانی دوم به پیشرفت فناوری‌های مختلف منجر شد و میان علم پلیمر و چسب نیز ارتباط نزدیکی به‌وجود آمد. از آن زمان تا کنون، در بخش‌های مختلف فناوری چسب پیشرفت‌های بسیاری ایجاد شده است. امروزه از این مواد کارایی بیشتری انتظار می‌رود، اما هدف اصلی، رسیدن به اتصالاتی قوی و کارآمد است. افزون بر این، دوام در شرایط محیطی مختلف، سختی زیاد در برخی کاربردهای خاص و عملکرد مناسب در دمای زیاد، سایر مواردی است که از چسب انتظار می‌رود [۳]. اتصال‌دهی با چسب، در مقایسه با سایر روش‌های اتصال‌دهی، مانند جوش‌کاری یا لحیم‌کاری، از مزیت‌های خاص زیر برخوردار است [۱]:

- توزیع یکنواخت‌تر تنش و منطقه حامل تنش بزرگ‌تر،
 - اتصال مواد نازک و ضخیم با هر شکل،
 - اتصال مواد مشابه یا غیرمشابه،
 - به حداقل رساندن یا جلوگیری کردن از ایجاد خوردگی الکترومکانیکی میان مواد غیرمشابه،
 - مقاومت زیادتر در برابر خستگی و بارگذاری‌های دوره‌ای،
 - پیش‌گیری از اتصال با حدفاصل ضعیف،
 - اتصالات محکم‌تر در برابر تغییرات محیطی،
 - عایق گرمایی و الکتریکی بهتر (برخی چسب‌ها به همین منظور طراحی می‌شوند)،
 - کمتر بودن گرمای لازم برای ایجاد اتصال از حدی که مقاومت قسمت‌های فلزی را کاهش دهد،
 - ضریب مقاومت به وزن مناسب و
 - سریع‌تر و ارزان‌تر بودن نسبت به بست‌های مکانیکی.
- با این‌وجود اتصال با چسب عیب‌هایی همچون موارد زیر را نیز دارد:

پیوند اولیه است. تشکیل پیوند کووالانسی میان چسب و مواد جامد گزارش شده است. شاید اولین کاربرد تجاری پیوند کووالانسی در چسبندگی، به کامپوزیت‌های پلیمر-الیاف شیشه مربوط می‌شود. در ابتدا، برای ساخت کامپوزیت‌های دارای الیاف شیشه، از چسب‌های اپوکسی یا پلی‌استر، برای اتصال مستقیم چسب به الیاف استفاده می‌شد. البته، مقاومت کامپوزیت تهیه شده به این روش، کافی نبود. در نتیجه، از مواد جفت‌کننده سیلانی استفاده شد. مواد سیلانی به کمک گروه‌های فعال خود با گروه‌های فعال شیشه پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. هم‌زمان، سایر گروه‌های فعال سیلانی با چسب پیوند کووالانسی ایجاد می‌کنند. مقاومت اتصال با این پیوندها، که انرژی اتصال آن‌ها نسبت به نیروهای واندروالسی بیشتر است، مناسب‌تر است.

چسبندگی پخشی

بر اساس این نظریه، چسبندگی رزین به سطح چسبنده پلیمری نتیجه پخش متقابل مولکول‌های پلیمر در حد فاصل سطح‌های چسبنده است. در حقیقت، به علت حرکت مولکول‌ها میان دو ماده، حد فاصل ایجاد می‌شود. در این سامانه لازم است، درشت‌مولکول‌های چسب و سطح چسبنده یا بخش‌هایی از زنجیر آن‌ها، دارای تحرک کافی باشند و در یک‌دیگر حل شوند. این نیاز زمانی فراهم می‌آید که ضریب انحلال‌پذیری پلیمرهای چسب و سطح چسبنده مشابه باشند. بدین معنی که انطباق‌پذیری دو ماده باید یکسان باشد. دو پلیمر یا پلیمر و حلال، زمانی که ضریب‌های انحلال‌پذیری یکسانی دارند، امتزاج‌پذیرند. خودچسبندگی پلیمرها با نظریه چسبندگی پخشی توضیح داده می‌شود. همچنین این نظریه، علت نبودن اتصال مناسب را میان پلیمرهای با ضریب‌های انحلال‌پذیری بسیار متفاوت، بیان می‌کند.

نظریه چسبندگی الکتروستاتیکی

بر اساس این نظریه، نیروهای الکتروستاتیکی، به شکل لایه دوگانه الکتریکی، در حدفاصل چسب و سطح چسبنده تشکیل می‌شوند و از جداشدن دو سطح جلوگیری می‌کنند. وقتی چسب و سطح چسبنده روی هم قرار می‌گیرند، خازنی به وجود می‌آید که در اثر تماس پر و با جداشدن دو سطح تخلیه می‌شود.

نانوفناوری و بهبود پلیمر چسب

نانوکامپوزیت‌های پلیمری به عنوان ترکیبی از دو فاز ماتریس پلیمری و فاز نانو شناخته می‌شوند. فاز نانو باید حداقل دارای یک بعد در

بین اتمی، مولکول‌ها و اتم‌های دو ماده را به یکدیگر متصل می‌کند. چسبندگی از راه جذب مولکول‌های چسب روی سطح جامد و در اثر نیروهای جذب اتفاق می‌افتد که معمولاً نیروهای ثانویه یا واندروالسی نامیده می‌شوند. برای مؤثر بودن این نیروها، سطوح متقابل (جامد و چسب)، باید در فاصله کمتر از 5 \AA از یکدیگر باشند. بنابراین، چسب باید در تماس مولکولی با سطح جامد قرار گیرد. مایع زمانی جامد را تر می‌کند که زاویه تماس میان قطره‌های مایع و سطح جامد از 90° کمتر باشد. به عبارت دیگر، زمانی که انرژی آزاد سطح در سطح جامد از تنش سطحی مایع بیشتر باشد. رابطه یانگ، رابطه میان انرژی آزاد سطح (γ_{SV}) و زاویه تماس (θ)، در نقطه تماس سه‌فازی را نشان می‌دهد (شکل ۱):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos \theta \quad (1)$$

کار چسبندگی (W_A)، تفاضل مجموع انرژی‌های آزاد سطح فازهای جامد و مایع و انرژی آزاد سطح مشترک است:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

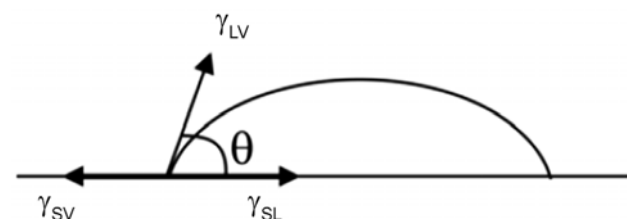
از ترکیب معادلات (۱) و (۲)، رابطه میان کار چسبندگی و زاویه تماس به دست می‌آید:

$$W_L = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

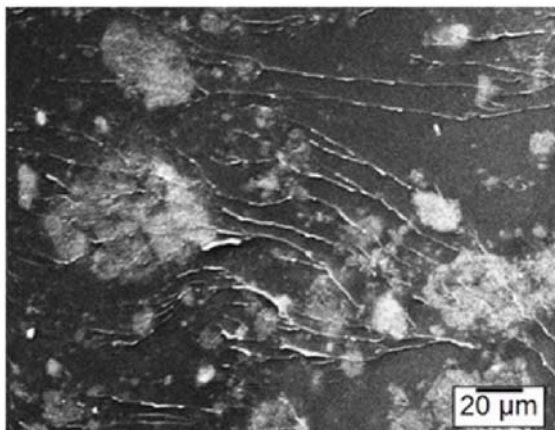
این معادله، برای تخمین مقاومت اتصال چسب بسیار کاربردی است. با افزایش کار چسبندگی، مقاومت چسب بیشتر می‌شود.

چسبندگی شیمیایی

برخی چسب‌های موجود در بازار، گروه‌های فعالی دارند که با سطح جامد، پیوند اولیه یا پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. وجود این گروه‌ها در چسب و زیاد بودن مقاومت اتصال، نشانه تشکیل



شکل ۱- برهم‌کنش‌ها در نقطه تماس سه‌فازی، هنگامی که مایع سطح را تر می‌کند.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از سطح شکست پلیمر سیانات استر به همراه ۱۰٪ وزنی نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید [۸].

سازگارکننده نیاز است. وقتی کلوخه‌ای شدن رخ می‌دهد، از بین بردن کلوخه‌ها بسیار مشکل است. حتی اگر با عمل‌آوری پراکنش مناسب حاصل شود، باز هم تضمینی برای پایدار ماندن پراکنش در مرحله‌های بعدی وجود ندارد. به‌عنوان مثال، افزودن پلاستیک مایع در بعضی سامانه‌ها، که فازها را در زمان فرایند انعقاد از یکدیگر جدا می‌کند، به کلوخه‌ای شدن نانوذرات منجر می‌شود [۶]. البته باید توجه داشت، کلوخه‌های کوچک لزوماً بر عملکرد نانوکامپوزیت اثر ندارند.

تعیین کیفیت پراکنش با روش‌های شناسایی ذرات در مقیاس نانو، مانند روش‌های میکروسکوپی AFM و TEM، به‌سبب زمان‌بر بودن آماده‌سازی نمونه، دشوار است. گذشته از این، تنها بخش کوچکی از نمونه بررسی می‌شود. بنابراین، نتیجه نمی‌تواند بیانگر وضعیت پراکنش در کل نمونه باشد. روش پراش پرتو ایکس (XRD)، اگرچه قابلیت تحلیل گستره بیشتری را دارد، اما اطلاعاتی درباره نحوه پراکنش به‌دست نمی‌دهد. معمولاً پیشنهاد می‌شود، پراکنش نانوذرات در سه بعد با میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) یا میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) معین شود. اگر نتایج، پراکنش مناسب را نشان دهند، می‌توان گفت نانوذرات خوب پراکنده شده‌اند [۷].

اختلاط

اگر پراکنش نانوذرات در ماتریس راحت باشد، اختلاط ساده می‌تواند برای مخلوط‌کردن اجزای فرمول‌بندی چسب مناسب باشد [۹]. حتی درسامانه‌های سازگار، اختلاط با سرعت برشی کم مطلوب است و می‌تواند به پراکنشی مناسب منجر شود. اگر

مقیاس نانو باشد. این کامپوزیت‌ها از راه پخش کردن نانوپرکننده‌ها (نانوذرات، نانوالیاف و نانولوله‌های کربن) در ماتریس‌های پلیمری (گرمانرم یا گرماسخت) تهیه می‌شوند. نانوتقویت‌کننده‌ها به‌سبب ابعاد کوچک و سطح تماس بزرگ، می‌توانند تلفیقی بی‌نظیر از خواص داشته باشند که دستیابی به آن‌ها با پرکننده‌های میکرونی متداول، ممکن نیست [۴].

امروزه ابعاد تقویت‌کننده‌ها از میکرو به نانو کاهش پیدا کرده است. زیرا تقویت‌کننده با ابعاد کوچک‌تر، فرصت مناسب‌تری را، برای کنترل جهت‌گیری و اثر متقابل با ماتریس پلیمری، ایجاد می‌کند. این اثر متقابل نقش مهمی در تعیین خواص مکانیکی کامپوزیت دارد. خواص کامپوزیت می‌تواند با کاهش ابعاد تقویت‌کننده تا حد زیادی بهبود یابد. در نانوکامپوزیت‌ها، نیازی نیست مقیاس ذرات تقویت‌کننده در هر سه بعد در حد نانو باشد، بلکه داشتن حداقل یک بعد در مقیاس نانو (۱-۱۰۰ nm) کافی است. به‌عنوان مثال، در نانولوله‌های کربن، قطر درمقیاس نانو و طول در مقیاس میکرون است. مواد با ابعاد ذره ۱-۱۰۰ nm را نانومواد تعریف می‌کنند. برای مؤثر بودن مقیاس نانو، اندازه ذرات در نانومواد باید از ۲۰ nm کمتر باشد.

خاصیت منحصر به فرد نانومواد، از افزایش چشم‌گیر سطح ویژه آن‌ها، هنگام ریزشیدن تا مقیاس نانو، ناشی می‌شود. برای نمونه، سطح ویژه نانولوله‌های کربن با قطر ۱ nm، از همان حجم الیافکوتاه با قطر ۱ μm حدود ۱۰۰۰ برابر بزرگ‌تر است. اگر نانومواد به‌شکل مناسب در ماتریس پلیمری پراکنده شوند، به افزایش مدول، مقاومت و درصد کشیدگی (ضریب مقاومت) منجر می‌شوند [۵]. از این‌رو، دستیابی به پراکنش مناسب نانوذرات در پلیمر، با توجه به تمایل شدید آن‌ها به کلوخه‌ای شدن، اهمیت دارد.

روش‌های اختلاط نانوذرات در کامپوزیت‌ها

پراکنش

به‌منظور رسیدن به مطلوب‌ترین خواص در پلیمر اصلاح شده با نانوذرات، این مواد باید به‌خوبی در ماتریس پراکنده شوند و پلیمر هر ذره را مرطوب کند. اگر پراکنش به‌خوبی انجام نشود (شکل ۲)، خواص نانوکامپوزیت به‌جای افزایش، کاهش پیدا می‌کند. بدین دلیل، پراکنش مناسب، اساسی‌ترین چالش در تهیه فرمول‌بندی این دسته از مواد است.

پراکنش نانوذرات، به‌دلیل سطح ویژه بزرگ آن‌ها و ناسازگاری با ماتریس پلیمری، دشوار است. به‌طور کلی، برای پراکنش مناسب به

تقویت خواص با نانوتقویت‌کننده‌ها

خواص مکانیکی

در بسیاری از کاربردهای نوین (مانند صنایع هواپیمایی)، چسب‌هایی لازم است که در شرایط کاربری، پایدار بمانند. این چسب‌ها در دمای زیاد باید عملکرد خود را حفظ کنند و در برابر شکست حاصل از ارتعاش و خستگی مقاوم باشند. به‌طور کلی، افزودن نانوذرات به فرمول‌بندی ابتدایی چسب، به افزایش مدول و مقاومت مکانیکی آن منجر می‌شود. افزایش استحکام مکانیکی چسب بدون ازدست‌دادن سایر خواص، اهمیت زیادی دارد.

افزودن نانوذرات با سختی و سفتی زیاد و با مدولی بیش از مدول پلیمر، به افزایش مدول پلیمر اصلاح شده منجر می‌شود. این قاعده برای هر اندازه از ذرات درست است، اما سفتی، اثر بیشتری روی ذرات با ضریب کشیدگی زیادت‌تر دارد. مدل‌های نظری بسیاری برای پیش‌بینی مدول پلیمرهای اصلاح شده با ذرات تقویت‌کننده وجود دارد. برای پیش‌بینی دقیق مدول پلیمر اصلاح شده، دانستن ضریب کشیدگی و درجه جهت‌یافتگی نانوذرات و آگاهی از مقاومت نانوذرات نسبت به ماتریس چسب لازم است. به‌دلیل اندازه بسیار کوچک نانوذرات، اندازه‌گیری مدول کشسانی آن‌ها غیرممکن به‌نظر می‌رسد، از این‌رو درباره خواص کشسانی نانوذرات اطلاعاتی موجود نیست. به‌همین دلیل، بیشتر پژوهشگران، خواص (چگالی و مدول) نانوذرات را با خواص ماده حجیم یا موادی مشابه آن نانوذره، مشابه فرض می‌کنند [۸].

سایر خواص اصلی

نانوذرات صفحه‌ای جهت‌یافته که در فیلم‌های نازک وارد شده‌اند، به‌دلیل ضریب کشیدگی زیاد و قابلیت نفوذ کم، خواص سدگری خوبی دارند. نانوذرات وقتی درون ماتریس پلیمری قرار می‌گیرند، مسیر نفوذ را طولانی و پیچ‌درپیچ می‌کنند [۱۴]. جدول ۱ نشان می‌دهد، مقدار نفوذ اکسیژن در فیلم‌های اپوکسی تقویت شده با نانوخاک‌رس کم است [۱۵]. کاهش ضریب نفوذ استون در اپوکسی تقویت شده با نانوخاک‌رس نیز گزارش شده است [۱۶]. مقاومت گرمایی از مهم‌ترین خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری در کاربردهای دمازیاد (ساختمانی) است. در مبحث مقاومت در برابر آتش پلیمرهای تقویت شده با نانوذرات، اغلب پژوهش‌ها به گرمانرم‌ها اختصاص یافته است.

پژوهش‌ها نشان می‌دهند، با افزودن نانوذرات و نانولوله‌ها، مقاومت آتش‌گیری این دسته از پلیمرها افزایش پیدا می‌کند. بخش درخور توجهی از پژوهش‌ها را مؤسسه بین‌المللی استاندارد و

نانوذرات به‌شکل پودر عمل‌آوری نشده باشند، کلوخه‌ای شده و باید شکسته شوند. اختلاط با سرعت برشی کم به‌تنهایی نمی‌تواند کلوخه‌ها را بشکند. از این‌رو، لازم است از روش‌های با توان بیشتر، مانند فراصوت، استفاده کرد که از ساده‌ترین روش‌ها برای تهیه پراکنه نانوذره- پلیمر است [۱۰].

اندازه و شکل همزن و سرعت اختلاط، از عواملی هستند که روی پراکنش نانولوله‌های کربن تأثیر می‌گذارند. هم‌زدن شدید نانولوله‌های چنددیواره (MWNT) در رزین اپوکسی می‌تواند به پراکنش خوب نانولوله‌ها منجر شود، ولی کلوخه‌ای شدن مجدد نیز، به‌علت تماس اصطکاکی و مکانیسم‌های درهم‌شدگی الاستیک رخ می‌دهد [۱۱]. نانولوله‌های تک‌دیواره به کلوخه‌ای شدن مجدد تمایل بیشتری دارند و دستیابی به پراکنش مناسب آن‌ها، مستلزم نیروهای برشی شدیدتری است.

استفاده از فراصوت‌دهی

در روش فراصوت‌دهی، از حمام یا کاونده، برای اعمال انرژی صوتی به مایع دارای نانوذرات، استفاده می‌شود. پژوهشگران بسیاری، روش‌های فراصوت‌دهی و هم‌زدن با سرعت زیاد را در کنار هم به‌کار برده‌اند. وقتی از کاونده فراصوت استفاده می‌شود، نیروی فراصوت به حجم کوچکی منتقل می‌شود. بنابراین، نیروهای برشی کوچک ایجاد شده نمی‌توانند تضمینی برای عبور تمام پلیمر از این حجم کوچک باشند. استفاده از کاونده فراصوت‌دهی و هم‌زدن با سرعت زیاد، روشی مناسب برای پراکنده‌کردن نانوذرات گزارش شده است [۱۲، ۱۳].

اگر در فراصوت‌دهی، نمونه دارای منعقدکننده باشد، گرمای ایجاد شده می‌تواند موجب انعقاد زودرس شود. بنابراین، باید نمونه را خنک کرد. استفاده از حمام فراصوت، از تراکم انرژی کاسته و احتمال بروز مشکلاتی مانند انعقاد زودرس را کم می‌کند. اما از سوی دیگر، زمان دستیابی به پراکنش مناسب را بسیار افزایش می‌دهد [۷].

جهت‌گیری الیاف

خواص کامپوزیت‌ها به‌طور معمول با جهت‌گیری الیاف بهبود پیدا می‌کند زیرا به این روش، کامپوزیت‌ها ناهمسانگرد می‌شوند. جهت‌گیری نانوذرات با روش‌های فیزیکی مانند برش و اکستروژن امکان‌پذیر است. همچنین، با میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی می‌توان نانولوله‌های کربن و سیلیکات‌های لایه‌ای را جهت‌دهی کرد [۱۰].

جدول ۱- نفوذ اکسیژن در فیلم اپوکسی و اپوکسی تقویت شده با نانو خاک رس [۱۵].

ترکیب فیلم خاک رس	نفوذ اکسیژن ($\text{cm}^3 \text{ mL/m}^2 \text{ day}$)	ضخامت فیلم اپوکسی - خاک رس (mm)	ضخامت فیلم خاک رس (mm)
اپوکسی	۹۸/۹	۰/۲۰	-
اپوکسی - مونت‌موریلونیت	$0/1 \geq$	۰/۱۱	۰/۰۶۰
اپوکسی - مونت‌موریلونیت	۰/۹۷	۰/۱۰	۰/۰۳۵
اپوکسی - فلوئوروکتوریت	۱/۲	۰/۱۴	۰/۰۶۵

پرکننده‌ها، بهبود عملکرد چسب‌های رسانا، در مقایسه با سایر مواد است. رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش مقدار نانولوله‌ها و نانوالیاف کربن افزایش پیدا می‌کند. رسانش بسیاری از نانوکامپوزیت‌ها از مس کمتر است. مقدارهای آستانه نفوذ به نوع نانو تقویت‌کننده بستگی دارد و در نانولوله‌های کربن از نانوالیاف کربن کمتر است. روش پراکنش نانوذرات نیز اثر بسزایی بر مقدار رسانش نانوکامپوزیت دارد. پراکنش با انرژی زیاد ممکن است نانوپرکننده‌ها را تخریب و ضریب کشیدگی آن‌ها را کم کند. در نتیجه، بر رفتار نفوذ کامپوزیت اثر می‌گذارد. عمل‌آوری‌هایی مانند اکسایش، آمین‌دار کردن و فلوئوردار کردن معمولاً باعث بهبود پراکنش نانو تقویت‌کننده‌های کربن می‌شوند و ایجاد پیوند کووالانسی با ماتریس پلیمری را راحت‌تر می‌کنند [۴].

استحکام مکانیکی چسب

در پلیمرهای گرمانرم، استحکام مکانیکی با افزودن نانوذرات افزایش می‌یابد [۱۸]. بسیاری از چسب‌های ساختمانی که دارای فاز سفت‌کننده گرمانرم یا پلاستیکی‌اند، برپایه پلیمرهای گرمانرم ساخته می‌شوند. نانوذرات از پیش جهت‌دهی می‌شوند یا ممکن است به کمک جداسازی فازی یک پلیمر از محلول اولیه در زمان انعقاد، جهت‌دهی شوند. نانوذرات معدنی مانند شیشه یا میکا نیز بر سفتی اثر می‌گذارند. افزون‌براین، فرمول‌بندی آمیخته دارای ترکیب ذرات شیشه و پلاستیک، سفتی بیشتری دارد [۸].

چسب‌های تقویت شده با نانوذرات معدنی

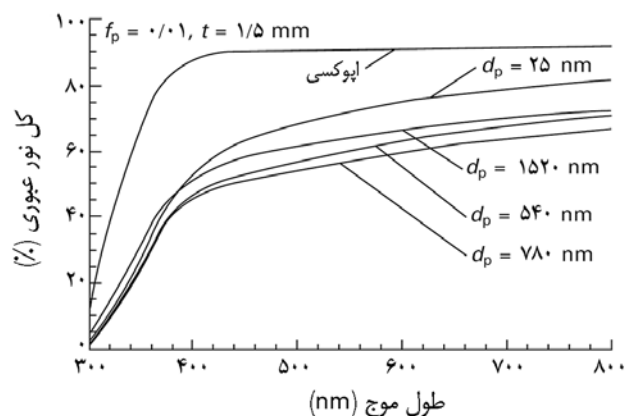
اغلب پژوهش‌ها در زمینه افزودن نانوذرات به چسب، روی چسب‌های اپوکسی انجام شده است. چسب‌های اپوکسی در مقایسه با سایر چسب‌ها، اتصالاتی با مقاومت برشی بیشتر و خواص خزشی مناسب‌تر ایجاد می‌کنند. مقاومت به لایه‌لایه شدن اتصالات اپوکسی، به نسبت کم است. با توجه به خواص مناسب

فناوری آمریکا (NIST) با پلیمرهای گرماسخت اصلاح شده با نانو خاک رس (اپوکسی، وینیل‌استر، سیانات استر و پلی‌آمید) انجام داده است. آزمون‌های انجام شده با گرماسنج مخروطی نشان دادند، افزودن ۱۰٪ سیلیکات، قله گرمایی را تا ۵۰٪ کاهش و جرم زغال باقی‌مانده را افزایش می‌دهد [۸].

تهیه پلیمرهای شفاف از نانوذرات با قطر کمتر از طول موج نور، امکان‌پذیر است. نانوذرات شفافیت نوری ماتریس تقویت نشده را کاهش می‌دهند. دلیل این موضوع، اختلاف ضریب شکست نوری دو جزء است. درصد عبور نور از اپوکسی اصلاح شده با نانوذرات سیلیکا به قطر ۲۵ nm، از اپوکسی اصلاح شده با نانوذرات سیلیکا به قطر ۱۵۲۰-۵۴۰ nm بیشتر گزارش شده است. با این وجود، مقدار عبور نور در ماتریس اصلاح شده با نانوذرات، ۸۰-۹۰٪ مقدار آن در ماتریس اصلاح نشده است (شکل ۳).

خواص الکتریکی

نانولوله‌های کربن و نانوپرکننده‌های کربن به‌عنوان افزودنی در چسب‌های رسانا کاربرد زیادی دارند. هدف از کاربرد این



شکل ۳- طول موج بر حسب نور عبوری کل برای کامپوزیت تقویت شده با ذرات سیلیکا [۱۷].

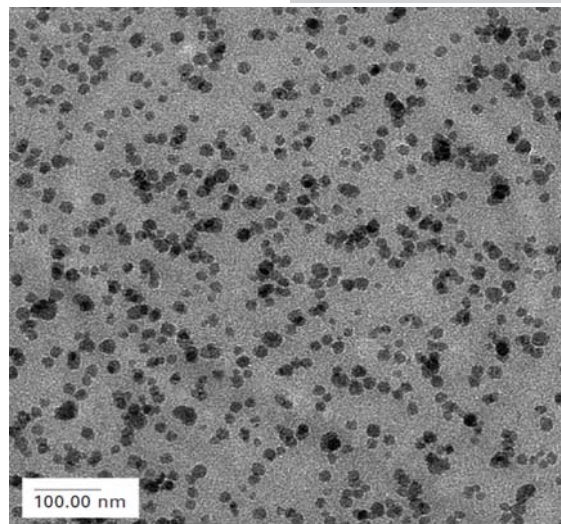
در چنین کاربردهایی، به دلیل لرزش مداوم اتصالات، بارگذاری‌های خستگی و شرایط خدمات‌رسانی دما زیاد، لازم است فرمول‌بندی اپوکسی تغییر کند تا چسبندگی، استحکام کندگی از سطح و استحکام مکانیکی اتصالات افزایش یابد. بیشتر تقویت‌کننده‌های فیلم‌های اپوکسی از الاستومرهای مایع تشکیل شده‌اند که سفتی اتصالات را افزایش می‌دهند، اما مدول، پایداری گرمایی و عملکرد گرمایی و رطوبتی را محدود می‌کنند. از سوی دیگر، جداسازی فاز پلاستیک، می‌تواند به کاهش مقاومت برشی منجر شود [۴].

نانوذرات معدنی دیگری نیز، به‌منظور بهبود خواص چسب‌ها به‌کاربرده می‌شوند. مقاله‌های زیادی در ارتباط با استفاده از نانوذرات سیلیکا به‌عنوان تقویت‌کننده در چسب منتشر شده است. پژوهش‌ها نشان داده است، خواص گرمافیزیکی و گرمامکانیکی رزین اپوکسی (رسانندگی گرمایی، ضریب انبساط گرمایی، مقاومت کششی و پارگی) با افزودن پودر نانوسیلیکا افزایش چشمگیری پیدامی‌کند (شکل ۴) [۲۰].

چسب‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی

از نانو تقویت‌کننده‌هایی که امروزه نقش بسزایی در تقویت چسب‌ها دارد، نانولوله‌های کربن است. نانولوله‌های کربن ممکن است از یک یا تعداد زیادی لایه گرافن تشکیل شده باشند که به آن‌ها، تک‌دیواره یا چنددیواره می‌گویند. به‌منظور دستیابی به بهترین خواص نانوکامپوزیت، لازم است نانولوله‌های کربنی، درون ماتریس کامپوزیت به‌خوبی پراکنده شود. برای رسیدن به پراکنش درست نانولوله‌ها در ماتریس اپوکسی، روش‌های بسیاری، مانند استفاده از حلال و ماده فعال در سطح، پیشنهاد شده است. سایر روش‌های پراکنش، بر مبنای استفاده از اختلاط با سرعت زیاد است (همزن‌های مکانیکی با سرعت زیاد یا فراصوت‌دهی). افزون بر لزوم پراکنش مناسب، مشکل افزایش گرانشی مونومر اپوکسی پس از افزودن نانولوله کربن، به دلیل سطح ویژه زیاد آن (۲۷۰۰-۲۰۰ g/m) را نیز باید در نظر گرفت.

افزایش گرانشی از مشکلاتی است که در تولید نانوکامپوزیت‌های دارای نانولوله‌های کربن به‌وجود می‌آید. خواص رئولوژیکی مونومر اپوکسی مخلوط شده با درصد‌های مختلف نانولوله‌های کربن چنددیواره در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش گرانشی، رفتار رئولوژیکی برشی ثابت می‌ماند. هم رزین اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربن و هم رزین تقویت نشده، در سرعت برش زیاد و دمای نسبی کم (کمتر از ۷۰°C)، رفتار نیوتنی نشان می‌دهند [۴].



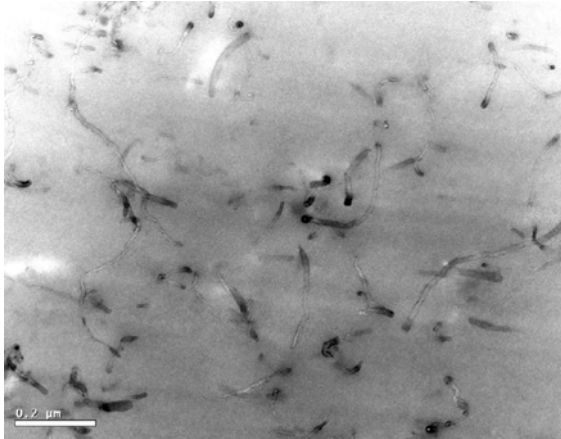
شکل ۴- تصویر TEM نانوذرات سیلیکای پراکنده در ماتریس اپوکسی [۸].

اپوکسی، این چسب برای کاربردهای با عملکرد ویژه و قیمت مناسب استفاده می‌شود. از سوی دیگر، بهبود خواص چسب، افزایش قیمت حاصل از افزودن نانوذرات را جبران می‌کند. درحقیقت، افزودن نانوذرات به چسب‌های اپوکسی، ضعف‌های اتصال این چسب (مقاومت و سفتی) را برطرف می‌کند. همچنین، با افزودن نانوذرات، رسانندگی الکتریکی این رزین‌ها افزایش می‌یابد، به طوری که دیگر عایق محسوب نمی‌شوند. چسب‌های اپوکسی برای اتصال نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف کربن و فلزی به‌کار می‌روند. چون هر دوی این مواد رسانای الکتریکی‌اند، رسانا بودن اتصال آن‌ها نیز مهم است. بنابراین، استفاده از چسب رسانای الکتریکی مفید است.

افزودن نانوذرات آلومینا باعث افزایش چشمگیر مقاومت چسب اپوکسی می‌شود. این افزایش زمانی به بیشترین مقدار خود می‌رسد که ۲٪ وزنی نانوذرات به چسب افزوده شود.

مقاومت کششی این چسب‌های تقویت شده، ۶ برابر بیش از مقاومت کششی رزین اپوکسی خالص است. این افزایش با تغییر رفتار شکست همراه است. بدین ترتیب که شکست در ناحیه اتصال برای چسب‌های تقویت نشده به شکست مرکب چسبندگی - ناحیه اتصال برای چسب‌های تقویت شده تغییر می‌کند. در مقدارهای بیشتر نانوآلومینا، بازهم از مقاومت چسب کم می‌شود، زیرا قابلیت ترکندگی سطح به‌وسیله چسب، با افزایش گرانشی آن کاهش می‌یابد [۱۹].

پژوهش‌هایی در زمینه اصلاح چسب با نانوذرات آلومینیم، برای اتصال آلومینیم به قطعه‌های کامپوزیتی هواپیماها، انجام شده است.

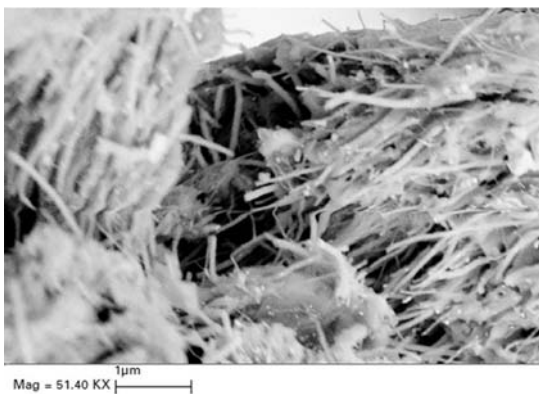


شکل ۶- تصویر TEM نانولوله‌های کربنی در ماتریس اپوکسی [۷].

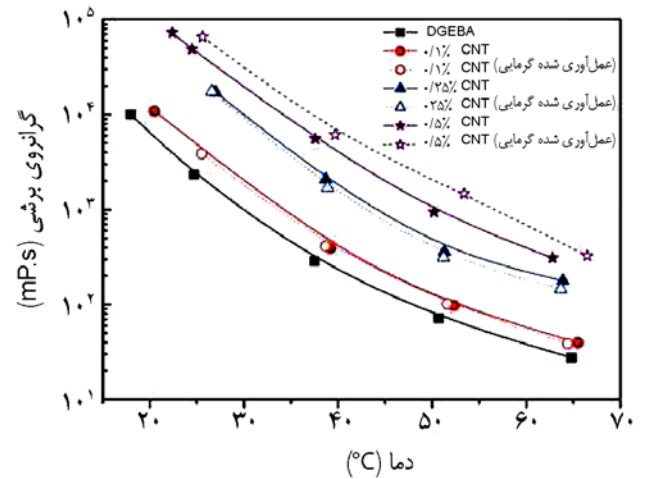
استحکام مکانیکی کامپوزیت است، در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف بلند کنترل‌شده‌نی است (شکل ۷) [۲۳].

رسانندگی الکتریکی زیاد از دیگر خواص مطلوب نانوالیاف کربن است که در کنار ضریب کشیدگی و سطح ویژه زیاد، کامپوزیت‌هایی را با درصد کم نانوالیاف، رسانایی زیاد و تغییرات کم جگالی تولید می‌کند. چسب باید سطح زیرکار خود را خوب تر کند. مقدار ترکندگی با تعیین زاویه تماس مشخص می‌شود. هر چه زاویه تماس کوچک‌تر باشد، ترکندگی بیشتر است. در چسب اپوکسی، زاویه تماس با افزودن نانوالیاف کاهش می‌یابد و در نتیجه ترکندگی چسب بیشتر می‌شود [۲۴].

دلیل این موضوع، اندازه ذرات در مقیاس نانو و سازگاری شیمیایی زیاد میان کامپوزیت کربن-اپوکسی و چسب تقویت شده اپوکسی با نانوالیاف کربن است. نانوالیاف می‌توانند در خلل و فرج سطح زیر کار نفوذ کنند و مقدار ترکندگی چسب را افزایش دهند. افزایش نانوالیاف کربن به کاهش زاویه تماس منجر می‌شود. البته در بیشتر موارد، به جز چسب‌های اپوکسی که با ۱٪ وزنی



شکل ۷- تصویر SEM از نانوالیاف کربن در ماتریس اپوکسی (سطح شکست) [۸].



شکل ۵- نمودار گرانشی برشی مونومر اپوکسی [۲۱].

ثابت بودن رفتار رئولوژیکی برشی را می‌توان این‌گونه توضیح داد که نانو تقویت‌کننده در سرعت برش زیاد، به جهت گیری در مسیر جریان تمایل دارد. سایر پژوهشگران [۲۲] گزارش کرده‌اند، افزودن مقدار بسیار کم نانولوله‌ها باعث رفتار غیرنیوتنی در سرعت برش بسیار کم می‌شود. این موضوع احتمالاً به دلیل جهت‌گیری نکردن نانولوله‌هاست. به بیانی دیگر، افزودن مقدار بیشتر نانولوله‌های کربن و عمل‌آوری گرمایی برای اختلاط رزین و نانو تقویت‌کننده، به افزایش گرانشی منجر می‌شود. دلیل این موضوع، واکنش شیمیایی میان مونومر و گروه‌های عاملی آمین در نانولوله‌های کربن است. هرچه درصد نانولوله‌های کربن بیشتر شود، گروه‌های آمین بیشتری درگیر شده و تحرک مولکول‌های اپوکسی کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه، گرانشی برشی نانو کامپوزیت افت می‌کند (شکل ۶).

چسب‌های تقویت شده با نانوالیاف کربن

نانوالیاف کربن که از رسوب بخار کربن به دست می‌آیند، معمولاً قطر ۲۰-۲۰۰ nm و طول متغیر ۱۰-۱۰۰ μm دارند. مدول یانگ در راستای طولی نانوالیاف کربن، بسته به پیکربندی آن‌ها، در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ GPa قرار دارد. در الیاف کربن، مدول یانگ به زاویه انحراف پوسته بستگی دارد. نانوالیاف با زاویه انحراف کوچک‌تر نسبت به راستای طولی، در مقایسه با الیاف با زاویه انحراف بزرگ‌تر، سفتی بسیار بیشتری دارند. مقاومت مکانیکی نانوالیاف کربن حدود ۲/۵-۳/۵ GPa است. خواص مکانیکی نانوالیاف کربن از نانولوله‌های کربن ضعیف‌تر است، اما مزیت نانوالیاف کربن در طول بیشتر و قیمت کمتر آن‌هاست. طول بلند این الیاف، عامل مهمی برای استفاده از آن‌ها به عنوان نانو پرکننده در کامپوزیت‌هایی است که به مقاومت زیادی نیاز دارند. توزیع ترک که بیانگر مقاومت و

وجود، تقویت چسب با نانوالیاف کربن، به کاهش مقاومت الکتریکی و افزایش رسانندگی گرمایی منجر می‌شود. این درحالی است که چسب مناسب برای کاربرد در صنایع فضایی باید رسانندگی الکتریکی و گرمایی زیادی داشته باشد (مقاومت الکتریکی کمتر از $10^8 \text{ cm} \cdot \Omega$ و رسانندگی گرمایی بیشتر از 1 W/mK). جدول ۲ کاهش مقاومت الکتریکی رزین اپوکسی را با افزایش نانوالیاف کربن نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

امروزه پلیمرهای تقویت شده با نانوذرات، موضوع پژوهش بسیاری از پژوهشگران است. نانوذرات در مقیاس تجاری و مقدار انبوه تولید می‌شوند و زمان آن فرا رسیده که در تولیدات و محصولات تجاری استفاده شوند. پراکنش نانوذرات در مواد پلیمری با مشکلاتی همراه است، به طوری که حتی پس از تولید نیز ممکن است کلوخه‌های آن‌ها در ماتریس پلیمری باقی بماند. این کلوخه‌ها اثر منفی روی خواص محصول می‌گذارند. بنابراین، دستیابی به روش مناسب پراکنش نانوذرات در کامپوزیت بسیار با اهمیت است. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، افزودن نانوذرات به افزایش چشمگیر خواص مکانیکی چسب‌های مختلف منجر می‌شود. عوامل متعددی بر خواص حاصل موثر است که از آن جمله به ماهیت چسب و سطحی که چسب روی آن اعمال می‌شود، می‌توان اشاره کرد. افزودن بر خواص مکانیکی، خواص دیگری نیز بر اثر افزودن نانوذرات تغییر می‌کند. برای نمونه، با افزودن نانوذرات مقدار نفوذ اکسیژن در پلیمر کاهش می‌یابد و مقاومت به آتش پلیمرهای گرمانرم بیشتر می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای در پلیمرهای تقویت شده با نانوذرات، نسبت به پلیمر خالص، بیشتر است. همچنین با استفاده از نانوتقویت‌کننده‌ها امکان تولید کامپوزیت‌های شفاف وجود دارد. خواص الکتریکی و استحکام مکانیکی نیز در اثر افزودن این مواد، تغییر می‌کنند. نوع نانوتقویت‌کننده نیز اثر بسزایی در خواص چسب تقویت شده دارد.

مراجع

1. Ebnesaajjad S., *Adhesives Technology Handbook*, 2nd ed., William Andrew, New York, 2008.
2. Kinloch A.J., *Adhesion and Adhesives: Science and Technol-*

جدول ۲- مقاومت الکتریکی رزین اپوکسی تقویت شده با مقدارهای مختلف نانوالیاف کربنی [۲۴].

مقاومت الکتریکی ($\Omega \cdot \text{cm}$)	مقدار نانوالیاف کربنی (%wt)
10^7	۰
$1/8 \times 10^7$	۰/۲۵
$1/2 \times 10^5$	۰/۵
$3/2 \times 10^4$	۰/۱

نانوالیاف کربن تقویت شده باشند، مقدار زاویه تماس از زاویه تماس اپوکسی تقویت نشده کمتر است. افزایش زاویه تماس با زیاد شدن نانوالیاف کربن می‌تواند به علت پراکنش نامناسب ذرات باشد.

افزودن نانوپرکننده به رزین، به افزایش چشمگیر گرانروی مخلوط منجر می‌شود. همان‌طور که گفته شد، گرانروی مونومر اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربن بیشتر از گرانروی مونومر تقویت نشده است. با این وجود، در مقدار برابر نانو پرکننده، گرانروی رزین اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربن بسیار بیشتر از گرانروی رزین تقویت شده با نانوالیاف کربن است [۲۳]. افزایش چشمگیر گرانروی، هنگام استفاده از نانولوله‌های کربن، به سطح ویژه زیاد آن‌ها در قیاس با سطح ویژه نانوالیاف کربن نسبت داده می‌شود. البته عامل دیگر، پراکنش بهتر نانوالیاف کربن در کامپوزیت است. رفتار رئولوژیکی، برخلاف گرانروی، با افزودن نانوالیاف کربن ثابت می‌ماند. از آنجا که افزایش گرانروی و کاهش ترکندگی چسب می‌تواند به بروز مشکل در فرایند اتصال منجر شود، بررسی رفتار رئولوژیکی، روش مناسبی برای تعیین مقدار بهینه نانوپرکننده است. از جنبه نظری، با افزایش مقدار نانوپرکننده، خواص مکانیکی باید بهبود یابد، مشروط بر آنکه پراکنش مناسب باشد. اما معمولاً در درصد زیاد نانوپرکننده، کلوخه تشکیل می‌شود و خواص مکانیکی چسب افت می‌کند.

بررسی‌ها نشان داده‌اند، مقاومت برشی اتصالات فلز-فلز و کامپوزیت-فلز با افزودن نانوالیاف کربن، ثابت می‌ماند. اما با این

ogy, Chapman and Hall, London, 1987.

3. Allen K.W., At Forty Cometh Understanding: A Review of Some Basics of Adhesion over the Past Four Decades, *Int. J.*

- Adhes. Adhe.*, **23**, 87-93, 2003.
4. Prolongo S.G., Gude M.R., and Urena A., *Nanoreinforced Adhesives*, Nanofillers, Kumar A. (Ed.), InTech, Croatia, 2010.
 5. Rantna, D., *Handbook of Thermoset Resins*, Shawbury, UK, 2009.
 6. Mohammed R.D., *Material Properties and Fracture Mechanisms of Epoxy Nano-Composites*, PhD Thesis, Imperial College London, 2007.
 7. Brooker R.D., Blackman B.R.K., Taylor A.C., and Kinloch A.J., Nano-reinforcement of Epoxy/Thermoplastic Blends, *31st Annual Meeting of the Adhesion Society*, Adhesion Society, Austin, USA, 2008.
 8. Dillard D., *Advances in Structural Adhesive Bonding*, Woodhead, Oxford, 2010.
 9. Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., Eger C., Sprenger S., and Egan D., The Effect of Silica Nano Particles and Rubber Particles on the Toughness of Multiphase Thermosetting Epoxy Polymers, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5083–5086, 2005.
 10. Xie X.L., Mai Y.W., and Zhou X.P., Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix: A Review, *Mater. Sci. Eng. R*, **49**, 89–112, 2005.
 11. Schmid C.F. and Klingenberg D.J., Mechanical Flocculation in Flowing Fiber Suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 290–293, 2000.
 12. Zunjarrao S., Sriraman R., and Singh R., Effect of Processing Parameters and Clay Volume Fraction on the Mechanical Properties of Epoxy-Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2219–2228, 2006.
 13. Gintert M.J., Jana S.C., and Miller S.G., A Novel Strategy for Nanoclay Exfoliation in Thermoset Polyimide Nanocomposite Systems, *Polymer*, **48**, 4166–4173, 2007.
 14. Hackman I. and Hollaway L., Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites in Civil Engineering, *Composites A*, **37**, 1161–1170, 2006.
 15. Triantafyllidis K.S., LeBaron P.C., Park I., and Pinnavaia T.J., Epoxy-Clay Fabric Film Composites with Unprecedented Oxygen-Barrier Properties, *Chem. Mater.*, **18**, 4393–4398, 2006.
 16. Chen C. and Curliss D., Resin Matrix Composites: Organoclay-Aerospace Epoxy Nanocomposites, Part II, *SAMPE J.*, **37**, 11–18, 2001.
 17. Naganuma T. and Kagawa Y., Effect of Particle Size on the Optically Transparent Nano Meter-Order Glass Particle-Dispersed Epoxy Matrix Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1187–1189, 2002.
 18. Kinloch A.J. and Taylor A.C., The Toughening of Cyanate-Ester Polymers. Part I: Physical Modification Using Particles, Fibres and Woven-Mats, *J. Mater. Sci.*, **37**, 433–460, 2002.
 19. Zhai L., Ling G., and Wang Y., Effect of Nano-Al₂O₃ on Adhesion Strength of Epoxy Adhesive and Steel, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 23-28, 2008.
 20. Klug J.H. and Seferis J.C., Phase Separation Influence on the Performance of CTBN Toughened Epoxy Adhesives, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1837-1848, 1999.
 21. Prolongo S.G., Gude M.R., Sánchez J., and Ureña A., Nanoreinforced Epoxy Adhesives for Aerospace Industry, *J. Adhes.*, **85**, 180-199, 2009.
 22. Hyun Y.H., Lim S.T., Choi H.J., and John M.S., Rheology of Poly(ethylene oxide)/organoclay Nanocomposites, *Macromolecules*, **34**, 8084-8093, 2001.
 23. Odegard G.M., Gates T.S., Wise K.E., Parck C., and Siochi E.J., Constitutive Modelling of Nanotube-Reinforced Polymer Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1671-1687, 2003.
 24. Prolongo S.G., Gude M.R., and Ureña A., Rheological Behaviour of Nanoreinforced Epoxy Adhesives of Low Electrical Resistivity for Joining of Carbon Fiber/Epoxy Laminates, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **24**, 1097-1112, 2010.