



مطالعه تئوری و تجربی اثر نانولوله کربنی چند جداره بر بهبود خواص کششی و چقرمگی رزین وینیل استر

علیرضا ستوده^{1*}، نوید سخندانی²، سید مجتبی زبرجد³

1- استاد، مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک و هوافضا، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز

2- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک و هوافضا، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز

3- استاد، مهندسی مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز

* شیراز، صندوق پستی 71555-313، setoodeh@sutech.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

رزین وینیل استر به علت خواص خوب مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالا، در بسیاری از ساختارهای کامپوزیتی و صنایع مختلف استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین اهداف اضافه کردن تقویت‌کننده‌های نانومتری به زمینه‌های پلیمری افزایش مدول الاستیک و استحکام آن‌ها می‌باشد. نانولوله کربنی به دلیل ساختار صلب و نسبت منظری می‌تواند به طور موثری در افزایش مدول الاستیک و سفتی زمینه پلیمری عمل کند. مهم‌ترین هدف کاربردی این پژوهش، دستیابی به توزیع مناسبی از نانولوله‌های کربنی چند جداره دارای عامل کربوکسیل در رزین وینیل استر است به طوری که همزمان مدول الاستیک، استحکام کششی و میزان چقرمگی نانو کامپوزیت حاصل افزایش یابد. بر این اساس، نانو کامپوزیت‌هایی با شش درصد وزنی مختلف از نانوفیلر ساخته شد و نمونه‌های مربوطه تحت آزمون کشش قرار گرفت. بررسی نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانولوله کربنی در درصدهای پایین، تأثیر مثبت بر خواص مکانیکی پلیمر وینیل استر دارد به طوری که در 0.25 درصد وزنی نانولوله کربنی چند جداره بهترین خواص مکانیکی حاصل گردید. در این حالت چقرمگی ماده 52 درصد، استحکام کششی 23 درصد و مدول الاستیک 14 درصد افزایش یافت. به منظور تایید نتایج آزمایشگاهی و بررسی جامع نقش نانولوله کربنی در رفتار رزین وینیل استر، به وسیله میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی عکس برداری شد و مهم‌ترین مکانیزم‌های شکست مورد بحث و بررسی قرار گرفت. همچنین جهت ارائه یک مدل تئوری مناسب برای پیش‌بینی مدول الاستیک نانو کامپوزیت، نتایج آزمایشگاهی با مدل‌های تئوری موجود مقایسه گردید و یک ضریب تصحیح جدید بر اساس تئوری هرسچ و نتایج آزمایشگاهی جهت کاربردهای صنعتی آینده ارائه شد.

تاریخ دریافت: 96/2/20

تاریخ پذیرش: 96/3/27

کلیدواژگان:

نانو کامپوزیت
نانولوله کربنی چند جداره
مدول الاستیک
استحکام کششی
چقرمگی

Theoretical and experimental study on the effect of multi-walled carbon nanotubes on improving the tensile properties and toughness of Vinyl ester resin

Alireza Setoodeh^{1*}, Navid Sokhandani¹, Sayed Mojtaba Zebarjad²

1-Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Shiraz university of Technology, Shiraz, Iran

2- Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

* P.O.B. 71555-313, Shiraz, Iran, setoodeh@sutech.ac.ir

Keywords

Nanocomposites
Multi-walled carbon nanotub
Young's modulus
Tensile strength
Toughness

Abstract

Vinyl ester resins are widely used in structural composites and industry because of their excellent mechanical properties and good chemical resistance. One of the main goals of adding nanofillers to polymer matrix is to enhance the Young's modulus and strength of the original base polymers. Due to the rigid structure of carbon nanotube as well as their aspect ratios, they can effectively increase the elastic modulus and stiffness of the polymer matrix. The main practical target of the present study is to obtain the best distribution of the multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with carboxylic group in order to simultaneously improve the elastic modulus, tensile strength and toughness of the resulted nanocomposite. In this regard, nanocomposites with six different weight fractions (wt%) of MWCNTs are made and the specimens are subjected to the tensile test. The results exhibit that addition of MWCNTs with low concentration leads to improvement in the mechanical properties of the vinyl ester polymer such that the optimum mechanical properties are obtained with 0.25wt% of MWCNTs. In this case, the fracture toughness, tensile strength and Young's modulus are respectively enhanced by amount of 52%, 23%, and 14%. In order to validate the experimental results and investigation the role of MWCNTs on tensile behavior of vinyl ester resin, the scanning electron microscope (SEM) is used and the most important failure mechanisms are discussed and studied in details. Also, in order to provide a theoretical model for predicting the elastic modulus of the nanocomposite, the experimental results are compared with existing theoretical models and a new correction factor based on the Hirsch's theory and experimental results is introduced for future industrial applications.

Please cite this article using:

Setoodeh, A.R. Sokhandani, N. and Zebarjad, S.M., "Theoretical and experimental study on the effect of multi-walled carbon nanotubes on improving the tensile properties and toughness of Vinyl ester resin", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 4, pp. 539-550, 2019.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

1- مقدمه

رزین‌های وینیل استر به دلیل داشتن خواص نزدیک به اپوکسی‌ها و همچنین فرآیندپذیری ساده مورد توجه خاص قرار دارند. خواص رزین‌های وینیل استر به گروه‌های انتهایی وینیل، گرانیوی، واکنش پذیری، نوع و وزن مولکولی پیکره رزین بستگی دارد [1]. رزین‌های وینیل استر به دلیل داشتن مقاومت شیمیایی عالی، پایداری گرمایی، مقاومت به ضربه زیاد، چقرمگی خوب، انعطاف پذیری در طراحی و استفاده آسان در ساخت قطعات کامپوزیتی نظیر لوله‌ها، مفتول‌ها، برج‌های شست‌وشو و مخازن ذخیره در صنایع مختلف نفت، کشاورزی، دریایی، معدن و صنایع غذایی کاربرد دارند [2]. جهت افزایش برخی از خواص ضعیف پلیمرها و به خصوص تقویت ویژگی‌های مکانیکی آن‌ها، اضافه کردن تقویت‌کننده‌های نانو متری و تولید نانومواد مرکب بهترین انتخاب ممکن به نظر می‌رسد. بسیاری از مباحث مربوط به چشم‌اندازهای فناوری نانو به نانو مواد کربنی معطوف گشته است و خواص و کاربردهای ویژه این دسته از مواد باعث شده که در دهه‌های اخیر تحقیقات فراوانی در علوم مختلف بر روی آن‌ها صورت بپذیرد [3]. نانولوله‌های کربنی از زمان ابداع در سال‌های اولیه دهه 1990 به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی فوق‌العاده‌ای چون اندازه کوچک، چگالی کم، سفتی و استحکام بالا و همچنین خواص حرارتی و الکتریکی بسیار عالی همواره مورد توجه محققان و پژوهشگران بوده است و در کاربردهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است [4]. یکی از کاربردهای مهم این مواد، استفاده به عنوان تقویت‌کننده در ساخت کامپوزیت‌های جدید و به ویژه کامپوزیت‌هایی با زمینه پلیمری است که به آن‌ها نانوکامپوزیت‌های پلیمری گفته می‌شود [5]. تاکنون، تحقیقات وسیعی در مورد تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به روش‌های مختلف آزمایشگاهی، تحلیلی و عددی صورت گرفته است. با استفاده از روابط تئوری برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری اثبات شده است، که نسبت طول به قطر نانولوله، پارامتری تأثیرگذار در میزان تقویت‌کنندگی نانولوله درون نانوکامپوزیت است [6]. در تحقیقی دیگر با استفاده از نتایج حاصل از آزمایش‌های تجربی، مدل‌هایی برای پیش‌بینی خواص مکانیکی از جمله نرخ رهایی انرژی کرنشی در شروع ترک برای نانو کامپوزیت‌های حاوی نانولوله کربنی ارائه گردید [7]. یکی از نکات کلیدی که مانع استفاده کامل از خواص استثنایی نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت‌ها می‌شود، پراکندگی ناهمگن این مواد درون زمینه است و به همین دلیل بیشتر نتایج به دست آمده از روش‌های میکرومکانیکی با نتایج آزمایشگاهی تطبیق ندارند. در مورد زمینه پلیمری این ناهمگنی افزایش می‌یابد که با عکس‌های گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی قابل تأیید است. در این زمینه تحقیقاتی به مطالعه اثر پراکندگی نانولوله کربنی درون زمینه بر سفتی نانوکامپوزیت با

استفاده از مدل میکرومکانیک پرداخته‌اند و نتایج پیش‌بینی تئوری را با نتایج آزمایشگاهی مقایسه کرده‌اند [8].

تحقیقاتی برای ارائه ضریب تئوری هر سچ¹ برای نانو کامپوزیت‌های مختلف انجام گرفته است. برون² و ایلین³ [9] به بررسی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت آلومینا/اپوکسی پرداختند. در این پژوهش از تئوری هر سچ برای ارائه مدلی استفاده نمودند که توانایی پیش‌بینی مدول الاستیک نانو کامپوزیت را داشته باشد. ایشان ضریب تئوری هر سچ را برابر با 0/09 محاسبه

کردند. در تحقیق کاربردی دیگری، زارع⁴ و گرمابی⁵ [10] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/کربنات کلسیم را مورد بررسی قرار دادند. همچنین از مدل‌های تئوری-تجربی برای پیش‌بینی مدول الاستیک این نانوکامپوزیت استفاده و ضریب تئوری هر سچ را 0/05 محاسبه نمودند.

از مهمترین پژوهش‌های صورت گرفته در نقش نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی رزین گرماسخت می‌توان به تحقیق شکریه⁶ و همکاران [11] اشاره کرد که به بررسی خواص مکانیکی پلی‌استر حاوی نانولوله‌های کربنی پرداخته اند. در این تحقیق درصد‌های وزنی 0/05، 0/1 و 0/5 از نانولوله‌های کربنی چند جداره با رزین پلی‌استر ترکیب شده و توزیع نانو ذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردیده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که توزیع با درصد‌های وزنی 0/05 و 0/1 باعث افزایش خواص مکانیکی نانو کامپوزیت می‌گردد، اما با 0/5 درصد وزنی کلوخه شدن نانو ذرات رخ می‌دهد که این امر باعث افت خواص مکانیکی نانو کامپوزیت حاصل شده است. همچنین کاهش استحکام کششی و استحکام خمشی با افزایش میزان درصد وزنی نانولوله کربنی از دیگر نتایج این پژوهش می‌باشد. در تحقیقی دیگر، واحدی⁷ و همکاران [12] به نقش نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی و الکتریکی رزین اپوکسی پرداختند. در این پژوهش 4 درصد وزنی متفاوت از نانولوله‌های کربنی به رزین اپوکسی افزوده شد و خواص مکانیکی آن‌ها گزارش گردید. بیشترین استحکام کششی در نانوکامپوزیت حاوی 0/1 درصد وزنی نانولوله کربنی با 18/83 درصد افزایش نسبت به رزین اپوکسی گزارش گردید. در پژوهشی دیگر اسماعیلی⁸ و همکاران [13] چهار درصد وزنی متفاوت از نانولوله‌های کربنی به بستر رزین پلی‌امید 6 که یک رزین گرما نرم است اضافه نمودند. در بهترین حالت استحکام کششی نانو کامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله‌های کربنی 31 درصد افزایش پیدا نموده است. از طرف دیگر پژوهش‌هایی برای بهبود خواص مکانیکی رزین وینیل‌استر با استفاده از نانوذرات انجام گرفته است، که می‌توان به تحقیق چیریتا⁹ و همکاران [14] اشاره کرد. ایشان با اضافه نمودن سه درصد وزنی متفاوت از نانو ذرات گرافن و گرافیت به بررسی خواص مکانیکی رزین وینیل‌استر پرداختند. بیشترین افزایش استحکام نهایی در نانو کامپوزیت حاوی 0/1 درصد وزنی گرافیت گزارش شد. همچنین بیشترین افزایش استحکام نهایی در نانو کامپوزیت گرافن در 0/15 درصد وزنی مشاهده گردید. در تحقیقی دیگر، الهوتالی¹⁰ و لاو¹¹ [15] به بررسی خواص مکانیکی رزین وینیل‌استر با اضافه نمودن نانو سیلیکون کرباید پرداختند. ایشان در این تحقیق 3 درصد وزنی متفاوت از نانو کامپوزیت حاوی نانو سیلیکون کرباید ساختند و سپس مورد آزمون کشش قرار دادند. همچنین مدول الاستیک تجربی مربوط به نانو کامپوزیت‌های ساخته شده با تئوری‌های پاول¹²، فرانک-اکرویس¹³ و کانتو¹⁴ مقایسه شد. بر اساس نتایج این تحقیق، تئوری پاول مقدار مدول الاستیک را نسبت به نتایج تجربی بیشتر پیش‌بینی می‌کند.

در این میان، تحقیقات محدودی به روش ساخت نانوکامپوزیت وینیل‌استر حاوی نانولوله‌های کربنی پرداخته‌اند و خواص الکتریکی و مکانیکی حاصل را

4 Zare

5 Garmabi

6 Shokrieh

7 Vahedi

8 Esmaili

9 Chirita

10 Abdullah

11 Low

12 Paul

13 Frankel-Acrivios

14 Counto

1 Hirsch

2 Brown

3 Ellyin

افزایش خواص مکانیکی و همچنین انواع مکانیزم‌های شکست ایجاد می‌شود بررسی قرار گرفته است.

1- مواد و روش تحقیق

رزین وینیل‌استر با شماره تجاری Farapol v 301 ساخت شرکت فرایل جم ایران می‌باشد. مهم‌ترین اجزاء برای پخت وینیل‌استر در دمای محیط، متیل اتیل کتون پراکساید⁴ و نفتنات یا اکثات کبالت⁵ است. از کاتالیزور متیل اتیل کتون پراکساید به میزان 1 درصد وزنی و از شتاب دهنده نفتنات کبالت با غلظت یک درصد، به میزان 1/1 درصد وزنی استفاده شده است. از محلول 10٪ دیمتیل آنیلین⁶ نیز به عنوان شتاب دهنده کمکی، به ویژه در زمانی که دمای محیط پایین است و یا قطعه از ضخامت کمی برخوردار است، به میزان 0/6 درصد وزنی استفاده گردیده است. باید به این نکته توجه داشت که دمای محیط نباید کمتر از 15 درجه سانتیگراد باشد. برای پخت مجدد رزین وینیل‌استر جهت کاهش منومر استایرن باقیمانده و افزایش خواص مکانیکی می‌توان این رزین را به مدت 2 ساعت در دمای 80 درجه سانتیگراد و پس از آن به مدت یک ساعت در دمای 120 درجه سانتیگراد قرار داد. زمان ژل شدن رزین وینیل‌استر برای درصدهای مشخص شده از کاتالیزور و شتاب دهنده بین 10 تا 30 دقیقه می‌باشد. البته این زمان به شدت با دمای محیط تغییر می‌کند. نانولوله‌های کربنی استفاده شده در این پژوهش تهیه شده از شرکت نانوسانی ایران می‌باشد که ساخت شرکت نانو متریال یو اس ریسرچ⁷ کشور آمریکا می‌باشد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره هستند و دارای قطر 10 تا 20 نانو متر و طولی در حدود 30 میکرومتر می‌باشند. خلوص نانولوله‌های کربنی 99 درصد می‌باشد. همچنین نانولوله‌های کربنی دارای عامل کربوکسیل به میزان 2/73 درصد وزنی می‌باشند. نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده رفتار مکانیکی و الکتریکی متفاوتی را در مقایسه با نانولوله‌های کربنی از خود نشان می‌دهد. یکی از نقش‌های مهم عامل‌دار نمودن نانولوله‌های کربنی جلوگیری از تجمع و یا سازگار نمودن آن‌ها با زمینه پلیمری است. از مهم‌ترین عامل‌های نانولوله‌های کربنی می‌توان به گروه‌های کربونیل، هیدروکسیل و کربوکسیل اشاره کرد. که در این پژوهش از عامل کربوکسیل استفاده شده است. عامل کربوکسیل در نانولوله‌های کربنی باعث ایجاد پیوندهای کووالانسی بین زنجیره‌ی پلیمری و نانولوله کربنی می‌شود. از سوی دیگر کربوکسیل باعث ایجاد ناهمواری در سطح صاف نانولوله کربنی خواهد شد. این تأثیرات باعث بهبود پیوند بین ذرات و زمینه پلیمری می‌شود. تصویر شماتیک از اتصال قوی پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربوکسیل نانولوله کربنی با زنجیره‌ی وینیل‌استر در شکل 1 قابل مشاهده است.

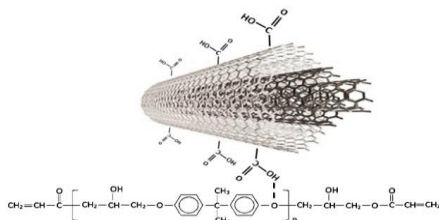


Fig. 1 Hydrogen bond between a carboxylic groups of carbon nanotubes and the vinyl ester

شکل 1 پیوند هیدروژنی بین عامل کربوکسیل نانولوله کربنی و وینیل‌استر

گزارش نموده‌اند [16]. در ادامه به مهم‌ترین مقالاتی اشاره شده است که به بررسی نقش نانولوله‌های کربنی بر رزین وینیل‌استر پرداخته‌اند. ثابت¹ و همکاران [17] در تحقیقی به بررسی نقش انرژی فراصوت بر توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی در زمینه وینیل‌استر پرداختند. از نتایج این تحقیق می‌توان به افزایش مقدار مدول الاستیک با اضافه نمودن نانولوله کربنی اشاره کرد. همچنین با افزودن 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی تنها 7 درصد افزایش استحکام نهایی گزارش شد. در تحقیقی دیگر سیهان² و همکاران [18] به تأثیر نانولوله‌های کربنی چند جداره و دو جداره بر رزین وینیل‌استر پرداختند. ایشان گزارش کردند که با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی، مدول الاستیک افزایش پیدا می‌کند و همچنین بیشترین افزایش مدول الاستیک مربوط به نانولوله کربنی چند جداره است. در این مقاله با اضافه نمودن 0/1 درصد نانولوله کربنی به رزین وینیل‌استر 18 درصد افزایش استحکام نهایی نسبت به رزین وینیل‌استر گزارش شد. المجدید³ و همکاران [19] به مطالعه در مورد تأثیر نانولوله کربنی و گرافن بر خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی رزین وینیل‌استر پرداختند. ایشان بیشترین افزایش مدول الاستیک را در نانو کامپوزیت وینیل‌استر حاوی 0/05 درصد وزنی نانو لوله کربنی گزارش کردند. همچنین استحکام کششی نانو کامپوزیت نانولوله کربنی در تمامی نتایج ایشان کاهش یافت.

با توجه به تحقیقات گسترده انجام گرفته و تاریخچه موجود، پژوهشی در مورد نقش نانولوله‌های کربنی چند جداره شامل عامل کربوکسیل بر مکانیزم شکست و استحکام کششی رزین وینیل‌استر یافت نمی‌شود. همچنین طبق اطلاع نویسندگان، پژوهشی در خصوص پیش بینی مدول الاستیک نانو-کامپوزیت‌های حاوی نانولوله کربنی چند جداره شامل عامل کربوکسیل توسط تئوری‌ها و مقایسه با نتایج تجربی برای شناسایی بهترین تئوری مشاهده نگردید. در این مقاله با مقایسه نتایج تجربی با 7 تئوری متفاوت، بهترین تئوری جهت پیش بینی مدول الاستیک مشخص گردیده است. همچنین ضریب تئوری هرسچ با کمک نتایج آزمایشگاهی مشخص شده است. استفاده از این تئوری‌ها برای کاهش هزینه و همچنین کاهش زمان محاسبه مدول الاستیک نانو کامپوزیت‌ها بسیار اهمیت دارد. با توجه به روش‌های توزیع متفاوت و همچنین دشوار بودن توزیع نانولوله کربنی در رزین وینیل‌استر، در پژوهش‌های موجود طبق تاریخچه مربوطه، معمولاً افزایش توام همه خواص مکانیکی حاصل نگردیده است. یکی دیگر از نقاط قوت این تحقیق، دستیابی به توزیع بسیار مناسبی از نانولوله‌های کربنی با استفاده همزمان از همزن مکانیکی و دستگاه فراصوت می‌باشد به طوری که در نانو کامپوزیت حاصل علاوه بر افزایش استحکام کششی، کرنش شکست و نرمی ماده و در نتیجه میزان جذب انرژی شکست نیز ارتقا یافته است. در ضمن تایید شده است که استفاده از نانولوله‌های کربنی با عامل‌های کربوکسیل به بهبود توزیع پذیری نانو ذرات در زمینه پلیمری کمک شایانی می‌نماید. این نکته از این جهت قابل توجه است که در رفتار مواد معمولی، تلاش برای افزایش استحکام موجب تردتر شدن ماده می‌شود. در نمونه‌های تولیدی در این تحقیق به صورت خاص، افزایش چشمگیر چقرمگی به میزان 52 درصد مشاهده شده است. همچنین جهت آرایه یک بررسی جامع، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویری از سطوح شکست پلیمر و نانو کامپوزیت ارائه گردیده است. با بررسی و تحلیل دقیق این تصاویر، دلیل

⁹ Methyl ethyl ketone peroxide

⁵ Cobalt naphthenate

⁶ Dimethyl aniline

⁷ US Research Nanomaterials

¹ Sabet

² Seyhan

³ Almajid

2- روش ساخت و آزمون کشش

در این پژوهش 6 درصد وزنی از نانو کامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی با درصدهای 0، 0/1، 0/25، 0/50، 0/75 و 1 ساخته شده‌است. در ادامه روش ساخت نانو کامپوزیت 0/1 درصد وزنی شرح داده شده‌است. ابتدا 0/10 گرم نانولوله کربنی با استفاده از ترازو وزن می‌گردد. سپس 25 گرم استایرن به آن اضافه نموده و ترکیب حاصل درون دستگاه فراصوت موجود در آزمایشگاه نانوکامپوزیت دانشگاه صنعتی شیراز قرار گرفته است. به مدت 30 دقیقه فرآیند توزیع توسط دستگاه فراصوت انجام پذیرفته است. برای جلوگیری از ایجاد گرمای بیش از حد و همچنین تبادل گرما با حمام آب یخ، فرآیند هر 1 دقیقه به مدت 30 ثانیه متوقف شده‌است. در ادامه ترکیب حاصل با رزین مخلوط شده و با استفاده از همزن مکانیکی 30 دقیقه

با توان 1000 دور بر دقیقه عملیات توزیع نانو ذرات ادامه می‌یابد. سپس مخلوط حاصل به مدت 30 دقیقه درون دستگاه فراصوت قرار گرفته تا توزیع یکنواختی از نانو ذرات انجام بپذیرد. پس از اتمام فرآیند توزیع، رزین حاوی نانو ذرات درون آون قرار گرفته تا استایرن اضافی از رزین خارج شود. با اضافه نمودن کاتالیزور و شتاب دهنده‌ها به میزان 0/6 گرم و مخلوط کردن آن‌ها با رزین، فرآیند پخت شروع می‌شود. در زمان فرآیند پخت باید رزین حباب زدایی شود، که این امر توسط پمپ خلاء ایجاد می‌شود. پس از مرحله حباب زدایی، رزین حاوی نانو ذرات آماده برای قالب گیری می‌شود. پس از 3 ساعت فرآیند پخت تکمیل شده و بعد از گذشت 24 ساعت نانو کامپوزیت‌ها آماده پخت مجدد هستند. قابل ذکر است که رنگ نانو کامپوزیت‌های حاصل از رنگ زرد وینیل‌استر به رنگ سیاه تغییر پیدا می‌کند.

جدول 1 مدل‌های تئوری-تجربی پیشبینی مدول الاستیک

Table 1 Theoretical and Experimental models for predicting elastic modulus

مرجع	مدل تئوری-تجربی	نام مدل تحلیلی	ردیف
[21]	$\frac{1}{E_C} = \frac{1 - \varphi^2}{E_m} + \frac{1}{\frac{1 - \varphi^2}{E_m \varphi^2} + E_f}$	کانتو	1
[22]	$E_c = E_m(1 - \varphi) + E_f \varphi \left(1 - \frac{\tanh z}{z}\right)$ $z = \frac{l}{d} \left(\frac{2G_m}{E_f \ln\left(\frac{1}{1-\varphi}\right)}\right)$	کاکس	2
[10]	$E_c = \frac{E_m \left(1 + \left(\frac{E_f}{E_m} - 1\right) \varphi^{\left(\frac{2}{3}\right)}\right)}{\left(1 + \left(\frac{E_f}{E_m} - 1\right) \left(\varphi^{\left(\frac{2}{3}\right)} - \varphi\right)\right)}$	پاول	3
[23]	$E_C = E_m \left(\frac{9}{8} \left(\frac{\left(\frac{\varphi}{\mu}\right)^{\frac{1}{3}}}{1 - \left(\frac{\varphi}{\mu}\right)^{\frac{1}{3}}}\right) + 1\right)$	فرانک-اکرویس	4
[24]	$E_{upper} = \varphi E_f + (1 - \varphi) E_m$	ویگت یا محدوده بالای قانون مخلوط‌ها	5
[25]	$E_{lower} = \frac{1}{E_C} = \frac{\varphi}{E_f} + \frac{1 - \varphi}{E_m}$	رووس یا محدوده پایین قانون مخلوط‌ها	6
[19]	$E_C = X E_{upper} + (1 - X) E_{lower}$	هرسچ یا اصلاح شده قانون مخلوط‌ها	7

همچنین ضخامت نمونه‌های پلیمری برابر با 3/2 میلی‌متر است که در شکل 2 قابل مشاهده هستند. لازم به ذکر است با توجه به امکان ساخت نمونه‌های کوچک‌تر و همچنین قیمت و ارزشمند بودن نانو لوله‌های کربنی از این استاندارد استفاده گردیده‌است.

انجام آزمون کشش بر روی پلیمر و نانو کامپوزیت‌ها برای مشخص شدن استحکام نهایی، مدول کششی و میزان چقرمگی مورد استفاده قرار گرفته است. از این جهت برای تشخیص خواص رزین و نانو کامپوزیت‌ها باید از استاندارد کشش مربوط به پلیمرها استفاده کرد.

استاندارد مورد استفاده در این پژوهش برای آزمون کشش پلیمرها قسمت چهارم ASTM D638 [20] است. نمونه آزمون کشش پلیمر به ترتیب دارای طول 115 میلی‌متر و عرض 6 میلی‌متر می‌باشد.

دست آمده از این معادله با محدوده زیادی از نتایج تجربی همخوانی خوبی دارد. این تئوری برای تمامی نانو ذرات قابل استفاده است. مدل کاکس با در نظر گرفتن شکل هندسی نانو ذرات و همچنین تاثیر مکانیزم برشی توانسته است، محدوده بزرگ تری از داده‌های تجربی را در بر بگیرد. این تئوری برای تمامی نانو ذرات قابل استفاده است. از دیگر مدل‌های ارائه شده برای پیش‌بینی مدول الاستیک نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به مدل پاول اشاره کرد. پاول با در نظر گرفتن تاثیر مدول یانگ نانو ذرات بر مدول الاستیک نانوکامپوزیت نهایی محدوده بسیار زیادی از نتایج تجربی را پیش‌بینی نموده است. این تئوری نیز برای تمامی نانو ذرات قابل استفاده است.

تئوری فرانک-اکرویس با در نظر گرفتن ضریب انباشتگی توانسته است، محدوده‌ای از نتایج تجربی را در برگیرد. بر این اساس μ ضریب بیشترین تراکم انباشتگی^۴ است که مقداری برابر با 0/637 دارد برای نانو ذراتی که با استفاده از ارتعاش توزیع شده‌اند. این ضریب پارامتری برای توزیع اجسام جامد به صورت تصادفی است. اما به علت اینکه ابعاد هندسی نانو ذرات را در نظر نمی‌گیرد، در بعضی از نانوکامپوزیت‌ها نتایج خوبی پیش‌بینی نکرده است. این تئوری هم برای تمامی نانو ذرات استفاده شده‌است. برای محاسبه مدول الاستیک توسط این مدل‌ها نیاز به مشخصات نانولوله کربنی و رزین وینیل‌استر می‌باشد. ضریب پواسان وینیل‌استر برابر با 0/35 [26] و مدول برشی آن 0/581 گیگا پاسکال است. در جدول 2 دیگر مشخصات رزین و نانولوله کربنی بیان شده‌است. مشخصات رزین وینیل‌استر از اطلاعات فنی ارائه شده توسط کارخانه تولید کننده استخراج گردیده‌است.

جدول 2 خواص مکانیکی نانولوله کربنی و وینیل‌استر

Table 2 Mechanical properties of carbon nanotubes and vinyl ester

ردیف	نام ماده	مدول الاستیک (GPa)	چگالی (Kg ^m -3)
1	وینیل‌استر	1/57	1100
2	نانولوله کربنی	[27] 1000	[28] 2600

4- بحث و نتایج

در این بخش نانوکامپوزیت‌های وینیل‌استر حاوی نانولوله‌های کربنی با شش درصد وزنی متفاوت ساخته شده و پس از توزیع مناسب نانو ذرات، نمونه‌های استاندارد کشش قالب‌گیری گردید. در ادامه نتایج حاصل از آزمون کشش ارائه خواهد شد.

5-1- نتایج آزمون کشش

در شکل 3 نمودار تنش-کرنش نانو کامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی با 6 درصد وزنی متفاوت قابل مشاهده است. در نمودار شکل 3، σ و ϵ به ترتیب نمایانگر تنش و کرنش هستند.

با توجه به شکل 3 نمودار تنش-کرنش نانو کامپوزیت نانولوله‌های کربنی بیشترین استحکام نهایی متعلق به نانو کامپوزیت حاوی 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی می‌باشد. مقدار استحکام نهایی برابر با 62/5 مگاپاسکال که نسبت به رزین وینیل‌استر 23 درصد افزایش داشته است. استحکام نهایی در

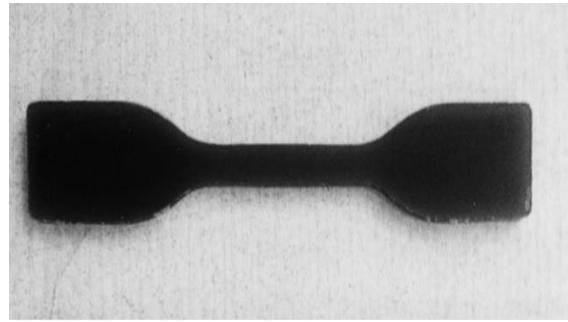


Fig. 2 Tensile test specimen

شکل 2 نمونه قطعه آزمون کشش

3- مدل‌های تئوری پیش‌بینی مدول الاستیک نانو کامپوزیت‌ها

مدل‌های تئوری، مدل‌هایی ریاضی می‌باشند که یک حل نسبتاً دقیق برای معادلاتی ارائه می‌دهند که برای توصیف تغییرات در یک سیستم استفاده می‌گردند. تعدادی از مدل‌های تئوری برای کاربردهای خیلی خاص و بعضی دیگر برای کاربردهای عمومی ارائه گردیده‌اند. در علم مواد، عموماً مدل‌های میکرومکانیک ارائه شدند تا کامپوزیت‌ها یا مواد غیر همگن را در سطوح اجزای تشکیل دهنده مورد تحلیل قرار دهند. در صورتی که خواص اجزای تشکیل دهنده مشخص باشد این مدل‌ها می‌توانند خواص مواد کامپوزیتی را تخمین بزنند. نکته‌ی اصلی در مدل‌های میکرومکانیک چگونگی تعریف یک المان حجم معیار می‌باشد که به صورت استاتیکی خواص پیوسته محلی را نمایش می‌دهد. سپس این المان می‌تواند به صورت تکرار شونده یا پرپودیک در مقیاس کلی مدل مورد استفاده قرار گیرد. در عمل نتایج مدل‌های تئوری با نتایج حاصل از آزمایش ترکیب می‌گردد و مدل‌های واقعی‌تر تئوری-تجربی ارائه می‌گردد. در این پژوهش از هفت تئوری مختلف استفاده شده‌است. در جدول 1 مدل‌های تئوری-تجربی کانتو، کاکس^۱، پاول، فرانک-اکرویس، ویگت^۲، رووس^۳ و هرشج معرفی شده‌است. یکی از ابتدایی‌ترین تئوری‌های کامپوزیت‌ها که بسیار پر کاربرد نیز می‌باشد، تئوری قانون مخلوط‌ها می‌باشد. این تئوری دارای دو محدوده بالایی و پایینی است. که محدوده بالا با استفاده از فرض برابر بودن کرنش مواد تقویت کننده و زمینه در راستای طولی به دست آمده است. همچنین محدوده پایینی با فرض برابر بودن تنش مواد تقویت کننده و زمینه کامپوزیت ارائه شده است.

تئوری دیگری که از قانون مخلوط‌ها حاصل شده است، تئوری هرشج می‌باشد که با ترکیب نمودن معادله محدوده بالایی و پایینی قانون مخلوط‌ها و با استفاده از ضریب X یک معادله جدید ارائه گردیده است. ضریب X با استفاده از داده‌های تجربی به دست می‌آید و همچنین مقداری بین 0 و 1 دارد. در صورت برابر 1 بودن ضریب X تئوری هرشج با تئوری ویگت برابر شده و همچنین در صورت که ضریب X برابر صفر باشد، تئوری هرشج با تئوری رووس برابر خواهد شد.

مدل کانتو با در نظر گرفتن پیوند ایده ال بین نانو ذرات با زمینه پلیمری، مدول الاستیک نانوکامپوزیت را پیش‌بینی می‌کند. ضعف مدل کانتو در نظر نگرفتن تاثیر شکل نانو ذرات بر مدول الاستیک نانوکامپوزیت است. نتایج به

¹ Cox
² Voigt
³ Reuss

⁴ Maximum Packing Factor

2-5- چقرمگی

افزایش میزان چقرمگی به معنای افزایش انرژی جذب شده برای شکست یک ماده است. برای 6 درصد وزنی متفاوت از نانو کامپوزیت نانولوله کربنی نمودار تغییرات چقرمگی با توجه به نمودار تنش- کرنش رسم شده است. در نمودار شکل 5، T میزان چقرمگی بر حسب مگا ژول بر متر مکعب محاسبه شده است. از مهم ترین عوامل افزایش چقرمگی را می توان به عواملی چون پل زدن¹، بیرون آمدن²، تغییر شکل و شکست و همچنین انحراف مسیر ترک اشاره کرد. این مکانیزمها به علت افزودن نانولوله کربنی به رزین وینیل استر رخ می دهد. این مکانیزمها در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده است. مکانیزم پل زدن یعنی نانولوله کربنی در مسیر پیشرفت ترک قرار گرفته و به بسته ماندن ترک کمک می کند. قابل ذکر است که در مورد نانولوله های کربنی چند دیواره در برخی مواقع لایه خارجی نانولوله شکسته شده و لایه داخلی از زمینه خارج می شود. هنگامی که چسبندگی بین زمینه پلیمری و نانولوله های کربنی به اندازه کافی بالا باشد، لغزش بین آنها روی نداده و پیشرفت ترک با تغییر شکل و شکست نانولوله اتفاق می افتد.

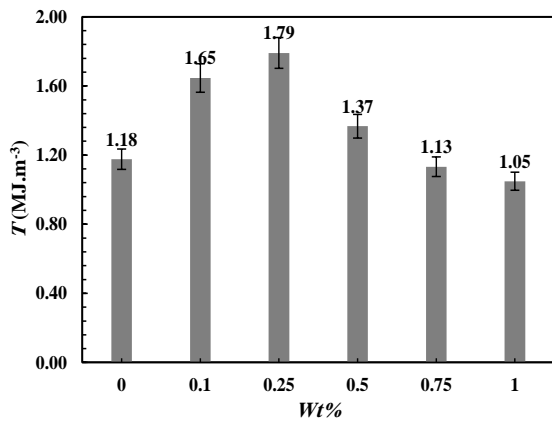


Fig. 5 Toughness-percent weight fraction diagram for Carbon nanotubes nanocomposites

شکل 5 نمودار چقرمگی-درصد وزنی نانو کامپوزیت های نانولوله کربنی

با توجه به شکل 5 بیشترین مقدار چقرمگی مربوط به نانو کامپوزیت حاوی 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی به مقدار 1/79 مگا ژول بر متر مکعب می باشد، که افزایش 52 درصدی نسبت به پلیمر وینیل استر دارا است. همچنین با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی به علت پدیده کلوخه شدن میزان تنش و کرنش نهایی کاهش پیدا کرده است. به عنوان مثال در نمونه نانو کامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله کربنی باعث کاهش چقرمگی به میزان 11 درصد نسبت به پلیمر خام شده است.

3-5- مقایسه نتایج تجربی و مدل های تئوری مدول الاستیک

برای پیش بینی مدول یانگ نانو کامپوزیت حاوی نانولوله کربنی از تئوری های پاول، کاکس، فرانک- اکرویس و کانتو استفاده شده است. همچنین نتایج بدست آمده از آزمون کشش برای مقایسه با تئوری ها در بازه 0 تا 1 درصد وزنی نانولوله کربنی رسم گردیده است. در شکل 6 نمودار مدول الاستیک- درصد وزنی نانو کامپوزیت حاوی نانولوله کربنی قابل مشاهده است. E_c مدول

نانو کامپوزیت های حاوی 0/1 و 0/5 درصد وزنی از نانولوله کربنی به ترتیب 57/7 و 56 مگاپاسکال بدست آمده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت کلوخه شدن و یا توده های شدن نانولوله کربنی در درصدهای بالاتر رخ داده است. این امر باعث کاهش استحکام نهایی در نانو کامپوزیت حاوی 0/75 و 1 درصد وزنی نانولوله کربنی شده است. مقدار استحکام نهایی نانو کامپوزیت حاصل حاوی 0/75 درصد وزنی از نانولوله های کربنی 52/7 مگاپاسکال بدست آمده که نسبت به بهترین حالت 18/5 درصد کاهش داشته است. بیشترین مقدار کرنش و تنش شکست در نانو کامپوزیتی حاوی 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی به دست آمده است.

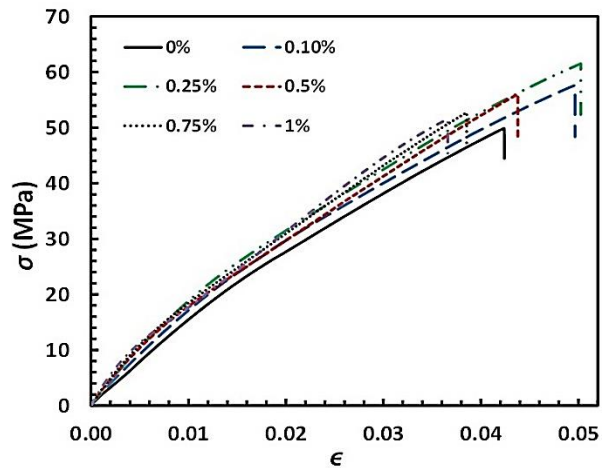


Fig. 3 Stress-Strain diagram whit 6 percent weight fraction of carbon nanotubes nanocomposites

شکل 3 نمودار تنش کرنش 6 درصد وزنی نانو کامپوزیت حاوی نانولوله های کربنی

برای آنکه نتایج حاصل از آزمون کشش به خوبی نشان داده شود نمودار تنش و کرنش نهایی در هر یک از درصدهای وزنی در شکل 4 رسم گردیده است. همچنین باید به این نکته توجه نمود که برای اطمینان از صحت نتایج، هر آزمون 3 بار تکرار شده و در صورت انحراف معیار کمتر از 5 درصد داده ها با مقدار متوسط، نتایج حاصل ارائه گردیده است. در غیر این صورت نانو کامپوزیت از ابتدا ساخته و آزمون ها تکرار شده است.

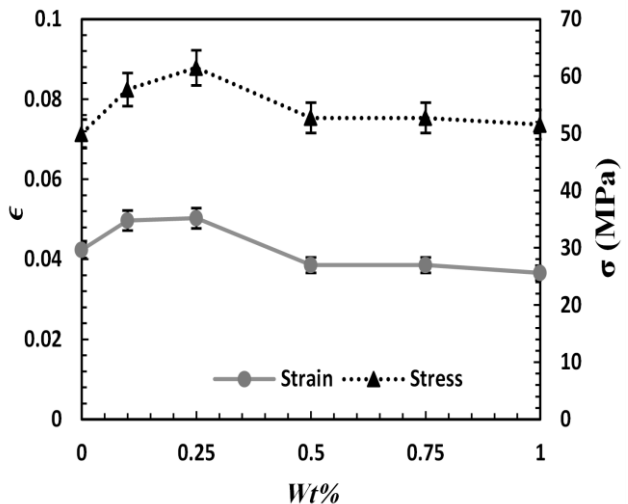


Fig. 4 Ultimate stress and strain for 6 percent weight of nanocomposite

شکل 4 نمودار تنش و کرنش نهایی برای 6 درصد وزنی از نانو کامپوزیت

¹ Bridging

² Pull out

4-5- بررسی مکانیزم‌های شکست توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل‌های 8، 9 و 10 به ترتیب سطح شکست پلیمر وینیل استر خام، نانو کامپوزیت حاوی 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی و نانو کامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله کربنی قابل مشاهده است.

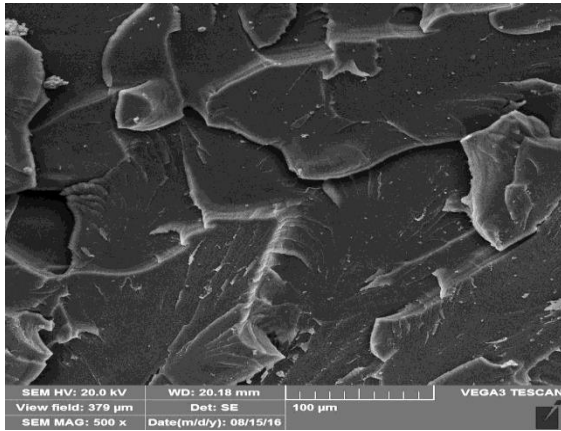


Fig. 8 Scanning electron microscope image of the fracture surface of vinyl ester

شکل 8 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح شکست وینیل استر خام

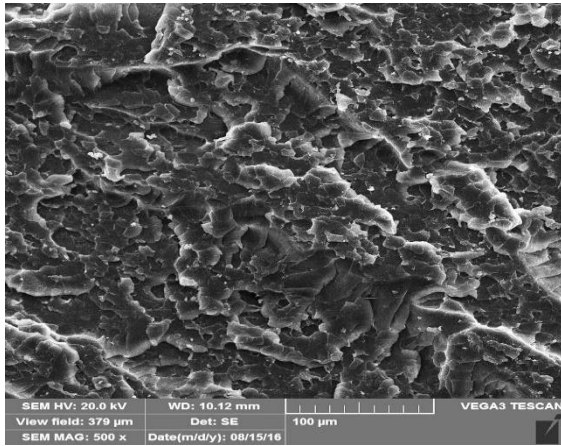


Fig. 9 Scanning electron image of the fracture surface of nanocomposites containing carbon nanotubes reinforced with 0.25 Wt%

شکل 9 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح شکست نانوکامپوزیت حاوی 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی

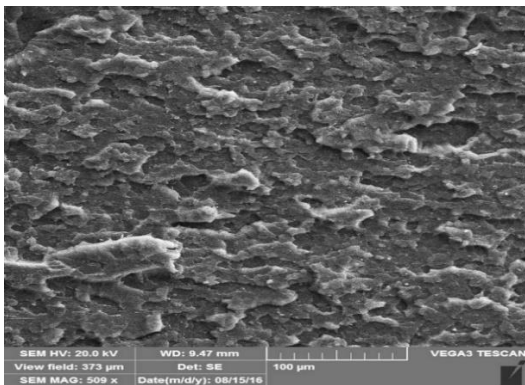


Fig. 10 Scanning electron image of the fracture surface of nanocomposites containing carbon nanotubes reinforced with 1 Wt%

شکل 10 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح شکست نانوکامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله کربنی

یانگ نانو کامپوزیت بر حسب گیگا پاسکال است. با توجه به نمودار شکل 6 بهترین پیش‌بینی مدول یانگ توسط تئوری فرانک-اکروس رخ داده است.

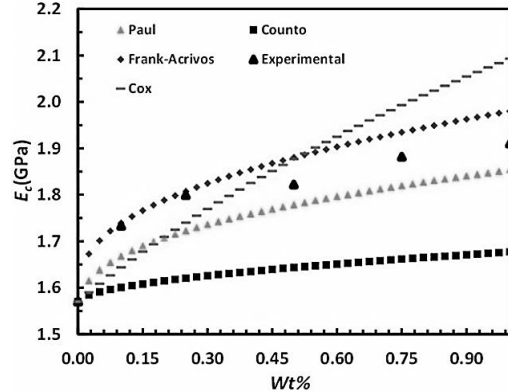


Fig. 6 Comparison the experimental results with theoretical – experimental models for elastic modulus

شکل 6 مقایسه نتایج تجربی با مدل‌های تئوری-تجربی برای مدول الاستیک

همچنین تئوری‌های کاکس و پاول نیز نتایج نسبتاً خوبی در قیاس با نتایج داده‌های تجربی داشته‌اند. در ادامه تئوری‌های رووس، ویگت و هرسج در شکل 7 رسم شده‌است و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه گردید. این مدل‌ها همگی از قانون مخلوط‌ها به دست آمده‌اند. برای تئوری هرسج با توجه به نتایج تجربی ضریب X برابر با 0/13 محاسبه شده‌است. این ضریب با استفاده از بهترین برازشی حاصل شده‌است که توسط مدل هرسج می‌توان از نتایج تجربی گذراند. در حقیقت با کمک این ضریب قانون مخلوط‌های محدوده پایین و بالا ترکیب شده‌است. همچنین این ضریب نشان دهنده این است که نتایج تجربی بیشتر به مدل قانون مخلوط‌های محدوده پایین نزدیک می‌باشد. نکته دیگر اینکه این ضریب ارتباطی بین دو فرضیه تنش‌های برابر و کرنش برابر زمینه و تقویت کننده ایجاد کرده است. نتایج تجربی بین محدوده بالا و پایین قانون مخلوط‌ها قرار گرفته است. مدل‌های تئوری به علت آنکه پیوند بین نانو ذرات را به صورت کاملاً ایده‌آل در نظر می‌گیرند و همچنین نقص‌های مانند وجود حباب‌ها، پدیده کلوخه شدن و نقص‌های خود نانو ذرات مانند شکسته شدن نانولوله کربنی و وجود مشکلاتی در شبکه اتمی نانولوله کربنی از دقت خوبی برای پیش‌بینی مدول الاستیک برخوردار نیستند. اما بعضی از این مدل‌ها با افزایش تعداد متغیرها و در نظر گرفتن خواصی مانند مدول برشی که در مدل کاکس در نظر گرفته شده از دقت مناسب‌تری برخوردار هستند.

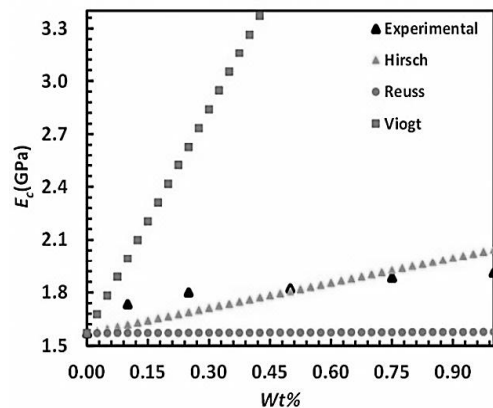


Fig. 7 Comparison the experimental results with theoretical – experimental models for elastic modulus

شکل 7 مقایسه نتایج تجربی با مدل‌های تئوری-تجربی مدول الاستیک

در شکل‌های 11 و 12 سطح شکست کامل پلیمر وینیل استر و نانو کامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله کربنی قابل مشاهده است. به طور کلی، سطح شکست پلیمرهای گرما سخت را می‌توان به سه ناحیه متفاوت تقسیم بندی کرد. (1) منقطه آینه‌گی: این منطقه در اطراف شروع ترک است. (2) ناحیه دوم ناحیه انتقال است، در این ناحیه زبری سطح پیوسته در حال افزایش است. (3) ناحیه انتشار، در این ناحیه برجستگی‌هایی به شکل مخروط وجود دارد. هر چه میزان ناحیه سوم در مقایسه با ناحیه اول بزرگ‌تر باشد به معنای جذب انرژی بیشتر به منظور شکست ماده است. با مقایسه شکل‌های 11 و 12 مشخص می‌گردد که با اضافه کردن 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی به رزین وینیل استر ناحیه آینه‌گی کوچک‌تر شده است. به علت افزایش سطح ترک و مقاومت در مقابل رشد ترک، سطح شکست دارای برجستگی‌هایی به شکل مخروط است. هر چه میزان مساحت ناحیه سوم در مقایسه با مساحت ناحیه اول و دوم بیشتر باشد مقدار انرژی مصرفی جهت شکست ماده بیشتر خواهد بود. به طور کلی با افزایش مساحت در ناحیه سوم میزان چقرمگی ماده افزایش می‌یابد. در پلیمر وینیل استر ناحیه اول در مقایسه با نانو کامپوزیت وینیل استر/ نانولوله کربنی بسیار بزرگ‌تر می‌باشد. که این امر می‌تواند بیانگر ترد بودن پلیمر وینیل استر باشد.

در شکل 13 مکانیزم پل زدن نانولوله کربنی قابل مشاهده است. این مکانیزم باعث بسته ماندن ترک شده و همچنین جلوگیری از رشد ترک می‌کند. مکانیزم پل زدن نانولوله کربنی یکی از عوامل افزایش انرژی شکست نانوکامپوزیت نانولوله کربنی می‌باشد. به همین دلیل میزان چقرمگی و تنش نهایی افزایش یافته است.

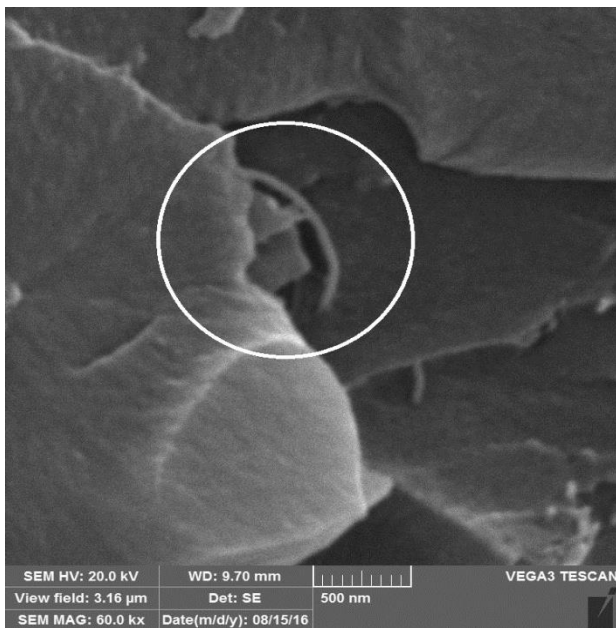


Fig. 13 Scanning electron microscope image of carbon nanotubes bridging mechanism in nanocomposite reinforced with 0.25 Wt%

شکل 13 تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از مکانیزم پل زدن نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت 0/25 درصد وزنی

در شکل 14 مکانیزم بیرون آمدن نانولوله کربنی از زمینه وینیل استر کاملاً مشخص است. این مکانیزم نیز باعث ایجاد تأثیر بر خواص مکانیکی

چون ترک مسیری را برای رشد انتخاب می‌کند که حداقل انرژی مورد نیاز صرف شود، یک ترک در حال رشد با رسیدن به یک نانولوله کربنی به علت افزایش سختی ناگهانی مجبور به تغییر جهت می‌شود. از دیگر نکات مهم تغییر دادن صفحه شکست توسط نانولوله کربنی است، که با ریزتر شدن تکه‌های جدا شده از سطح و افزایش زبری سطح شکست انرژی برای رشد ترک بار دیگر افزایش یافته است. بنابراین انتظار افزایش خواص مکانیکی وجود دارد که نتایج آزمون کشش این امر را اثبات می‌کند. این تصاویر نیز برای کمک به درک علت افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بسیار اهمیت دارند.

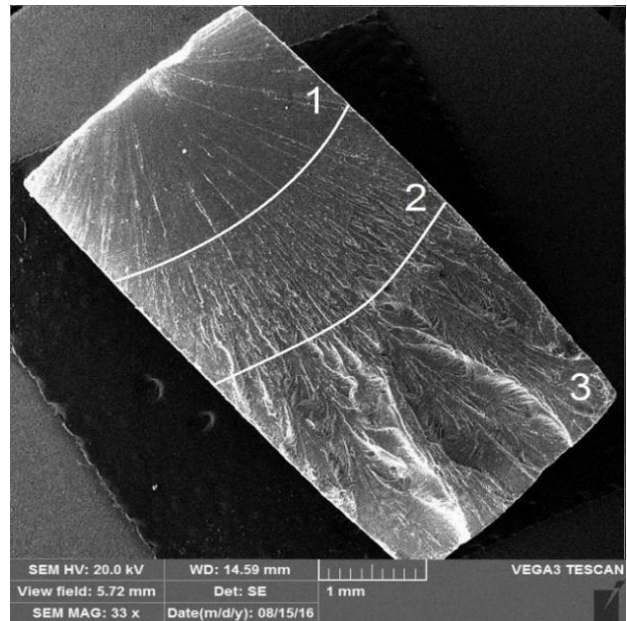


Fig. 11 Scanning electron microscope image of the fracture surface of vinyl ester

شکل 11 تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی سطح شکست پلیمر وینیل استر

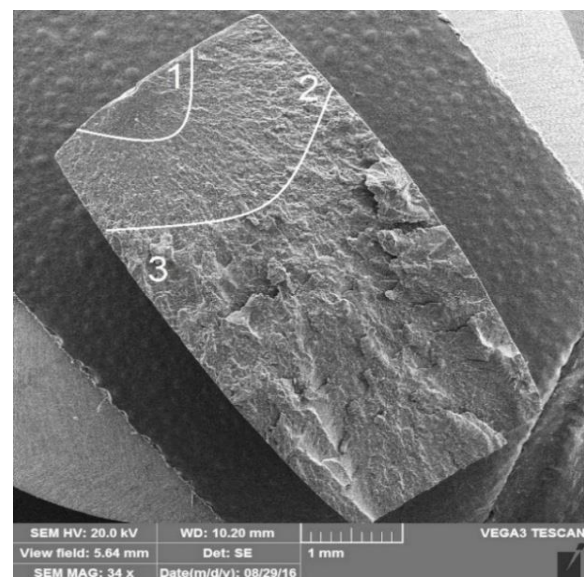


Fig. 12 Scanning electron image of the fracture surface of nanocomposites containing carbon nanotubes reinforced with 1 Wt%

شکل 12 تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی سطح شکست کامل نانوکامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله کربنی

تنش شده و به رشد ترک و کاهش انرژی شکست نانوکامپوزیت منجر می‌شود و باعث کاهش شدید خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها می‌گردد.

5- نتیجه‌گیری

در این پژوهش در ابتدا 6 درصد وزنی نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربنی ساخته شده‌است. سپس آزمون کشش بر روی نانوکامپوزیت‌ها انجام گرفته است. استحکام نهایی، مدول الاستیک و چقرمگی نانوکامپوزیت‌ها محاسبه گردیده است. در ادامه تئوری‌های برای محاسبه مدول الاستیک و مقایسه با نتایج تجربی ارائه شده‌است. در آخر نیز از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نشان دادن مکانیزم‌های شکست استفاده شده‌است. نتایج به طور خلاصه در ادامه آورده شده‌است.

- در ابتدا آزمون کشش بر روی نانوکامپوزیت‌ها انجام گرفته است. استحکام نهایی نانوکامپوزیت حاوی 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی 23 درصد نسبت به پلیمر وینیل‌استر افزایش داشته است. همچنین با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی از 0/25 درصد وزنی استحکام نهایی روند کاهشی پیدا کرده است. نکته بسیار مهم در این قسمت بر خلاف مواد معمولی نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربنی با افزایش استحکام نهایی تردتر نشده‌است و کرنش آن نیز افزایش یافته است.

- با محاسبه سطح زیر نمودار تنش-کرنش چقرمگی به دست آمده است. چقرمگی میزان انرژی شکست ماده بر واحد حجم است. میزان چقرمگی نانوکامپوزیت حاوی 0/25 درصد وزنی نانولوله کربنی نسبت به پلیمر وینیل‌استر به میزان چشمگیر 52 درصد افزایش یافته است. این نتیجه نشان دهنده نقش موثر نانولوله کربنی در افزایش میزان انرژی جذب شده برای شکست نانوکامپوزیت است.

- با استفاده از نتایج آزمون کشش مدول الاستیک نانوکامپوزیت‌ها محاسبه گردید. با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربنی مدول الاستیک افزایش یافته است. مدول الاستیک پلیمر وینیل‌استر برابر با 1/57 گیگا پاسکال و مدول الاستیک نانوکامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله کربنی برابر با 1/91 گیگا پاسکال به دست آمده است. این نتایج نشان دهنده افزایش 22 درصدی مدول الاستیک نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر وینیل‌استر است.

- با استفاده از مدل‌های تئوری-تجربی مدول الاستیک نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربنی در بازه صفر تا 1 درصد وزنی رسم گردید. سپس با نتایج حاصل از آزمون کشش مقایسه انجام شده‌است. بهترین نتیجه توسط مدل فرانک اکرویس به دست آمده است. همچنین ضریبی برای مدل هرسچ به میزان 0/13 به دست آمده است. تئوری هرسچ نیز با کمک این ضریب نتایجی نزدیک به نتایج تجربی را پیش بینی کرده است. استفاده از این مدل‌ها برای محاسبه مدول الاستیک به دلیل کاهش زمان و همچنین هزینه ساخت و انجام آزمایش پیشنهاد می‌شود.

- در آخرین قسمت از مقاله از سطوح شکسته شده نانوکامپوزیت‌ها تصاویری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده‌است. در این تصاویر تغییرات مکانیزم‌های شکست نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر

نانوکامپوزیت‌های نانولوله کربنی می‌شوند. در بخش چقرمگی به طور کامل در مورد این مکانیزم‌ها بحث شده‌است.

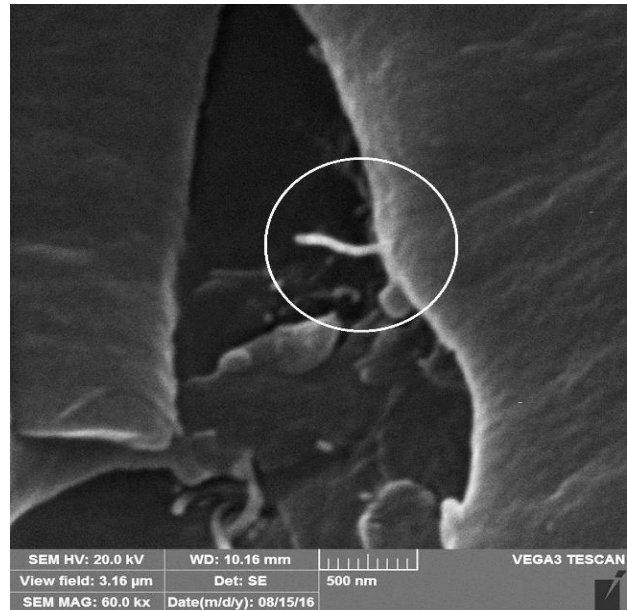


Fig. 14 Scanning electron microscope image of pull out mechanism for carbon nanotubes in nanocomposite reinforced with 0.25 Wt%

شکل 14 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مکانیزم بیرون آمدن نانولوله کربنی نانوکامپوزیت 0/25 درصد وزنی

در شکل 15 پدیده کلوخه شدن یا توده‌ای شدن نانولوله‌های کربنی قابل مشاهده است. این پدیده به شدت خواص مکانیکی را کاهش می‌دهد.



Fig. 15 Scanning electron microscope image of the carbon nanotubes agglomeration mechanism in nanocomposite reinforced with 1 Wt%

شکل 15 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کلوخه شدن نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت 1 درصد وزنی

عموماً این نانو ذرات به علت وجود نیروی واندروالسی تمایل به چسبیدن به هم دارند. لذا با افزایش درصد وزنی و افزایش تعداد نانولوله‌ها این امر بیشتر از قبل رخ داده و این مکانیزم به عنوان یک نقص باعث ایجاد تمرکز

- [6] Gao, X.L. and Li, K., "A Shear-lag Model for Carbon Nanotube-reinforced Polymer Composites" *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 42, No. 5, pp. 1649-1667, 2005.
- [7] Shokrieh, M.M. and Zeinedini, A., "Analytical Prediction of Mode I strain Energy Release Rate at Crack Growth Initiation of Polymeric Nanocomposites" *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-10, 2016. (in Persian)
- [8] De Villoria, R.G. and Miravete, "A. Mechanical Model to Evaluate the Effect of the Dispersion in Nanocomposites" *Acta Materialia*, Vol. 55, No. 9, pp. 3025-3031, 2007.
- [9] Brown, G. M., and Ellyin, F., "Assessing the Predictive Capability of Two-phase Models for the Mechanical Behavior of Alumina/Epoxy Nanocomposites" *Journal of applied polymer science*, Vol. 98, No. 2, pp. 869-879, 2005.
- [10] Zare, Y. and Garmabi, H., "Analysis of Tensile Modulus of PP/Nanoclay/CaCO₃ Ternary Nanocomposite Using Composite Theories" *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, No.4, pp. 2309-2319, 2012.
- [11] Shokrieh, M.M., Saeedi, A. and Chitsazzadeh, M., "Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polyester Nanocomposites" *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 3, No. 1 pp. 1-5, 2013.
- [12] Vahedi, F., Shahverdi, H.R., Shokrieh, M.M. and Esmkhani, M., "Effects of Carbon Nanotube Content on the Mechanical and Electrical Properties of Epoxy-Based Composites" *New Carbon Materials*, Vol. 29, No. 6, pp. 419-425, 2014.
- [13] Esmaili, P., Azdast, T., Doniavi, A., Hasanzadeh, R., Mamghani, S. and lee, R., "Experimental Investigation of Mechanical Properties of Injected Polymeric Nanocomposites Containing Multi-walled Carbon Nanotubes According to Design of Experiments" *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 2, No. 3, pp. 1-10, 2015. (in Persian)
- [14] Chirita, G., Dima, D., Andrei, G. and Birsan, I.G., "Mechanical Characterization of Graphite and Graphene/Vinyl-Ester Nanocomposite Using Three Point Bending Test" *Matrix*, Vol. 11, pp. 21-25, 2016.
- [15] Alhuthali, A.M. and Low, I.M., "Characterization of Mechanical and Fracture Behaviour in Nano-Silicon Carbide-Reinforced Vinyl-ester Nanocomposites" *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 52, No. 9, pp. 921-930, 2013.
- [16] Thostenson, E.T. Ziaee, S. and Chou, T.W., "Processing and Electrical Properties of Carbon Nanotube/vinyl Ester Nanocomposites" *Composites Science and Technology*, Vol. 69, No. 6, pp. 801-804, 2009.
- [17] Sabet, S.M., Mahfuz, H., Hashemi, J., Nezakat, M. and Szpunar, J.A., "Effects of Sonication Energy on the Dispersion of Carbon Nanotubes in a Vinyl ester Matrix and Associated Thermo-mechanical Properties" *Journal of Materials Science*, Vol. 50, No. 13, pp. 729-4740, 2015.
- [18] Seyhan, A.T., Tanoğlu, M. and Schulte, K., "Tensile Mechanical Behavior and Fracture Toughness of MWCNT and DWCNT Modified Vinyl-ester/polyester Hybrid Nanocomposites Produced by 3-roll Milling" *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 523, No.1, pp. 85-92, 2009.
- [19] Almajid, A., Sorochnyska, L., Friedrich, K. and Wetzel, B., "Effects of Graphene and CNT on Mechanical, Thermal, Electrical and Corrosion Properties of Vinyl-ester Based Nanocomposites" *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 44, No. 2, pp. 50-62, 2015.
- [20] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, *Annual Book of ASTM Standard*, 06.04, D 638-02a, 46-58, 2002.
- [21] Capela, C. Ferreira, J. M. Costa, J. M. and Mendes, N., "Mechanical Properties of Injection-Molded Glass Microsphere-Reinforced Polyamide" *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 25 No. 10, pp. 4256-4265, 2016.

وینیل استر نشان داده شده است. همچنین مکانیزم‌های پل زدن، بیرون آمدن و کلوخه شدن نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است. در مورد نقش هر یک از این مکانیزم‌ها در کاهش و یا افزایش خواص نانوکامپوزیت‌ها بحث گردیده است. این تصاویر کمک زیادی به نشان دادن نقش نانولوله‌های کربنی و تأثیر آن‌ها بر پلیمر وینیل استر داشته است.

قدردانی

از آقایان جناب دکتر محمدرضا و علیرضا ظهیرامامی مدیران عامل محترم شرکت‌های فراسان و فراپاکس و همچنین جناب دکتر سیدحسین عسائی استاد محترم دانشگاه صنعتی شیراز بابت تأمین رزین و کمک‌های بی‌دریغشان تشکر و قدردانی می‌گردد.

6- فهرست علائم

d	قطر تقویت کننده (m)
E	مدول الاستیک (GPa)
G	مدول برشی زمینه (GPa)
l	طول تقویت کننده (m)
T	چقرمگی (MJm^{-3})
Wt	% درصد وزنی
X	ضریب تئوری هرسیج
علائم یونانی	
σ	تنش (MPa)
ε	کرنش
φ	درصد حجمی تقویت کننده
μ	بیشترین ضریب انباشتگی
زیرنویس‌ها	
c	کامپوزیت
f	تقویت کننده
m	زمینه

7- مراجع

- [1] Rodriguez, F. Cohen, C. Ober, C.K. and Archer, L., "Principles of Polymer Systems" CRC Press, 2014.
- [2] Jowdar, E. Beheshty, M.H. and Atai, M., "Nano Clay Effect on Morphology, Mechanical Properties and Water Absorption of Vinyl ester-based Nanocomposites" *Science and Technology*, Vol. 24, No. 2, pp. 83-92, 2011.
- [3] Rousseaux, D.D. Sclavons, M. Godard, P. and Marchand-Brynaert, J., "Carboxylate Clays: a Model Study for Polypropylene/clay Nanocomposites" *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, No. 7, pp. 1194-1204, 2010.
- [4] Saito, R. Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S., "Physical Properties of Carbon Nanotubes" London: Imperial college press. Vol. 35, 1998.
- [5] Stan, A. Dinca, I. Ban, C. Ilina, S. Donescu, D. Paven, H. Dumitrache, L. Gavrilă, L. and Voicu, I., "Epoxy-layered Silicate and Epoxy MWCNTs Nanocomposites" *In Applied Mechanics and Materials*, Vol. 146, pp. 160-169, 2012.

- [22] Kravchenko, O.G. Misiego, R. Kravchenko, S.G. Pipes, R.B. and Manas-Zloczower, I., "Modeling of Hierarchical Morphology of Carbon Nanotube Bundles in Polymer Composites" *Macromolecular Theory and Simulations*, Vol. 25, No. 6, pp. 524-532, 2016.
- [23] Frankel, N.A. and Acrivos, A., "On the Viscosity of a Concentrated Suspension of Solid Spheres" *Chemical Engineering Science*, Vol. 22, No. 6, pp. 847-853, 1967.
- [24] Gupta, A.K. and Harsha, S.P., "Analysis of Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composites Using Multi-scale Finite Element Modeling Approach" *Composites Part B: Engineering*, Vol. 95, pp. 172-178, 2016.
- [25] Espinach, F.X. Julian, F. Verdaguer, N. Torres, L. Pelach, M.A. Vilaseca, F. and Mutje, P., "Analysis of Tensile and Flexural Modulus in Hemp Strands/polypropylene Composites" *Composites Part B: Engineering*, Vol. 47, pp. 339-343, 2013.
- [26] Poveda, R., Gupta, N. and Porfiri, M., "Poisson's Ratio of Hollow Particle Filled Composites" *Materials Letters*, Vol. 64, No. 21, pp. 2360-2362, 2010.
- [27] Zhou, H.W., Mishnaevsky, L., Yi, H.Y., Liu, Y.Q., Hu, X., Warrior, A. and Dai, G.M., "Carbon Fiber/Carbon Nanotube Reinforced Hierarchical Composites: Effect of CNT Distribution on Shearing Strength" *Composites Part B: Engineering*, Vol. 88, pp. 201-211, 2016.
- [28] Gao, G., Cagin, T. and Goddard III, W.A., "Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes" *Nanotechnology*, Vol. 9, No. 3, pp. 184, 1998.

