ماهنامه علمی پژوهشی
مهندسی مکانیک مدرس
mme.modares.ac.ir

تأثیر نانولوله‌های کربن بر چقرمگی شکست نانوکامپوزیت پایه پلیمری تحت برش برون صفحه‌ای در مقایسه با شرایط بارگذاری کشش خالص

بهنام صبوری[1]، مجیدرضا آیت اللهی[2*]

1- دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران
2- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران
*تهران، صندوق پستی 16765-163، m.ayat@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله
مقاله پژوهشی کامل
دریافت: 02 مرداد 1395
پذیرش: 28 شهریور 1395
ارائه در سایت: 01 آبان 1395
کلید واژگان:
نانولوله کربن
نانوکامپوزیت
بار برشی خارج از صفحه‌ای
چقرمگی شکست

چکیده
در این پژوهش، تأثیر نانولوله‌های کربنی چندجداره بر مقاومت شکست نانوکامپوزیت‌های پایه اپوکسی تحت بار برشی خارج از صفحه‌ای (شکست مود III) در مقایسه با اثر آن‌ها در حالت بارگذاری کششی (شکست مود I) به روش تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل داشتن گرانروی پایین و کاربردهای گسترده در صنعت، از اپوکسی LY 5052 برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت استفاده شده است. درصدهای وزنی در نظر گرفته شده برای محتوای نانولوله‌های کربن این نمونه‌ها نیز 0.1، 0.5 و 1 درصد هستند. در فرآیند ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی، روش امواج مافوق صوت برای همگن‌سازی نانوذرات در رزین زمینه به کار گرفته شده است. در این آزمون‌ها برای اندازه‌گیری مقاومت شکست نمونه‌های اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌ها تحت شرایط بارگذاری مود I و مود III از فیکسچر بارگذاری‌ای که به تازگی برای مود ترکیبی I/III توسعه یافته، استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که در هر دو حالت بارگذاری، افزایش محتوای نانولوله‌ها تا 1 درصد وزنی موجب افزایش مقاومت شکست نسبت به اپوکسی خالص می‌شود. با این وجود، ماکزیمم چقرمگی‌های شکست مود I و مود III به ترتیب، برای نانوکامپوزیت‌های حاوی 0.5 و 1 درصد وزنی نانولوله به دست آمده‌اند. در نهایت، روندهای مشاهده شده در نتایج آزمایشگاهی، با استفاده از میکرومکانیزم‌های تأثیرگذاری نانولوله‌های کربنی مورد بحث قرار گرفته است.

CNT influence on fracture toughness of a polymer-based nanocomposite under the out-of-plane shear in comparison with pure tensile loading conditions

Behnam Saboori, Majid Reza Ayatollahi*

Department of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
*P.O.B. 16765-163, Tehran, Iran, m.ayat@iust.ac.ir

ARTICLE INFORMATION
Original Research Paper
Received 23 July 2016
Accepted 18 September 2016
Available Online 22 October 2016

Keywords:
Carbon nanotube
Nanocomposite
Out-of-plane shear load
Fracture toughness

ABSTRACT
In this research, the influence of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the fracture resistance of epoxy-based nanocomposites under out-of-plane shear (mode III) was investigated experimentally and compared with their effect in the case of tensile (mode I) loading. Due to its wide industrial applications and low viscosity, epoxy LY 5052 was used to manufacture the nanocomposite specimens. The MWCNT contents considered for nanocomposite samples were 0.1, 0.5 and 1.0 wt.%. Ultrasonic homogenization technique was employed for dispersing nano-fillers in the matrix resin. In order to measure the fracture resistance of pure epoxy and nanocomposite specimens under mode I and mode III loading conditions, a loading fixture recently developed for mixed mode I/III fracture tests was utilized. The obtained results showed that in both loading conditions, increasing MWCNTs content up to 1.0 wt.% enhanced the fracture resistance. However, the maximum values of mode I and mode III fracture toughness were attained in the nanocomposites containing 0.5 wt.% and 1 wt.% MWCNT, respectively. Finally, the observed trends in the experimental results have been discussed using the effective micro mechanisms of CNTs inside the polymer matrix.

1- مقدمه

امروزه نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمرهای خالص و کامپوزیت‌های متداول، به دلیل داشتن خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی مطلوب‌تر، کاربرد وسیعی در زمینه‌های مختلف صنعتی و تحقیقاتی یافته‌اند. نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری از جمله مهم‌ترین گروه‌های کامپوزیت‌ها به شمار می‌روند که شامل یک ماتریس (فاز زمینه) پلیمری و درصد کمی از یک تقویت‌کننده نانومتری هستند. تقویت‌کننده‌های نانومتری به علت داشتن نسبت طول به قطر زیاد، ابعاد بسیار کوچک و میزان سطح ویژه (نسبت سطح به جرم) بسیار بالا در مقایسه با تقویت‌کننده‌های معمولی، عمدتا باعث بهبود بیش‌تر خواص پلیمر می‌شوند. وزن کم‌تر قطعه نهایی در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی، استحکام مکانیکی بالاتر، مقاومت بالا در برابر نفوذ

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:
Please cite this article using:
B. Saboori, M. R. Ayatollahi, CNT influence on fracture toughness of a polymer-based nanocomposite under the out-of-plane shear in comparison with pure tensile loading conditions, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 10, pp. 441-447, 2016 (in Persian)

گازها و بخارها، سطح ظاهری بهتر، فرآیندپذیری آسان‌تر و تحمل حرارتی بیش‌تر، رسانایی بهتر الکتریکی و گرمایی در مورد نانوذرات کربنی بخشی از ویژگی‌های این مواد است. این ویژگی‌ها کاربردهای فراوانی را برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری رقم می‌زند که از آن جمله می‌توان به کاربرد در بدنه تلفن همراه به عنوان سپر فرکانسی و همچنین افزایش مقاومت به ضربه‌ی آن بدون افزایش وزن قابل توجه؛ کاربرد در سپر خودروها برای بالا بودن رسانایی الکتریکی آنها و در نتیجه رنگ پذیری بهتر علاوه بر تقویت‌شان در مقابل ضربه؛ کاربرد به عنوان پوشش در بدنه هواپیما که با توجه به رسانایی بهتر، از طریق ایجاد جریان الکتریکی در آن در هوای سرد ارتفاعات بالا، یخ زدایی انجام می‌شود؛ استفاده در بدنه رادارها به عنوان عایق فرکانسی برای جلوگیری از تداخل فرکانسی؛ کاربرد به عنوان پوشش بالک موشک‌ها و یا سپر حرارتی کپسول‌های فضاپیماهای بازگشت به زمین و غیره اشاره نمود.

اخیرا به شدت از نانولوله‌های کربنی به عنوان تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود، چرا که این نانوذرات ضمن افزایش و بهبود خصوصیات فیزیکی و مکانیکی پلیمرها باعث می‌شوند که خواص الکتریکی و گرمایی آنها نیز بهبود یابد [1-4]. یکی از پتانسیل‌های نانولوله‌های کربن به عنوان تقویت‌کننده، افزایش چقرمگی شکست نانوکامپوزیت‌ها است. اثر نانولوله کربن به عنوان افزونه بر مقاومت شکست نانوکامپوزیت‌ها در مقالات متعددی به روش آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است. البته اغلب این مطالعات پیشین، عمدتا محدود به شکست در معرض بار کششی خالص یا شکست مود I هستند که در این مود شکست سطوح ترک بدون لغزش بر روی هم، باز می‌شوند. در بسیاری از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، به بررسی تأثیر روش ساخت و همچنین اثر بهینه‌سازی شیمیایی نانولوله‌های کربن پرداخته شده است. گژنی و همکارانش [5] از نانولوله‌های کربن دو لایه به منظور تقویت نوعی رزین اپوکسی استفاده کردند. در این آزمایش از 0.1 درصد وزنی نانوذره استفاده شده که به دو صورت بهینه‌شده و بهینه نشده به کار برده شده‌اند. در فرآیند ساخت قطعات آزمون در این پژوهش، به منظور توزیع نانولوله‌های کربن در داخل رزین، از هر دو روش مختلف غلطک و امواج مافوق صوت استفاده گردید. نتایج این پژوهش نشان داد که در شرایط استفاده از غلطک، در کلیه حالت‌ها (نانولوله‌های کربن دو لایه بهینه‌سازی شده و بهینه‌سازی نشده) افزایش چقرمگی شکست مود یک حاصل شد. مقایسه بین روش امواج مافوق صوت و غلطک توسط هولرتز و همکارانش [6] نیز انجام گرفته و در آن تحقیق نیز نشان داده شده است که استفاده از غلطک راندمان بسیار بالاتری نسبت به روش مافوق صوت دارد. در مطالعه‌ای دیگر، تستنسون و چو [7] هم با استفاده از روش مخلوط کردن غلطکی، اثر درصدهای وزنی مختلف نانوذرات و همچنین فاصله‌های مختلف بین غلطک‌ها بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها را بررسی نمودند. بر اساس این تحقیق، افزایش فاصله غلطک‌ها به افزایش چقرمگی شکست مود یک منجر شده، در حالی که افزایش محتوای نانولوله‌ها بیش از 0.5 درصد وزنی، منجر به کاهش چقرمگی شکست به سبب احتمالی تشکیل کلوخه‌های نانولوله کربن شده است.

هر چند روش غلطک در اکثر مقالات روشی مؤثر به منظور دستیابی به توزیع مناسب در درصدهای وزنی بالا بوده است، اما برخی از محققان نیز با استفاده از امواج مافوق صوت موفق به انجام این کار شده‌اند. یو و همکارانش [8] به بررسی رفتار خستگی و شکست اپوکسی تقویت شده با نانولوله کربن چند جداره با 1 و 3 درصد وزنی پرداخته است. به منظور همگن‌سازی مخلوط رزین با نانوذرات از امواج مافوق صوت استفاده گردید و ملاحظه شد که با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربن، میزان چقرمگی شکست افزایش یافت. همچنین، افزایش زمان انجام توزیع به کمک امواج مافوق صوت، به توزیع بهتر نانولوله‌های کربن کمک کرد. حداکثر افزایش بدست آمده برای چقرمگی شکست در این تحقیق مربوط به 3 درصد وزنی نانوذره و در حدود 66 درصد افزایش بوده است. افزایش چقرمگی شکست با بالابردن درصد وزنی نانولوله‌های کربن در مقالات دیگری نیز گزارش شده است. سان و همکارانش [9] از نوعی رزین اپوکسی همراه با نانولوله کربن تک جداره بهینه‌سازی سطحی شده برای ساخت نانوکامپوزیت مد نظر استفاده نمودند. میزان افزایش چقرمگی شکست به دست آمده به ازای 1 درصد وزنی تقویت‌کننده، در حدود 33 درصد بود.

چنانچه ملاحظه می‌شود، در ساخت نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربن، از درصدهای وزنی کم نانوذرات استفاده شده است. به طور کلی این مسئله ناشی از آن است که نانولوله‌های کربنی تمایل زیادی به کلوخه شدن و در کنار هم قرار گرفتن داشته و نیز گرایش به واکنش ناپذیری با رزین زمینه دارند. به این ترتیب، با توجه به اینکه جداسازی نانولوله‌های تجمع یافته از هم نیازمند صرف انرژی و نیروی برشی بسیار بالایی است، روش‌های همگن‌سازی این نانوذرات در داخل رزین هنوز به اندازه‌ی زیاد کارآمد نیستند تا درصدهای وزنی بالا را به خوبی در درون ماتریس زمینه توزیع کنند. البته نتایج تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که در صورت حصول توزیع مناسب، حتی افزودن درصدهای وزنی کم نانولوله‌های کربنی نیز عمدتا می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر خواص نانوکامپوزیت حاصله از جمله مقاومت به شکست آن (که در این مقاله به نمونه‌هایی از این تحقیقات اشاره شده) داشته باشد.

افزایش چقرمگی شکست در بارگذاری مود یک در مقالات مختلف دیگری نیز گزارش شده است. در مرجع [10] از نانولوله‌های کربن چند جداره از درصد وزنی صفر تا 0.4 استفاده شد و افزایش چقرمگی شکست تا 0.3 درصد وزنی نانولوله کربن نسبت به اپوکسی به کار برده شده ملاحظه گردید. در مرجع [11] نیز با استفاده از نانولوله‌های چندجداره بهینه نشده، کاهش و با استفاده از نانولوله‌های بهینه‌شده، افزایش چقرمگی شکست مشاهده شد. در مرجع [12] محققان موفق شدند با استفاده از توزیع یک درصد وزنی نانولوله کربن چندجداره، چقرمگی شکست اپوکسی را تا 3 برابر افزایش دهند. در مرجع [13] نیز با استفاده از ترکیبات مختلف وینیل استر و درصد وزنی 0.5، 1 و 2 نانولوله‌های کربن چند جداره، هم افزایش و هم کاهش چقرمگی شکست گزارش شده است. علاوه بر نانولوله‌های کربن چندجداره، نانولوله‌های کربنی تک جداره نیز می‌توانند در افزایش چقرمگی شکست رزین‌ها مؤثر باشند. در مرجع [14] به منظور افزایش خواص نوعی اپوکسی سازگار با بدن، از 0.24 درصد وزنی نانولوله‌های تک جداره بهینه شده استفاده شد که چقرمگی شکست ماده را تا 50 درصد افزایش داد. همچنین، گژنی و همکارانش [15] به بررسی تأثیر استفاده از انواع نانولوله‌های کربنی تک جداره، دو جداره و چند جداره بهبود سطح شده و نشده در خواص مکانیکی ماده مرکب رزین اپوکسی و نانولوله‌های کربنی پرداخته‌اند. نتایج تجربی نشان داد که با افزودن 0.5 درصد وزنی از نانولوله دو جداره عامل‌دار شده به رزین اپوکسی، چقرمگی شکست آن 43 درصد افزایش می‌یابد. تأثیر حضور همزمان نانولوله‌های کربن چندجداره و نانو رس بر خواص الکتریکی و مکانیکی اپوکسی نیز به روش تجربی مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده است

که حضور همزمان این دو نانوذره، موجب بهبود مدول الاستیسیته و چقرمگی شکست مود I نانوکامپوزیت شده، ولی استحکام کششی نهایی را کاهش می‌دهد [16].

در مقایسه با شکست در معرض مود I، درباره مقاومت شکست تحت مود II که در آن سطوح ترک بدون هیچ بازشدگی‌ای در راستای عمود بر جبهه ترک بر روی هم می‌لغزند نیز تحقیقات تجربی بسیار کمی بر روی نانوکامپوزیت‌ها انجام شده است. در مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در سال‌های اخیر، اثر پارامترهای درصد وزنی [17]، ابعاد نانوذرات [18] و نوع بارگذاری [18,17] بر مقاومت شکست مود ترکیبی I/II نانوکامپوزیت پلیمری تقویت شده با نانولوله کربن بررسی و از طریق مطالعه میکروسکوپی سطح شکست قطعات، مکانیزم‌های مؤثر در افزایش انرژی شکست شناسایی شده است. در مراجع [19-21] نیز اثرات مربوط به شکل و هندسه انواع مختلف نانوذرات تقویت کننده کربنی شامل نانوذرات کروی نانوالماس، نانوالیاف استوانه‌ای و همچنین نانوصفحه‌های گرافن بر خواص نانوکامپوزیت‌های پایه اپوکسی شامل پارامترهای مدول الاستیسیته، استحکام کششی، چقرمگی شکست و چقرمگی شکست مؤثر در حالت بارگذاری مرکب I/II توسط انجام آزمایش مورد بررسی قرار گرفته است.

چنانچه ملاحظه شد، بررسی مطالعات تجربی شکست نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که تأثیر نانولوله‌های کربن بر مقاومت شکست نانوکامپوزیت‌ها در شرایط بارگذاری برشی خارج از صفحه (شکست مود III) و مقایسه نحوه این اثرگذاری با شکست مود I تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته و از این رو در پژوهش حاضر به مطالعه آن به روش آزمایشگاهی پرداخته شده است.

2- مواد اولیه و چگونگی ساخت نمونه‌های آزمون

اپوکسی یکی از انواع رزین‌های پلیمری است که به واسطه خواص مکانیکی بسیار مناسب خود، کاربردهای صنعتی فراوانی دارد. با این وجود، در تحقیقات گوناگون از تقویت کننده‌های مختلفی هم برای بهبود خواص مکانیکی این نوع از رزین‌ها استفاده شده است. در پژوهش حاضر، به عنوان ماتریس نمونه‌های نانوکامپوزیت، اپوکسی آرلدایت[1] LY 5052 انتخاب شده، چرا که ویسکوزیته پایینی داشته و در صنایع مختلف دارای کاربردهای متعددی است. ویسکوزیته پایین این اپوکسی سبب می‌شود که توزیع نانوذرات تقویت کننده در آن آسان‌تر و بهتر صورت گیرد. سخت‌کننده مناسب برای رزین نام‌برده، آرادور[2] 5052 است. مشخصات اپوکسی و سخت‌کننده مذکور در جدول 1 آمده است.

نانوذرات تقویت کننده مورد استفاده در تحقیق حاضر برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی، نانولوله‌های کربن چندجداره هستند. این نانولوله‌ها که عامل‌دار شده هم هستند، با استفاده از روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار توسط شرکت نانوآمور تولید شده‌اند و مشخصات آنها در جدول 2 ذکر شده است. نمونه‌های آزمون مورد استفاده در آزمایش‌های شکست که در بخش بعد معرفی می‌گردند، علاوه بر اپوکسی خالص، از نانوکامپوزیت حاوی 0.1، 0.5 و 1 درصد وزنی نانولوله کربن نیز ساخته شدند. به منظور توزیع نانوذرات در اپوکسی از روش امواج ماورای صوت استفاده شده است. در فرآیند ساخت نمونه‌های مذکور، ابتدا مقدار مورد نظر نانولوله‌های کربن به وسیله همزن مکانیکی تا حدی در داخل اپوکسی توزیع شده و سپس مخلوط

[1] Araldite
[2] Aradur

جدول 1 مشخصات اپوکسی و سخت‌کننده مورد استفاده [22]

Table 1 The properties of the utilized epoxy and its hardener [22]

نام ماده	چگالی (gr/cm³)	ویسکوزیته در 25º C (Centipoise)	نسبت ترکیب جرمی (واحد)
اپوکسی LY 5052	1.17	1000-1500	100
سخت کننده 5052	0.94	40-60	38

جدول 2 مشخصات نانوذرات مورد استفاده [23]

Table 2 The characteristics of the utilized nanoparticles [23]

نام ماده	درصد خلوص	محدوده طول (μm)	قطر خارجی (nm)	قطر داخلی (nm)
نانولوله کربنی چندجداره	بیش از 95	10 تا 30	10 تا 20	5 تا 10

حاصله در معرض امواج ماورای صوت قرار گرفت که مدت زمان‌های آن برای درصد وزنی‌های 0.1، 0.5 و 1، به ترتیب، 36، 43 و 57 دقیقه بوده است.

از جمله مزایای استفاده از امواج مافوق صوت این است که به تدریج مخلوط را حباب‌زدایی می‌کند و بنابراین بخش زیادی از حباب‌های ایجاد شده در مرحله هم زدن، در این مرحله از بین می‌رود. در ادامه، سخت کننده اضافه شده و به روش مکانیکی هم زده شد و پس از گاززدایی مخلوط تحت خلأ، در نهایت در قالب نمونه‌های آزمون ریخته شد. برای عمل‌آوری یا پخت مخلوط قالب‌ریزی شده نیز پس از گذشت حدود 24 ساعت در دمای اتاق به عنوان مرحله اولیه، پخت نهایی آن در دمای 100 درجه سانتی‌گراد و به مدت 4 ساعت انجام گرفت.

3- آزمون‌های شکست تحت کشش و تحت برش خارج از صفحه‌ای

آزمون‌های شکست مود I و مود III با استفاده از پیکره‌بندی آزمون (شامل فیکسچر بارگذاری و نمونه آزمون) جدیدی که اخیرا برای آزمون‌های شکست مود ترکیبی I/III طراحی و معرفی شده [24]، صورت گرفته که در شکل 1 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این فیکسچر از دو بخش کاملا یکسان تشکیل شده و به منظور تأمین سه مود بارگذاری ترکیبی I/III علاوه بر مودهای خالص I و III، در هر نیمه از آن جمعا پنج سوراخ بارگذاری در راستای ضخامت تعبیه شده است. جزئیات و مشخصات ابعادی فیکسچر مورد نظر در شکل 2 نشان داده شده است. نمونه آزمون مربوطه مستطیلی شکل، به طول 88 میلی‌متر، عرض 20 میلی‌متر، ضخامت 8 میلی‌متر و دارای یک ترک لبه‌ای به عمق حدود 10 میلی‌متر است (شکل 3).

نمونه آزمون مورد استفاده از طریق دو سوراخ تعبیه شده در آن به قطر 10 میلی‌متر، توسط پیچ و مهره به فیکسچر بارگذاری متصل می‌شود. اعمال بار به مجموعه فیکسچر و نمونه آزمون از طریق دو قطعه واسط Y-شکل که به همین منظور طراحی شده‌اند، صورت می‌گیرد. هر یک از این دو قطعه توسط یک پیچ و مهره و در سوراخ‌های مختص به هر مود بارگذاری، محکم به فیکسچر بسته می‌شوند. برای ایجاد ترک مورد نیاز بر روی نمونه‌ها، ابتدا با به کارگیری یک تیغه‌ی اره نازک، ترک اولیه‌ای ایجاد گردید و سپس نوک این ترک به وسیله تیغ صورت تراشی تیز شد. تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ که در شکل 4 ملاحظه می‌گردد، بخش تیز شده نوک ترک توسط تیغ در یکی از نمونه‌های نانوکامپوزیت را به وضوح نشان می‌دهد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپی، طول بخش اضافه شده به ترک اولیه توسط

تیغ نیز اندازه‌گیری شد تا در محاسبات مربوط به هر نمونه آزمون لحاظ شود.

آزمون‌های شکست مود I و مود III خالص با استفاده از یک دستگاه بارگذاری تک محوره‌ی کشش-فشار به ظرفیت 150 کیلونیوتن و با نرخ بارگذاری 0.2 میلیمتر بر دقیقه صورت گرفت. نحوه قرارگیری نمونه‌ی آزمون نصب شده در داخل فیکسچر در دستگاه کشش و بارگذاری آن در حالت مود III خالص در شکل 5 به عنوان نمونه به تصویر در آمده است. برای انجام آزمون‌های شکست مود I نیز بایستی از دو سوراخ فیکسچر که در راستای طول نمونه آزمون قرار دارند (شکل 1 را ببینید) برای اعمال بار استفاده نمود.

هر آزمون شکست حداقل سه بار تکرار شد و میانگین نتایج به دست آمده از آنها به عنوان نتیجه‌ی آن آزمون گزارش شده است. به این ترتیب، با احتساب نمونه‌های آزمون اپوکسی خالص علاوه بر نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی 0.1، 0.5 و 1 درصد وزنی نانولوله کربن، در مجموع 24 آزمون شکست در این تحقیق انجام شد. منحنی‌های بار-جابجایی به دست آمده از آزمون‌ها

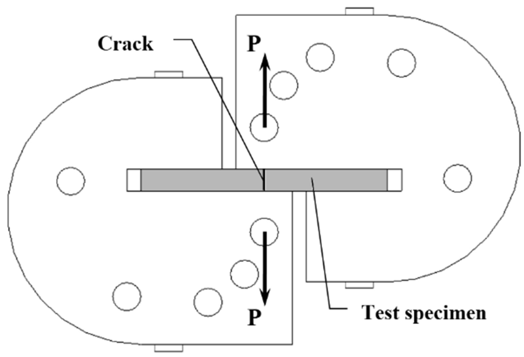

Fig. 1 The test configuration in the situation of exerting out-of-plane shear load (mode III)

شکل 1 پیکره‌بندی آزمون در وضعیت اعمال بار برشی خارج از صفحه‌ای یا مود III خالص

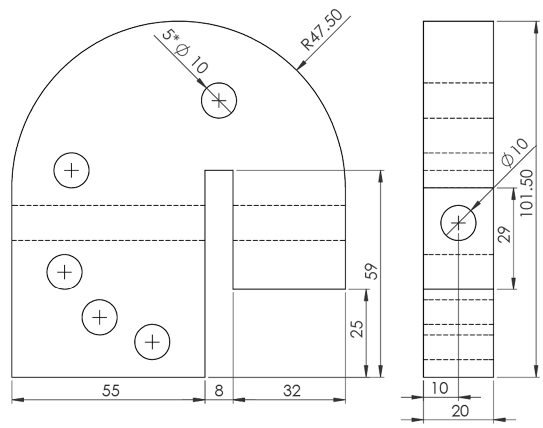

Fig. 2 The loading fixture details (dimensions in mm)

شکل 2 جزئیات هندسی و ابعاد فیکسچر بارگذاری (ابعاد به میلی‌متر است)

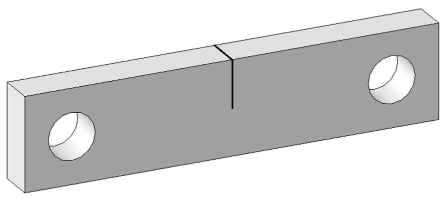

Fig. 3 The test sample with a single edge crack

شکل 3 نمونه آزمون دارای یک ترک لبه‌ای

تا رسیدن به بار شکست تقریبا خطی بود و شکست نمونه‌ها به طور ناگهانی اتفاق افتاد که نمایان‌گر رفتار ترد آن‌هاست. بار شکست نمونه برای هر آزمون ثبت شد و پس از آن، ضرایب شدت تنش بحرانی مربوطه یا همان چقرمگی‌های شکست مود I و مود III (به ترتیب، K_{Ic} و K_{IIIc}) با استفاده از مدل‌سازی مسئله به روش المان محدود توسط نرم افزار آباکوس تعیین شد. جزئیات مدل‌سازی المان محدود انجام شده در مرجع [24] ارائه شده است. علت استفاده از تحلیل المان محدود آن است که برای محاسبه ضرایب شدت تنش نمونه آزمون به کار رفته در این تحقیق روابط تحلیلی یا با فرم بسته وجود ندارد.

در مدل‌سازی المان محدود سه بعدی صورت گرفته، برای مدل قطعه آزمون از المان‌های آجری شکل درجه دوم 20 گرهی[1] استفاده شده است. ناحیه اطراف نوک ترک، با استفاده از 8 حلقه المان که هر کدام از آنها حاوی 24 المان چهار ضلعی در راستای محیطی می‌باشد، مش بندی شده است. در راستای ضخامت قطعه هم چهار المان در نظر گرفته شد. اندازه المان‌های نمونه آزمون، بر اساس بررسی همگرایی مسئله نهایی شده است. برای بالا بردن دقت جواب‌های تحلیل المان محدود، قویا توصیه به استفاده از المان‌های تکین در نوک ترک می‌شود. در المان‌های تکین، گره‌های میانی المان‌های چسبیده به نوک ترک به اندازه 4 / 1 به سمت نوک ترک انتقال پیدا می‌کنند. در تحلیل مورد نظر نیز همین نوع المان‌ها در اولین حلقه المان‌های اطراف نوک ترک مورد بهره برداری قرار گرفته است. در پیکره‌بندی آزمون به کار گرفته شده، نمونه آزمون توسط دو پیچ به دو نیمه فیکسچر بارگذاری متصل می‌گردد. این فیکسچر با توجه به فولاد با استحکام بالایی که از آن ساخته می‌شود، سفتی و استحکام بسیار بیش‌تری نسبت به نمونه آزمون داشته و بنابراین به عنوان یک جسم صلب مدل‌سازی می‌شود. این مطلب در خصوص پیچ‌های اتصال نمونه به فیکسچر نیز صادق است. به این ترتیب، مش‌بندی هر دوی آنها با المان‌های صلب چهارضلعی دارای 4 گره انجام شده است. به منظور مدل‌سازی برهم‌کنش فیکسچر و نمونه آزمون، بین سطوح خارجی پیچ‌های اتصال و سطوح داخلی سوراخ‌های بارگذاری تعبیه شده بر روی نمونه، شرایط تماس تعریف شده است. علاوه بر آن، بین سطوح جانبی‌ای از فیکسچر که با قطعه آزمون برهم‌کنش دارند نیز شرایط تماس جداگانه‌ای تعریف گردیده است.

نتایج تحلیل اجزای محدود با استفاده از مدل معرفی شده‌ی فوق نشان داد که در شرایط بارگذاری مطابق شکل 1، قطعه آزمون تحت بارگذاری مود III قرار گرفته و مقدار ضریب شدت تنش مود I در آن بسیار ناچیز می‌باشد.

4- نتایج و بحث

مقاومت شکست به دست آمده برای نانوکامپوزیت‌های شکسته شده در معرض دو مود بارگذاری I و III در شکل 6 به نمایش در آمده است. به علاوه، مقادیر عددی چقرمگی‌های شکست مودهای I و III مذکور به همراه انحراف معیارهای مربوطه در جدول 3 ارائه شده‌اند.

اولین نکته‌ای که در شکل 6 جلب توجه می‌کند آن است که در حالت اعمال بار برشی خارج از صفحه به جای بار کششی، هم نمونه‌های اپوکسی خالص و هم نانوکامپوزیت‌های حاوی درصدهای وزنی متفاوت نانولوله کربن، چقرمگی شکست بیش‌تری را از خود نشان داده‌اند. در رابطه با علت این روند باید گفت که پیش از این نیز نشان داده شده است که تغییر شکل‌های پلاستیک در نوک ترک نقش مهمی را به عنوان یکی از مکانیزم‌های اتلاف

[1] 20-node quadratic brick elements

انرژی در شکست ترد مواد پلیمری ایفا می‌کند [26,25]. دو فرآیند میکرومکانیکی اصلی مربوط به تغییرشکل پلاستیک ناحیه اطراف نوک ترک، تسلیم‌شدگی برشی[1] و کریزینگ[2] است [28,27].

تسلیم برشی معمولا زمانی اتفاق می‌افتد که تنش برشی اطراف نوک ترک به یک مقدار بحرانی برسد و در نتیجه‌ی آن، باندهای برشی در راستای تنش برشی ماکزیمم شکل می‌گیرند. حال آنکه کریزینگ شامل ایجاد میکروحفره‌ها در صفحه‌ای عمود بر تنش اصلی ماکزیمم است. البته گفتنی است که شواهد کمی برای وقوع کریزینگ در مورد پلیمرهای گرماسختی[3] مانند اپوکسی وجود دارد [29]. بنابراین، تسلیم‌شدگی برشی و باندهای برشی حاصله را می‌توان مکانیزم اصلی اتلاف انرژی در مورد اپوکسی‌ها دانست. به این ترتیب، مکانیزم نامبرده می‌تواند دلیل خوبی برای افزایش مقاومت شکست اپوکسی خالص و همچنین نانوکامپوزیت‌ها در معرض بار برشی خارج از صفحه باشد. در واقع، با افزایش سهم مود III در بارگذاری اعمالی، تنش‌های برشی اطراف نوک ترک و در نتیجه جذب انرژی ناشی از ایجاد

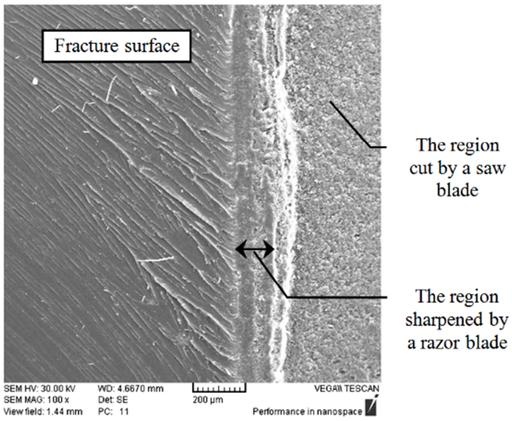

Fig. 4 The microscopic image of the sharpened crack tip in a nanocomposite test specimen

شکل 4 تصویر میکروسکوپی از نوک تیز شده ترک در یک نمونه نانوکامپوزیتی

Fig. 5 The fracture test setup in the case of mode III

شکل 5 نحوه نصب و بارگذاری مجموعه نمونه آزمون و فیکسچر بارگذاری در دستگاه کشش در حالت مود III خالص

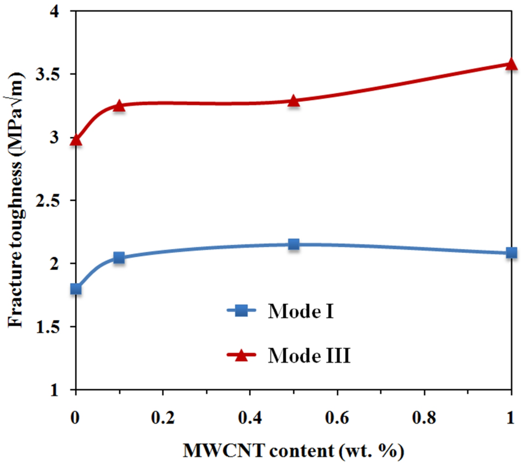

Fig. 6 The fracture resistance of pure epoxy and nanocomposites containing different carbon nanotube contents

شکل 6 مقاومت شکست اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانولوله‌های کربن

جدول 3 مقادیر میانگین چقرمگی‌های شکست مودهای I و III به دست آمده برای نمونه‌های اپوکسی خالص و نانوکامپوزیتی و انحراف معیارهای مربوطه

Table 3 The average values of K_{Ic} and K_{IIIc} obtained for pure epoxy and nanocomposite samples together with their standard deviations

جنس نمونه	K_{Ic} (MPa√m)	K_{IIIc} (MPa√m)
اپوکسی خالص	1.80 ± 0.22	2.98 ± 0.41
اپوکسی + 0.1 درصد وزنی نانولوله کربن	2.05 ± 0.21	3.25 ± 0.39
اپوکسی + 0.5 درصد وزنی نانولوله کربن	2.15 ± 0.32	3.29 ± 0.29
اپوکسی + 1 درصد وزنی نانولوله کربن	2.09 ± 0.20	3.58 ± 0.44

باندهای برشی افزایش می‌یابد. در نتیجه، انرژی کمتری برای گسترش ترک فراهم بوده و مقاومت شکست ماده (اعم از اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های مورد مطالعه) در شرایط بارگذاری مود III در مقایسه با مود I بالاتر است.

همچنین، شکل 6 نشان می‌دهد که مقاومت شکست یا چقرمگی شکست در هر دو مود بارگذاری کشش خالص و برش خارج از صفحه‌ای خالص، با افزایش محتوای نانولوله‌های کربن تا 1 درصد وزنی، نسبت به اپوکسی خالص افزایش می‌یابد. پیش از این، مطالعات دیگری هم نشان داده‌اند که افزودن نانولوله‌های کربن به اپوکسی منجر به تقویت چقرمگی شکست مود I نانوکامپوزیت به وجود آمده می‌گردد و بر اساس بررسی‌های انجام شده، دو مکانیزم شناخته شده‌ی انحراف موضعی ترک و پل زنی ترک به عنوان علل این بهبود شناسایی شده‌اند [31,30]. وقتی یک نانولوله کربن بین دو سطح ترک پل می‌زند، بسته به طولی از آن که درون ماتریس قرار دارد و یا میزان استحکام فصل مشترک با ماتریس نانوکامپوزیت، ممکن است دچار شکست شده یا بیرون کشیده شود. در صورتی که طول نانولوله کربن قرار گرفته در داخل ماتریس به اندازه کافی نبوده و نیروی مورد نیاز برای نگهداشتن آن در داخل ماتریس از نیروی شکستش کم‌تر باشد، نانولوله از درون ماتریس بیرون کشیده می‌شود. خارج شدن نانولوله‌ها از ماتریس در نواحی کلوخه شده بیش‌تر اتفاق می‌افتد چرا که در این نواحی فاز ماتریس آنچنان به اجتماع ذرات نفوذ نکرده و در نتیجه فصل مشترک نانولوله‌های آن با ماتریس ضعیف‌تر است. از طرف دیگر، اگر طولی از نانولوله کربن که در داخل ماتریس قرار گرفته به اندازه‌ای کافی باشد که استحکام فصل مشترکی بالایی را فراهم نماید، این احتمال وجود دارد که نانولوله کربن بجای بیرون کشیده شدن از

[1] Shear yielding
[2] Crazing
[3] Thermosetting

فاز زمینه، دچار شکست گردد. این شکست در شرایطی که نانولوله کربن به صورت عمود بر صفحه ترک قرار نگرفته باشد محتمل‌تر است زیرا نیروی خمشی‌ای که در نانولوله ایجاد می‌شود به این واقعه کمک می‌کند. به هر ترتیب، در هر دو حالت بیرون کشیده شدن یا دچار شکست شدن، نانوذره سبب اتلاف مقداری انرژی و در نتیجه کمک به افزایش مقاومت شکست نانوکامپوزیت مربوطه می‌گردد. مکانیزم دیگر اتلاف انرژی یعنی انحراف موضعی ترک، به خاطر آن اتفاق می‌افتد که بخش‌های مختلف ترک اولیه طی گسترش خود با مقاومت نانوذرات بسیار سفت مواجه شده و بنابراین بایستی بین آنها تغییر مسیر بدهند. طبیعی است که دو مکانیزم اشاره شده در مورد شکست مود I، در شرایط اعمال بار برشی خارج از صفحه‌ای نیز نقش افزایش دهندگی مقاومت شکست را به خوبی ایفا می‌کنند و عوامل اصلی تقویت چقرمگی شکست مود III نانوکامپوزیت اپوکسی/ نانولوله کربن با افزایش درصد وزنی نانوذرات هستند.

نکته دیگری که در شکل 6 به چشم می‌خورد آن است که بیشترین اثر تقویت کنندگی نانولوله‌های کربن در مود I، مربوط به درصد وزنی 0.5 است (19.5 درصد افزایش چقرمگی شکست). این در حالی است که افزایش درصد وزنی نانولوله کربن تا 1 درصد، کاهش چقرمگی شکست K_{Ic} نسبت به درصد وزنی 0.5 را رقم زده است. چنین روندی برای تغییرات خواص مکانیکی از جمله K_{Ic} با میزان نانولوله‌های کربن، پیش از این هم گزارش شده است [32,17]. در این تحقیقات، با بررسی میکروسکوپی سطوح شکست نشان داده شده است که به ازای درصدهای وزنی کمتر 0.1 و 0.5 درصد، توزیع مناسب‌تری از نانولوله‌های کربن حاصل شده، اما در نمونه‌های حاوی 1 درصد وزنی نانوذره، میزان کلوخه‌های مشاهده شده نانوذرات افزایش یافته است. وجود این کلوخه‌ها را می‌توان دلیل اصلی کاهش چقرمگی شکست مود یک به ازای 1 درصد وزنی نانولوله کربن نسبت به 0.5 درصد وزنی دانست، چرا که در بخش‌های کلوخه شده به دلیل آنکه ماتریس چندان به داخل اجتماع نانوذرات نفوذ نمی‌کند، فصل مشترک ضعیف‌تری بین نانولوله‌ها و ماتریس ایجاد می‌گردد.

از طرف دیگر، شکل 6 گویای آن است که مقاومت شکست ماده در مود III با افزایش محتوای نانولوله‌های کربن روندی صعودی داشته و این روند حتی تا 1 درصد وزنی نیز ادامه‌دار است. به عنوان نمونه، اضافه کردن 1 درصد وزنی نانولوله کربن به اپوکسی، تقویت چقرمگی شکست K_{IIIc} تا حدود 20 درصد را به دنبال داشته است. در رابطه با تفاوت روند افزایش چقرمگی شکست نانوکامپوزیت‌های مورد مطالعه با افزایش محتوای نانولوله‌ها بیش از 0.5 درصد وزنی، لازم است به تفاوت مسیر شکست تحت بارگذاری مود I با شرایطی که بار برشی خارج از صفحه به قطعه اعمال می‌گردد، توجه شود. شکل 7 یکی از نمونه‌های شکسته شده در معرض بارگذاری مود سه خالص را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد، در بارگذاری مود سه برخلاف بارگذاری مود یک، ترک در راستای اولیه خود رشد نمی‌کند و صفحه ترک انحراف خارج از صفحه‌ای پیدا می‌کند. علت آن است که در هر نقطه از سطح شکست، صفحه ماکزیمم تنش اصلی تغییر کرده و در نتیجه ترک باید در هر نقطه از مسیر رشد خود تغییر جهت دهد تا با صفحه ماکزیمم تنش اصلی همراستا گردد. بنابراین، در حالت اعمال بار برشی خارج از صفحه‌ای، ترک مسیر و سطح طولانی‌تری را برای شکست قطعه می‌پیماید. این طولانی‌تر شدن مسیر ترک، امکان مواجهه بیشتر آن با نانوذرات تقویت کننده و در نتیجه صرف انرژی بیشتر برای شکست از طریق مکانیزم‌های پل زنی و

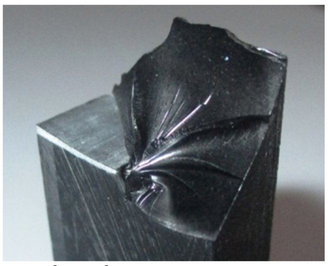

Fig. 7 The fracture surface of a nanocomposite specimen broken under the mode III loading conditions

شکل 7 سطح شکست یک نمونه نانوکامپوزیتی شکسته شده در اثر بارگذاری مود III

انحراف ترک را موجب می‌شود.

بنابراین، با اینکه چقرمگی شکست مود یک با افزایش میزان نانولوله‌های کربن از 0.5 به 1 درصد وزنی به دلیل افزایش کلوخه‌های نانوذرات کاهش یافته است، به نظر می‌رسد در شرایط اعمال بار برشی خارج از صفحه‌ای، مسیر طولانی‌تر گسترش ترک و در نتیجه مواجهه‌ی بیش‌تر آن با نانوذرات تقویت کننده، اثر منفی کلوخه‌های نانوذرات را به نحوی جبران نموده است. از این رو است که در شرایط اعمال بارگذاری مود III، روند صعودی افزایش چقرمگی شکست تا نانوکامپوزیت حاوی 1 درصد وزنی نانولوله‌های کربن هم مشاهده می شود.

5- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این تحقیق، آزمون‌های شکست در شرایط بارگذاری کششی و بارگذاری برشی خارج از صفحه، علاوه بر نمونه‌های ساخته شده از اپوکسی خالص، بر روی نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی 0.1، 0.5 و 1 درصد وزنی نانولوله‌های کربن انجام شد. در فرآیند ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی، از روش امواج مافوق صوت برای همگن‌سازی نانوذرات در اپوکسی زمینه استفاده شد. بر اساس نتایج آزمایش‌های انجام گرفته، مشاهده شد که همه‌ی نمونه‌های اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت، در حین شکست در هر دو مود بارگذاری اعمالی، رفتار تردی از خود نشان دادند. نتایج آزمون‌های مذکور حاکی از آن بود که هم برای اپوکسی خالص و هم برای نانوکامپوزیت‌ها، چقرمگی شکست در شرایط اعمال بار برشی خارج از صفحه در مقایسه با حالت بارگذاری کششی بیش‌تر است. علاوه بر آن، در هر دو حالت بارگذاری مذکور، همه درصدهای وزنی در نظر گرفته شده منجر به افزایش مقاومت شکست نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به اپوکسی خالص شدند. البته بیشترین میزان تقویت در شرایط بارگذاری مود I، متعلق به درصد وزنی 0.5 بود ولی در بارگذاری مود III به ازای 1 درصد وزنی اتفاق افتاد. به نظر می‌رسد که دو مکانیزم پل زنی نانولوله‌ها و انحراف موضعی ترک، نقش اصلی را در افزایش مقاومت شکست نمونه‌های نانوکامپوزیت در معرض دو مود بارگذاری I و III به عهده دارند.

6- مراجع

[1] A. R. Albooyeh, A. H. Fereidoon, The effect of mesoporous silica and carbon nanotube on the vibration properties of polypropylene, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, No. 1, pp. 67-73, 2014. (in Persian فارسی)

[2] A. Nikfarjam, R. Rafiee, M. H. Sabour, M. Taheri, Characterization of the electrical and electromagnetic properties of CNT-based composites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 12, pp. 88-100, 2013. (in Persian فارسی)

[3] M. M. Shokrieh, A. Zeinedini, S. M. Ghoreishi, Effects of adding multiwall carbon nanotubes on mechanical properties of Epoxy resin and Glass/Epoxy

20, No. 10, pp. 835-843, 2011.
[17] M. Ayatollahi, S. Shadlou, M. Shokrieh, Mixed mode brittle fracture in epoxy/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Engineering Fracture Mechanics,* Vol. 78, No. 14, pp. 2620-2632, 2011.
[18] M. R. Ayatollahi, S. Shadlou, M. M. Shokrieh, Correlation between aspect ratio of MWCNTs and mixed mode fracture of epoxy based nanocomposites, *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 528, No. 19–20, pp. 6173-6178, 2011.
[19] M. Ayatollahi, E. Alishahi, S. Doagou-R, S. Shadlou, Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites, *Composites Part B: Engineering,* Vol. 43, No. 8, pp. 3425-3430, 2012.
[20] M. Ayatollahi, E. Alishahi, S. Shadlou, Mechanical Behavior of Nanodiamond/Epoxy Nanocomposites, *International Journal of Fracture,* Vol. 170, No. 1, pp. 95-100, 2011.
[21] S. Shadlou, E. Alishahi, M. R. Ayatollahi, Fracture behavior of epoxy nanocomposites reinforced with different carbon nano-reinforcements, *Composite Structures,* Vol. 95, pp. 577-581, 2013.
[22] *Araldite LY 5052 / Aradur 5052 technical datasheet*, Accessed on 12 March 2015; http://www.maxepoxi.com.br/pdf/araldite_ ly5052_aradur_5052_english_2007.pdf.
[23] *MWNTs technical specifications,* Accessed on 15 March 2015; http://www.nanoamor.com/carbon_nanotubes_nanofibers_graphene.
[24] M. R. Ayatollahi, B. Saboori, A new fixture for fracture tests under mixed mode I/III loading, *European Journal of Mechanics - A/Solids,* Vol. 51, No. 0, pp. 67-76, 2015.
[25] W. Araki, K. Nemoto, T. Adachi, A. Yamaji, Fracture toughness for mixed mode I/II of epoxy resin, *Acta Materialia,* Vol. 53, No. 3, pp. 869-875, 2005.
[26] E. F. T. White, *Fracture Behaviour of Polymers*, A. Kinloch, R. Young (Eds.), pp. 112-120, London and New York: Applied Science Publishers, 1983.
[27] A. J. Kinloch, *Mechanics and mechanisms of fracture of thermosetting epoxy polymers*, Advances in Polymer Science in: *Epoxy Resins and Composites I*, K. Dusek (Ed.), pp. 45-67, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1985.
[28] C. Liu, Y. Huang, M. Stout, Enhanced mode-II fracture toughness of an epoxy resin due to shear banding, *Acta Materialia,* Vol. 46, No. 16, pp. 5647-5661, 1998.
[29] J. Lilley, D. Holloway, Crazing in epoxy resins, *Philosophical Magazine,* Vol. 28, No. 1, pp. 215-220, 1973.
[30] M. Ayatollahi, S. Shadlou, M. Shokrieh, Fracture toughness of epoxy/multi-walled carbon nanotube nano-composites under bending and shear loading conditions, *Materials & Design,* Vol. 32, No. 4, pp. 2115-2124, 2011.
[31] Y. L. Chen, B. Liu, X. Q. He, Y. Huang, K. C. Hwang, Failure analysis and the optimal toughness design of carbon nanotube-reinforced composites, *Composites Science and Technology,* Vol. 70, No. 9, pp. 1360-1367, 2010.
[32] M. Ayatollahi, S. Shadlou, M. Shokrieh, M. Chitsazzadeh, Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites, *Polymer Testing,* Vol. 30, No. 5, pp. 548-556, 2011.

laminated composites, *Modares Mechanical Engineering,* Vol. 15, No. 9, pp. 125-133, 2015. (in Persian فارسی)
[4] M. M. Zamani, A. Fereidoon, A. Sabet, Multi-walled carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites: high velocity impact response and mechanical properties, *Iranian Polymer Journal,* Vol. 21, No. 12, pp. 887-894, 2012.
[5] F. Gojny, M. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content, *Composites Science and Technology,* Vol. 64, No. 15, pp. 2363-2371, 2004.
[6] R. Hollertz, S. Chatterjee, H. Gutmann, T. Geiger, F. Nüesch, B. Chu, Improvement of toughness and electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes prepared by industrially relevant processes, *Nanotechnology,* Vol. 22, No. 12, pp. 125702, 2011.
[7] E. T. Thostenson, T. W. Chou, Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites, *Carbon,* Vol. 44, No. 14, pp. 3022-3029, 2006.
[8] N. Yu, Z. Zhang, S. He, Fracture toughness and fatigue life of MWCNT/epoxy composites, *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 494, No. 1, pp. 380-384, 2008.
[9] L. Sun, G. L. Warren, J. Y. O'Reilly, W. N. Everett, S. M. Lee, D. Davis, D. Lagoudas, H. J. Sue, Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites, *Carbon,* Vol. 46, No. 2, pp. 320-328, 2008.
[10] Y. Zhou, F. Pervin, L. Lewis, S. Jeelani, Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A,* Vol. 475, No. 1-2, pp. 157-165, 2008.
[11] P. C. Ma, J. K. Kim, B. Z. Tang, Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology,* Vol. 67, No. 14, pp. 2965-2972, 2007.
[12] S. Ganguli, M. Bhuyan, L. Allie, H. Aglan, Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the fracture behavior of a tetrafunctional epoxy, *Journal of Materials Science,* Vol. 40, No. 13, pp. 3593-3595, 2005.
[13] O. Gryshchuk, J. Karger-Kocsis, R. Thomann, Z. Kónya, I. Kiricsi, Multiwall carbon nanotube modified vinylester and vinylester - based hybrid resins, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* Vol. 37, No. 9, pp. 1252-1259, 2006.
[14] H. Miyagawa, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, M. Misra, Nanocomposites from biobased epoxy and single-wall carbon nanotubes: Synthesis, and mechanical and thermophysical properties evaluation, *Nanotechnology,* Vol. 16, No. 1, pp. 118-124, 2005.
[15] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study, *Composites Science and Technology,* Vol. 65, No. 15-16, pp. 2300-2313, 2005.
[16] M. R. Ayatollahi, M. M. Shokrieh, S. Shadlou, A. R. Kefayati, M. Chitsazzadeh, Mechanical and electrical properties of epoxy/multi-walled carbon nanotube/nanoclay nanocomposites, *Iranian Polymer Journal,* Vol.