



افزایش استحکام برشی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن

امین حق بین¹، غلامحسین لیاقت^{2*}، امیرمسعود اعرابی³، محمدحسین پل⁴

1- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

2- استاده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

3- استادیار، مهندسی مواد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران

4- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تفرش، تفرش

* تهران، صندوق پستی 14115-111، ghlia530@modares.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 13 آذر 1395

پذیرش: 10 دی 1395

ارائه در سایت: 29 دی 1395

کلید واژگان:

استحکام برش بین لایه‌ای

لایه‌نشانی

نانولوله کربن

فرورفتگی شبه استاتیکی

الکتروفورز

چکیده

استفاده از ذرات نانو در ساختارهای کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با الیاف، روشی است برای طراحی و ساخت کامپوزیت‌های چندمقیاسی با خواص مکانیکی و سازه‌ای ارتقا یافته. در این پژوهش، لایه‌نشانی الکتروفوریتیک جهت ایجاد سطحی یکنواخت از نانولوله‌های کربن در سطح مشترک الیاف شیشه و پلیمر استفاده شده است. نخست عوامل موثر در این فرآیند نظیر غلظت محلول، مدت فرآیند و شدت میدان، بر کیفیت و کمیت لایه ایجاد شده، بصورت تجربی مطالعه شده است. پس از شناسایی حالت بهینه، نمونه‌های بافت شیشه تقویت‌شده برای ساخت نانوکامپوزیت شیشه-اپوکسی استفاده شده و جهت تعیین خواص برشی بین‌لایه‌ای آنها، مورد آزمایش استحکام تیر کوتاه و فرورفتگی شبه استاتیکی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان دهنده تاثیر چشمگیر استفاده هدفمند از نانولوله‌های کربن در تقویت فیزیکی و شیمیایی سطح مشترک کامپوزیت‌ها جهت بهبود عملکرد مکانیکی آنهاست. استحکام برشی در نمونه‌های تقویت‌شده 42% نسبت به نمونه مرجع ارتقا یافت و در فرورفتگی شبه استاتیکی، نانوکامپوزیت‌ها بیش از 10% مستحکم‌تر شدند. در ایجاد لایه نانولوله‌های کربن بر سطح الیاف شیشه، لزوما استفاده از شدت میدان قوی‌تر و غلظت بالاتر محلول موجب بهبود کیفیت لایه‌نشانی نخواهد شد. شدت میدان در غلظت‌های بالای نانوذرات به دلیل خروج از شرایط تعادل محدود شده و بهترین نتایج در فرآیندهای نه چندان طولانی، با چگالی شدت جریان بین 0.5 تا 1 میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع به دست آمد. تاثیر افزایش شدت میدان الکتریکی بر جرم نشست در حدود 8.5 برابر مشاهده شد درحالی‌که این فاکتور برای افزایش غلظت 5.5 برابر بود.

Improving shear strength in nanocomposites through electrophoretic deposition of carbon nanotubes

Amin Haghbin¹, Gholamhossein Liaghat^{1*}, Amirmasoud Arabi², Mohammadhossein Pol³

1- Faculty of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology (ICST), Tehran, Iran

3- Department of Mechanical Engineering, Tafresh University, Tafresh, Iran

* P.O.B.14115-111, Tehran, Iran, ghlia530@modares.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 03 December 2016

Accepted 30 December 2016

Available Online 18 January 2017

Keywords:

Interlaminar shear strength

Electrophoretic deposition

Carbon nanotubes

Quasi static indentation

Nanocomposites

ABSTRACT

Nanoparticles are being used nowadays to improve the mechanical and structural specification of Fiber Reinforced polymers (FRPs) due to production of hybrid & Multi scale composites. Electrophoretic deposition has been utilized to deposit a smooth layer of carbon nanoparticles on the surface of woven glass fibers, and later in the fiber/matrix interface of composite structure. Initially, the experimental parameters in deposition of CNTs were investigated. Suspension concentration, field strength and process duration effects have been studied on the quality and quantity of deposition mass. Then the best situation has been used to fabricate CNT reinforced glass fiber-epoxy composite to evaluate its short beam strength and also quasi static indentation performance subject to lateral shear loads. Results demonstrate the salient effect of grafted CNTs in the nanocomposites interface on their mechanical behavior. The interlaminar shear strength of prepared nanocomposites has been increased by 42% regarding control samples and 10% improvement achieved in their quasi static performance. It has been shown that there is a range of optimum values for field and concentration due to stability of process and also deposition mass. The stability of process will restrain the field and concentration in the process. In best experiments the current density values were surrounded between 0.5 and 1 mA/Cm². The effect of field strength was around 8.5 times, but the effect of concentration was around 5.5 times. The current density diagram was steady in stable processes and the first three minutes of each process known as the effective deposition time.

Please cite this article using:

A. Haghbin, Gh. H. Liaghat, A.M. Arabi, M. H. Pol, Improving shear strength in nanocomposites through electrophoretic deposition of carbon nanotubes, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 1, pp. 462-472, 2017 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

1- مقدمه

افزایش میزان استفاده از انواع مواد کامپوزیت به‌ویژه کامپوزیت‌های پلیمری با الیاف تقویت‌کننده در صنایع گوناگون موجب شده بخش وسیعی از تحقیقات پژوهشگران حوزه‌های مختلف علوم به بهبود کارایی این مواد معطوف شده و زمینه استفاده از آنها را در سازه‌های پیچیده و همچنین هوشمند مهیا سازند. اگرچه خواص درون صفحه کامپوزیت‌های پلیمری متأثر از خواص الیاف تقویتی بوده و در بارگذاری‌های محوری از استحکام کافی برخوردار هستند، ولی خواص در راستای ضخامت (محور سوم) آنها، مانند استحکام برشی و مقاومت در برابر لایه‌شدگی¹ از عوامل اصلی محدود کننده این مواد در کاربردهای سازه‌ای تلقی می‌شود [1]. عامل اصلی این ضعف، عدم استحکام کافی در منطقه سطح مشترک میان پلیمر و الیاف، در مواجهه با این نوع از تنش‌های بوجود آمده در ماده شناخته شده است [2]. در واقع سطح مشترک این مواد در برابر تنش‌های برشی به‌شدت متأثر از ماتریس پلیمری بوده و سهم الیاف تقویت‌کننده در تحمل بارهای اعمالی بسیار ناچیز باقی می‌ماند. بنابراین به‌کارگیری کامپوزیت‌های پلیمری در سازه‌های پیچیده که در آنها احتمال وقوع هر نوع تنش در ماده، به‌خصوص تنش‌های برشی وجود دارد، در گرو تقویت سطح مشترک این مواد می‌باشد. از اینرو تحقیقات وسیعی در جهت ایجاد مکانیزم‌هایی جهت تقویت ماتریس پلیمری در جهت ضخامت و بهبود رفتار عرضی این مواد، از جمله استحکام برشی بین لایه‌ای² آنها صورت گرفته است. از جمله این تحقیقات می‌توان به ایجاد بافت‌های در جهت ضخامت بر روی الیاف اشاره کرد که لایه‌ها را به هم متصل می‌کند. ولی چنین روش‌هایی نیازمند کار دستی فراوان و در نتیجه افزایش زمان و هزینه تولید شده و صرفه اقتصادی محصول نهایی را زیر سوال خواهد برد. یکی از راه‌های موثر در این زمینه استفاده از نانوذرات و نانولوله‌های کربن در ساختار کامپوزیت بوده است.

استقبال گسترده پژوهشگران از نانوذرات و در راس آنها نانولوله‌های کربن، در علوم مختلف مهندسی به دلیل خواص منحصر به فرد این مقیاس از مواد بوده و موجب بروز ایده‌های بدیع و کارآمد جهت استفاده بهینه از ویژگی‌های آنها شده است [3-8]. یکی از کاربردی‌ترین زمینه‌های استفاده از نانولوله‌های کربن در طراحی و ساخت مواد مرکب، دستیابی به ساختاری قابل اطمینان با رفتار مکانیکی ارتقا یافته بوده است. در واقع علاوه بر خواص سازه ای، مکانیکی، گرمایی و الکتریکی گزارش شده از این مواد، می‌توان از آنها بعنوان مواد نوظهور با بیشترین مقادیر استحکام، سفتی و سختی یاد کرد. استفاده از ذرات نانومقیاس با چنین خصوصیتی در مواد پلیمری، در مدت کوتاهی پس از کشف نانولوله‌های کربن محقق شد. اگرچه هدف اصلی طراحان و پژوهشگران افزودن فاز تقویتی جدیدی به ساختار کامپوزیت بوده است ولی در این راه مسائلی از قبیل چگونگی استفاده بهینه از این مواد در موقعیت مکانی مناسب و به میزان نیاز و با چیدمان صحیح همواره مورد بررسی بوده و منجر به پیشرفت‌های چشمگیری شده است.

از آنجا که نانولوله‌های کربن موادی با نسبت سطح به حجم و استحکام بسیار بالا می‌باشند، پراکنده نمودن این ذرات در سازه کامپوزیت پلیمری با الیاف تقویتی موجب افزایش تقابلات بین سطحی برای انتقال تنش از پلیمر به نانوذرات شده و همچنین با کاهش تمرکز تنش‌های بین سطحی³، بطور کلی منجر به بهبود مکانیزم انتقال تنش در ساختار ماده خواهد شد. در نتیجه این بهبود انتقال تنش، ماده می‌تواند تنش‌های شدیدتری را متحمل

شده و استحکام آن افزایش یابد. انتقال موثر و چابک تنش‌ها در منطقه فاز میانی به دو عامل مهم بستگی دارد: کیفیت پیوند میان نانولوله‌های کربن با الیاف تقویتی و کمیت پیوندها. در خصوص کیفیت پیوندها عوامل فیزیکی و شیمیایی در ساختار مولکولی تعیین کننده هستند که لازم است به روش‌های مرتبط، اجزاء کامپوزیت را به ایجاد پیوندهای مستحکم، ترغیب نموده و در گام بعد در جهت کنترل آن اقدام کرد. در مورد کمیت پیوندها نیز می‌توان با تغییر میزان نانولوله‌های کربن و همچنین استفاده از روش‌های موثر جهت پراکنده ساختن آنها این فاکتور را کنترل نموده و تاثیر استحکام‌بخشی هرچه بیشتر استفاده از نانوذرات را مشاهده کرد.

دستیابی به ساختاری متشکل از رزین پلیمری، الیاف تقویتی و ذرات نانو که توانایی مقاومت مناسبی در بارگذاری‌های پیچیده از خود نشان دهد، باید به شیوه‌ای هدفمند طراحی گردد. چیدمان صحیح فازهای تشکیل دهنده مستلزم جای‌گذاری انتخابی این ذرات در این ساختار بوده و استفاده از روش‌های ساخت متداول منجر به استحصال نتایج از پیش تعیین شده نخواهد شد. به طور کلی برای ایجاد ساختار چندمقیاسی تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف، نانولوله‌های کربن به دو روش در ساخت نانوکامپوزیت استفاده می‌شوند:

1- افزودن ذرات نانو در ماتریس زمینه و تشکیل مخلوط همگن

پلیمر-ذرات نانو جهت استفاده در ساخت کامپوزیت.

2- اتصال ذرات نانو بر روی الیاف تقویت‌کننده و استفاده از این الیاف

در ساخت کامپوزیت هیبریدی.

پس از کشف نانولوله‌های کربن در 1991 توسط ایجیما [9]، اولین تلاش‌ها برای توسعه روش‌های ساخت این ذرات در مقیاس انبوه، بررسی ویژگی‌های مختلف این مواد و همچنین استفاده از قابلیت‌های آنها در تولید مواد نوین و تقویت‌شده در مقیاس نانو، توسط همکاران او در شرکت ان بی سی ژاپن صورت پذیرفت. آجایان که از پیشگامان کشف و تولید نانولوله‌های کربن بود، در 1994 برای اولین بار این ذرات را در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری به روش افزودن آنها به پلیمر به‌کار برد. پس از آن نانولوله‌های کربن با تکنیک‌های گوناگونی جهت تولید ماتریس زمینه تقویت‌شده همگن و یکنواخت در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری بکار گرفته شده است [10-12].

فن و همکاران [13] در سال 2008 زیر نظر پروفیسور عدوانی نانولوله‌های کربن را به رزین اپوکسی افزوده و با استفاده از روشی مبتکرانه در ساخت کامپوزیت، سعی کردند با ایجاد جریان هدفمند رزین در فرآیند انتقال رزین به قالب، نانولوله‌ها را در جهت ضخامت آرایش دهند تا موثرترین انتقال بار از رزین به نانولوله در سطح مشترک صورت گیرد. در نتیجه برای نمونه‌های ساخته شده با مقادیر 0.5، 1 و 2 درصد وزنی نانولوله‌های کربن اضافه شده به پلیمر، استحکام برشی بین لایه‌ای به ترتیب به مقدار 10%، 21% و 33% افزایش یافت، اگرچه بطورکلی روش ابداعی آنها موجب تنزل خواص برشی کامپوزیت نسبت به نمونه‌های روش ساده شده بود. راتو و همکاران [14] در 2016 نانولوله‌های کربن را در مقادیر 0.1، 0.3 و 0.5 درصد وزنی نسبت به ماتریس اپوکسی به آن اضافه کرده و مخلوط اپوکسی-نانولوله کربن را در تهیه کامپوزیت الیاف شیشه به‌روش لایه‌چینی دستی استفاده کردند. نتایج به‌دست آمده در بررسی مدول و استحکام برشی نمونه‌های تهیه شده، نشان داد با افزودن 0.1% نانولوله کربن در اپوکسی، مقدار مدول و استحکام کششی کامپوزیت آن به ترتیب به میزان 11% و 33% افزایش خواهد یافت که این بهبود خواص می‌تواند ناشی از انتقال موثر تنش از ماتریس نرم‌تر به پلیمر مستحکم‌تر در ساختار کامپوزیت باشد. از سوی دیگر این تکنیک،

¹ Delamination

² Interlaminar Shear Strength (ILSS)

³ Interfacial stress concentration

بهره‌گیری از تجربیات پیشین و همکاری با موسسه پژوهشی علوم و تکنولوژی رنگ و پوشش در سال 2014 امکان طراحی، ساخت و آزمایش عملکرد مکانیکی و سازه‌ای نانوکامپوزیت‌های چندمقیاسی را با تکنولوژی روز جهانی و در ابعاد کاربردی، بر توانایی خویش افزود.

2- لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن بر الیاف شیشه

الکتروفورز به معنی انتقال الکتریکی اولین بار توسط یک فیزیکدان روسی به نام ریوس کشف شد و در 1993 در امریکا برای کاربرد پوشش‌دهی پلاتین به ثبت رسید [19]. استفاده تجاری از این روش در 1970 برای پوشش‌دهی قطعات فلزی، مواد معدنی، شیشه و مواد عایق آغاز شد. پوشش‌دهی سرامیک‌ها نیز از 1980 مورد توجه قرار گرفت [20,21].

الکتروفورز در واقع به توصیف حرکت ذرات در یک محلول کلونیدی یا سوسپانسیون، تحت اثر یک میدان الکتریکی می‌پردازد. این ذره می‌بایست باردار بوده و در محلول حرکت آزادانه داشته باشد. فرآیند الکتروفورز در میدان الکتریکی مستقیم، می‌تواند بصورت آندی (نشست ذرات با بار منفی روی الکترود مثبت) و یا کاتدی (نشست ذرات با بار مثبت روی الکترود منفی) انجام شود. اجزا تشکیل دهنده یک سلول الکتروفوریتیک شامل منبع تغذیه الکتریکی، آمپر متر، ولت متر، آند و کاتد می‌باشند که در ظرف محلول ذرات پوششی قرار گرفته و در نهایت منجر به لایه‌نشینی ذرات مورد نظر بر یکی از الکترودها خواهد شد. لایه‌نشانی الکتروفوریتیک فرآیندی دو مرحله‌ای است که در مرحله نخست ذرات در مایع باردار شده و با اعمال میدان الکتریکی به سوسپانسیون (الکتروفوریز⁴) به سمت الکترود با بار مخالف رانده می‌شوند. در مرحله بعد ذرات باردار بر یکی از الکترودها جمع شده و یک رسوب منسجم و چسبیده⁵ را بر سطح آن فرم می‌دهند. بر اساس مطالعات و مدل‌سازی‌های انجام گرفته بر فرآیند، میزان ذراتی که در هر زمان به نشست واداشته می‌شوند رابطه مستقیمی با غلظت و کیفیت سوسپانسیون و همینطور میدان الکتریکی حاکم بر فرآیند دارد. از اینرو با تغییر در متغیرهای یادشده در فرآیند آن می‌توان برای ساخت مواد مدرج پیوسته و یا مرحله‌ای نیز از آن استفاده نمود. همچنین اشکال پیچیده‌ای از کامپوزیت‌های سرامیکی لایه‌ای را نیز می‌توان با انتخاب الکترود همان شکل و تغییر سوسپانسیون، با سرعت و هزینه مناسب، ایجاد نمود. در این فرآیند انتخاب محیط مناسب جهت پراکنده‌سازی و باردار کردن ذرات بسیار اهمیت دارد. ذرات مختلف در محیط‌های آبی و یا آلی در این سیستم استفاده می‌شوند که هر کدام مزایا و معایب خود را در کیفیت پوشش‌دهی و شرایط کنترلی فرآیند خواهند داشت. در مورد استفاده از این روش برای لایه‌نشانی نانولوله‌های کربنی، به نظر می‌رسد اولین تحقیقات در سال 2002 توسط دوو و همکاران برای لایه‌نشانی بر روی فلز انجام گرفته است [22]. در این زمینه تحقیقات بسیاری در خصوص روش‌های بهینه پوشش‌دهی نانولوله‌های کربن، نوع حلال، خواص شیمیایی حلال، نوع نانولوله‌های کربن، نوع جریان الکتریکی، اصلاح شیمیایی سطح لایه‌نشانی و دیگر عوامل تعیین کننده در فرآیند در حال انجام می‌باشد [19-23]. این روش همچنین برای پوشش‌دهی الیاف کربن و ایجاد ساختارهای کامپوزیت هیبریدی در حلال آبی مورد استفاده قرار گرفته است [24,25].

بکیاروا در 2007 از این روش برای ایجاد یک لایه نانولوله چندجداره بر ساختار الیاف کربن بافته شده استفاده کرد [24]. سپس پاتل‌های الیاف کربن

موجب افزایش کرنش واماندگی به میزان 10% شد. همچنین آنها مشاهده کردند که میزان بهینه استفاده از نانولوله‌های کربن 0.1% بوده چراکه در مقادیر بالاتر مدول خمشی ثابت ولی استحکام خمشی کاهش یافت. دلیل این امر می‌تواند تمایل شدید نانولوله‌های کربن به انباشتگی¹ و ایجاد نقاط غیریکنواخت در ساختار کامپوزیت باشد و مسلماً احتمال این پدیده با افزایش میزان این ذرات در پلیمر قوت می‌گیرد.

در این روش، حضور نانولوله‌های کربن موجب افزایش گرانشی پلیمر و ظهور پدیده فیلترشدن و همچنین ایجاد مشکلات عدیده در پراکنده سازی یکنواخت ذرات نانو در ساختار کامپوزیت خواهد شد. ایراد اساسی این روش، عدم انطباق محل استفاده از ذرات نانو و محل موردنیاز برای تقویت خواص (دقیقا در محل سطح مشترک) می‌باشد. باید توجه نمود که نانوذرات با هدف اصلاح سطح الیاف تقویتی و افزایش استحکام سطح میانی بین الیاف و رزین در کامپوزیت‌ها بکار برده می‌شوند و می‌باید در مکان صحیح و موثری به میزان مورد نیاز قرار گیرند.

روش بهینه‌تری که برای اضافه نمودن نانولوله‌های کربن در محل مناسب و به مقدار مناسب در ساختار کامپوزیت ارائه شده است، رشد آنها بر سطح الیاف تقویتی با استفاده از نشست بخار شیمیایی² است. به کمک این روش اگرچه می‌توان مجموعه‌های متراکم نانولوله‌های عمود بر سطح الیاف را ایجاد نمود، و موجب بهبود رسانایی و چقرمگی کامپوزیت لایه‌ای ساخته شده از آنها شد، ولی گزارش‌هایی مبنی بر تنزل خواص کلی مکانیکی و کششی الیاف به دست آمده نیز وجود دارد که در آنها اعمال حرارت‌های بالا و واکنش کاتالیزورهای موجود در فرآیند با سطح الیاف را عوامل اصلی تضعیف ساختار الیاف تقویتی می‌دانند [15,16]. از دیگر معایب این روش، پیچیدگی و انرژی بر بودن آن می‌باشد، ضمن اینکه در دماهای بالاتر از 600 درجه سانتیگراد پوشش روی الیاف³ که شامل عوامل اتصال دهنده می‌باشد، از بین خواهد رفت.

تکنیک مناسب‌تر برای قراردادن نانولوله‌های کربن بر سطح الیاف، استفاده از لایه‌نشانی الکتروفوریتیک می‌باشد که در ابتدا برای لایه‌نشانی ذرات نانو بر سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گرفته است [17,18]. تجربه‌های بدست آمده در استفاده از این روش در سرامیک سازی و پوشش‌دهی قطعات فلزی و رسانای الکتریکی موجب شد محققان پیشرو ایده استفاده از نانولوله‌های کربن را توسعه داده و ساختارهایی با پوشش ذرات نانومقیاس تهیه نمایند [12]. از مزایای این روش می‌توان به قابلیت تبدیل آن به مقیاس‌های بزرگتر برای تولید انبوه و صرفه اقتصادی مصرف انرژی در این فرآیند اشاره نمود. همچنین امکان طراحی و بهبود کیفی سطح الیاف پیش و پس از فرآیند لایه‌نشانی، از آنجا که تغییر ساختاری در ماهیت الیاف بوجود نخواهد آورد، موجب افزایش سازگاری آن با تکنیک‌های ارائه شده جهت اصلاح سطح شده است [13].

در پژوهش حاضر دستاوردهای آزمایشگاه ضربه و انفجار دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه تربیت مدرس، در طراحی، تولید و بهینه‌یابی عوامل موثر بر تولید نانوکامپوزیت‌های رشته‌ای چندمقیاسی ساخته شده به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن بر الیاف شیشه اصلاح شده ارائه شده است. از آنجا که روش مذکور بعنوان تکنیک روزآمد با قابلیت‌های چشمگیر در تولید کامپوزیت‌های نسل جدید قلمداد می‌شود، این مرکز با

¹ Agglomeration

² Chemical Vapor Deposition (CVD)

³ Sizing

⁴ Electrophoresis

⁵ Coherent deposit

با اپوکسی، محصول شرکت کولان استرالیا در فرآیند الکتروفورتیک توسط نانولوله‌های کربن پوشش‌دهی شدند. برای این منظور نانولوله‌های کربن چندجداره با عامل هیدروکسیل با بار الکتریکی منفی (در حدود 3.86% وزنی) و خلوص بالای 95% قطر خارجی زیر 8 نانومتر، طول متوسط 30 میکرومتر و مساحت سطح ویژه بیش از 500 متر مربع برگرم محصول شرکت نیوترینو ایران در اتیلیک الک (اتانول) مطلق با خلوص 99.7% حجمی درغلظت‌های مختلف توسط دستگاه آلتراسونیک پراکنده شده و در سلول الکتروفورز استفاده شد (شکل 1). همچنین عامل اتصال‌دهنده سیلان‌دار با نام تجاری تری آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان، محصول شرکت مرک آلمان جهت اصلاح سطح الیاف شیشه مورد استفاده قرار گرفت.

به‌منظور ایجاد اختلاف پتانسیل مناسب و یکنواخت در سلول الکتروفورز، منبع تغذیه موردنیاز از نوع سوئیچینگ با قابلیت تولید اختلاف پتانسیل از 15 تا 800 ولت ساخته شد. این دستگاه در طول فرآیند، اختلاف پتانسیل را در مقدار از پیش تعیین شده ثابت نگه داشته و شدت جریان الکتریکی را که با توجه به میزان حرکت و نشست ذرات متغیر می‌باشد، ذخیره می‌نماید.

جهت ساخت نانوکامپوزیت از الیاف تقویت‌شده نیز از رزین اپوکسی تیپ بیسفنول اف مدل 1001 شرکت شل به‌همراه استحکام‌دهنده آمین‌دار به نسبت 10% وزنی استفاده شد.

3-2- لایه‌نشانی نانولوله کربن بر الیاف شیشه

از آنجا که هدف این پژوهش بررسی عوامل تاثیرگذار در فرآیند لایه‌نشانی نانولوله‌های کربن و ارزیابی مکانیکی رفتار کامپوزیت نهایی آن تعریف شده است، اثرات غلظت سوسپانسیون، شدت میدان الکتریکی و زمان فرآیند بطور جداگانه بررسی شده و تاثیر آنها بر مقدار لایه‌نشانی و کیفیت فرآیند لایه‌نشانی بررسی شد. جهت این امر در ابتدا سوسپانسیون نانوذرات در غلظت‌های 0.1، 0.25 و 0.5 گرم بر لیتر تهیه و الیاف شیشه ساده در آنها با میدان‌های الکتریکی مختلف مورد لایه‌نشانی قرار گرفتند. بافت‌های شیشه در ابعاد 2×3 سانتی‌متر (متناسب با الکترودهای مسی) تهیه و در سلول الکتروفورز به آند متصل شدند تا بر اثر اعمال میدان الکتریکی جریان مستقیم، نانوذرات با بار منفی بر روی آنها قرار گیرند. فاصله الکترودها در کلیه آزمایش‌ها برابر با 2.5 سانتی‌متر بوده و میدان الکتریکی توسط منبع تغذیه جریان مستقیم ولتاژ بالا ایجاد گشت. جهت بررسی تاثیر میدان

پوشش داده شده با نانولوله، توسط تکنیک قالب‌گیری انتقالی رزین به کمک خلاء¹ به رزین اپوکسی آغشته شده و به این ترتیب کامپوزیت هیبریدی چندمقیاسی ساخته شده است. لی در پژوهشی تحت نظر توسنسون و همکاران [26] در سال 2011، با استفاده از لایه‌نشانی الکتروفورتیک آندی و کاتدی، نانولوله‌های کربن و نانو فیبرهای کربن را بعنوان "تقویت‌کننده‌های نانو مقیاس"²، بر الیاف کربن میکرو مقیاس، قرار داده و کامپوزیت‌های چند مقیاسی تهیه کردند. در این پژوهش بیشترین افزایش در استحکام برشی بین لایه‌ای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، در لایه‌نشانی کاتدی نانولوله‌های کربن با 13% بهبود خواص نسبت به کامپوزیت مرجع گزارش شد.

بکارگیری این روش برای نشان دادن نانولوله‌های کربن بر سطوح رسانای جریان الکتریسیته، مانند فلزات و الیاف کربن مقدور بوده و برای استفاده از این روش برای سطوح نارسا لازم است تمهیدات خاصی در سلول الکتروفورتیک در نظر گرفت. برای این منظور لازم است الیاف شیشه در مجاورت الکترودها قرار گیرد، به این ترتیب ذرات نانو که تمایل به حرکت به سمت الکترودها دارند، پیش از رسیدن به آن ناگزیر به قرارگرفتن بر الیاف شیشه خواهند بود. ژانگ و همکاران [27] زیر نظر پروفیسور مادر در انستیتوی لاینیز موسسه پژوهشی پلیمر درسدن آلمان در سال 2010، برای دستیابی به سطح مشترک تقویت‌شده در ساختار کامپوزیت‌های رشته‌ای، نانولوله‌های کربن را به روش لایه‌نشانی الکتروفورتیک بر سطح الیاف شیشه نشانند. در این پژوهش الیاف شیشه بدون پوشش بر قابی پلاستیکی نصب و در مجاورت آند (الکترودها مثبت) نصب شد. در نتیجه استفاده از این روش، بیش از 30% بهبود استحکام برشی بین‌سطحی فیبر شیشه، در مقایسه با روش متداول غوطه‌ورسازی الیاف شیشه در محلول نانوذرات، به دست آمد. آن و همکاران در 2013 با ابداع یک ابزار کشش که باعث می‌گردد پارچه الیاف شیشه در مقابل کاتد قرارگیرند، و قرار دادن آن بصورت افقی در ظرف سوسپانسیون نانولوله کربن، ایده اولیه برای تولید انبوه و مداوم الیاف شیشه لایه‌نشانی شده را ارائه دادند [28]. بیشترین مقدار افزایش استحکام برشی که حدود 70% نسبت به کامپوزیت ساده الیاف شیشه/ اپوکسی در این پژوهش گزارش شده است مربوط به انجام فرآیند لایه‌نشانی الکتروفورتیک برای مدت 40 دقیقه بوده است که منجر به ایجاد لایه‌ای با درصد حجمی 13% شده است.

لی و همکاران [29] در سال 2014 با استفاده از لایه‌نشانی الکتروفورتیک، نانولوله‌های کربن اصلاح شده با ترکیبات آمین‌دار را بر الیاف شیشه بافته شده ساده با روکش اتصال‌دهنده سیلان‌دار نشانده و از آن در ساخت کامپوزیت با رزین سیانات استر/اپوکسی استفاده کردند. نتایج تحقیقات ایشان نشان داد که در اثر بهبود پیوند بین سطحی میان ذرات نانو الیاف و پلیمر، استحکام برشی بین لایه‌ای و رسانش گرمایی نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در سلول الکتروفورتیک الیاف شیشه به الکترودها فولادی متصل و با توجه به بار ذرات نانو بعنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت.

3- آزمایش‌ها و ساخت نانو کامپوزیت چندمقیاسی

3-1- مواد مورد استفاده

در پژوهش حاضر بافت شیشه استاندارد نوع ایی ساده با چگالی 195 گرم بر مترمربع دارای پوشش پلاستیک و عامل اتصال‌دهنده سیلان‌دار³ تطبیق‌پذیر

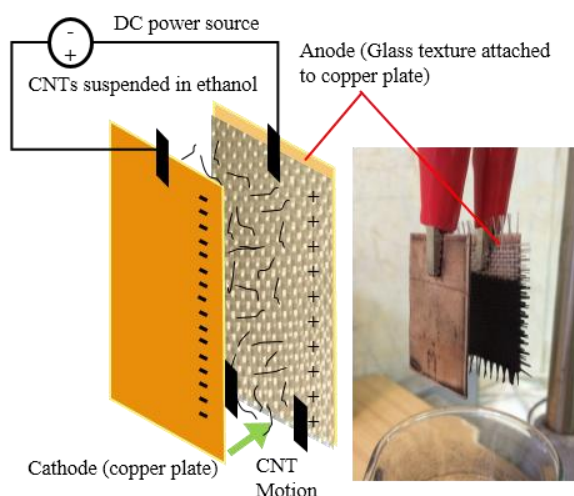


Fig. 1 Electrodes and glass texture in electrophoresis cell

شکل 1 سلول الکتروفورتیک شامل الکترودها و بافت شیشه پس از لایه‌نشانی

¹ Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)

² Nano-sized Reinforcement

³ Silane coupling agent

الکتریکی بر میزان لایه‌نشانی ذرات نانو میدان‌های الکتریکی 20، 50، 100، 150 و 200 ولت بر سانتی‌متر بر هر فرآیند (با ثابت نگه داشتن بقیه پارامترهای تاثیرگذار) اعمال شد. سپس جهت بررسی اثر زمان، فرآیند الکتروفورز در حالت بهینه بدست آمده (غلظت 0.25 گرم بر لیتر و میدان الکتریکی 100 ولت بر سانتیمتر) در مدت‌های 1، 2، 3، 5، 10 و 15 دقیقه انجام گرفت. در انتهای هر آزمایش نمونه‌های لایه‌نشانی شده جهت تبخیر اتانول در آن 90 درجه سانتی‌گراد خشک شدند. هر یک از نمونه‌های بافت شیشه پیش و پس از لایه‌نشانی دقیقاً توزین شده و در نهایت جرم نشست نانولوله‌های کربن بصورت درصد افزایش وزن آن نمونه بدست آمد. همچنین در طول مدت هر آزمایش، جهت مشاهده کیفیت فرآیند نشست، نمودار چگالی سطحی جریان الکتریکی عبوری از الکتروود بر حسب میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در طول زمان تهیه گشت.

3-3- ساخت نانوکامپوزیت چندمقیاسی

بطور کلی هنگامی که از دو یا چند ماده تقویت‌کننده در ساختار کامپوزیت استفاده گردد می‌توان آن را کامپوزیت هیبرید¹ نامید. در صورتی که از نانوذرات بعنوان تقویت‌کننده میکرومقیاس جهت افزایش سفتی، سختی و یا استحکام کامپوزیت‌ها استفاده گردد، بعنوان کامپوزیت چندمقیاسی² شناخته می‌شوند. در این پژوهش عملاً کامپوزیت هیبرید چندمقیاسی به روشی نوین و با هدف افزایش خواص بین‌لایه‌ای ساختار کامپوزیت‌های رشته‌ای طراحی و ساخته شد. بدین منظور به روش الکتروفورز، لایه‌ای یکنواخت و نازک از نانولوله‌های کربن بر سطح و درون حفره‌های بافت‌های شیشه لایه‌نشانی شد. در ابتدا از آنجا که لازم است علاوه بر ایجاد اتصال فیزیکی نانوذرات و سطح الیاف شیشه، پیوند شیمیایی میان این دو نیز صورت گیرد، می‌بایست الیاف شیشه را جهت این امر آماده نمود. بنابراین در این پژوهش از چهار نوع الیاف شیشه استفاده شد. الیاف شیشه بصورت ساده، آهارزدایی شده، آهارزدایی و اصلاح شده، آهارزدایی-اصلاح و لایه‌نشانی شده تهیه، و جهت ساخت نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. آهارزدایی از سطح الیاف شیشه جهت از میان برداشتن ترکیبات پلیمری قرارگرفته بر سطح آنها در جریان فرآیند ساخت، صورت گرفت. بر اساس اظهارات شرکت سازنده حذف آهار از سطح الیاف در فرآیند زدودن گرمایی³ (قرار دادن الیاف در کوره 500 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت) قابل انجام خواهد بود. پس از آن، جهت ایجاد مجدد عوامل اتصال دهنده موجود در آهار الیاف شیشه و مستعد نمودن سطح آنها برای ایجاد پیوند با نانولوله‌های کربن، از عامل اتصال دهنده سیلان‌دار جهت اصلاح سطح الیاف آهارزدایی شده استفاده شد. اصلاح سطح الیاف شیشه آهارزدایی شده در این پژوهش مطابق با عملیات شرح داده شده در مطالعات اسکیزبیک و همکاران [1] انجام گرفت. طبق نتایج به دست آمده در بررسی تاثیر عوامل فرآیند الکتروفورز بر کیفیت لایه‌نشانی نانولوله‌های کربن در بخش‌های پیشین، موثرترین حالت ممکن در تهیه بافت‌های نانوکامپوزیت نهایی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه بافت‌های شیشه با ابعاد مناسب به صفحه مسی (آند) متصل شده و همراه با الکتروود مسی دیگر در سلول الکتروفورز با غلظت 0.25 گرم بر لیتر از نانولوله‌های کربن در اتانول قرار گرفت. میدان الکتریکی 100 ولت بر سانتی‌متر به مدت سه دقیقه جهت ایجاد لایه یکنواخت نانوذرات بر سطح الیاف شیشه به الکتروودها اعمال گشت. سپس بافت‌های شیشه تقویت‌شده خشک شده و جهت ساخت

3-4- آزمایش استحکام تیر کوتاه نانوکامپوزیت

در کامپوزیت‌های لایه‌ای، هنگامیکه بار برشی عرضی از استحکام برشی بین لایه‌ای فراتر رود، واماندگی لایه‌لایه شدگی بین لایه‌های الیاف تقویتی بوقوع خواهد پیوست. برای اندازه‌گیری این استحکام لازم است حالتی از تنش برشی خالص میان لایه‌های کامپوزیت ایجاد گردد تا منجر به واماندگی برشی بین لایه‌ای در کامپوزیت شود. هر گونه بار اعمالی عمود بر الیاف در این حالت می‌تواند موجب تغییر مکانیزم واماندگی شده و اندازه‌گیری مقدار دقیق استحکام برشی را ناممکن سازد. آزمایش‌های مختلفی برای توصیف این استحکام کامپوزیت‌ها ارائه شده‌اند که در همه آنها بار طوری بر نمونه اعمال می‌شود که واماندگی آن در حالت برش بین لایه‌ای واقع شده و در این حالت، تنش برشی بعنوان استحکام برشی بین لایه‌ای معرفی می‌گردد. از میان آزمایش‌های موجود، آزمون استاندارد تیر برشی کوتاه⁴ ساده‌ترین و کاربردی‌ترین آزمایش شناخته می‌شود. بر اساس تئوری تیر کلاسیک اولر-برنولی، بارگذاری خمش سه نقطه بر تیری با مقطع مستطیل، موجب می‌گردد بیشینه تنش برشی بین لایه‌ای در صفحه میانی ضخامت و در محلی میان نقطه وسط تیر و نقطه تکیه‌گاه اتفاق خواهد افتاد و مقدار آن برابر خواهد بود با:

$$F_{sbs} = \tau_{max} = 0.75 \times \frac{P_m}{b \times h} \quad (1)$$

که در آن P_m بیشینه بار ثبت شده توسط دستگاه در مدت بارگذاری است که پس از آن مقدار تنش، بیش از 30% افت خواهد داشت. b و h نیز به‌ترتیب عرض و ضخامت تیر می‌باشند. در این آزمایش، دهانه تیر می‌باید چهار برابر ضخامت آن بوده و نرخ بارگذاری برابر با یک میلی‌متر بر دقیقه باشد. در این پژوهش نمونه‌های نانوکامپوزیت با ابعاد $15 \times 5 \times 2.5$ میلی‌متر تهیه گشت.

شکل 2 نمونه نانوکامپوزیت قرار گرفته بر دهانه 10 میلی‌متری شامل پایه‌هایی به قطر 3 میلی‌متر را نشان می‌دهد که توسط میله‌ای به قطر 6 میلی‌متر در دستگاه کشش- فشار ساخت شرکت اینسترون تحت فشار می‌باشد.

3-5- آزمایش برش مکانیکی نانوکامپوزیت

جهت بررسی رفتار برشی و درون صفحه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، آزمون

¹ Hybrid Composite

² Multi scale composite

³ Heat Cleaning

⁴ ASTM D2344/D-2344M-00

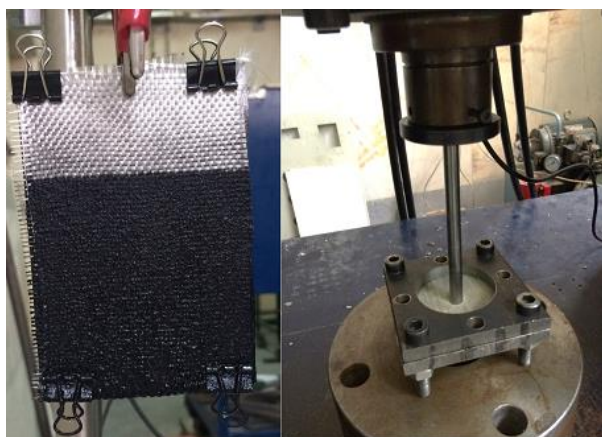


Fig. 3 Deposited glass texture prepared for indentation test

شکل 3 نمونه‌های تهیه شده برای ساخت نانوکامپوزیت و آزمایش فرورفتگی شبه استاتیکی بر آنها



Fig. 2 Nanocomposites under short beam shear test

شکل 2 نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در آزمایش استحکام برشی بین لایه‌ای

فرورفتگی شبه‌استاتیکی^۱ مطابق با استاندارد دی-6264 انجمن آزمایش‌ها و مواد آمریکا^۲ بر آنها انجام گرفت. نمونه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده برای این آزمایش صفحه‌هایی با ابعاد $1.4 \times 70 \times 70$ میلی‌متر ساخته شدند. آزمایش‌ها توسط دستگاه کشش یونیورسال جهت اعمال بار فشاری با نرخ 2 میلی‌متر بر دقیقه انجام گرفت (شکل 3). نمونه‌ها در قید مناسب قرار گرفتند بطوریکه دهانه مورد آزمایش دایره‌ای به قطر 50 میلی‌متر باقی بماند. با انتخاب ضربه‌زننده‌ای استوانه‌ای به قطر 10 میلی‌متر، نسبت ضربه‌زننده به دهانه در این آزمایش برابر با 0.2 انتخاب گشت.

4- نتایج و بحث

4-1- بررسی مورفولوژی سطح

کیفیت نشست نانولوله‌های کربن بر الیاف شیشه توسط عکس‌های میکروسکوپ الکترون روبشی^۳ با بزرگنمایی‌های 3000 و 5000 در شکل 4 ارائه شده است. لازم به ذکر است بر اساس تجربیات بدست آمده و مشاهدات تجربی در فرآیند الکتروفورز، هرچه سوسپانسیون با غلظت بالاتری تهیه گردد علاوه بر آنکه پراکنده‌سازی آن با دشواری همراه خواهد بود، با شروع فرآیند و اجبار نانوذرات به حرکت در یک مسیر مشخص، تمایل آنها به تجمع بیشتر بوده و نقاط تجمع آنها را در سوسپانسیون بیشتر خواهیم دید.

این نکته اگرچه در عکس‌های ماکرو قابل تشخیص نبوده و عمدتاً بصورت لایه یکنواخت نانوذرات می‌نمایند ولی در عکس‌های میکرو می‌توان نشست‌های توده‌ای را در حالات مذکور مشاهده کرد. بنابراین لازم است در لایه‌نشانی نانولوله‌های کربن نکات بسیاری را در نظر گرفت تا شرایط نانومقیاس سازه نهایی تامین گردد. در شرایط کنترل شده کیفیت نشست ذرات نانو در عکس‌های مقیاس ماکرو (شکل 5) و میکرو نشان از موفقیت فرآیند در حرکت و اتصال نانولوله‌های کربن به الیاف شیشه دارد. در شکل 5 یکنواختی نشست نانولوله‌های کربن در آزمایش‌های گوناگون انجام گرفته نشان داده شده است. همانطور که پیداست بهترین نشست در غلظت‌های 0.1 و 0.25 گرم بر لیتر سوسپانسیون و همچنین شدت میدان‌های الکتریکی 50 تا 150 ولت بر سانتی‌متر اتفاق افتاده است.

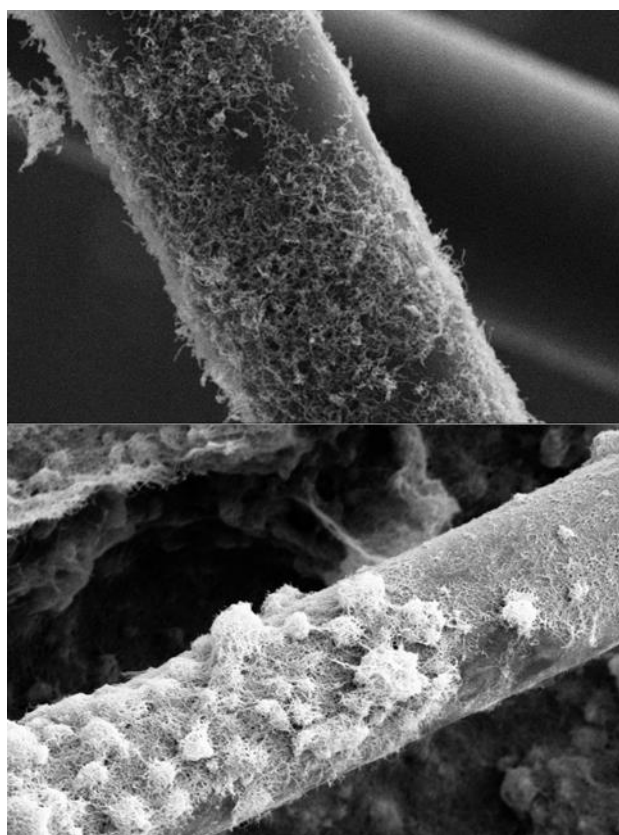


Fig. 4 SEM image of deposited CNTs on glass texture surface

شکل 4 سطح الیاف شیشه پس از نشست نانولوله کربن در مقیاس نانو

4-2- تاثیر شدت میدان الکتریکی و غلظت سوسپانسیون

در شکل 6 تاثیر شدت میدان الکتریکی و غلظت سوسپانسیون فرآیند بر درصد وزنی نشست نانولوله‌های کربن بر الیاف شیشه نشان داده شده است. زمان فرآیند برای کلیه نمونه‌ها سه دقیقه بوده است.

نمودار چگالی سطحی شدت جریان در آزمایش‌های مذکور نیز در شکل 7 نشان دهنده میزان پایداری فرآیند در طول زمان می‌باشد. خطوط در این نمودار به 3 رنگ مختلف برای نشان دادن چگالی شدت جریان نمونه‌های با غلظت یکسان مرتب شده‌اند. ضخامت خط‌های یکسان نیز مربوط به نمونه‌های با میدان الکتریکی ثابت می‌باشند. در این آزمایش‌ها سوسپانسیون

¹ Quasi static indentation

² ASTM D6264/D6264M-12

³ Scanning Electron Microscopy

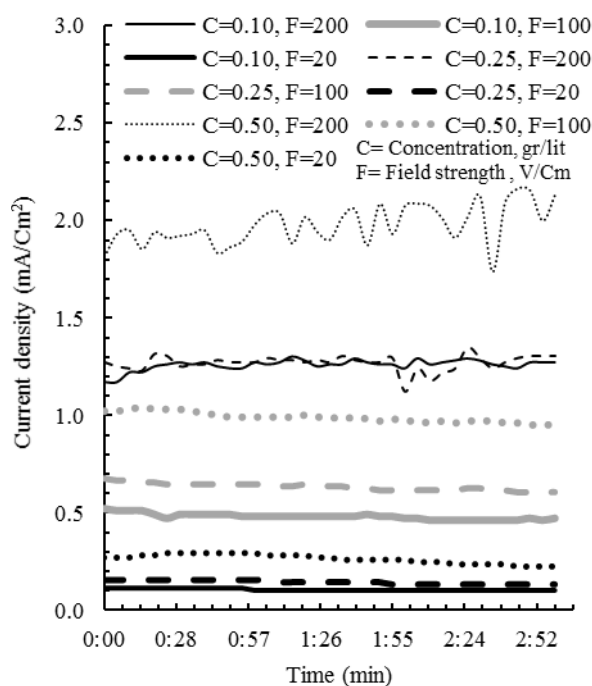


Fig. 7 EPD process current density over time in CNT deposition

شکل 7 چگالی سطحی شدت جریان الکتریکی در لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله کربن بر الیاف شیشه

الکتریکی از 20 به 200 ولت بر سانتی‌متر در غلظت 0.1 گرم بر لیتر می‌باشد. در خصوص افزایش جرم نشست با افزودن غلظت سوسپانسیون (از 0.1 به 0.5 گرم بر لیتر) نیز بیشترین افزایش برابر با 5.4 برابر بوده است که مربوط به شدت میدان الکتریکی 20 ولت بر سانتی‌متر بوده است.

بنابراین اگرچه افزایش غلظت سوسپانسیون و شدت میدان الکتریکی فرآیند موجب افزایش جرم نشست خواهد بود ولی نرخ افزایش جرم نشست در مقادیر پایین‌تر این دو کمیت بیشتر مشاهده شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت برای ایجاد لایه‌های یکنواخت مقادیر کمتر ذرات نانو در سوسپانسیون توصیه می‌گردد. در این حالت لازم است شدت میدان الکتریکی نیز بهینه گردد و بین این دو حالت پایدار را یافت. بر اساس نکات اشاره شده در عکس‌های ماکرو و نمودارهای اشکال 4 و 5، این نکته را باید در نظر گرفت که در حالت‌های پایدار لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نمودار چگالی شدت جریان الکتریکی فرآیند در آنها بین 0.5 تا 1 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ثابت باقی بماند.

4-3- تاثیر زمان بر فرآیند لایه‌نشانی

در شکل 8 عکس‌های ماکرو از نمونه‌های لایه‌نشانی شده در غلظت 0.25 گرم بر لیتر نانولوله و شدت میدان 100 ولت بر سانتی‌متر در زمان‌های مختلف نشان داده شده است. مسلماً با افزایش زمان فرآیند بر تعداد ذراتی که بر سطح بافت شیشه خواهند نشست افزوده خواهد شد ولی نرخ افزایش جرم نشست در این بخش بسیار حائز اهمیت خواهد بود. نتایج بازرسی دیداری نمونه‌ها نشان داد که استحکام، یکنواختی و کیفیت نشست لایه نانوذرات در نمونه‌های دقیقه‌های 2 و 3 بسیار مناسب بود. لایه ایجاد شده در نمونه‌های 10 و 15 دقیقه‌ای از استحکام کافی برخوردار نبود.

نرخ افزایش جرم نشست نانولوله‌های کربن در طول زمان فرآیند و همچنین مقدار کل نشست ذرات در زمان‌های مختلف در شکل 9 نشان داده

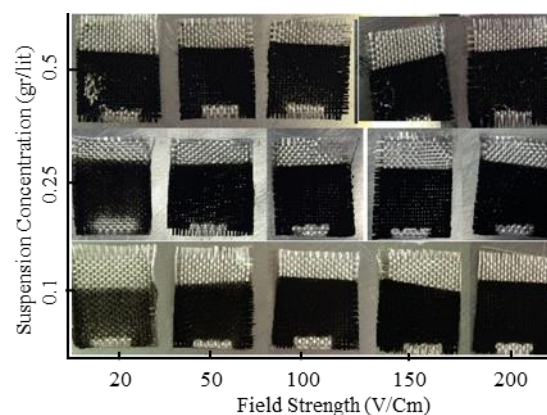


Fig. 5 Macro images of CNT deposited glass textures after different deposition conditions

شکل 5 سطح الیاف شیشه پس از انواع آزمایش نشست نانولوله کربن در مقیاس ماکرو

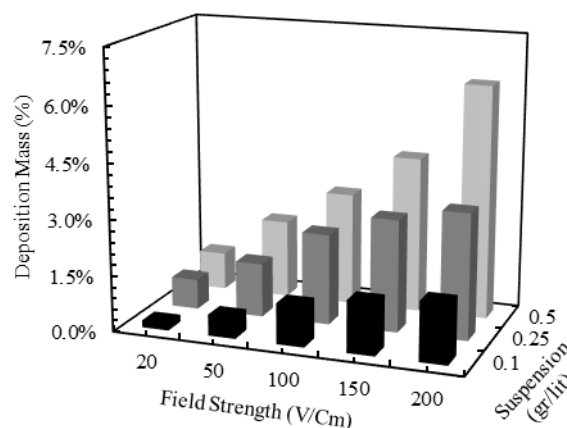


Fig. 6 CNTs deposition mass in various field and suspension

شکل 6 درصد وزنی نشست نانولوله‌های کربن در شرایط مختلف شدت میدان و غلظت سوسپانسیون

با غلظت یکسانی از هر مقدار موردنیاز تهیه شده و در ظرف‌های مختلف در شدت‌های میدان الکتریکی اشاره شده برای مدت ثابت 3 دقیقه در سلول الکتروفورز قرار گرفتند. از شکل 6 پیداست که با افزایش غلظت سوسپانسیون از سویی و افزایش میدان الکتریکی از سوی دیگر مقدار نشست نانوذرات افزایش می‌یابد ولی بر اساس مشاهدات و آنچه که از چگالی شدت جریان نمونه‌های مربوطه پیداست در مقادیر بالاتر میدان‌های الکتریکی جریان حرکت نانوذرات از حالت تعادل خارج شده و به سمت گردابی شدن پیش می‌رود. این پدیده در غلظت‌های بالاتر به مراتب بحرانی‌تر مشاهده شد و در نتیجه آن لایه نانولوله ایجاد شده بر بافت شیشه بسیار پرحجم و سست مشاهده شد که نشان از عدم کیفیت نشست بر نمونه‌های یاد شده دارد. دلیل این امر می‌تواند حضور پرتعداد ذرات نانو با نیروهای شدید برای حرکت آنها باشد که منجر به تداخل حرکات و خروج از تعادل شده و گاهی با افزایش دمای سوسپانسیون نیز همراه باشد. بطور کلی چگالی جریان الکتریکی در عمده آزمایش‌ها (بجز نمونه‌های در دو شدت میدان الکتریکی بالاتر) در طول مدت فرآیند یکنواخت مشاهده شد.

بیشترین مقدار افزایش جرم نشست نانولوله‌های کربن در غلظت ثابت سوسپانسیون در حدود 8.5 برابر بوده است که مربوط به افزایش میدان

نانوذرات بر رفتار مکانیکی و سازه‌ای کامپوزیت‌های متداول است. در این پژوهش نیز نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن مورد آزمون‌های تعیین رفتار برشی قرار گرفته و رفتار آنها با نمونه‌های کنترل مقایسه شده است. جهت این امر چهار نمونه نانوکامپوزیت پلیمری با انواع الیاف شیشه اصلاح و تقویت شده ساخته شد که مشخصات و کدهای آنها در جدول 1 ارائه شده است.

نمودار نیرو-خیز تیر کوتاه در آزمایش تعیین استحکام برشی بین لایه‌ای نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در شکل 10 ترسیم شده است.

بیشینه نیروی قابل تحمل کامپوزیت تهیه شده از الیاف آهارزدایی شده به نسبت الیاف ساده کاهش یافته و این اضمحلال خواص حتی با اصلاح سطح نیز جبران شده است. همچنین آهارزدایی و اصلاح سطح موجب شکنندگی کامپوزیت نهایی شده و باعث می‌شود نقطه بیشینه نیرو در خیز کمتری از تیر صورت گیرد. بیشترین مقدار نیروی قابل تحمل برای نمونه کاملاً اصلاح و لایه‌نشانی شده به دست آمد که نشان دهنده تاثیر چشمگیر افزودن نانولوله‌های کربن بصورت لایه یکنواخت و ایجاد پیوندهای موثر آنها با سطح الیاف می‌باشد. مقادیر استحکام برشی بین لایه‌ای این نانوکامپوزیت‌ها در شکل 11 مقایسه مناسبی از نقش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک و پیوندهای سطحی در فاز مشترک نانوکامپوزیت در افزایش استحکام برشی آنها ارائه می‌دهد.

با توجه به نتایج به دست آمده، استحکام برشی بین لایه‌ای نمونه نانوکامپوزیت کاملاً اصلاح و لایه‌نشانی شده به میزان 42% نسبت به نمونه

جدول 1 مشخصات الیاف استفاده شده در ساخت نمونه نانوکامپوزیت‌ها

Table 1 Nanocomposite specimen's fiber specification

کد نمونه	نوع الیاف استفاده شده
S	ساده
X	آهارزدایی شده
XT	آهارزدایی و اصلاح شده
XTD	آهارزدایی، اصلاح و لایه‌نشانی شده

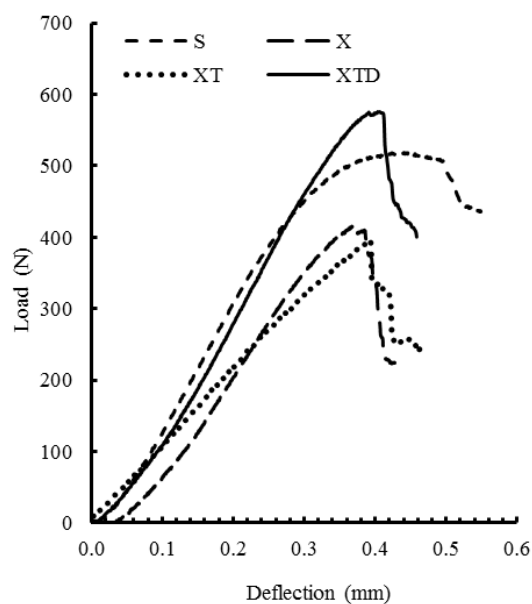


Fig 10 Load-deflection curve in short beam shear test of specimens

شکل 10 نمودار نیرو-خیز در آزمایش تیر برشی کوتاه انواع نانوکامپوزیت‌ها

شده است. منحنی جرم نشست بر حسب زمان در دقایق اول و دوم خطی دیده می‌شود. با پیشروی زمان فرآیند، نرخ جرم نشست نیز بطور تدریجی کاهش می‌یابد بطوریکه در شیب خط نمودار در زمان 15 دقیقه به 0.2 می‌رسد.

در سمت دیگر نمودار شکل 9 مقادیر تجمعی جرم نشست تا انتهای فرآیند نشان داده شده است و پیداست که بیش از نیمی از کل نشست نانولوله‌های کربن در سه دقیقه اول فرآیند صورت گرفته است.

کاهش نرخ نشست ذرات نانو با گذشت زمان می‌تواند ناشی از دو عامل عمده باشد. نخستین عامل کاهش غلظت چشمگیر ذرات نانو در سوسپانسیون می‌باشد. باید توجه داشت که در دقیقه‌های اول تا سوم که نرخ نشست تقریباً ثابت می‌باشد کلیه ذرات نانو عامل‌دار که بار الکتریکی کافی بر سطح آنها موجود است بر بافت شیشه نشسته و به تدریج علاوه بر آنکه از مقدار نانوذرات بشدت کاسته شده است، نانولوله‌های با عامل باردار بسیار کمتر و در نتیجه نیروی رانش ضعیف‌تر در سوسپانسیون باقی می‌مانند.

برای جلوگیری از این پدیده لازم است با ایجاد تمهیداتی، همواره سوسپانسیون در سلول الکتروفورز در حال گردش و تغلیظ مجدد باشد بطوریکه مقدار نانولوله‌های کربن در آن در طول فرآیند ثابت بماند. البته چنین سیستمی احتمالاً متاثر از جریان‌های سیال در سلول خواهد بود. دومین عامل کاهش نرخ جرم نشست، ایجاد لایه یکنواخت نانولوله‌های کربن بر سطح الیاف می‌باشد که نسبت به بافت شیشه دارای خلل و فرج کمتری بوده و نشست فیزیکی ذرات و اتصال به سطح نشست را دشوارتر خواهد نمود. بنابراین می‌توان سه دقیقه اول فرآیند را بعنوان زمان موثر در نظر گرفت و در آزمایش‌های بعدی فرآیند را بر اساس زمان سه دقیقه طراحی نمود.

4-4- استحکام برشی بین لایه‌ای نانوکامپوزیت

هدف نهایی تحقیقات در نانومکانیک مشاهده تاثیر کاربردی استفاده از

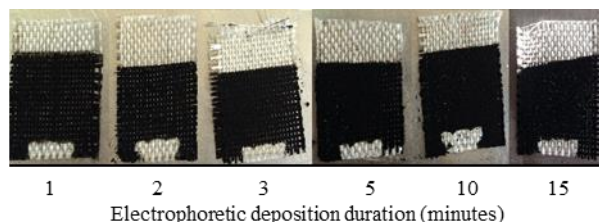


Fig. 8 CNT deposition quality changes over EPD duration increase

شکل 8 تغییرات کیفیت لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن با افزایش زمان فرآیند

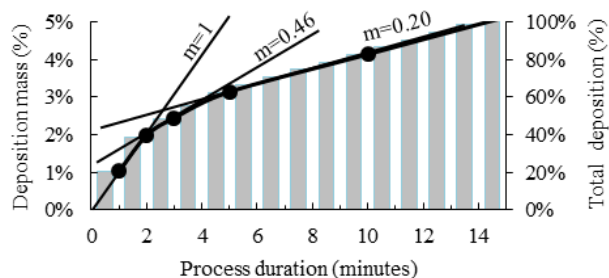


Fig. 9 Effect of EPD process duration on CNT deposition

شکل 9 تاثیر زمان فرآیند الکتروفورز بر جرم نشست نانولوله‌های کربن بر الیاف شیشه

بهبود بخشیدند. لیو و همکاران [32] در بهترین گزارش از عملکرد برشی نانوکامپوزیت‌های مورد تحقیق خود، که در آن هم از عامل پخت و اتصال دهنده قوی و هم از 0.5% وزنی نانولوله‌های کربن در ساخت نانوکامپوزیت، استفاده شد توانستند 25% استحکام برشی بین لایه‌ای نانوکامپوزیت‌ها را تقویت کنند. چاندراکاران و همکاران [33] نیز توانستند با تغییر در روش ساخت نانوکامپوزیت‌هایی که در ماتریس اپوکسی آنها، پیش از ساخت، نانولوله کربن پراکنده می‌گردد افزایش استحکام برشی آنها را از روش ساده انتقال رزین به قالب توسط خلاء از 6% به 21% نسبت به نمونه‌های کنترل بهبود بخشند. ویچمان و همکاران [34] نیز با پراکنده کردن 0.3% نانولوله کربن در ماتریس نانوکامپوزیت یاف شیشه، توانستند تنها 16% استحکام برشی بین لایه‌ای آنها را ارتقا دهند.

ارتقا استحکام برشی صورت پذیرفته در این پژوهش نسبت به تحقیقات مشابه پیشین بسیار چشمگیرتر به دست آمده و دلیل این امر، انجام تحقیقات اولیه بر پارامترهای تعیین‌کننده در لایه‌نشانی الکتروفوریتیک و دست‌یابی به موثرترین نحوه ایجاد لایه نانوذرات در سطح مشترک کامپوزیت بوده است. با وجود اهمیت این موضوع در ساخت کامپوزیت‌ها، این قسمت از شیوه تقویت سطح مشترک در موارد معدودی از تحقیقات گذشته مورد بررسی قرار گرفته و صرفاً به ایجاد لایه نانو با اتخاذ پارامترهای تجربی ثابت، بسنده نموده‌اند.

4-5- رفتار فرورفتگی شبه استاتیکی نانوکامپوزیت در بارهای عرضی

نمودار مقایسه رفتار برشی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک با کامپوزیت ساده یاف شیشه بافته شده-اپوکسی، در شکل 12 نشان داده شده است. نانوکامپوزیت تهیه شده موجب بهبود مقاومت برشی ماده در حدود 19% شد. همچنین نقطه بیشینه تنش‌های فشاری در کرنشی به مقدار 35% بیشتر از کامپوزیت ساده اتفاق افتاد. سطح زیر نمودار نیرو-جابجایی نشان دهنده جذب انرژی بیش از چهل درصدی در برابر بارهای برشی در نانوکامپوزیت ساخته شده می‌باشد.

پیداست که استفاده از تکنیک لایه‌نشانی الکتروفوریتیک جهت قراردادن

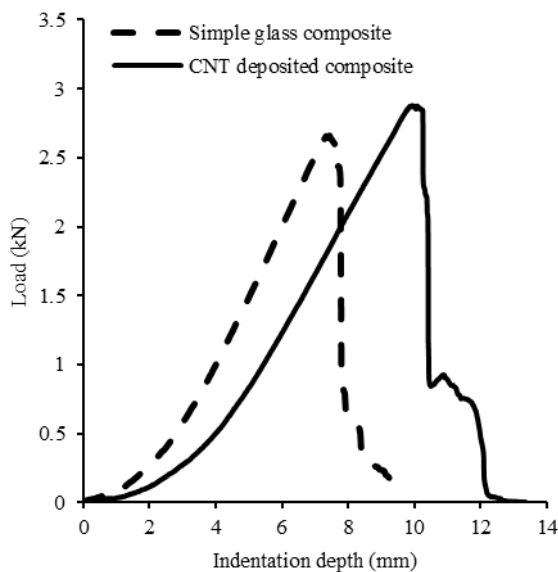


Fig. 12 Quasi static indentation test on simple and CNT deposited glass composites

شکل 12 نمودار نیرو-جابجایی آزمایش فرورفتگی شبه استاتیکی بر کامپوزیت یاف شیشه ساده و لایه‌نشانی شده توسط نانولوله‌های کربن

آهارزدایی شده و 38% نسبت به نمونه با الیاف آهارزدایی- اصلاح شده افزایش یافته است.

نتایج به دست آمده بخوبی با نتایج تحقیقات انجام گرفته پیشین جهت تقویت استحکام برشی بین لایه‌ای نانوکامپوزیت‌ها به روش لایه‌نشانی نانولوله‌های کربن انطباق داشته و علاوه بر آن به دلیل استفاده از پارامترهای بهینه این فرآیند در ساخت نانوکامپوزیت، بهبود خواص به شکل موثرتری صورت گرفته است. لی و همکاران [26] بیشترین افزایش در استحکام برشی بین‌لایه‌ای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بوسیله لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن را 13% نسبت به کامپوزیت مرجع گزارش کردند. زونیس و همکاران [30] میزان افزایش استحکام برشی کامپوزیت الیاف شیشه را که به روشی مشابه تهیه شده در دو حالت اتصال نانوذرات به سطح الیاف شیشه بررسی کردند. این استحکام در حالت اتصال فیزیکی بمقدار 13% و در حالت اتصال شیمیایی به میزان 48% نسبت به الیاف اصلاح شده بدون نانولوله کربن، بهبود یافته بود. لی و همکاران [29] در پژوهشی مشابه، استحکام برشی کامپوزیت‌های الیاف شیشه که در فرآیندی 10 دقیقه‌ای مورد لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن قرار گرفته بود را 24% و برای نمونه‌های تهیه شده با فرآیند 3 دقیقه‌ای در حدود 10% گزارش دادند.

نتایج آزمون تیر برشی کوتاه بر نمونه‌های نانوکامپوزیت الیاف شیشه تهیه شده بوسیله پراکندن نانولوله‌های کربن در ماتریس توسط راتور و همکاران [14] نشان داد که استحکام برشی بین لایه‌ای نانوکامپوزیت‌ها در بهترین حالت در دمای اتاق در نمونه‌های با 0.3% نانولوله کربن اتفاق افتاده و استحکام آنها به میزان 15% افزایش یافته است. همچنین در پژوهش فن و همکاران [13] که نانولوله‌های کربن در ماتریس زمینه نانوکامپوزیت الیاف شیشه پراکنده شده بود، استحکام برشی بین لایه‌های آنها به میزان 11% ارتقا یافت. اگرچه آنها در روش ابداعی خود جهت ساخت نانوکامپوزیت‌ها، موفق به افزایش قابلیت پراکنده نمودن نانولوله‌های کربن تا 2% در ماتریس شدند ولی بطور کلی نسبت به کامپوزیت ساده استحکام برشی نمونه‌های تولید شده افزایش نداشته است. لیلی و همکاران [31] با استفاده از انواع نانولوله‌های کربن و پراکنده نمودن آنها در ماتریس اپوکسی، در بهترین حالت استحکام برشی نانوکامپوزیت الیاف شیشه تهیه شده از آنها را به میزان 8%

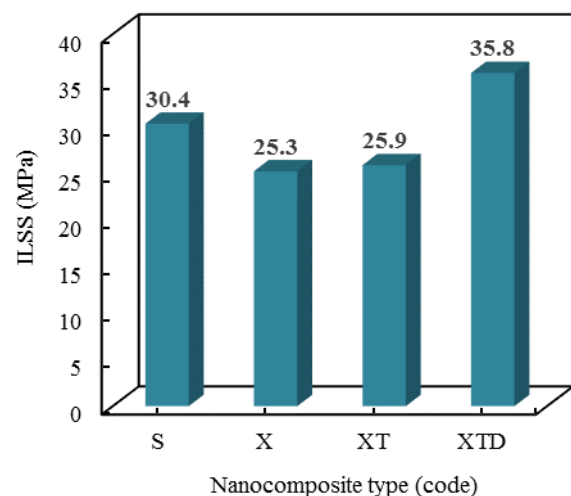


Fig 11 Interlaminar shear strength of nanocomposites

شکل 11 استحکام برشی بین لایه‌ای نانوکامپوزیت‌های ساخته شده

6- مراجع

- [1] V. Eskizeybek, A. Avci, A. Gulce, The Mode I interlaminar fracture toughness of chemically carbon nanotube grafted glass fabric/epoxy multi-scale composite structures, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 63, pp. 94–102, 2014.
- [2] T.-W. Chou, L. Gao, E. T. Thostenson, Z. Zhang, J.-H. Byun, An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 1, pp. 1–19, 2010.
- [3] M. Pol, G. Liaghat, E. Zamani, Effect of nanoclay particles on ballistic behavior of composites-theoretical and experimental investigation, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 6, pp. 30–42, 2013.
- [4] H. Movahhedi Aleni, G. Liaghat, M. Pol, A. Afrouzian, An experimental investigation on mode-II interlaminar fracture toughness of nanosilica modified glass/epoxy fiber-reinforced laminates, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 3, pp. 283–290, 2015.
- [5] M. H. Pol, G. Liaghat, E. Zamani, A. Ordys, Investigation of the ballistic impact behavior of 2D woven glass/epoxy/nanoclay nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, No. 12, pp. 1449–1460, 2015.
- [6] A. Hagbabin, S. M. R. Khalili, Effect of chiral angle on tensile behavior modeling of single-walled carbon nanotubes, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Vol. 21, No. 6, pp. 505–515, 2014.
- [7] S. M. R. Khalili, A. Hagbabin, Multi-scale modeling of nonlinear tensile behavior in single-walled carbon nanotube reinforced nanocomposites, *International Journal of Modeling and Optimization*, Vol. 1, No. 3, pp. 199–204, 2011.
- [8] N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, T. Sainsbury, G. H. Liaghat, S. Vahid, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials - a review of the current status, *Nanoscale*, Vol. 7, No. 23, pp. 10294–10329, 2015.
- [9] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [10] S. M. R. Khalili, A. Hagbabin, The effect of nanotube specifications on multi-scale modeling of nanocomposites, *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 110, pp. 1237–1244, 2012.
- [11] M. J. Khoshgoftar, G. H. Liaghat, M. H. Pol, Structural and mechanical properties of epoxy resin/jeffamine-D400 reinforced by multiwall carbon nanotubes, *2nd International Conference on Composites: Characterization, Fabrication and Application*, Vol. 02, 2010.
- [12] S. M. R. Khalili, A. Hagbabin, Investigation on design parameters of single-walled carbon nanotube reinforced nanocomposites under impact loads, *Composite Structures*, Vol. 98, pp. 253–260, 2013.
- [13] Z. Fan, M. H. Santare, S. G. Advani, Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, No. 3, pp. 540–554, 2008.
- [14] D. K. Rathore, R. K. Prusty, D. S. Kumar, B. C. Ray, Mechanical performance of CNT-filled glass fiber/epoxy composite in in-situ elevated temperature environments emphasizing the role of CNT content, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 84, pp. 364–376, 2016.
- [15] H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, M. S. P. Shaffer, Carbon nanotube grafted silica fibres: Characterising the interface at the single fibre level, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 2, pp. 393–399, 2010.
- [16] Q. Zhang, J. Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur, Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties, *Composites Science and Technology*, Vol. 69, No. 5, pp. 594–601, 2009.
- [17] P. Sarkar, P. S. Nicholson, Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 79, No. 8, pp. 1987–2002, 1996.
- [18] A. R. Boccaccini, I. Zhitomirsky, Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, pp. 251–260, 2002.
- [19] A. R. Boccaccini, J. Cho, J. a. Roether, B. J. C. Thomas, E. Jane Minay, M. S. P. Shaffer, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes, *Carbon*, Vol. 44, No. 15, pp. 3149–3160, 2006.
- [20] I. Corni, M. P. Ryan, and A. R. Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, No. 7, pp. 1353–1367, 2008.
- [21] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Progress in Materials Science*, Vol. 52, No. 1, pp. 1–61, 2007.
- [22] C. Du, D. Heldbrant, N. Pan, Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition, *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 434–438, 2002.
- [23] A. Naeimi, A. M. Arabi, M. Shafiee Afarani, A. R. Gardeshzadeh, In situ synthesis and electrophoretic deposition of CNT-ZnS:Mn luminescent nanocomposites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 26, No. 3, pp. 1403–1412, 2014.
- [24] E. Bekyarova, E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. T. Hahn, T.-W. Chou, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites, *Langmuir*, Vol. 23, No. 7, pp. 3970–3974, 2007.
- [25] S.-B. Lee, O. Choi, W. Lee, J.-W. Yi, B.-S. Kim, J.-H. Byun, M.-K. Yoon, H. Fong, E. T. Thostenson, T.-W. Chou, Processing and characterization of

نانولوله‌های کربن در محل سطح مشترک الیاف و پلیمر در ساختار کامپوزیت توانسته است نقش تقویت‌کنندگی نانوذرات را بخوبی ایفا کرده و بعنوان تکنیکی مناسب جهت حذف مشکلات استفاده از نانوذرات در پلیمر در روش‌های متداول گذشته بکاهد.

5- نتیجه گیری

لایه‌نشانی نانولوله‌های کربن بر بافت الیاف شیشه به منظور تقویت نانو مقیاس سطح مشترک الیاف و ماتریس و ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری چندمقیاسی انجام گرفت. علاوه بر تهیه امکانات ساخت این کامپوزیت‌های نسل جدید، آزمایش‌های لازم جهت تعیین پارامترهای تاثیرگذار بر این فرآیند و طراحی فرآیندهای آتی برای دستیابی به مقدار مشخصی از نانوذرات در ساختار کامپوزیت مشخص گشت.

برای این منظور تاثیر شدت میدان الکتریکی اعمال شده بر فرآیند، غلظت نانولوله‌های کربن در سوسپانسیون و مدت زمان فرآیند بر میزان و کیفیت نشست نانوذرات بررسی شد.

نتایج بدست آمده بصورت جرم نشست و چگالی سطحی شدت جریان فرآیند به کمک عکس‌های ماکرو و میکرو مقیاس برای تعیین پارامترهای یاد شده استفاده شد. در نتیجه لایه‌نشانی الکتروفوریتیک نانولوله‌های کربن با شرایط مناسب، می‌توان سطحی یکنواخت از این ذرات را بر روی الیاف شیشه پدید آورد. جهت این امر لازم است از غلظت 0.25 گرم بر لیتر سوسپانسیون تجاوز نکرده و در شدت میدان‌های زیر 200 ولت بر سانتی‌متر فرآیند را کنترل نمود. مشاهده شد که عمده نشست نانوذرات در سه دقیقه ابتدایی فرآیند صورت می‌گیرد ولی برای ایجاد لایه‌های ضخیم‌تر نانوذرات بکارگیری فرآیند طولانی با میدان و غلظت پایین‌تر ترجیح داده می‌شود. بیشترین مقدار نشست مطلوب در حدود 3% وزنی الیاف بود در حالیکه در شرایط خاص این مقدار به بیش از 6% وزنی الیاف نیز رسید. بیشترین میزان افزایش جرم نشست با تغییر میدان الکتریکی از 20 به 200 ولت بر سانتی‌متر در غلظت 0.1 گرم بر لیتر مشاهده شد که معادل با 8.5 برابر افزایش جرم نانوذرات مشاهده شد. همچنین با افزودن غلظت سوسپانسیون (از 0.1 به 0.5 گرم بر لیتر) نیز بیشترین افزایش جرم نشست نانوذرات معادل با 5.4 برابر بوده است.

آزمایش استحکام تیر برشی کوتاه بر نمونه‌های نانوکامپوزیت تهیه شده به روش‌های مختلف نشان داد که با اصلاح سطح الیاف و لایه‌نشانی نانولوله‌های کربن به روش موثر الکتروفورز، می‌توان در حدود 42% استحکام برشی بین لایه‌ای را ارتقا داد. میزان افزایش بدست آمده در رفتار برشی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده به این روش، بسیار فراتر از روش‌های متداول ساخت نانوکامپوزیت‌ها و حتی روش‌های لایه‌نشانی است که در آنها هیچگونه تحقیقاتی جهت کنترل پارامترهای این فرآیند صورت نمی‌گیرد. استفاده توأمان و تعیین پارامترهای تجربی ساخت نانوکامپوزیت‌ها در مقیاس نانو موجب دستیابی به جنبه‌های جدیدی از کاربرد این مواد خواهد شد. نتایج آزمون فرورفتگی شبه استاتیکی بر نانوکامپوزیت تهیه شده از الیاف شیشه لایه‌نشانی شده، تاثیر مثبت نانولوله‌های کربن در بهبود استحکام برشی و افزایش انرژی جذب شده در برابر بارهای عرضی را تایید نمود. درنهایت مشخص شد که با لایه‌نشانی نانولوله‌های کربن بر سطح الیاف شیشه می‌توان از قابلیت اتصال فیزیکی و پیوند شیمیایی میان نانوذرات و سطح الیاف شیشه در منطقه فاز میانی این مواد اطمینان حاصل کرده و ساختار جدید تقویت‌شده را در بارهای عرضی و ضربه مورد استفاده قرار داد.

- [30] L. Tzounis, M. Kirsten, F. Simon, E. Mäder, M. Stamm, The interphase microstructure and electrical properties of glass fibers covalently and non-covalently bonded with multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, Vol. 73, pp. 310–324, 2014.
- [31] S. Lili, Z. Yan, D. Yuexin, Z. Zuoguang, Interlaminar Shear Property of Modified Glass Fiber-reinforced Polymer with Different MWCNTs, *Chinese Journal of Aeronautics*, Vol. 21, No. 4, pp. 361–369, 2008.
- [32] Y. Liu, J.-P. Yang, H.-M. Xiao, C.-B. Qu, Q.-P. Feng, S.-Y. Fu, Y. Shindo, Role of matrix modification on interlaminar shear strength of glass fibre/epoxy composites, *Composites, Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 1, pp. 95–98, 2012.
- [33] V. C. S. Chandrasekaran, S. G. Advani, M. H. Santare, Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites, *Carbon*, Vol. 48, No. 13, pp. 3692–3699, 2010.
- [34] M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, F. H. Gojny, M. Quaresimin, B. Fiedler, K. Schulte, Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties – Benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 73, No. 16, pp. 2346–2359, 2006.
- multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, No. 4, pp. 337–344, 2011.
- [26] S.-B. Lee, O. Choi, W. Lee, J.-W. Yi, B.-S. Kim, J.-H. Byun, M.-K. Yoon, H. Fong, E. T. Thostenson, T.-W. Chou, Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, No. 4, pp. 337–344, 2011.
- [27] J. Zhang, R. Zhuang, J. Liu, E. Mäder, G. Heinrich, S. Gao, Functional interphases with multi-walled carbon nanotubes in glass fibre/epoxy composites, *Carbon*, Vol. 48, No. 8, pp. 2273–2281, 2010.
- [28] Q. An, A. N. Rider, E. T. Thostenson, carbon nanotube reinforced fiber / epoxy multi- scale hybrid composites via electrophoretic deposition : processing , characterization and multifunctional properties, *19th International Conference on Composite Materials*, Canada, Montreal, 2013.
- [29] J. Li, Z. Wu, C. Huang, L. Li, Multiscale carbon nanotube-woven glass fiber reinforced cyanate ester/epoxy composites for enhanced mechanical and thermal properties, *Composites Science and Technology*, Vol. 104, pp. 81–88, 2014.