





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مکانیک

گروه جامدات

ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش اسپری به منظور بهبود خواص مکانیکی آنها

دانشجو: ولی پروانه

استاد راهنما:

دکتر محمود شریعتی

استاد مشاور:

دکتر احمد نزاکتی

رساله دکتری جهت اخذ درجه دکتری

دی ماه ۱۳۹۴



باسمه تعالی

شماره :

تاریخ :

ویرایش :

صورت جلسه دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۱۲

بدینوسیله گواهی می شود آقای ولی پروانه دانشجوی دکتری رشته مهندسی مکانیک به شماره دانشجویی ۸۸۱۸۴۳۵ در تاریخ ۹۴/۱۰/۲۹ از رساله خود با عنوان "ساخت نانوکامپوزیت های پلیمر/نانولوله های کربنی با استفاده از روش اسپری به منظور بهبود خواص مکانیکی آنها" دفاع و با اخذ نمره ۱۶/۱۵ به درجه دکتری نائل گردید.

☐ (ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷

☐ (الف) درجه عالی: نمره ۱۹ - ۲۰

☐ (د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد

☒ (ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵

☐ (ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد

ردیف	اعضای هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	استاد راهنما	دکتر محمود شریعتی	استاد	
۲	استاد مشاور	دکتر احمد نزاکتی	دانشیار	
۳	داور داخلی	دکتر حمیدرضا ایپک چی	دانشیار	
۴	داور داخلی	دکتر سید هادی قادری	استادیار	
۵	داور خارجی	دکتر حمید هراتی زاده	دانشیار	
۶	داور خارجی	دکتر صاحبعلی منافی نژاد	دانشیار	
۷	نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمد باقر نظری	استادیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم بعمل آید.

رئیس دانشکده و رئیس هیأت داوران:

تاریخ و امضاء:

م. مردان

چکیده

نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری از جمله محبوب‌ترین نانوکامپوزیت‌هایی می‌باشند که با استفاده از پلیمرها، تقویت‌کننده‌ها و روش‌های مختلف مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. در این رساله، از یک روش جدید برای تولید نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/ نانولوله کربنی چند دیواره با استفاده از یک قالب فشار داغ و اسپری اتوماتیک بکار گرفته شده است. کامپوزیت حاصل با استفاده از اسپری لایه به لایه پلیمر و نانولوله‌های کربنی بدست آمده است. تحلیل توزین حرارتی و طیف سنجی رامان به منظور تصدیق درصد وزنی و برهمکنش نانولوله‌های کربنی درون ماتریس پی‌وی‌سی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین از روش طراحی آزمایش‌ها در نرم افزار مینیتب به منظور کنترل پارامترهای موثر بر فرایند تولید استفاده شده است. نتایج برای شرایط بهینه، مقادیر ۵٪ وزنی نانولوله کربنی و دمای بستر قالب 215°C را در ساخت نانوکامپوزیت نشان می‌دهد. سپس نمونه‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت لایه‌ای حاصل، تحت آزمایش کشش قرار گرفته و مقادیر مدول یانگ و استحکام کششی نهایی برای حالت بهینه با ۵٪ وزنی نانولوله کربنی به ترتیب $0.92 \pm 0.03 \text{ GPa}$ و $35 \pm 0.5 \text{ MPa}$ بدست آمده است. در ادامه، آزمایش خستگی سیکل پایین به منظور بررسی تاثیر دو پارامتر درصد وزنی و تعداد لایه‌های نانولوله کربنی افزوده شده به ماتریس پی‌وی‌سی انجام شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش نانولوله‌های کربنی تا ۵٪ وزنی، استحکام خستگی نانوکامپوزیت تقریباً ۸۰٪ افزایش می‌یابد (تعداد ۵۰۰۰ سیکل). در نهایت، تاثیر درصدهای مختلف وزنی بر روی مدول یانگ نانوکامپوزیت توسط یک مدل جدید مکانیک ساختاری در نرم افزار آباکوس بررسی شده است. نتایج بدست آمده از این مدلسازی، با نتایج تجربی حاصل از روش اسپری مقایسه شده و توافق خوبی را تا ۲۰٪ وزنی نانولوله کربنی نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت لایه‌ای، روش اسپری، نانولوله کربنی چنددیواره، خواص مکانیکی، مکانیک

ساختاری، پی‌وی‌سی

لیست مقالات مستخرج از رساله:

1. V. Parvaneh, M. Shariati, " Experimental Analysis of the Low Cycle Fatigue of a Spray-coated Layered MWCNTs/PVC Nanocomposite ", Journal of Composite Materials (accepted)

2. V. Parvaneh, M. Shariati, A. Nezakati, " Statistical analysis of the parameters influencing the mechanical properties of layered MWCNTs/PVC nanocomposites", International Journal of Nano Dimensions (accepted)

۳. بررسی تجربی رفتار خستگی سیکل پایین نانوکامپوزیت لایه‌ای پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی (سیزدهمین کنفرانس انجمن هوافضای ایران، دانشگاه تهران، اسفند ۱۳۹۲)

۴. تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی لایه‌ای تولید شده به روش اسپری (بیست و یکمین همایش سالانه بین‌المللی مهندسی مکانیک ایران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی تهران، اردیبهشت ۱۳۹۲)

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن،
عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون
حضور سبز آنهاست.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

تقدیر و تشکر شایسته از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر
محمود شریعتی که با نکته های دلاویز و گفته های بلند، صحیفه های
سخن را علم پرور نمود و همواره راهنما و راه گشای اینجانب در
اتمام و اکمال رساله بوده است.

دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب مندرج در این رساله نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این رساله متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد.

دی ماه ۱۳۹۴

فهرست مطالب

چکیده.....	د
۱. مقدمه.....	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ تعریف نانوکامپوزیت	۳
۳-۱ نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری.....	۴
۱-۳-۱ پلیمر.....	۶
۲-۳-۱ نانولوله‌های کربنی.....	۸
۴-۱ هدف رساله	۱۲
۲. مروری بر تحقیقات گذشته.....	۱۳
۱-۲ فرایندهای تولید نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری.....	۱۴
۱-۱-۲ فراوری مذاب.....	۱۴
۲-۱-۲ فراوری محلول.....	۱۵
۳-۱-۲ پلیمریزاسیون	۱۷
۲-۲ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری.....	۱۸
۱-۲-۲ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری تولید شده به روش فراوری محلول.....	۱۸
۲-۲-۲ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری تولید شده به روش فراوری مذاب.....	۲۲
۳-۲ برهمکنش نانولوله کربنی و پلیمر.....	۲۸
۴-۲ نوآوری رساله در روش ساخت و مدلسازی نانوکامپوزیت.....	۳۴
۲-۴-۲ فرایند تولید نانوکامپوزیت	۳۴
۲-۴-۲ مدلسازی نانوکامپوزیت	۳۶
۳. مواد و روش‌های مورد استفاده در تحقیق	۳۹
۱-۳ ساخت دستگاه.....	۴۰
۲-۳ ساخت نانوکامپوزیت	۴۵
۱-۲-۳ مواد و روش‌ها.....	۴۷
۳-۳ تحلیل توزین حرارتی.....	۵۰
۴-۳ تحلیل آماری پارامترهای موثر بر ساخت نانوکامپوزیت.....	۵۳

۴. تئوری و محاسبات تحقیق.....	۶۳
۴-۱ مدلسازی نانوکامپوزیت	۶۴
۵. نتایج و بحث	۷۳
۵-۱ آزمایش کشش.....	۷۴
۵-۲ آزمایش خستگی.....	۸۲
۵-۳ تحلیل طیف سنجی رامان	۸۷
۵-۴ مقایسه نتایج مدلسازی و نتایج تجربی	۹۰
۶. نتیجه گیری و پیشنهادها.....	۹۵
۶-۱ مقدمه	۹۶
۶-۱-۱ نتایج تجربی.....	۹۶
۶-۱-۲ نتایج مدلسازی	۹۷
۶-۲ مطالعات آینده	۹۸
پیوست ها	۱۰۰
پ-۱.....	۱۰۱
پ-۲.....	۱۰۵
مراجع	۱۰۹

فهرست اشکال و جداول

- جدول (۱-۱) مشخصه اندازه برای تغییرات چشمگیر در خصوصیات..... ۴
- شکل (۱-۱) طبقه بندی پلیمرها..... ۷
- شکل (۱-۲) فرآیند مخلوط سازی مستقیم به صورت شماتیک..... ۱۴
- شکل (۲-۲) اینترکالیشن پلیمر به روش محلولی. نقاط سیاه، ملکول های حلال می باشند..... ۱۶
- شکل (۳-۲) فرآیند پلیمریزاسیون به صورت شماتیک..... ۱۷
- شکل (۴-۲) مشاهده ترک و گسترش آن در یک فیلم نازک MWNT/PS تحت تنش های حرارتی..... ۱۹
- شکل (۵-۲) تصویر SEM از سطح شکست کامپوزیت MWNT/PVA..... ۲۲
- شکل (۶-۲) (الف) منحنی تنش-کرنش (ب) مدول یانگ و استحکام تسلیم کامپوزیت MWNT/ PA6..... ۲۴
- شکل (۷-۲) منحنی تنش-کرنش برای برخی از کامپوزیت های ساخته شده از نانولوله های کربنی عامل-دار شده و پلی پروپیلین کلریزه شده..... ۲۵
- شکل (۸-۲) تصویر TEM از واماندگی یک MWNT میان شکاف در فیلم نانوکامپوزیت..... ۲۶
- جدول (۱-۲) نتایج خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پایه پلیمری/نانولوله کربنی در تحقیقات مختلف..... ۲۷
- شکل (۹-۲) المان حجمی نماینده (RVE)..... ۳۲
- شکل (۱۰-۲) مدل دینامیک ملکولی نانولوله کربنی و زنجیره پلیمر..... ۳۳
- شکل (۱-۳) نمای شماتیک دستگاه پرس به همراه قالب..... ۴۰
- شکل (۲-۳) شماتیک سمبه قالب..... ۴۱
- شکل (۳-۳) شماتیک گرمکن قالب..... ۴۱
- شکل (۴-۳) شماتیک ماتریس قالب..... ۴۲
- شکل (۵-۳) نمای شماتیک دستگاه اسپری..... ۴۳
- جدول (۱-۳) اجزای تشکیل دهنده دستگاه اسپری..... ۴۳
- شکل (۶-۳) دستگاه پرس هیدرولیک، قالب، اسپری و متعلقات آن..... ۴۵
- شکل (۷-۳) تصویر (الف) SEM و (ب) TEM از نانولوله های کربنی چنددیواره به کار گرفته برای ساخت نانوکامپوزیت..... ۴۸
- شکل (۸-۳) نمای شماتیک فرایند ساخت نانوکامپوزیت لایه ای..... ۴۹
- شکل (۹-۳) تصویر SEM از نانوکامپوزیت پی وی سی / نانولوله کربنی چنددیواره با ۵٪ وزنی..... ۵۰
- شکل (۱۰-۳) تصویر SEM از نانوکامپوزیت پی وی سی / نانولوله کربنی چنددیواره با ۲۵٪ وزنی..... ۵۰
- شکل (۱۱-۳) دستگاه STA PT1600 برای تحلیل توزین حرارتی..... ۵۲

شکل (۳-۱۲) تحلیل توزین حرارتی برای نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی با درصدهای وزنی ۱، ۳ و ۵.....	۵۳
شکل (۳-۱۳) نمای کلی یک سیستم فرایند تولید.....	۵۴
شکل (۳-۱۴) تاثیر پارامترهای مختلف بر روی الف) مدول یانگ و ب) استحکام کششی نهایی نانوکامپوزیت پی وی سی/ نانولوله کربنی.....	۵۸
جدول (۳-۲) پی-مقدارها برای عوامل موثر بر ساخت نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی.....	۵۹
شکل (۳-۱۵) اثر برهمکنش شش عامل موثر در ساخت نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی بر روی مدول یانگ	۶۰
شکل (۳-۱۶) اثر برهمکنش شش عامل موثر در ساخت نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی بر روی استحکام نهایی	۶۰
شکل (۴-۱) الف) یک سلول واحد شش ضلعی(ب) محل قرارگیری مختصات‌های موضعی بر روی رابط‌ها.....	۶۵
جدول (۴-۱) ثابت‌های معادلات برهمکنش در نانولوله‌های کربنی.....	۶۶
شکل (۴-۲) المان‌های فنر و رابط متناظر با برهمکنش اتم‌های کربن.....	۶۶
شکل (۴-۳) نمودار پتانسیل لنارد-جونز.....	۶۸
شکل (۴-۴) برقراری سه پیوند میان هر اتم کربن در نانولوله و گره‌های متناظر در ماتریس.....	۶۹
شکل (۴-۵) یک المان حجمی نماینده از نانوکامپوزیت.....	۷۰
شکل (۴-۶) مش‌بندی المان حجمی نماینده از نانوکامپوزیت.....	۷۰
شکل (۴-۷) مدل مکانیک ساختاری با تعداد نانولوله‌های کربنی مختلف درون ماتریس.....	۷۱
شکل (۴-۸) کاهش حجم ماتریس و انتقال تنش بیشتر به نانولوله کربنی.....	۷۲
شکل (۵-۱) نمونه‌های استانداردتهیه شده برای آزمایش کشش.....	۷۴
شکل (۵-۲) مشخصات نمونه استاندارد ASTM D638.....	۷۵
شکل (۵-۳) دستگاه آزمایش کشش Instron8802.....	۷۵
شکل (۵-۴) نمودار تنش-کرنش نانوکامپوزیت با لایه‌های مختلف نانولوله کربنی و درصد وزنی یکسان ۳٪.....	۷۶
جدول (۵-۱) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصدهای وزنی مختلف نانولوله کربنی(سه لایه).....	۷۷
جدول (۵-۲) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصدهای وزنی مختلف نانولوله کربنی(دو لایه).....	۷۷
جدول (۵-۳) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصد های وزنی مختلف نانولوله کربنی(تک لایه).....	۷۸
جدول (۵-۴) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصد های وزنی مختلف نانولوله کربنی(بدون لایه).....	۷۸
شکل (۵-۵) تاثیر تعداد لایه و درصد وزنی نانولوله کربنی بر روی استحکام نهایی نانوکامپوزیت.....	۷۹
شکل (۵-۶) تاثیر تعداد لایه و درصد وزنی نانولوله کربنی بر روی مدول یانگ نانوکامپوزیت.....	۸۰

شکل (۷-۵) تصویر SEM از نانوکامپوزیت پی وی سی / نانولوله کربنی چنددیواره با ۴۰٪ وزنی..... ۸۱

شکل (۸-۵) اثر درصد نانولوله کربنی افزوده شده به پی‌وی‌سی بر روی استحکام خستگی نانوکامپوزیت..... ۸۴

شکل (۹-۵) اثر تعداد لایه های نانولوله کربنی بر روی استحکام خستگی نانوکامپوزیت با درصد نانولوله کربنی افزوده شده یکسان ۵٪..... ۸۵

شکل (۱۰-۵) تصویر SEM از نانوکامپوزیت پی وی سی / نانولوله کربنی با یک لایه (الف) پل زنی ترک (ب) پوشیده شدن نانولوله کربنی..... ۸۶

شکل (۱۱-۵) دستگاه طیف سنجی رامن FT-Raman 960..... ۸۸

شکل (۱۲-۵) طیف سنجی رامن نانولوله کربنی چند دیواره، پلیمر پی وی سی و نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی با ۳ درصد وزنی نانولوله کربنی (سه لایه)..... ۸۹

شکل (۱۳-۵) طیف سنجی رامن پلیمر پی وی سی و نانوکامپوزیت پی وی سی با ۵/۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی (سه لایه)..... ۹۰

شکل (۱۴-۵) مدول یانگ نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی بر حسب درصدهای مختلف نانولوله کربنی و تعداد نانولوله‌های مختلف درون ماتریس..... ۹۱

شکل (۱۵-۵) مقایسه نتایج تجربی مدول یانگ نانوکامپوزیت پی وی سی با مدل مکانیک ساختاری..... ۹۲

شکل (۱۶-۵) مدل نانوکامپوزیت پی وی سی / نانولوله کربنی با دو نانولوله درون ماتریس..... ۹۲

شکل (۱۷-۵) مدل نانوکامپوزیت پی وی سی / نانولوله کربنی با پنج نانولوله درون ماتریس..... ۹۳

١. مقدمه

۱-۱ مقدمه

کامپوزیت‌ها یا مواد مرکب از جمله مواد مهندسی و ساختمانی جدیدی هستند که در توسعه و کاربرد آن‌ها متخصصین فراوانی از رشته‌های مختلف مانند متالورژی، سرامیک، پلیمر و غیره سهم بسزایی دارند. استفاده از این مواد، ایده جدیدی نیست، به عنوان مثال چینی‌ها و مصریان قدیم از جمله تمدن‌های باستانی بوده‌اند که برای اولین بار از مخلوط کاه و گل و شن برای بناسازی استفاده کرده‌اند تا اینکه استحکام گل افزایش پیدا کند [۱]. مصریان با چسباندن لایه‌های نازک چوب و پارچه به یکدیگر و با استفاده از طناب، قایق‌های خود را در برابر متورم شدن در آب تقویت می‌کرده‌اند.

استفاده از کامپوزیت‌های مدرن در حقیقت از اوائل ۱۹۴۰ شروع شد که برای اولین بار از الیاف شیشه جهت تقویت پلاستیک‌های مصرفی در ساخت پوشش پلاستیکی آنتن رادار هواپیما استفاده شد [۱]. در پی آن اولین کامپوزیت فایبرگلاس-پلاستیک^۱ در سال ۱۹۴۲ ساخته شد و طی جنگ جهانی دوم و بلافاصله پس از کاربرد پلاستیک‌های تقویت شده با الیاف در هواپیماسازی، کامپوزیت‌ها موارد استفاده بیشتری یافتند و از سال ۱۹۵۶ صنایع فضایی نیز استفاده وسیع از آنها را آغاز کردند. کامپوزیت ترکیبی است که از لحاظ ماکروسکوپی از چند ماده متمایز ساخته شده باشد، به طوری که این اجزاء به آسانی از یکدیگر قابل تشخیص باشند. به طور نمونه، یکی از کامپوزیت‌های آشنا و قدیمی بتن است که از دو جزء سیمان و ماسه ساخته شده است.

برای ایجاد تغییر و بهینه کردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد، آن‌ها را ترکیب یا کامپوزیت می‌کنند. به طور مثال پلی اتیلن^۲ که در ساخت چمن‌های مصنوعی از آن استفاده می‌گردد، رنگ پذیر نیست و به همین سبب رنگ این چمن‌ها اغلب مات است [۱]. برای برطرف نمودن این نقص به آن وینیل استات^۳ می-

^۱ Fiberglass-Plastic

^۲ Polyethylene(PE)

^۳ Vinyl acetate

افزایند تا خواص پلاستیک، نرمی و رنگ پذیری آن اصلاح شود. در واقع، هدف از ایجاد کامپوزیت، به دست آوردن ماده‌ای ترکیبی با خواص مورد انتظار می‌باشد.

۲-۱ تعریف نانو کامپوزیت

نانوکامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌هایی هستند که حداقل یکی از ابعاد ماده اضافه شونده در آن در حوزه نانومتر (< 100) باشد. این دسته از کامپوزیت‌ها به عنوان مواد راه‌گشا برای غلبه بر محدودیت‌های میکروکامپوزیت‌ها و مواد یکپارچه پدیدار گشتند. درک عمومی از خصوصیات آن‌ها هنوز هم ادامه دارد؛ اما اولین تولید کاربردی از آن‌ها در اوایل ۱۹۹۲ گزارش شد [۲].

در نانوکامپوزیت‌ها، بخش اول معمولاً یک ساختار بلوری است که در واقع پایه یا ماتریس نانوکامپوزیت محسوب می‌شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز و یا سرامیک باشد. بخش دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتر می‌باشند که به عنوان تقویت کننده (مواد پرکننده) به منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت و هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و غیره در درون فاز اول (ماده پایه) توزیع می‌شوند.

هنگامی که اندازه ذرات از یک حد خاص کمتر شود، تغییراتی در خصوصیات ماده مشاهده می‌گردد [۲]. این حد خاص را اندازه بحرانی می‌نامند (جدول (۱-۱)). به علاوه هنگامی که ابعاد به حد نانومتر می‌رسند، مقدار اتم‌ها در سطح افزایش یافته و در نتیجه برهمکنش‌ها در سطوح به طور چشمگیری بهبود می‌یابند و همین امر باعث بالا رفتن خصوصیات مواد می‌گردد.

انواع نانوکامپوزیت را می‌توان بر اساس ماده پایه آن‌ها به شرح زیر طبقه بندی کرد:

۱- نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری^۱

¹ Polymer matrix nanocomposites (PMNCs)

۲- نانوکامپوزیت‌های پایه سرامیکی^۱

۳- نانوکامپوزیت‌های پایه فلزی^۲

جدول (۱-۱) مشخصه اندازه برای تغییرات چشمگیر در خصوصیات [۲]

مشخصه اندازه (nm)	خصوصیات
<۵	فعالیت کاتالیستی
<۲۰	افزایش خواص مغناطیسی مواد
<۵۰	ایجاد تغییر در ضریب شکست نور
<۱۰۰	ایجاد سوپر پارامغناطیس و دیگر پدیده‌های الکترومغناطیسی
<۱۰۰	ایجاد استحکام و سفتی
<۱۰۰	بهبود شکل پذیری و سختی

۱-۳ نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری

در میان نانوکامپوزیت‌ها بیشترین توجه به نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری معطوف است. یکی از دلایل گسترش نانوکامپوزیت‌های پلیمری، خواص بی‌نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری عموماً دارای استحکام زیاد، وزن کم، پایداری حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بسیار خوب و مقاومت شیمیایی بالایی هستند. تقویت پلیمرها با استفاده از مواد آلی و معدنی بسیار مرسوم می‌باشد. بر-خلاف تقویت‌کننده‌های مرسوم که در مقیاس میکرون می‌باشند، در نانوکامپوزیت‌ها، تقویت‌کننده‌ها ذراتی

¹ Ceramic matrix nanocomposites (CMNCs)

² Metal matrix nanocomposites (MMNCs)

در ابعاد نانومتر می‌باشند. با افزودن درصد کمی از نانوذرات به یک پلیمر خالص، استحکام کششی، استحکام تسلیم و مدول یانگ افزایش چشمگیری می‌یابد. به عنوان مثال، با افزودن تنها ۰/۰۴ درصد حجمی میکا (یک نوع سیلیکات) با ابعاد ۵۰ نانومتر به اپوکسی، مدول یانگ این ماده ۵۸ درصد افزایش خواهد یافت [۳].

دلیل دوم توسعه نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری و افزایش تحقیقات در این زمینه، کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ میلادی است [۴]. استحکام و خواص الکتریکی نانولوله‌های کربنی به طور قابل ملاحظه‌ای با نانولایه‌های گرافیت و دیگر مواد پرکننده تفاوت دارد. نانولوله‌های کربنی موجب رسانایی و استحکام فوق العاده‌ای در پلیمرها می‌شوند. از نظر نظامی نیز فراهم کردن هدایت الکتریکی در پلیمرها فرصت‌های انقلابی را به وجود خواهد آورد. به عنوان مثال از پوسته‌های الکتریکی - مغناطیسی گرفته تا کامپوزیت‌های رسانای گرما و لباس‌های سربازان آینده!

این دسته از نانوکامپوزیت‌ها به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند، به طور گسترده‌ای در صنایع خودرو، هوا- فضا و بسته بندی مواد غذایی گسترش یافته‌اند. از دیگر کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلیمری پوشش‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های مقاوم به خوردگی، پلاستیک‌های رسانا، حسگرها، آسترهای مقاوم در دمای بالا و غشاهای جداسازی گازها و سیالات نفتی می‌باشد.

فاز تقویت‌کننده که در نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، شامل نانوذرات، نانوصفحات، نانوالیاف و همچنین نانولوله‌ها می‌باشد. نانوذرات بیشترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند [۳]. نانوذره‌ای که در تهیه اغلب نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، خاک رس^۱ است. اما اخیراً نانوذرات دیگری همچون سیلیکا، نانوذرات فلزی و ذرات آلی و غیر آلی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

¹ Nanoclay

در توسعه مواد چندجزئی چه در مقیاس نانو و چه در مقیاس میکرو، سه موضوع مستقل باید مورد توجه قرار گیرد: انتخاب اجزاء، تولید- فراوری و کارایی. در مورد نانوکامپوزیت‌های پلیمری هنوز در اول راه می‌باشیم و با توجه به کاربرد نهایی آن‌ها، زمینه‌های بسیاری برای توسعه وجود خواهد داشت. در ادامه بیشتر به نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری پرداخته خواهد شد.

۱-۳-۱ پلیمر

پلیمرها موادی با وزن ملکولی بسیار زیاد هستند که هم در طبیعت وجود دارند و هم به طور مصنوعی تهیه می‌شوند. پلیمرهای طبیعی مانند سلولز، نشاسته و پروتئین‌ها و پلیمرهای مصنوعی مانند لاستیک هستند.

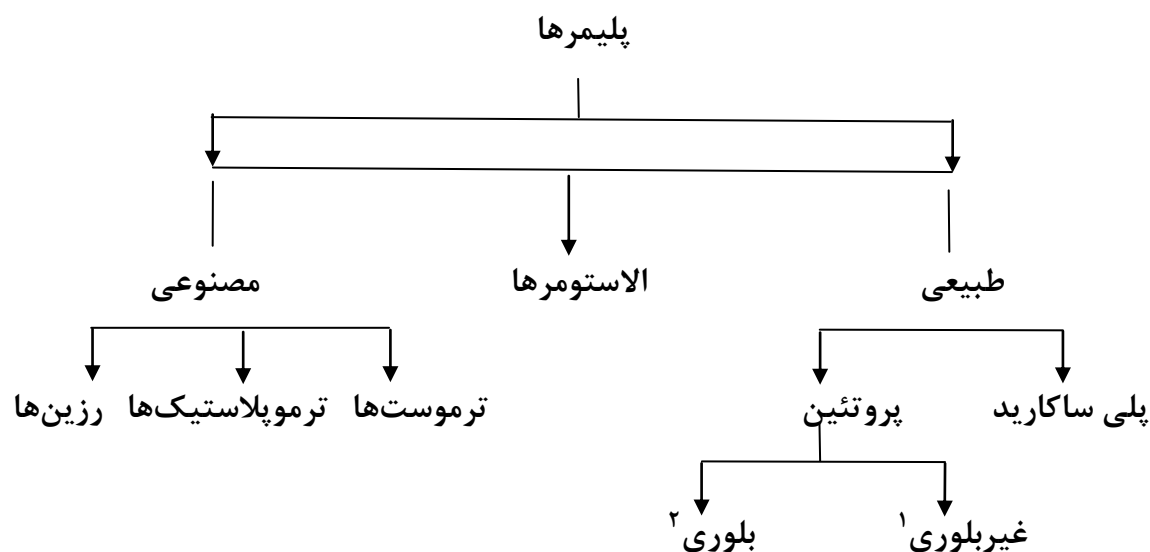
تولید اولیه پلیمرها بوسیله فرایندهایی صورت می‌گرفت که از نظر شیمیایی مبهم به نظر می‌رسید. مطالعات وسیعی در چهار یا پنج دهه گذشته توسط محققینی نظیر استادینگر، کاروترز، مارک و فلوری انجام گرفته است که کمک بزرگی در درک این فرایندها و خواص پلیمر نموده است [۱].

پلیمرها را به دلیل تنوع در کاربرد و ساختمان می‌توان به صورت شکل (۱-۱) تقسیم‌بندی کرد. الاستومرها^۱ می‌توانند طبیعی و یا مصنوعی باشند. عبارت الاستومر برای موادی به کار می‌رود که دارای خواص شبیه پلاستیک باشند. پلیمرهای گرمانرم (ترموپلاستیک‌ها)^۲ اغلب بدون تغییر شیمیایی در اثر حرارت نرم می‌شوند و در اثر سرما سخت می‌شوند. پلیمرهای گرمانرم داری ساختمان خطی یا شاخه‌ای می‌باشند. گرماسخت‌ها (ترموست‌ها)^۳ معمولاً در اثر حرارت در اولین بار، پلیمرهای شبکه‌ای تشکیل می‌دهند. یک نوع نظم پیچیده‌تر وقتی حاصل می‌گردد که دو پلیمر تشکیل شبکه‌هایی را بدهند که در فضا همپوشانی داشته باشند.

^۱ Elastomer

^۲ Thermoplastic

^۳ Thermoset



شکل (۱-۱) طبقه بندی پلیمرها [۱]

نیاز اقتصادی و رو به افزایش سوخت در عرصه‌های مختلف، تقاضا برای استفاده از مواد جدید سبک وزن مانند پلیمرها را افزایش داده است. اما از طرفی با توجه به پایین تر بودن میزان استحکام پلیمرها در مقایسه با فلزات، تقویت آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد. تقویت پلیمرها با مواد رایج سبب لطمه خوردن به دو ویژگی اصلی پلیمرها یعنی سبکی و سهولت فرآیند پذیری می‌شود. از این رو در تحقیقات اخیر از مقادیر کمی (کمتر از ۱۰٪ وزنی) نانوذرات به عنوان تقویت کننده در پلیمرها استفاده می‌شود.

نایلون^۳ اولین پلیمری بود که توسط شرکت تویوتا در سال ۱۹۹۰ برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها به کار

گرفته شد [۱]. اما امروزه از پلیمرهای گرماسخت نظیر اپوکسی^۴، پلی آمید^۵ و پلیمرهای گرمانرم نظیر

پلی پروپیلن^۶، پلی استایرن^۷ به عنوان ماده زمینه این کامپوزیت‌ها استفاده می‌گردد.

¹ Amorphous

² Crystalline

³ Nylon6

⁴ Epoxy

⁵ Polyamide(PA)

⁶ Polypropylene(PP)

⁷ Polystyrene(PS)

۱-۳-۲ نانولوله‌های کربنی

با کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما [۴] نانولوله‌های کربنی فعالیت‌های عظیمی را در حوزه‌های علوم و مهندسی به علت خصوصیات بی‌نظیر شیمیایی و فیزیکی ایجاد کردند. هیچ ماده‌ای تاکنون با ترکیب خصوصیات منحصربه‌فرد مکانیکی، گرمایی و الکتریکی مشاهده نشده است. این خصوصیات نه تنها نانولوله‌های کربنی را در حوزه وسیعی از کاربردها قرار می‌دهد، بلکه یک بستر آزمایشی مناسب برای علوم پایه‌ای نیز به شمار می‌رود.

به طور خاص، این خصوصیات ترکیبی، آن‌ها را به عنوان یک کاندید مناسب برای مواد پرکننده در کامپوزیت‌ها معرفی می‌کند. محققان مزیت‌های قابلیت هدایت و نسبت ظاهری بالا را برای تولید پلاستیک‌های هادی با آستانه نشت بسیار پایین را مجسم می‌کنند. در حوزه دیگر، تصور می‌شود که از هدایت گرمایی بالای آن‌ها می‌توان برای ساخت کامپوزیت‌های هادی گرما استفاده کرد. اما، احتمالاً بیشترین حوزه امیدبخش تحقیقات کامپوزیت‌ها مربوط به بهبود خصوصیات مکانیکی آن‌ها توسط نانولوله‌ها به عنوان پرکننده‌های تقویتی می‌باشد.

در سال‌های اخیر از فیبرهای ساخته شده از موادی نظیر آلومینا^۱، شیشه، بورن، کربید سیلیکون^۲ و مخصوصاً کربن به عنوان پرکننده‌ها در کامپوزیت استفاده شده است. اما این فیبرهای نوین، دارای ابعادی در حوزه مسو مقیاس^۳ با قطرهای ۱۰ میکرون و طول‌های میلیمتری می‌باشند. خصوصیات مکانیکی موثر فیبرهای کربنی، مدول یانگ و استحکام در بازه‌های به ترتیب ۲۲۵-۲۳۰ GPa و ۴/۸-۱/۵ GPa را نشان می‌دهد [۲]. در سال‌های اخیر نانوفیبرهای کربنی از فاز بخار رشد یافته‌اند که دارای قطرهای در بازه ۱۰۰ نانومتر و طول‌های بین ۲۰ تا ۱۰۰ میکرومتر می‌باشند. این ابعاد کوچک به این معنی است که سطح بسیار بالای آن‌ها در واحد حجم نسبت به فیبرهای کربنی قدیمی باعث برهمکنش بهتر با ماتریس

^۱ Alumina

^۲ Silicon carbide

^۳ Meso Dimension

کامپوزیت خواهد شد. این فیبرهای جدید دارای خصوصیات مکانیکی موثر با مدول ینگ در بازه ۱۰۰-۱۰۰۰ GPa و استحکام نهایی در بازه ۲/۵-۳/۵ GPa می‌باشند[۵].

ماده پرکننده نهایی از نظر مکانیکی باید نانولوله کربنی باشد. نانولوله‌ها می‌توانند دارای قطرهای ۱ تا ۱۰۰ نانومتر و طول‌های تا مقیاس میلیمتر باشند. چگالی آن‌ها ۱/۳ گرم بر سانتی متر مکعب و مدول ینگ آن‌ها بالاتر از همه فیبرهای کربنی، یعنی بیشتر از ۱ TPa می‌باشد[۶]. اما استحکام بالا، آن‌ها را واقعا متمایز ساخته است. بالاترین استحکام گزارش شده برای آن‌ها ۶۳ GPa می‌باشد[۷]. این مقدار از قوی‌ترین فیبر کربنی هم بالاتر است و حتی ضعیف‌ترین نانولوله کربنی نیز دارای استحکام چندین گیگاپاسکال بالاتر از فیبر کربنی می‌باشد.

دو نوع عمده نانولوله وجود دارد: نانولوله‌های تک دیواره^۱ که شامل یک لایه گرافیت پیچیده شده برای تشکیل لوله‌ای با قطرهای در بازه ۱-۱۰ نانومتر و طول‌های چند میکرون است. نانولوله‌های چند دیواره^۲ شامل یک آرایه از لوله‌های متحدالمرکز می‌باشند که به فاصله ۰/۳۴ نانومتر از هم جدا شده‌اند. نانولوله‌های چند دیواره می‌توانند دارای قطرهای ۲ تا ۱۰۰ نانومتر و طول‌های ۱۰ میکرون باشند.

نانولوله‌های کربنی ممکن است به روش‌های مختلفی ساخته شوند. ساخت اولیه بر روی مدل اصلاح شده تخلیه قوس الکتریکی مورد استفاده در ساخت فلورئون تکیه دارد. اما امروزه روش‌های متداولی برپایه سایش لیزری^۳ [۸]، تجزیه شیمیایی فاز بخار^۴ [۹]، مخصوصا تجزیه مونواکسید کربن^۵ [۱۰] ایجاد گردیده‌اند. باید توجه کرد که در فرایند ساخت ممکن است عیوب مختلفی در نانولوله ایجاد گردند که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها را متاثر سازد.

¹ Single-walled Carbon Nanotubes(SWCNTs)

² Multi-walled Carbon Nanotubes(MWCNTs)

³ Laser ablation

⁴ Chemical vapor deposition(CVD)

⁵ CO deposition

باید دقت کرد که تولید نانولوله کربنی تک دیواره سالم و مجزا از نظر تجربی بسیار مشکل است. به علت انعطاف پذیری بالا و انرژی سطحی بالا، آن‌ها تمایل به تجمع در دسته‌های بزرگ دارند. دسته‌ها شامل تعداد زیادی نانولوله‌های فلزی و نیمه هادی هستند. خصوصیات دسته‌ها معمولاً پایین‌تر از نانولوله‌های تک دیواره هستند. معمولاً جداسازی نانولوله‌ها در دسته نانولوله‌های کربنی مشکل است و این خود یک عامل بازدارنده در کاربردهای واقعی می‌باشد.

اما معمول‌ترین روش برای تولید نانولوله‌های کربنی روش تجزیه فاز بخار می‌باشد. نانولوله‌های ساخته شده به این روش معمولاً دارای عیوب زیادی هستند. این به آن معنی است که ساختار آن‌ها بسیار از ساختار یک گرافن پیچیده شده دور می‌باشد. خصوصیات فیزیکی آن‌ها به علت حضور عیوب به طور چشمگیری با آنچه که از یک نانولوله انتظار است، متفاوت می‌باشد. اما روش شیمیایی تولید نانولوله‌های چند دیواره به علت تولید انبوه و ارزان از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. اگر نانولوله‌ها تاکنون در صنعت مفید بوده‌اند، به علت تولید آن‌ها توسط یکی از روش‌های شیمیایی می‌باشد.

از زمانی که نانولوله‌های کربنی کشف شدند، در مقایسه با گرافیت انتظار خصوصیات مکانیکی منحصربه فرد بود. زمان زیادی بود که محققان می‌دانستند گرافیت دارای مدول داخل صفحه‌ای $1/0.6 \text{ TPa}$ می‌باشد [۱۱] و انتظار بود که نانولوله‌ها نیز دارای سفتی مشابه باشند. با اینکه استحکام کششی گرافیت هنوز به طور دقیق مشخص نشده بود؛ اما پرپلکین با استفاده از خصوصیات پیوند کربن-کربن مقدار آن را 130 GPa تخمین زد [۱۲]. علاوه بر آن بیکون در سال ۱۹۶۰ طره‌های گرافیتی را با استحکام تسلیم 20 GPa تولید کرد [۱۳]. بنابراین انتظار بود که نانولوله‌های کربنی در کلاس خود دارای استحکام و سفتی بالایی باشند.

قبل از اینکه مقادیر زیادی نانولوله به مرحله تولید برسد، یکسری کارهای شبیه سازی برای یافتن خصوصیات آن‌ها صورت گرفت. در اوایل ۱۹۹۳ اورنی [۱۴] سختی نانولوله‌های کربنی کوتاه را توسط

محاسبات چگالی موضعی آبینیشیو^۱ برای تعیین پارامترهای پتانسیل کیتینگ^۲ محاسبه نمود. مدول یانگ محاسبه شده ۱۵۰۰ GPa مشابه با گرافیت بود. این کار با مقالات دیگری که مدول یانگ را نزدیک به ۱ TPa بدون در نظر گرفتن نوع و قطر نانولوله پیش بینی می نمودند، پیگیری شد.

اولین اندازه گیری های مکانیکی واقعی روی نانولوله های کربنی چند دیواره تولید شده توسط روش تخلیه قوس صورت گرفت. چون فقط مقادیر کمی نانولوله در اختیار بود، اندازه گیری های اولیه در یک میکروسکوپ الکترون عبوری^۳ انجام گرفتند. تریسی مقدار ارتعاشات گرمایی حقیقی مشاهده شده در میکروسکوپ الکترون عبوری را اندازه گرفت [۱۵]. آن ها مقادیر ۰/۴۱-۴/۱۵ TPa را برای تعدادی از نانولوله های کربنی محاسبه کردند. سه سال بعد پونچرال ارتعاشات تشدید الکترومکانیکی را معرفی کرد و مدول یانگ را بین ۰/۷-۱/۳ TPa به دست آورد [۱۶]. علاوه بر آن فالوو خمش برگشت پذیر نانولوله های چند دیواره با شعاع انحنا ۲۵ نانومتر را مشاهده کرد و متوجه انعطاف پذیری بی نظیر آن ها شد [۱۷].

اولین اندازه گیری مستقیم توسط وونگ در سال ۱۹۹۷ صورت گرفت [۶]. آن ها از یک میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ برای اندازه گیری ثابت سفتی نانولوله های چند دیواره که از یک طرف بسته شده بودند، استفاده نمودند. مقدار متوسط مدول یانگ در حدود ۱/۲۸ TPa بدست آمده است. آن ها همچنین میانگین استحکام خمشی^۵ را در حدود ۱۴ GPa تخمین زدند. سالوات با استفاده از خمش یک نانولوله که از دو طرف بسته شده بود، مقدار متوسط مدول یانگ را حدود ۸۱۰ GPa بدست آورد [۱۸ و ۱۹].

اما کارهای نهایی توسط یو در سال ۲۰۰۰ صورت گرفت [۲۰]. آن ها نمودارهای تنش-کرنش را برای نانولوله کربنی بدست آورده و برای یکسری از نانولوله ها، مقادیر مدول یانگ ۰/۲۷-۰/۹۵ TPa بدست آمد.

^۱ Ab initio Local Density

^۲ Keating Potential

^۳ Transmission Electron Microscopy(TEM)

^۴ Atomic Force Microscopy(AFM)

^۵ Bending strength

جالب‌تر این‌که آن‌ها شکست نانولوله‌های چند دیواره را در کرنش‌های بالای ۱۲ درصد و با استحکام-های ۶۳-۱۱ GPa بدست آوردند.

۴-۱ هدف رساله

هدف از این رساله، بهبود خواص مکانیکی پی‌وی‌سی با استفاده از تقویت کننده نانولوله کربنی چنددیواره است. بدین منظور یک نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی چنددیواره به روش اسپری تولید شده و تحت آزمایش‌های کشش و خستگی قرار گرفته است. فصل اول به مقدمه‌ای بر اهمیت و کاربردهای موضوع می‌پردازد. در فصل دوم به مروری بر تحقیقات گذشته در این زمینه پرداخته شده است. فصل سوم به فرایند تولید نانوکامپوزیت که شامل ساخت دستگاه و بررسی آماری تاثیر پارامترهای موثر بر فرایند تولید می‌باشد، می‌پردازد. در فصل چهارم یک مدل مکانیک ساختاری برای نانوکامپوزیت ارائه شده است. در فصل پنجم نتایج تجربی بدست آمده برای مدول یانگ، استحکام کششی نهایی و استحکام خستگی^۱ مورد بحث قرار گرفته و با نتایج مدلسازی مقایسه شده است. در نهایت در فصل ششم به نتیجه‌گیری و پیشنهادها برای مطالعات آینده پرداخته شده است.

¹ Fatigue strength

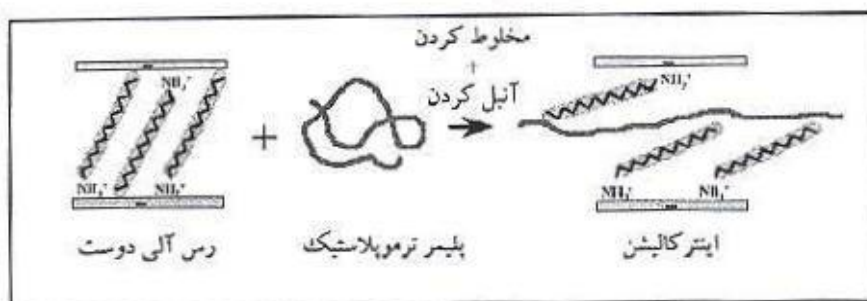
۲. مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱ فرایندهای تولید نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری

به طور کلی سه روش اساسی برای تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری وجود دارد. این روش‌ها شامل فراوری مذاب^۱، فراوری محلول^۲ و پلیمریزاسیون^۳ می‌باشد. در ادامه، این روش‌ها شرح داده خواهد شد.

۲-۱-۱ فراوری مذاب

با اینکه فراوری محلول یک روش مناسب برای پراکندگی نانولوله‌ها و تشکیل کامپوزیت به شمار می‌رود؛ اما برای بسیاری از انواع پلیمرها که غیرقابل حل هستند، مناسب نمی‌باشند [۲۱]. فراوری مذاب یک روش عمومی برای تولید نانوکامپوزیت است که به طور خاص برای پلیمرهای ترموپلاستیک مفید می‌باشد (شکل (۲-۱)). این روش از این حقیقت که پلیمرهای ترموپلاستیک ضمن گرم شدن نرم می‌شوند، استفاده می‌کند. پلیمرهای غیربلوری در بالای دمای انتقال شیشه‌ای^۴ خود فراوری می‌گردند؛ در حالیکه پلیمرهای شبه بلوری نیازمند گرم شدن بالای نقطه ذوب خود هستند تا به نرمی کافی برسند. از مزیت‌های این روش، صرف نظر از سازگاری آن با روش‌های صنعتی استاندارد، سرعت و سادگی آن می‌باشد.



شکل (۲-۱) فرآیند مخلوط سازی مستقیم به صورت شماتیک [۲۱]

¹ Melt Processing

² Solution Processing

³ Polymerization

⁴ Glass Transition

به طور کلی، فراوری مذاب با ذوب گلوله‌های پلیمر برای تشکیل مایع ویسکوز سروکار دارد. هر افزودنی از قبیل نانولوله کربنی می‌تواند توسط ترکیب برشی با مذاب ترکیب شود. پس نمونه‌های حجمی می‌توانند توسط روش‌هایی از قبیل قالب‌ریزی فشاری، تزریق قالب و اکستروژن ساخته شوند. اما مهم بهینه‌سازی در شرایط فراوری است، نه فقط برای انواع نانولوله بلکه برای کل بازه ترکیب پلیمر-نانولوله. به این علت که نانولوله‌های می‌توانند خصوصیات مذاب از قبیل ویسکوزیته را متاثر کنند که منجر به تخریب غیرمنتظره پلیمر تحت شرایط نرخ‌های برشی بالا می‌گردد.

معمولاً برای تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوالیاف کربنی از این روش استفاده می‌شود. محدودیت این روش میزان فاز تقویت کننده یا همان مواد پرکننده است. به عنوان مثال برای تولید نانوکامپوزیت سیلیکا/پلی پروپیلن حداکثر میزان نانوذرات سیلیکا ۲۰ درصد وزنی می‌تواند باشد. البته به نظر می‌رسد آگلومره شدن^۱ (کلوخه شدن یا به هم چسبیدن) ذرات نیز از دیگر محدودیت‌های این روش باشد. این فرآیند بدلیل قابلیت آن برای کاربردهای صنعتی، بسیار مورد توجه است.

۲-۱-۲ فراوری محلول

با استفاده از این روش می‌توان بر بعضی از محدودیت‌های روش مخلوط سازی مستقیم غلبه کرد، ضمن آنکه می‌توان میزان آگلومراسیون و توده‌ای شدن نانوذرات در ماده پلیمری را کاهش داد [۲۱]. در این روش به دو صورت می‌توان نانوکامپوزیت‌های پلیمری را تولید کرد. اگر ماده زمینه پلیمری و نانوذرات تقویت کننده آن در یکدیگر قابل حل شدن باشند، محلول حاصل را می‌توان در یک قالب، ریخته‌گری کرده و نانوکامپوزیت تولید نمود. در غیر این صورت مخلوط مواد نانوکامپوزیت در یک حلال حل شده و در نهایت با تبخیر حلال، نانوکامپوزیت مورد نظر به دست می‌آید.

¹ Agglomeration

شاید متداول‌ترین روش برای تولید کامپوزیت‌های نانولوله-پلیمر، اختلاط نانولوله‌ها و پلیمر در یک حلال مناسب قبل از تبخیر حلال برای تشکیل یک فیلم کامپوزیت باشد. یکی از مزایای این روش، وارد نمودن پودر نانولوله‌ها در یک حلال برای تسهیل در پراکندگی و عدم توده شدن می‌باشد. تقریباً همه روش‌های فرایند محلول، مبتنی بر تغییرات روی یک چارچوب عمومی هستند که می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

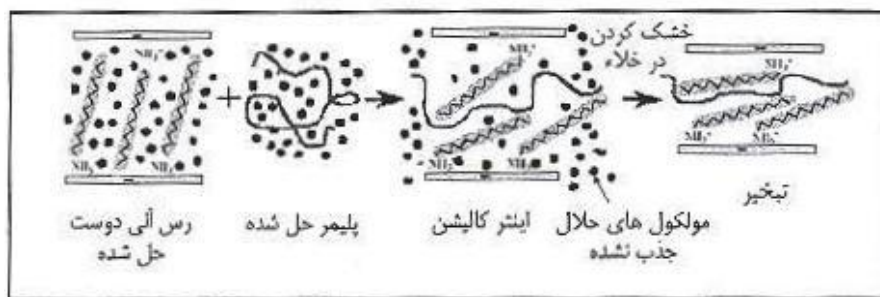
۱- پراکندگی نانولوله‌ها در یک حلال یا یک محلول پلیمر توسط تحریک فعال (انرژی)

۲- اختلاط نانولوله‌ها و پلیمر در محلول توسط تحریک فعال

۳- تبخیر کنترل شده محلول برای باقی گذاشتن یک فیلم کامپوزیت

عموماً تحریک توسط همزن مغناطیسی^۱، اختلاط برشی^۲، رفلکس^۳ یا متداول‌تر اولتراسونیک^۴ فراهم می‌گردد.

ایجاد صوت یا اولتراسونیک می‌تواند به دو شکل ایجاد گردد: ایجاد صوت ملایم در یک وان، یا ایجاد صوت با قدرت بالا با استفاده از یک نوک یا شیپور. شکل (۲-۲) اینترکالیشن^۵ پلیمر به روش محلولی را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



شکل (۲-۲) اینترکالیشن پلیمر به روش محلولی. نقاط سیاه، مولکول‌های حلال می‌باشند [۲۱]

¹ Magnetic Stirring

² Shear Mixing

³ Reflux

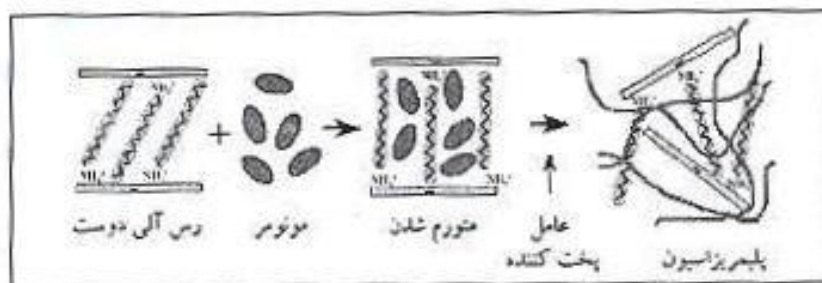
⁴ Ultrasonic

⁵ Intercalation

۳-۱-۲ پلیمریزاسیون

طی ده سال گذشته، روش پلیمریزاسیون درجا^۱ در حضور نانولوله‌های کربنی بشدت برای تولید پلیمرهای پیوندی با نانولوله‌های کربنی و در نتیجه مواد کامپوزیتی پایه پلیمری گسترش یافته‌اند. مزیت مهم این روش، توانایی پیوند درشت‌ملکول‌های پلیمر بر روی دیواره نانولوله کربنی می‌باشد. در ضمن، یک روش بسیار مناسب است که اجازه تهیه کامپوزیت‌ها با بارگذاری بالا را می‌دهد و قابلیت ترکیب تقریباً با تمام پلیمرها را دارد. این روش به طور خاص برای پلیمرهایی که غیرقابل حل هستند و یا از نظر گرمایی ناپایدار هستند مهم می‌باشد، که نمی‌توانند به روش‌های فراوری مذاب و محلول تولید شوند.

در این روش، پلیمریزاسیون بستر پلیمری در حضور نانوذرات انجام می‌شود و منومر در حین تکثیر، ذرات پر کننده را در بر می‌گیرد (شکل (۳-۲)). نکته کلیدی در این روش، نحوه توزیع ذرات نانو در منومر است. با کنترل پیوند بین ذرات نانو و ماده زمینه، می‌توان توزیع مورد نظر را به دست آورد. بسیاری از نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری را می‌توان با این روش تولید کرد [۲۱]. البته به علت تخصصی بودن این روش در حوزه مواد و پلیمر، گزارش‌های ارائه شده در این زمینه نسبت به دو روش فراوری مذاب و محلول بسیار کمتر است. بنابراین در بخش بعدی که مربوط به خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌باشد، از ارائه نتایج مربوط به روش پلیمریزاسیون صرف نظر شده است.



شکل (۳-۲) فرایند پلیمریزاسیون درجا به صورت شماتیک [۲۱]

¹ In-situ polymerization

۲-۲ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری، به روش تولید آن‌ها بستگی دارد. بنابراین در ادامه، نتایج خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری بدست آمده از دو روش فراوری محلول و مذاب مورد بحث قرار گرفته است.

۲-۲-۱ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری تولید شده به روش فراوری محلول

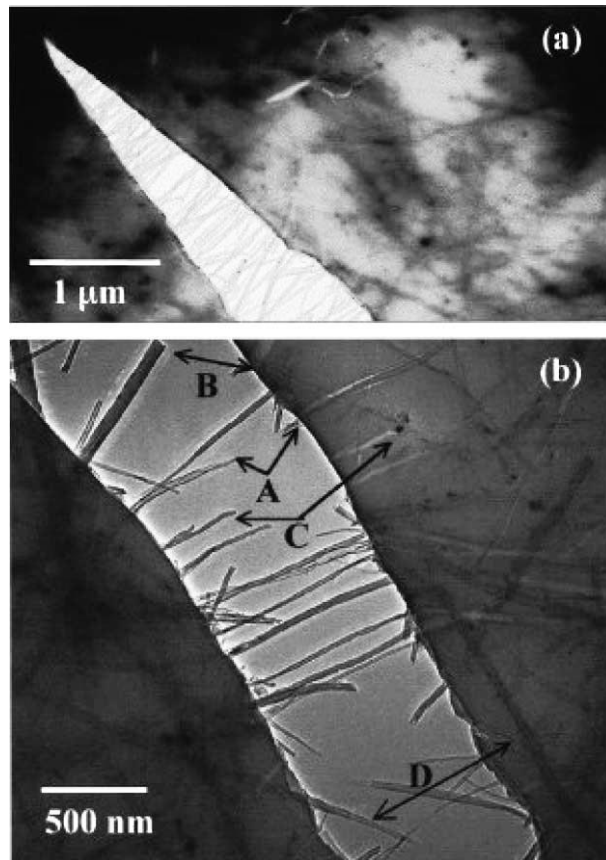
اولین مطالعه خواص مکانیکی بر روی کامپوزیت‌های پلیمر/نانولوله توسط شافر و ویندل در سال ۱۹۹۹ صورت گرفته است [۲۲]. آن‌ها اندازه‌گیری‌های تحلیل گرمایی مکانیکی-دینامیکی^۱ را بر روی فیلم‌های CVD-MWNT/PVA با ۶۰ درصد وزنی^۲ (۶۰wt.%) نانولوله کربنی انجام دادند. مدول یانگ ۶ GPa برای پلیمر به ۱۲ GPa برای نانوکامپوزیت افزایش یافت؛ اما تقویت شدگی بسیار کمی مشاهده گردید. نتایج بهتری را می‌توان در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر مشاهده نمود. این موضوع در واقع بازتاب این حقیقت است که ماتریس‌های نرم‌تر را آسان‌تر می‌توان تقویت کرد.

اندکی بعد، کیوان و همکارانش با استفاده از آزمایش کشش، کامپوزیت‌های CVD-MWNT/PS را مورد مطالعه قرار دادند [۲۳]. آن‌ها افزایش مدول یانگ از ۱/۲ GPa برای PS تا ۱/۶۲ GPa و ۱/۶۹ GPa برای کامپوزیت‌های پر شده با ۱wt.% از به ترتیب نانولوله‌های کوتاه (تقریباً ۱۵ میکرومتر) و بلند (تقریباً ۵۰ میکرومتر) بدست آوردند. آن‌ها در ضمن یک افزایش در استحکام کششی از ۱۲/۸ MPa تا ۱۶ MPa را برای هر دو نوع نانولوله با ۱wt.% مشاهده نمودند. در تلاشی برای درک مکانیزم تقویت، کیوان آغاز تشکیل یک ترک را در TEM بررسی نمود. سپس توانست شکاف‌هایی را در محل ترک که توسط نانولوله-ها پل زده شده بودند، مشاهده کند. هنگامی که شکاف‌ها به طول تقریبی ۸۰۰ nm رسیدند، نانولوله‌هایی

^۱ Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

^۲ Weight percent

را که دچار شکست و یا از ماتریس بیرون زده شده بودند مشاهده نمود (شکل (۲-۴))؛ این موضوع نشان می‌دهد که پیوندهای بین لایه‌ای در همه جا یکنواخت نیستند و در ضمن نشان می‌دهد که نانولوله‌ها از نظر مکانیکی به ضعیف‌ترین نقاط خودشان محدود هستند که احتمالاً به عیوب ساختاری آن‌ها مرتبط می‌گردد.



شکل (۲-۴) مشاهده ترک و گسترش آن در یک فیلم نازک MWNT/PS تحت تنش‌های حرارتی [۲۳]

صفادی و همکارانش نیز با استفاده از آزمایش کشش به بررسی نانوکامپوزیت‌های MWNT/PS پرداختند [۲۴]. آن‌ها افزایشی در مدول یانگ از ۱۵۳ GPa تا ۳/۴ GPa را با ۲/۵٪ حجمی^۱ (۲/۵vol.٪) و همچنین افزایش در استحکام از ۱۹/۵ MPa تا ۳۰/۶ MPa را با همان سطح بارگذاری یافتند. افزایش

¹ Volume percent

مشابه برای فیلم‌های کلفت (۴۰۰ میکرومتر) و فیلم‌های نازک (۴۰ میکرومتر) نشان داد که جهت‌گیری نانولوله‌ها بسته به ضخامت فیلم کامپوزیت به مقدار کمی تغییر می‌کند. درضمن در تایید کار کیوان، نانولوله‌ها هم دچار شکست شده و هم بیرون زده شده بودند. اما باید توجه کرد که مطالعه میکروسکوپی دیگری بر روی سطوح شکست کامپوزیت‌های شامل SWCNT تولید شده به روش قوس الکتریک فقط بیرون زدگی نانولوله را نشان داد و هیچ شکستی در نانولوله رخ نداد [۲۵]. این موضوع، بیانگر مشکلات ناشی از استحکام کم نانولوله‌های تولید شده به روش CVD می‌باشد.

پلی وینیل الکل به عنوان ماتریس توسط کادک در سال ۲۰۰۲ مورد استفاده قرار گرفت [۲۶]. آن‌ها آزمایش‌های نانوسختی را بر روی فیلم‌های ساخته شده از MWNT و هر دو پلیمر PVA و پلی‌وینیل-کربازول^۱ به روش قالب چرخان انجام دادند. افزایش در مدول یانگ از ۷ GPa تا ۱۲/۶ GPa با ۰/۶٪ حجمی در PVA و ۲ GPa تا ۵/۶ GPa با ۴/۸٪ حجمی را در PVK مشاهده نمودند. افزایش مدول یانگ در PVA با توجه به درصد حجمی پایین آن، کادک را وادار به مطالعات بیشتری نمود. او مورفولوژی ماتریس‌های پلیمری را با استفاده از گرماسنجی پویشی تفاضلی^۲ مورد مطالعه قرار داد. آن‌ها مشاهده نمودند که میزان بلورینگی^۳ PVA به صورت خطی با مقدار نانولوله افزایش می‌یابد، در صورتی که چنین چیزی در نمونه‌های PVK مشاهده نمی‌گردد. این موضوع نشان می‌دهد که اختلاف در میزان تقویت-شدگی می‌تواند به حضور یک لایه میانی بلورین (میان نانولوله و پلیمر) در کامپوزیت‌های PVA مرتبط باشد. در ضمن، احتمالاً بیانگر این حقیقت است که انتقال تنش می‌تواند توسط ایجاد یک لایه میانی منظم، به حداکثر مقدار خود برسد؛ همانند آنچه فرنکلند پیشنهاد کرده است [۲۷]. اما ولاسکو-سانتوس و همکارانش افزایش زیادی را در مدول یانگ از ۰/۷۱ GPa برای پلیمر PMMA تا ۲/۳۴ GPa در ۱wt٪ از MWNT مشاهده نمودند [۲۸]. این نتیجه با نتایج کادک هماهنگ می‌باشد. اما در این کار، هیچ بلورینگی

^۱ Polyvinyle carbazole(PVK)

^۲ Differential scanning caloimetry(DSC)

^۳ Crystanillity

مشاهده نشده است. این موضوع نشان می‌دهد که انتقال تنش خوب، می‌تواند در یک لایه میانی غیربلوری نیز بدست آید.

مدول و استحکام تنها مواردی نیستند که توسط جاسازی نانولوله در پلیمر افزایش می‌یابند. روئان و همکارانش بر روی کامپوزیت‌های MWNT و پلی اتیلن پرچگال^۱ مطالعاتی را انجام دادند [۲۹]. آن‌ها افزایش نسبتاً کمی را در مدول از ۰/۹۸ GPa تا ۱/۳۵ GPa مشاهده نمودند. مقداری افزایش در استحکام نیز از ۸/۳ MPa تا ۱۲/۴ MPa مشاهده گردید. اما نتیجه موثر، دستیابی به صfbندی نانولوله‌ها در فیلم با استفاده از کشش داغ بود. با افزایش نسبت کشش، مدول و استحکام در کامپوزیت نیز با نرخ مشابه افزایش می‌یابد. سفتی در فیلم‌های نانوکامپوزیتی خیلی سریع‌تر افزایش می‌یابد (با رسیدن به ۱۵۰ MPa برای نسبت کشش ۷۰).

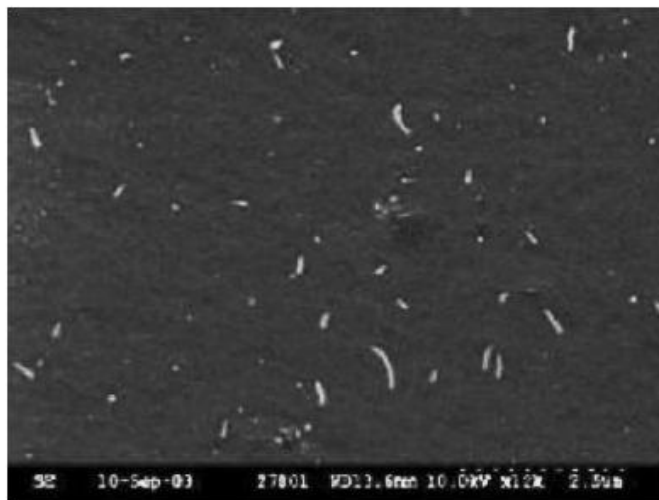
با اینکه معلوم بود هر دو CVD-MWNT و arc-MWNT^۲ برای تقویت پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما هنوز نوع بهینه نانولوله روشن نبود. این سوال توسط کادک در سال ۲۰۰۴ پاسخ داده شد [۳۰]. آن‌ها نانوکامپوزیت‌هایی را با ماتریس پلی وینیل الکل و با پرکننده‌های: SWNT، DWNT^۳، CVD-MWNT و arc-MWNT ساختند و متوجه شدند که برای تمام انواع نانولوله، بجز SWNT، میزان تقویت‌شدگی با قطر نانولوله‌ها ارتباط معکوس دارد. آن به این معنی است مدول یانگ نانولوله مستقیماً با کل مساحت سطح فصل مشترک در فیلم مقیاس بندی می‌گردد. اما برای کامپوزیت‌های شامل SWNT، میزان تقویت‌شدگی بسیار کمتر از روش موردانتظار بود. دلیل آن به علت لغزش نانولوله‌ها از دسته‌های خود توضیح داده شده است. بنابراین بر طبق این تحقیق، بهینه‌ترین نانولوله‌ها برای تقویت در کامپوزیت CVD-MWNT می‌باشند.

^۱ High density polyethylene(HDPE)

^۲ Electric arc- MWNT

^۳ Double-walled carbon nanotube

این ادعا اندکی بعد توسط کلمن و همکارانش مورد آزمایش قرار گرفت [۳۱]. آن‌ها نانوکامپوزیت پایه PVA را با استفاده از پرکننده‌های MWNT با قطر تقریبی ۱۵nm مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها افزایش چشمگیری در مدول یانگ از ۱/۹۲ GPa تا ۷/۰۴ GPa در کسر حجمی ۰/۰۶ wt. مشاهده نمودند. در ضمن افزایشی در استحکام کششی نهایی از ۸۱ MPa تا ۳۴۸ MPa مشاهده شد. علاوه براین، مطالعه بر روی سطوح شکست کامپوزیت نشان می‌دهد که نانولوله‌ها بیرون کشیده شده‌اند. اما قطر نانولوله‌های بیرون کشیده شده نشان می‌دهد که یک لایه پلیمر متصل شده به نانولوله در سطح شکست باقی مانده است. ضخامت این لایه بسیار مشابه با ضخامت اندازه گیری شده از یک پوشش پلیمر بلورین توسط MWNT بود. این موضوع تایید می‌کند که حضور بلورینگی بین لایه‌ای، تاثیر بسیار زیادی بر روی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها دارد (شکل (۵-۲)).



شکل (۵-۲) تصویر SEM از سطح شکست کامپوزیت MWNTs/PVA [۳۰]

۲-۲-۲ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری تولید شده به روش فراوری مذاب

در این قسمت خصوصیات مکانیکی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده به روش فراوری مذاب بررسی می‌گردد. اولین کار در این زمینه توسط جین و همکارانش گزارش شده است که PMMA پر شده با arc-MWNT را

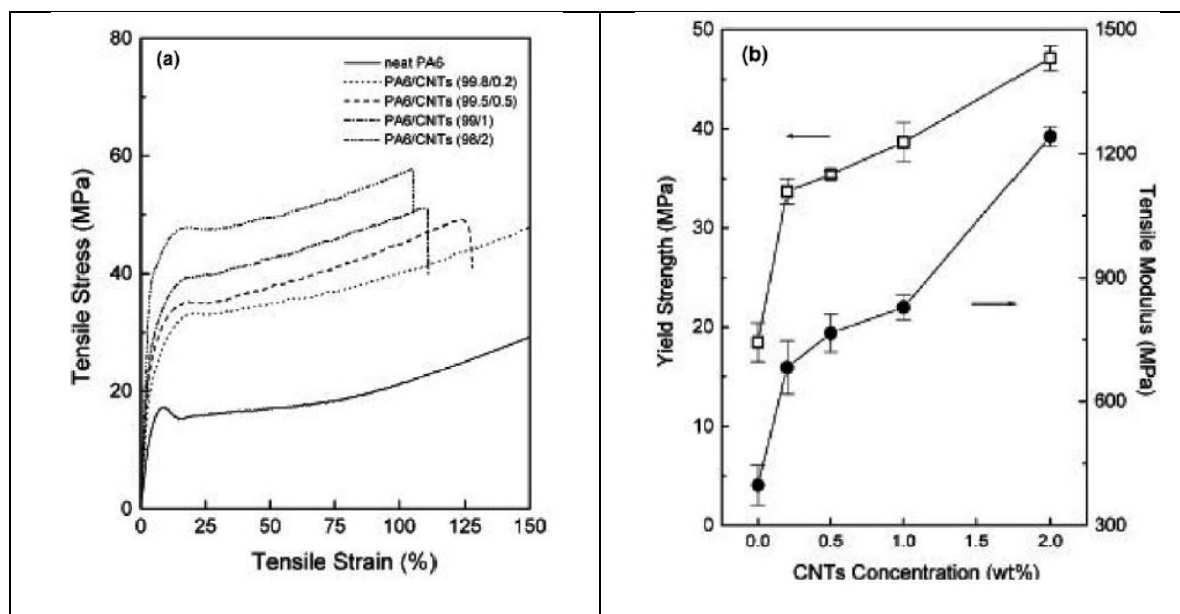
مورد آزمایش قرار دادند و افزایشی در مدول یانگ از ۰/۷ GPa تا ۱/۶۳ GPa را با ۱۷wt.% نانولوله مشاهده نمودند [۳۲]. در ادامه، این مسئله در سال ۲۰۰۲ توسط دو مطالعه دیگر بر روی MWNT/PS پیگیری شد [۳۳ و ۳۴]. در این گزارش‌ها، مدول یانگ از ۲ GPa تا ۲/۶ GPa و ۴/۵ GPa به ترتیب در ۵wt.% و ۲۵vol.% افزایش یافته بود. در هر دو گزارش، تشکیل شکاف‌هایی در سطوح شکست توسط مطالعه میکروسکوپی مشاهده می‌شود. در یکی از این گزارش‌ها، نانولوله‌هایی که در سطح شکست از زمینه بیرون کشیده شده بودند، هنوز یک لایه از پلیمر را بر روی خود داشتند که نشان‌دهنده پیوندهای قوی میان پلیمر و نانولوله بودند [۳۴].

اما در سال ۲۰۰۴، تعدادی از محققان بهبودهای چشمگیری را در خواص مکانیکی یافتند. مینکه و همکارانش، کامپوزیت‌هایی را از PA6 و CVD-MWNT ساختند [۳۵]. آن‌ها مدول یانگ پلیمر را تقریباً به دو برابر، یعنی از ۲/۶ GPa تا ۴/۵ GPa با ۱۲/۵wt.% رساندند. اما این افزایش همراه با کاهش از ۴٪ تا ۴۰٪ در میزان نرمی نمونه‌ها بود. در ادامه آن‌ها PA6 و ABS را به همراه MWNT ترکیب نمودند و افزایش بسیار کمی را از ۱/۹۷ GPa تا ۲/۵۱ GPa با ۷/۵wt.% مشاهده نمودند. این موضوع را می‌توان به مشاهدات TEM از نمونه‌ها که در آن نانولوله‌ها فقط در فاز PA6 مستقر شده بودند، نسبت داد. در این ترکیب سه فازی، کاهش در شکل‌پذیری از ۱۰۴٪ تا ۴۰٪ به همراه کاهش در استحکام در مقابل ضربه مشاهده شده است.

ژانگ و همکارانش کامپوزیت‌هایی را از PA6 و CVD-MWNT ساختند [۳۶]. آن‌ها افزایش سه برابری در مدول یانگ از ۰/۴ GPa تا ۱/۲۵ GPa با ۲wt.% نانولوله را مشاهده نمودند. در ضمن افزایشی در استحکام تسلیم از ۱۸ MPa تا ۴۷ MPa با افزایش مشابهی در استحکام نهایی مشاهده شد. بعلاوه هیچ کاهشی در سفتی نانوکامپوزیت مشاهده نگردید و فقط مقدار کمی کاهش از ۱۵۰٪ تا ۱۱۰٪ برای شکل-

پذیری مشاهده شد. این نتایج جالب را می‌توان به پراکندگی خوب و چسبندگی که در میکروسکوپ مشاهده گردیده است، نسبت داد (شکل (۶-۲)).

در کامپوزیت‌های شامل نانولوله‌های عامل‌دار^۱، استحکام برشی بالاتری انتظار است. ایجاد پیوندهای کووالانسی میان زنجیره‌های بلند پلیمر و عامل‌های نانولوله باعث ایجاد پیوندهای قوی می‌گردد. گروه‌های عاملی باعث ایجاد سازگاری میان پلیمر و حلال می‌گردد؛ بنابراین باعث پراکندگی بهتر نانولوله‌ها در پلیمر و در نتیجه بهبود بهتر خواص کامپوزیت خواهد شد.



(الف)

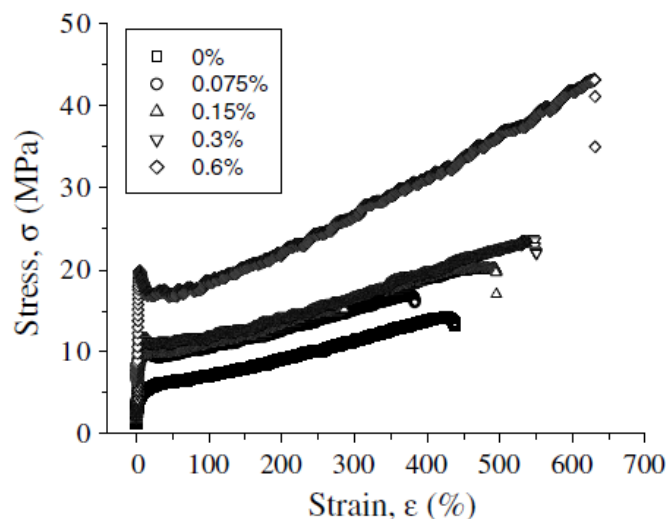
(ب)

شکل (۶-۲) (الف) منحنی تنش-کرنش (ب) مدول یانگ و استحکام تسلیم برای کامپوزیت MWNT/PA6 [۳۶]

بلیک و همکارانش، PP کلریزه شده را با CVD-MWNT ترکیب نمودند و مدول یانگ را از ۰/۲۲ GPa تا ۰/۶۸ GPa افزایش دادند [۳۷] (شکل (۷-۲)). همچنین استحکام نهایی و سختی به ترتیب از

¹ Functionalized Nanotubes

PMMA را توسط PMMA و هوآنگ و همکارانش یافت. 10.8 J/s تا 24 J/s و 49 MPa تا $12/5 \text{ MPa}$ پیوند زده شده به arc-MWNT تقویت نمودند [38]. آن‌ها افزایش در مدول یانگ را توسط تحلیل مکانیکی دینامیکی^۱ از $2/9 \text{ GPa}$ تا 29 GPa با اضافه نمودن 20 wt. نانولوله کربنی مشاهده نمودند. این نتیجه به دو دلیل چشمگیر است. اول اینکه آن‌ها به خوبی عامل دار کردن arc-MWNT را که در مقایسه با عامل دار نمودن CVD-MWNT مورد بحث است، کنترل نمودند. علاوه بر این، پراکندگی خوب و افزایشی پیوسته در مدول یانگ تا 20 wt. مشاهده گردیده است که کم نظیر است. واماندگی نانولوله‌ها به شکل "شمشیر و غلاف"^۲، انتقال تنش بین لایه‌ای خوبی را نشان می‌دهد (شکل (۲-۸)).



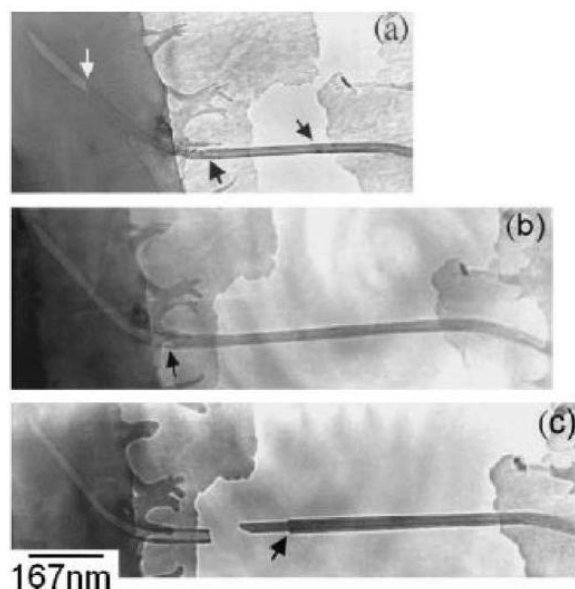
شکل (۲-۷) منحنی تنش-کرنش برای برخی از کامپوزیت‌های ساخته شده از نانولوله‌های کربنی عامل دار شده و پلی-پروپیلین کلریزه شده [37]

در اکثر مقالات که بر روی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری تحقیق نموده‌اند، به جنبه‌های مختلفی از بهبود خواص پرداخته شده است. اما به طور معمول، اغلب آن‌ها به افزایش در مدول یانگ و استحکام

¹ Dynamic Mechanical Analysis(DMA)

² Sword and Sheath

کششی نهایی تمرکز نموده‌اند. برخلاف مواد الاستیک نظیر فلزات که در آن‌ها بین نیروی اعمالی و جابجایی حاصل اختلاف فازی وجود ندارد، برای مواد ویسکوالاستیک نظیر کامپوزیت‌های گرمانرم بین جابجایی اعمالی و نیروی اندازه‌گیری شده، اختلاف فاز وجود دارد؛ که با اندازه‌گیری این اختلاف فاز سه ویژگی مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب میرایی محصول بدست می‌آید [۳۹]. زال و همکارانش به بررسی دمای تاثیر دمای فراوری و تولید بر روی خواص الاستیک و ویسکوالاستیک کامپوزیت‌های زمینه پی‌وی‌سی تقویت شده با الیاف شیشه پرداختند. آزمایش حرارتی مکانیکی آن‌ها در حالت خمش سه نقطه‌ای نشان داد که دمای 230°C دمای مناسب آغستگی پی‌وی‌سی و الیاف شیشه است و مدول ذخیره کامپوزیت حاصل با افزایش دما از 160°C تا 230°C افزایش می‌یابد [۴۰]. اگرچه مایلز و همکارانش با استفاده از روش مشابه و افزایش دما تا 120°C نشان دادند که مدول ذخیره و خمش کامپوزیت اپوکسی و کربن تا ۹۸ درصد افت می‌کند که با سرد کردن مجدد قابل بازیابی است [۴۱]. برخی از نتایج بدست آمده در سال‌های اخیر برای بهبود خواص مکانیکی پلیمرهای مختلف توسط نانولوله‌های کربنی در جدول (۱-۲) آمده است.



شکل (۸-۲) تصویر TEM از واماندگی یک MWNT پل زده شده میان شکاف در فیلم نانوکامپوزیت [۳۸]

جدول (۱-۲) نتایج خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری/نانولوله کربنی در تحقیقات مختلف

سال	استحکام نهایی.٪	مدول یانگ.٪	درصد وزنی.٪	مواد کامپوزیت	محقق
۱۹۹۹	۱۵۰	۲۰۰	۶۰	PVA/MWNTs	MSP.Shaffer[۲۲]
۲۰۰۰	۸۰	۴۱	۱	PS/MWNTs	D.Qian[۲۳]
۲۰۰۲	۳۱۰۰	۲۷۰۰	۵۰	PEI/MWNTs	AA.Mamedov[۴۲]
۲۰۰۲	۱۰۰	۱۰	۴۰	PS/MWCNTs	R.Andrews[۳۲]
۲۰۰۲	۹۰	۸۰	۰/۶	PVA/MWNTs	B.Safadi[۲۴]
۲۰۰۳	۹۳	۳۱	۵	ABS/MWCNTs	ML.Shofner[۴۳]
۲۰۰۴	۰	-۲	۰/۵	HDPE/SWCNTs	X.Tong[۴۴]
۲۰۰۴	۳۵	-۵	۲/۵	PVA/MWNTs	MC.Paiva[۴۵]
۲۰۰۵	۱۰۰	۱۰	۰/۵	PU/MWNTs	W.Chen[۴۶]
۲۰۰۵	۲۰۰	۱۵۰	۱	PP/SWNTs	TE.Chang[۴۷]
۲۰۰۶	۲۲۰	۱۶۴	۱	Naylon6/MWNTs	H.Mahfuz[۴۸]
۲۰۰۷	۲۳۰	۴۴۰	۱/۵	PEO/MWNTs	BX.Yang[۴۹]
۲۰۰۷	۴۰	۸۴	۰/۲	PVC/MWNTs	JH.Shi[۵۰]
۲۰۰۹	۱۳	۱۸	۱	PA6/MWNTs	D.Yan[۵۱]
۲۰۰۹	۴۶	۴۷	۰/۵	PC/MWCNTs	KH.Kim[۵۲]
۲۰۱۰	۳۷-۳۹	۴۰-۵۷	۵	PP/MWCNTs	M.Naffakh[۵۳]
۲۰۱۰	۲۰	۲۷/۵	۵	MDPE/MWNTs	M.Noroozi[۵۴]
۲۰۱۱	۲۲	۳۲	۲	PP/MWNTs	Y.Lui[۵۵]
۲۰۱۲	۱۸	-	۱	PEEK/GF-CNTs	B.Ashrafi[۵۶]
۲۰۱۳	۱۱	۳۰	۰/۱	PS/MWNTs	M.Shokrieh[۵۷]
۲۰۱۴	۳۰	۶۳	۱	PE/MWNTs	L.Wei[۵۸]
۲۰۱۴	۲۱/۵	۴۰	۰/۴۵	PBT-PC/MWNTs	CP.Rejisha[۵۹]
۲۰۱۴	۱۵	۲۳	۱	PP/F-CNTs	M.Naffakh[۶۰]
۲۰۱۴	۸	۴۴	۲	PVC/MWNTs	M.Hasan[۶۱]
۲۰۱۵	۲۲/۵	-۲۹	۱۵	Epoxy-PVA/CNTs	X.Wang[۶۲]
۲۰۱۵	۳۰	۳۵	۵	Epoxy/MWNTs	X.Zakaria[۶۳]
۲۰۱۶	۲۲	۱۸	۱	Epoxy/CNTs	J.Cha[۶۴]

۲-۳ برهمکنش نانولوله کربنی و پلیمر

چهار نیاز اساسی برای تقویت موثر سیستم کامپوزیتی وجود دارد: ۱- نسبت ظاهری بالا، ۲- پراکندگی

خوب، ۳- جهت گیری مناسب و ۴- انتقال تنش بین لایه‌ای

احتمالا توزیع یا پراکندگی، موضوع مهمی بشمار می‌آید. نانولوله‌ها باید به طور یکنواخت توزیع شوند، به طوری که هر یک از آن‌ها با پلیمر پوشانده شود. این موضوع از جهت انتقال یافتن موثر بار در شبکه نانولوله ضروری است. همچنین منجر به یک توزیع تنش با یکنواختی بیشتر و کاهش میزان تمرکز تنش خواهد شد. اثرات پراکندگی ضعیف را می‌توان در سیستم با افزایش بارگذاری نانولوله، در نقاطی که انباشتگی آغاز می‌گردد، مشاهده نمود؛ که عموما با کاهش در استحکام و مدول همراه است.

اما مهمترین نیازمندی برای تقویت یک کامپوزیت با نانولوله کربنی، تنش‌های خارجی اعمال شده به کامپوزیت که به نانولوله‌ها انتقال می‌یابند، می‌باشد. با استفاده از تقریب ساده کرنش‌های یکسان که بیان می‌کند، هر دو ماتریس و نانولوله به طور مساوی کشیده می‌شوند، می‌توان نسبت بار تحمل شده توسط

نانولوله به بار تحمل شده توسط ماتریس $\frac{F_{NT}}{F_m}$ را به صورت زیر نشان داد [۱۲]:

$$\frac{F_{NT}}{F_m} = \frac{Y_{NT}}{Y_m} \frac{V_f}{1 - V_f} \quad (۱-۲)$$

که نشان می‌دهد پرکننده‌ها سهم زیادی را در تحمل بار ایفا می‌کنند ($Y_{NT} \gg Y_m$).

در واقعیت با اعمال یک تنش خارجی σ ، ماتریس متحمل کرنش ε بزرگتری نسبت به نانولوله خواهد

شد؛ زیرا $Y_{NT} \gg Y_m$ و $\sigma = Y\varepsilon$. این موضوع باعث ایجاد یک حوزه برشی با تنش برشی $\tau_s(r)$ در اطراف

نانولوله می‌گردد که با فاصله گرفتن از نانولوله، یعنی r کاهش می‌یابد. در مجاورت نانولوله، تنش برشی در

ماتریس $\tau_s(R)$ می‌تواند خیلی بزرگ شود (r شعاع نانولوله است). این تنش برشی ماتریس $\tau_s(R)$ در

حداصل^۱ نانولوله و ماتریس است که انتقال تنش به نانولوله را کنترل می‌کند. نیروی اعمال شده به نانولوله dF روی طول dl به صورت زیر بیان می‌گردد [۱۲]:

$$dF = 2\pi R \tau_s(R) dl \quad (2-2)$$

در ضمن می‌توان مشاهده کرد که $\tau_s(R)$ با اعمال تنش خارجی (برای تنش های کوچک) به صورت خطی افزایش می‌یابد. این بدان معنی است که نیرو و بنابراین تنش احساس شده توسط نانولوله به صورت خطی با تنش خارجی افزایش می‌یابد. اما در بعضی مقادیر بحرانی از تنش بحرانی حداصل $\tau_s(R)$ ، هم ماتریس در مجاورت سطح مشترک و هم پیوند نانولوله-ماتریس از هم گسیخته خواهد شد. این مقدار تنش برشی به عنوان استحکام برشی حداصل^۲ شناخته شده است و حداکثر انتقال تنش را تعیین می‌کند.

استحکام برشی حداصل یک پارامتر مهم برای هر کامپوزیت تقویت شده با فیبر یا نانولوله کربنی است و مطالعات زیادی به آن پرداخته شده است. اولین سوال این است که آیا اصلاً تنشی به نانولوله منتقل شده است یا نه؟ آن را می‌توان بدرستی توسط طیف سنجی رامان مشخص کرد. می‌دانیم که پیوند D رامان به تنش در نانولوله‌ها حساس هستند [۲۹و۶۵]. هنگامی که نانولوله‌ها تحت تنش هستند، این پیک تمایل به افت در مقدار فرکانس دارد. شیب این کاهش به عنوان تابعی از کرنش، متناسب با مدول نانولوله با یک ضریب تناسب گزارش شده در بازه $0.2 \text{ GPa} / \text{cm}^{-1}$ می‌باشد [۲۹]. محاسباتی برای پیش-بینی استحکام برشی حداصل صورت گرفته است. فرنکلند با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک ملکولی، مقدار IFSS را تقریباً $2/5 \text{ MPa}$ برای هر دو ماتریس بلوری^۳ و غیربلوری پلی اتیلین تخمین زد [۲۷]. لیاو و لی مقدار بزرگتری برابر 160 MPa را برای کامپوزیت MWNT/PS تخمین زدند [۶۶]. وونگ و همکارانش یک مقدار مشابه برابر 186 MPa را برای کامپوزیت MWNT/PS و مقدار 138 MPa را برای کامپوزیت MWNT/Epoxy بدست آوردند [۶۷]. علاوه بر این، لردی و یو تنش اصطکاکی حداکثر را برای پلیمرهای

¹ Interface

² Interfacial Shear Strength (IFSS)

³ Crystalline

پوشش داده شده با SWCNTs محاسبه نمودند [۶۸]. این نیروهای اصطکاکی با IFSS مرتبط هستند. لردی مقداری مابین ۸MPa و ۱۳۵MPa را بدست آورد. وال و همکارانش مدل فرنکل-کنترو را برای مرتب نمودن مونولایه‌های پلیمر پوشاننده SWCNTs به کار گرفتند تا نشان دهند که کرنش القا شده می‌تواند منجر به انتقال کرنش بسیار بزرگتری شود [۶۹].

با آنکه اندازه‌گیری IFSS برای پرکننده‌هایی مانند نانولوله‌های کربنی هنوز مورد بحث زیادی است، بعضی پیشرفت‌ها در این زمینه ایجاد گردیده است. وگنر با استفاده از مشاهدات TEM از تنش القا شده برای شکست نانولوله، مقدار آن را ۵۰۰MPa تخمین زد [۷۰]. این مقدار بسیار بزرگ را می‌توان به پیوند کووالانسی میان نانولوله و ماتریس نسبت داد. کوپر از یک AFM برای قرار دادن نانولوله‌های برآمده از حفره‌ها در یک فیلم MWNT/Epoxy استفاده نمود [۲۹]. آن‌ها یک مقدار IFSS برابر ۳۰۰-۴۰۰MPa را برای نانولوله‌های کوتاه و مقادیر ۳۰-۹۰MPa را برای نانولوله‌های بلند مشاهده نمودند. باربر و همکارانش یک MWCNT را بر روی نوک AFM نصب کرده و داخل فیلم پلیمر گرما دیده وارد کردند. ضمن خنک شدن، نیروی موردنیاز برای بیرون کشیدن نانولوله را اندازه گرفته و مقادیر ۲۰-۹۰MPa را بدست آوردند [۷۱ و ۷۲].

با وجود اینکه مقادیر بدست آمده به طور چشمگیری با یکدیگر متفاوت هستند، اما به نظر می‌رسد که همپوشانی میان نتایج تجربی و نظری، IFSS در حدود ۵۰-۱۰۰ MPa را پیشنهاد می‌کند. اما باید دقت نمود که همه این نتایج برای کامپوزیت‌هایی هستند که به صورت کووالانسی با یکدیگر پیوند نخورده‌اند. البته هنگامی که نانولوله‌ها به صورت کووالانسی به ماتریس متصل می‌گردند، مقادیر بسیار بالاتری مورد انتظار هستند [۲۷].

برادشاو و همکارانش از روش اجزای محدود جهت تخمین ماتریس تمرکز تنش در کامپوزیت متشکل از نانولوله‌های کربنی موجدار استفاده نمودند [۷۳]. آن‌ها نتیجه گرفتند که مدول مؤثر نانوکامپوزیت در

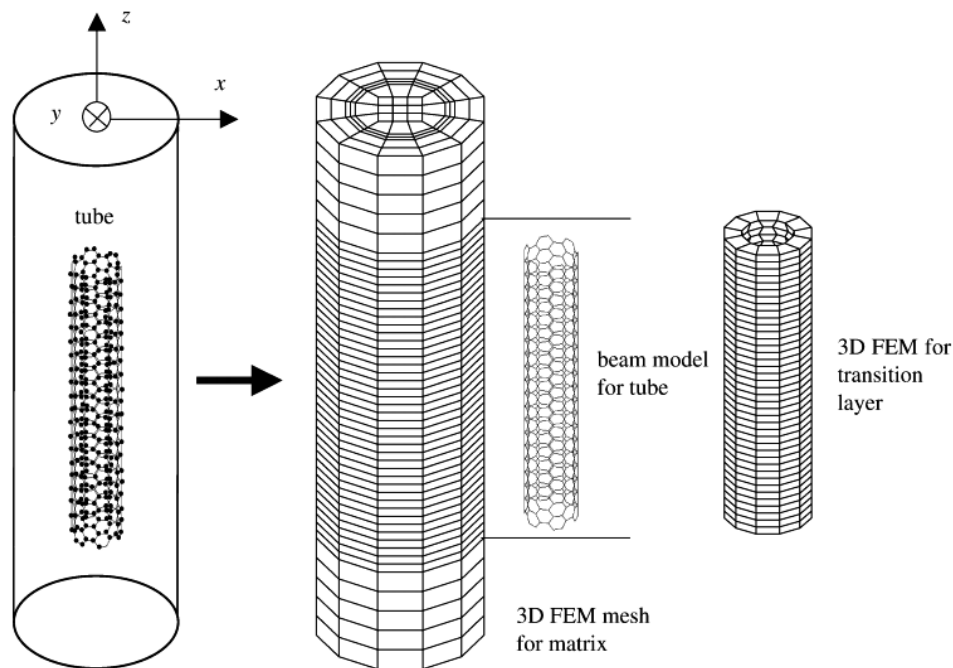
مقایسه با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های مستقیم کاهش می‌یابد و درجه این کاهش بستگی به نسبت طول موج سینوسی نانولوله‌های موجدار به قطر نانولوله دارد. همچنین فیشر و همکارانش تاثیر موجدار بودن نانولوله‌های کربنی بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را توسط همین روش بررسی نمودند و دریافتند که حتی انحنای بسیار ملایم نانولوله سبب کاهش اثر استحکام بخشی آن‌ها در نانوکامپوزیت می‌گردد [۷۴]. لیو و چن خواص مکانیکی مؤثر یک نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی، مدل شده به صورت یک المان حجمی جایگزین استوانه‌ای سه بعدی را بر اساس مکانیک محیط‌های پیوسته و روش اجزای محدود بررسی نمودند [۷۵]. آن‌ها با فرض نانولوله و ماتریس به شکل محیط‌هایی پیوسته، از مواد الاستیک خطی و ایزوتروپیک و همگن، و وجود پیوندی کامل میان نانولوله و ماتریس با اعمال سه بارگذاری، ثابت-های مجهول نانوکامپوزیت را بدست آورده و آن‌ها را با روش قانون ترکیب‌ها مقایسه کردند.

این دو محقق در پژوهشی دیگر با روشی مشابه، ولی این بار با استفاده از المان‌های حجمی مربعی و از اعمال دو نوع بارگذاری، معادلات لازم برای تعیین خواص مکانیکی کامپوزیت را بدست آوردند [۷۶].

لی و چو در سال ۲۰۰۶ رفتار نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری را تحت بارگذاری فشاری به روش چند مقیاسی بررسی نمودند [۷۷]. نانولوله در مقیاس اتمی و به روش مکانیک مولکولی ساختاری مدل گردیده و تغییر شکل در ماتریس بوسیله روش اجزای محدود پیوسته و در مقیاس ماکروسکوپی تحلیل شده است. همچنین فرض شده است که نانولوله و ماتریس پلیمری در فصل مشترک خود، توسط پیوندهای وان‌دروالس به یکدیگر متصل شده‌اند. مدلسازی چند مقیاسی دیگری برای پیش‌بینی رفتار کشسانی نانوکامپوزیت‌ها انجام شده است [۷۸]. از روش اجزای محدود جهت تحلیل ساختار نانولوله و از پتانسیل مورس اصلاح شده جهت تفسیر رفتار غیرخطی پیوند C-C در آن استفاده شده است. المان حجمی جایگزین مدل شده توسط روش اجزای محدود، در جهت طولی تحت بارگذاری کششی قرار گرفته و نتایج بدست آمده بصورت نمودارهای تنش- کرنش با نتایج روش قانون ترکیب‌ها مقایسه شده است.

مطالعات دینامیک ملکولی بر روی خواص مکانیکی پلی وینیلدن فلوراید تقویت شده با نانولوله‌های کربنی توسط نشان می‌دهد که با یک نانولوله کربنی (۵،۵) و طول ۲nm مقدار مدول ینگ تا ۱GPa افزایش می‌یابد [۷۹]. روش دینامیک ملکولی بسیار وقت گیر بخصوص برای ابعاد بزرگ می‌باشد، بنابراین برای غلبه بر این مشکل مدل‌های میکرومکانیکی وابسته به مکانیک ملکولی برای مطالعه الاستیسیته ناحیه میان پلیمر و نانولوله کربنی استفاده شد [۸۰].

هو و همکارانش در سال ۲۰۰۵ با استفاده از ترکیب روش‌های مکانیک ساختاری، دینامیک ملکولی و مکانیک پیوسته، مدلی را برای پیش‌بینی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها پیشنهاد دادند [۸۱]. مدل مذکور از سه قسمت اصلی ۱- ماتریس پیوسته پلیمر ۲- لایه انتقالی میان نانولوله و ماتریس ۳- نانولوله- کربنی تشکیل شده است. این سه قسمت در قالب یک المان حجمی نماینده^۱ (RVE) برای مدلسازی نانوکامپوزیت نهایی استفاده می‌شوند (شکل (۲-۹)).

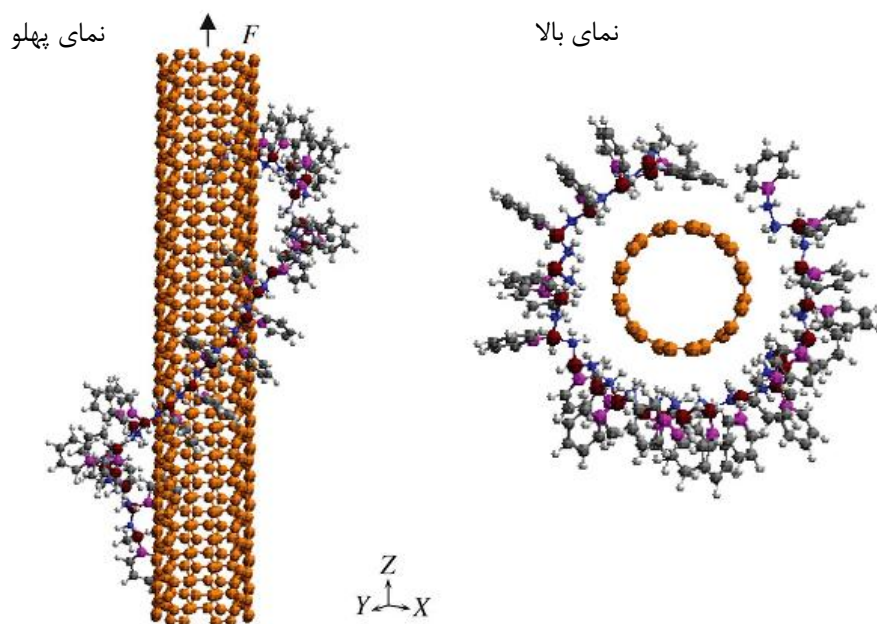


شکل (۲-۹) المان حجمی نماینده (RVE) [۸۱]

¹ Representative Volume Element

نانولوله کربنی مورد استفاده توسط آن‌ها به روش مکانیک ساختاری و از المان‌های تیر ساخته شده است. در مدل هو، از یک لایه انتقالی^۱ میان نانولوله کربنی و ماتریس پلیمر با خواص مکانیکی متفاوت از ماتریس اصلی استفاده شده است. هندسه و خواص این لایه توسط نتایج دینامیک ملکولی بدست آمده و بصورت پیوسته در نظر گرفته شده است. بدین منظور آن‌ها از یک نانولوله آرمچیر (۶،۶) به طول ۴/۹۲۲۵ نانومتر و زنجیره پلیمر پلی‌استایرن در نرم افزار مکانیک ملکولی CERIU2 v.3.8 استفاده کردند. شکل همگرایی پلیمر اطراف نانولوله کربنی در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است.

فاصله تعادل میان اتم‌های H پلیمر و C کربن در بازه ۰/۲۸۵۱ تا ۰/۵۴۴۵ نانومتر بدست آمده است؛ که در نهایت مقدار متوسط ۰/۴۱۵ nm را برای ضخامت لایه انتقالی در مدلسازی در نظر گرفتند. آن‌ها همچنین هیچ‌گونه پیوند شیمیایی را میان پلیمر و نانولوله کربنی در نظر نگرفتند. در نهایت با بیرون کشیدن نانولوله از درون ماتریس، مقدار تنش برشی ۷۹/۴ MPa را برای لایه انتقالی بدست آوردند.



شکل (۲-۱۰) مدل دینامیک ملکولی نانولوله کربنی و زنجیره پلیمر [۸۱]

¹ transition layer

تاکنون سه نظریه اصلی بر روی پیوندهای حدفاصل میان پلیمر و نانولوله کربنی ارائه شده است. در اولین دیدگاه، بسیاری از محققان بر این عقیده هستند که هیچ پیوند شیمیایی میان نانولوله کربنی و پلیمر وجود ندارد. به عنوان مثال، چانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۲ نشان دادند که هیچ پیوند شیمیایی میان پلیمر پلی‌پایرول^۱ و نانولوله کربنی وجود ندارد [۸۲]؛ و در برخی از مطالعات محاسباتی و نظری، پتانسیل‌های غیریپوندی میان نانولوله کربنی و پلیمر در نظر گرفته شدند. در نظریه دوم، اعتقاد بر این است که پیوندهای شیمیایی قوی میان پلیمر و نانولوله کربنی وجود دارد. به عنوان مثال جیا و همکارانش در سال ۱۹۹۹ نشان دادند که پیوندهای C-C میان نانولوله کربنی و پلیمر متمتیل‌کریلات وجود دارد [۸۳]. در نهایت در دیدگاه سوم، محققان بر این عقیده‌اند که برخی پیوندهای کووالانسی میان نانولوله کربنی و پلیمر وجود دارد که مقدار آن‌ها بسیار اندک است [۲۷].

۲-۴ نوآوری رساله در روش ساخت و مدلسازی نانوکامپوزیت

۲-۴-۱ فرایند تولید نانوکامپوزیت

سه روش اصلی برای ساخت نانوکامپوزیت که در قسمت‌های قبلی به آن اشاره شد، سه روش کلی هستند که در مطالعات مختلف به تنهایی یا بصورت ترکیبی استفاده شده‌اند. با این وجود، ابزار بکارگیری این روش‌ها ممکن است متفاوت باشد. در این رساله نیز فرایند تولید نانوکامپوزیت، توسط ترکیب روش‌های فراوری محلول و مذاب و استفاد از دستگاه اسپری برای نشان دادن لایه‌های نانولوله کربنی در میان لایه‌های پلیمر صورت گرفته است. مطالعات فراوانی در سه دهه اخیر بر روی روش اسپری پایرولیز^۲ و تهیه لایه-های نازک صورت گرفته است [۸۴]. از آن زمان که چمبرلین و اسکارمن [۸۵] در سال ۱۹۹۶، کار خود را

^۱ Polypyrrole

^۲ Pyrolysis

بر روی سولفات- کادمیم^۱ برای تهیه سلول‌های خورشیدی آغاز کردند. پس از آن، به علت آسان بودن کاربری آن و تشکیل لایه‌های مرغوب، کاربرد این روش و ساخت دستگاه در مقیاس بزرگ برای تشکیل لایه‌های نازکی از فلزات نادر، اکسیدهای فلزی، اکسیدهای اسپینل^۲ و ابررساناها پیشنهاد شد [۸۶-۸۹].

کاربرد دستگاه اسپری در سال‌های اخیر بیشتر در لایه نشانی سلول‌های خورشیدی و پوشش‌های لایه‌ای بوده است و تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از آن در تولید نانوکامپوزیت ارائه نشده است. برای این منظور یک دستگاه اسپری اتوماتیک با طرح ابتکاری برای کنترل مسیر لایه‌نشانی، طراحی و ساخته شده است (مراحل ساخت و اجزای دستگاه در فصل سوم به طور مفصل توضیح داده شده است).

یکی از مهمترین عوامل در بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی، پراکندگی مناسب نانولوله‌ها درون زمینه ماتریس و همچنین جهت‌گیری آن‌ها در مسیر بارگذاری می‌باشد. طبق مطالعات گذشته، افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی موجب افزایش تجمع نانولوله‌ها در یک نقطه می‌گردد که باعث کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شود. یکی از مهمترین روش‌های کنترل این مشکل در فرایندهای معمول، استفاده از نانولوله‌های عامل‌دار است. در روش اسپری علاوه بر استفاده از نانولوله‌های عامل‌دار، می‌توان افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربنی را با لایه‌های بیشتری انجام داد. این امر موجب توزیع بیشتر نانولوله‌ها در ماتریس شده و می‌توان درصد وزنی نانولوله را تا مقادیر بالاتری نسبت به سایر روش‌ها افزایش داد. درضمن جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در روش‌های معمول، بیشتر به صورت سه بعدی (حجمی) است. در حالیکه در روش اسپری می‌توان این جهت‌گیری را تقریباً به صورت دوبعدی (سطحی) کنترل کرد. این امر موجب استفاده بیشتر از پتانسیل نانولوله کربنی در بهبود خواص مکانیکی می‌شود.

¹ Cadmium Sulfate(CdS)

² Spinel Oxide

۲-۴-۲ مدل سازی نانوکامپوزیت

با وجود اینکه روش دینامیک ملکولی در مدل سازی بسیار دقیق می باشد اما به دلیل زمان بر بودن و در نتیجه کاربرد آن برای تعداد اتم های کمتر، دارای محدودیت است. روش های مکانیک محیط های پیوسته نیز هر چند دارای سرعت بالا در تحلیل هستند؛ اما به علت تغییر خواص مواد در مقیاس نانو، برای پیش-بینی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها چندان قابل اعتماد نیستند (حداقل تا زمانی که دقت آن ها اثبات نشود). بنابراین مدل مکانیک ساختاری که ترکیبی از این دو روش است و دارای سرعت و دقت تحلیل متوسط می باشد، مناسب به نظر می رسد.

در این رساله، یک مدل مکانیک ساختاری برای شبیه سازی نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی توسط نرم افزار آباکوس^۱ ارائه شده است. این مدل، از مدل ارائه شده هو [۸۱] در سال ۲۰۰۵ الهام گرفته شده است.

فرضیات مدل هو و مدل های مشابه:

- ۱- هیچگونه پیوند شیمیایی میان پلیمر و نانولوله کربنی وجود ندارد.
- ۲- نانولوله کربنی استفاده شده از نوع تک دیواره و مدل شده توسط المان های تیر می باشد.
- ۳- از یک المان حجمی که بصورت پیوسته و دارای هندسه استوانه ای می باشد، برای مدل سازی ماتریس پلیمر استفاده شده است.
- ۴- از یک عدد نانولوله کربنی درون ماتریس پلیمر استفاده شده است.
- ۵- هندسه و خواص لایه حدفصل پلیمر و نانولوله کربنی از روش دینامیک ملکولی بدست آمده و بصورت پیوسته مدل شده است.

^۱ ABAQUS

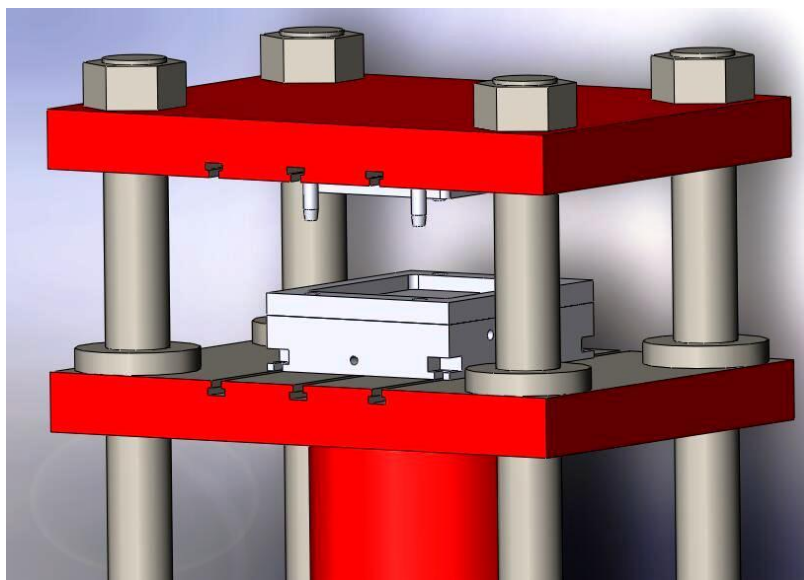
فرضیات مدل ارائه شده در رساله:

- ۱- هیچگونه پیوند شیمیایی میان پلیمر و نانولوله کربنی وجود ندارد.
- ۲- نانولوله کربنی استفاده شده از نوع دو دیواره می‌باشد که با توجه به استفاده تجربی بیشتر از نانولوله-های کربنی چند دیواره در نانوکامپوزیت‌ها، به واقعیت نزدیکتر است. درضمن نانولوله کربنی توسط المان-های فنر و رابط مدل شده است.
- ۳- از یک المان حجمی که بصورت پیوسته و دارای هندسه استوانه‌ای می‌باشد، برای مدلسازی ماتریس پلیمر استفاده شده است.
- ۴- از چند عدد نانولوله کربنی درون ماتریس پلیمر استفاده شده است. این امر موجب توزیع بهتر تنش و دقت بیشتر مدلسازی می‌شود.
- ۵- لایه حدفاصل پلیمر و نانولوله کربنی توسط فنرهای غیرخطی لنارد-جونز مدل شده‌اند.

۳. مواد و روش‌های مورد استفاده در تحقیق

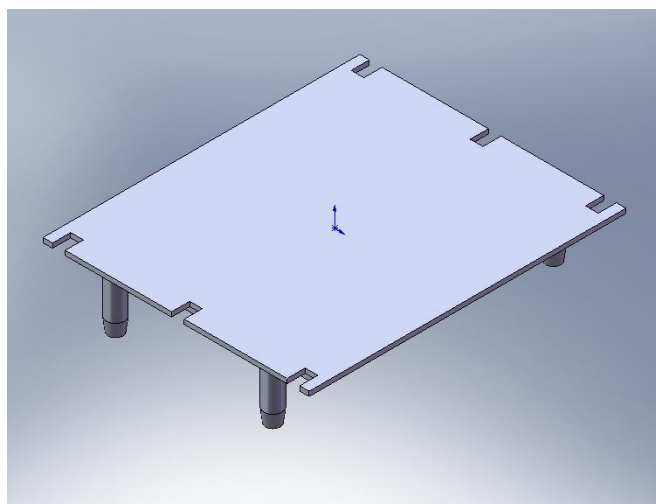
۳-۱ ساخت دستگاه

دستگاه مورد استفاده برای تهیه نانوکامپوزیت شامل سه قسمت اصلی پرس هیدرولیک، قالب و اسپری می‌باشد. دستگاه پرس به صورت هیدرولیک، فشار لازم را برای پرس داغ فراهم می‌کند. پرس هیدرولیکی دارای ظرفیت ۱۰۰ تن می‌باشد که با اتصال به سیستم کامپیوتری امکان نمایش نیرو و جابجایی در هر لحظه را امکان پذیر می‌نماید. البته آنچه مسلم است، فشار لازم در حین تولید نانوکامپوزیت از ظرفیت دستگاه کمتر می‌باشد (بازه ۲۰-۴۰ تن)؛ بنابراین دستگاه مزبور برای این منظور مناسب می‌باشد. نمای کلی دستگاه پرس به همراه قالب نصب شده بر روی آن در شکل (۳-۱) مشاهده می‌شود.



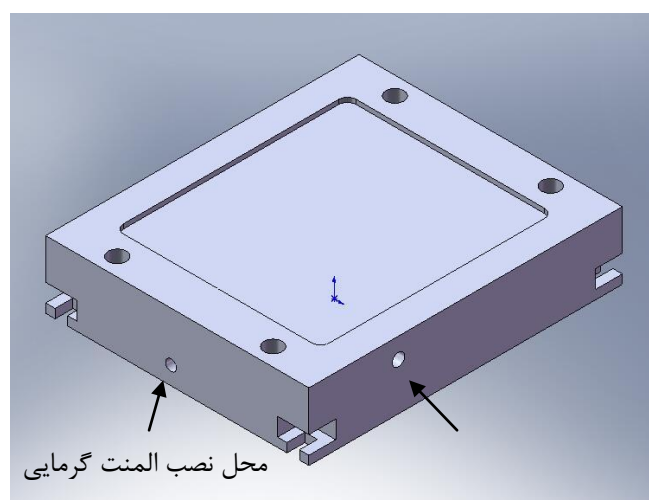
شکل (۳-۱) نمای شماتیک دستگاه پرس به همراه قالب

قسمت دوم دستگاه، یک قالب مستطیلی به صورت سمبه ماتریس می‌باشد که خود از سه قسمت تشکیل شده است. قسمت اول، سمبه قالب است که دارای چهار میل راهنما مطابق شکل (۳-۲) می‌باشد. سمبه به صفحه بالایی دستگاه پرس توسط شش پیچ متصل می‌گردد.



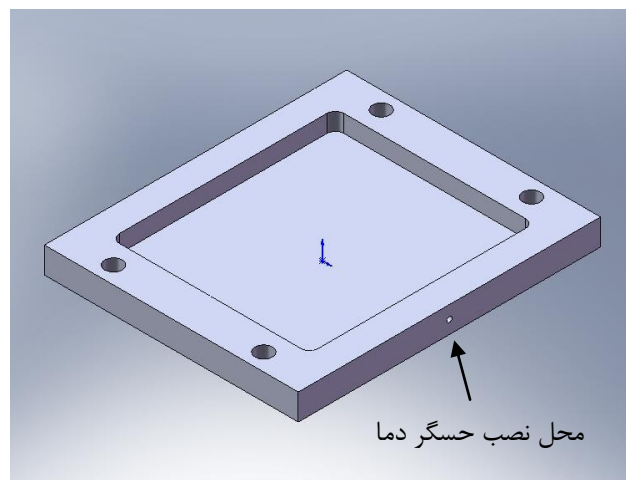
شکل (۲-۳) شماتیک سمبه قالب

قسمت دوم قالب، گرمکن قالب می‌باشد که بر روی صفحه پایینی دستگاه پرس توسط چهار پیچ متصل می‌گردد و گرم شدن آن توسط تعبیه سه المنت گرمایی میله‌ای امکان‌پذیر می‌گردد (شکل (۳-۳)). گرم شدن در ابتدا توسط دو المنت گرمایی ۲۵۰ وات در مدت زمان معین (قابل تنظیم توسط جعبه کنترل) صورت می‌پذیرد. پس از گرم شدن اولیه قالب، المنت ۱۵۰۰ وات به صورت خودکار فعال می‌گردد.



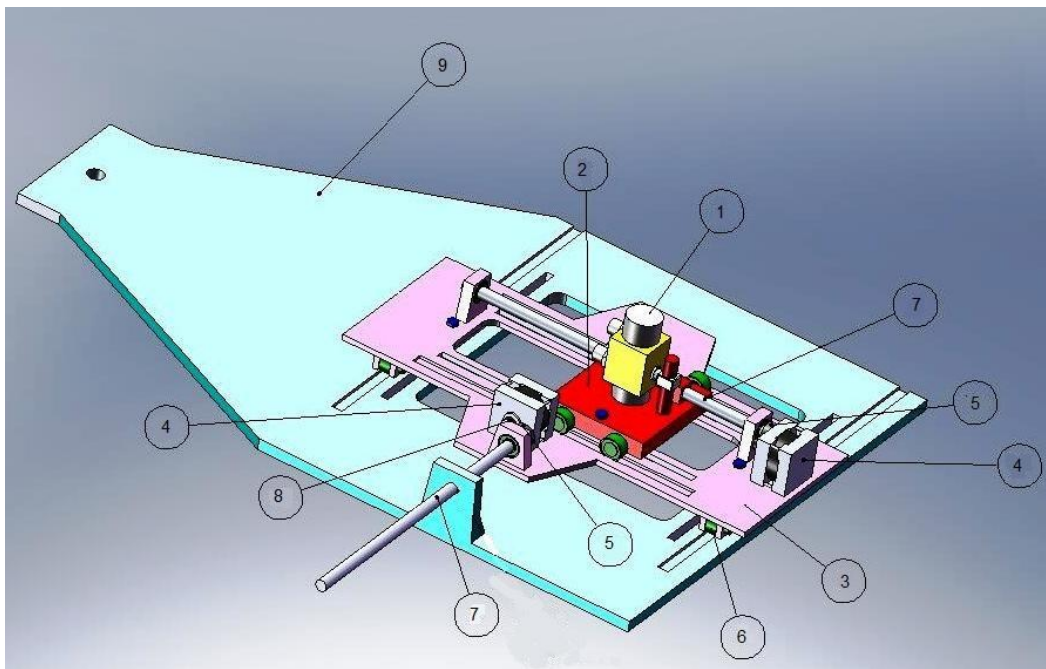
شکل (۳-۳) شماتیک گرم‌کن قالب

مقدار دمای قالب توسط یک حسگر دما که در قسمت سوم قالب مطابق شکل (۳-۴) متصل گردیده است، در نمایشگر دما قابل تثبیت است. در واقع ماتریس قالب، قسمت سوم قالب را تشکیل می‌دهد. این قسمت بر روی گرمکن قالب قرار گرفته و مواد درون آن اسپری می‌شود.



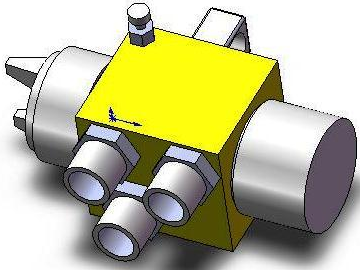
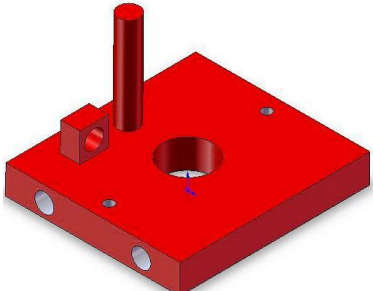
شکل (۳-۴) شماتیک ماتریس قالب

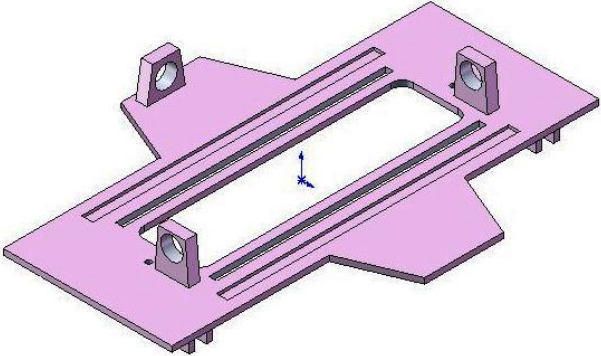
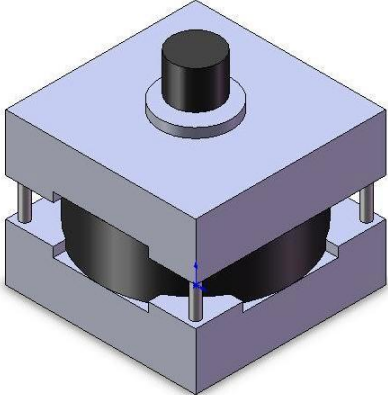
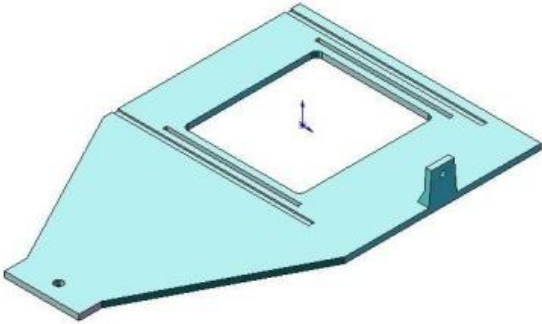
قسمت سوم دستگاه، اسپری اتوماتیک می‌باشد که دارای سه لوله ورودی برای مواد، جریان باد و شیر برقی می‌باشد. جریان باد مورد نیاز توسط یک کمپرسور تامین می‌گردد. قطع و وصل اسپری، توسط قطع و وصل جریان باد که توسط شیر برقی انجام می‌شود، امکان پذیر است. مواد تحت فشار از مخزن مواد وارد اسپری می‌شوند که مقدار آن توسط پیچی که بر روی اسپری تعبیه شده است، قابل تنظیم است. علاوه بر این، پیچ دیگری نیز برای تنظیم دامنه پاشش (تغییر قطر مخروط پاشش) تعبیه شده است. دو موتور پله-ای، حرکت اسپری را بر روی قالب، در دو محور عمود بر هم مقدور می‌سازند. برای تنظیم سرعت حرکت اسپری بر روی قالب، موتورهای پله‌ای توسط دو درایور مجزا که به میکروکنترلر متصل هستند، کنترل می‌شوند. نمای شماتیک دستگاه اسپری اتوماتیک و اجزای تشکیل دهنده آن به ترتیب در شکل (۳-۵) و جدول (۳-۱) مشاهده می‌شود. نقشه های مربوط به دستگاه در پیوست الف آورده شده است.



شکل (۵-۳) نمای شماتیک دستگاه اسپری

جدول (۱-۳) اجزای تشکیل دهنده دستگاه اسپری

	۱- اسپری
	۲- درایور کوچک

	۳- درایور بزرگ
	۴- موتور پله ای
حرکت رفت و برگشت در یک مسیر را کنترل می کند	۵- چشم الکترونیکی
حرکت درایورها درون ریل توسط آن ها انجام می شود	۶- چرخ بلبرینگی
نیروی موتور را به درایورها منتقل می کند	۷- پیچ قدرت
نیروی موتور را به پیچ قدرت منتقل می کند	۸- چرخ دنده
	۹- صفحه پایه

قالب را بر روی دستگاه پرس نصب کرده و پایه دستگاه اسپری را بر روی یک میز چرخدار قرار می-دهیم. با حرکت میز چرخدار به گونه‌ای که اسپری بر روی قالب در ارتفاع متوسط ۲۰ سانتی متری قرار گیرد، می‌توان مواد محلول در مخزن اسپری را به داخل قالب اسپری کرد. با حرکت مجدد میز چرخدار دستگاه اسپری از روی قالب کنار آمده و مواد دیگری به قالب افزوده شده و تحت پرس قرار می‌گیرد. به این طریق می‌توان کامپوزیت‌های لایه‌ای با ضخامت‌های قابل کنترل تولید کرد.

نمای کلی دستگاه پرس هیدرولیک، قالب، اسپری و متعلقات آن پس از ساخت در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.



شکل (۳-۶) دستگاه پرس هیدرولیک، قالب، اسپری و متعلقات آن

۳-۲ ساخت نانوکامپوزیت

نانوکامپوزیت هدف در این رساله شامل پایه پلیمری (پلی وینیل کلراید)^۱ و پرکننده نانولوله کربنی می-باشد. پلی وینیل کلراید یکی از پرمصرفترین ترموپلاستیک‌های جهان می‌باشد که بعد از پلی اتیلن

^۱ Polyvinyl chloride(PVC)

بیشترین مصرف را در صنایع به خود اختصاص داده است [۳]. این پلیمر گرمانرم از لحاظ ساختار مونومری از نوع وینیل است. این پلیمر مشابه پلی اتیلن است ولی بر روی یکی از اتم‌های کربن آن به جای هیدروژن کلر جایگزین شده است. از ترکیب کلر و اتیلن، مونومر وینیل کلراید تشکیل می‌شود و پلی وینیل کلراید از پلیمر شدن وینیل کلراید حاصل می‌گردد. دوام زیاد همراه با قیمت مناسب باعث شده است، تا این پلیمر پس از پلی اتیلن دومین پلاستیک با بیشترین مقدار کالاهای تولیدی محسوب شود.

مواد گرما نرمی که به نحوه درستی فرمول بندی شده باشند، می‌توانند بدون تغییر شیمیایی قابل ملاحظه‌ای بارها تحت چنین فرایندی قرار گیرند. پلی وینیل کلراید ساختاری بی‌شکل دارد. یعنی این پلیمر فاقد نظم موقعیتی در مقیاس مولکولی است و پایداری ابعادی در بالای دمای انتقال شیشه‌ای، مقاومت خزشی، جمع شدگی کم و مقاومت به ضربه خوبی نشان می‌دهد. برای پلی وینیل کلراید این حالت در دمای حدود ۸۰ درجه سانتیگراد قرار دارد. این پلیمر به دلیل بی‌شکل بودن دمای ذوب معینی ندارد. اما ۱۷۰-۱۸۰ درجه سانتیگراد گستره دمایی است که این پلیمر تحت تاثیر تغییرات محسوسی قرار می‌گیرد. اگرچه پلی وینیل کلراید در ابتدا بی‌شکل است اما فاز بلوری حدود ۱۰٪ ماتریس نیز در این پلیمر وجود دارد.

پلیمر پی وی سی از جمله پلیمرهایی می‌باشد که به علت نوع پیوندهای اتمی خود، فقط در حلال‌های با حلالیت بسیار بالا حل می‌گردد. این حلال‌ها به علت قیمت بالا و خوردگی بسیار بالای خود برای تولید نانوکامپوزیت پی وی سی در مقادیر بالا و صنعتی مناسب نیستند. به این علت در این روش از مخلوط مذاب پی وی سی استفاده شده است. اگر مروری بر تحقیقات صورت گرفته در سال‌های اخیر در مورد نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری بیندازیم، متوجه خواهیم شد که اغلب این تحقیقات درباره پلیمرهایی می‌باشند که در حلال‌های معمولی قابل حل هستند و درصد مقالات ارائه شده با پایه پی وی سی بسیار کمتر می‌باشد.

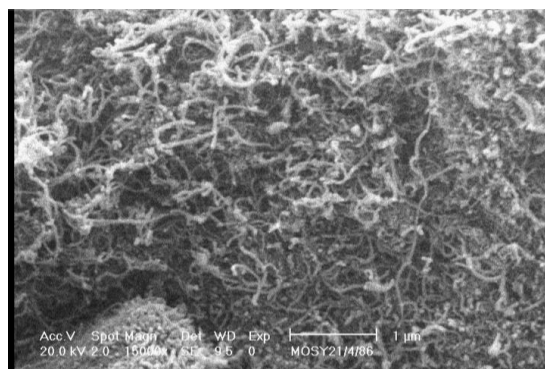
۳-۲-۱ مواد و روش‌ها

نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده از پژوهشگاه صنعت نفت تهران خریداری شده و دارای طول $10\text{ }\mu\text{m}$ و قطر $10\text{--}30\text{ nm}$ تهیه شده به روش CVD می‌باشند (شکل (۳-۷)). درصد خلوص این نانولوله‌ها بر اساس تاییدیه پژوهشگاه صنعت نفت بالای ۹۵٪ و سطح ویژه آن $270\text{ m}^2/\text{g}$ است. تصاویر SEM و TEM این نانولوله‌ها در شکل (۳-۷) مشاهده می‌شود. پلیمر مورد نظر، پلی وینیل کلراید (پی وی سی) با چگالی $1/15\text{ gr/cm}^3$ و دمای ذوب $200\text{ }^\circ\text{C}$ از شرکت Aldrich خریداری شده است. در این رساله، از پلیمرهای پی وی سی به علت کاربرد فراوان آن‌ها در صنعت و تحقیقات کمتر در مقالات دیگر استفاده شده است.

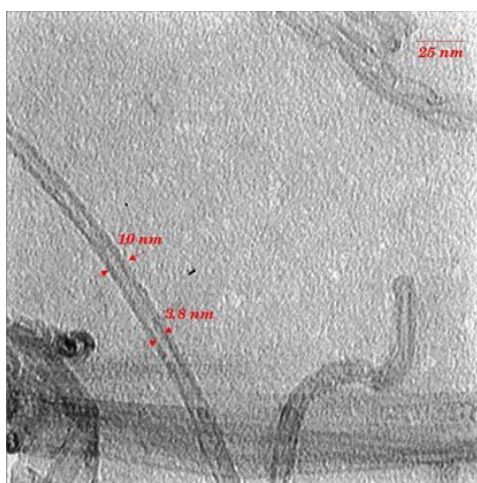
همانطور که در بخش‌های قبل توضیح داده شد، یکی از گزینه‌های مهم در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانولوله کربنی، پراکندگی همگن و یکنواخت نانولوله‌های کربنی در میان پلیمر می‌باشد. برای این منظور قبل از اضافه کردن نانولوله‌های کربنی به پلیمر، آن‌ها را در یک حلال مناسب پراکنده می‌کنیم. علت این امر برای استفاده از رفتار اکسایشی MWCNTs جهت بهبود پراکندگی می‌باشد. از عامل‌های اکسیدساز قوی مانند اسید سولفوریک و اسید نیتریک می‌توان به عنوان حلال استفاده نمود. مقدار ۵ گرم نانولوله کربنی چند دیواره به مخلوط ۲۵۰ سی سی از محلول اسید سولفوریک و اسید نیتریک با نسبت حجمی ۱:۳ اضافه شد. مخلوط در دمای $60\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت ۱ ساعت در حمام التراسونیک و تحت همزدن مکانیکی قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل به نسبت ۵:۱ توسط آب مقطر رقیق شد. سپس نانولوله عامل-دار شده توسط دستگاه گریز از مرکز از اسید جدا شده و چند مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده شده تا pH به ۷ رسید. سپس محصول به مدت ۲۴ ساعت در گرمکن خلا در دمای $70\text{ }^\circ\text{C}$ خشک شد.

دانه‌های پی وی سی درون قالب ریخته شده و هنگام رسیدن دمای قالب به دمای ذوب پی وی سی، محلول نانولوله کربنی درون قالب اسپری می‌گردد. دمای اسپری مواد بگونه‌ای تنظیم می‌شود که در

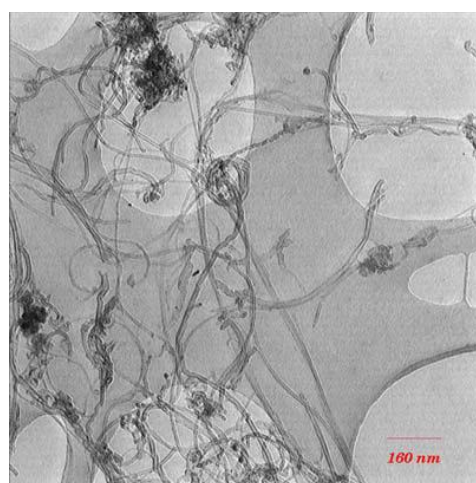
انتهای عمل اسپری، لایه زیرین پلیمر به صورت خمیری باشد. پس از ایجاد یک لایه از نانولوله‌های کربنی بر روی پلیمر، لایه پلیمر جدید بر روی لایه موردنظر افزوده شده و سپس عمل پرس بر روی قالب صورت می‌گیرد. این عمل برای ساخت نانوکامپوزیت با تعداد لایه‌های دلخواه تکرار می‌گردد. نمای شماتیک فرایند ساخت نانوکامپوزیت لایه‌ای در شکل (۳-۸) مشاهده می‌شود.



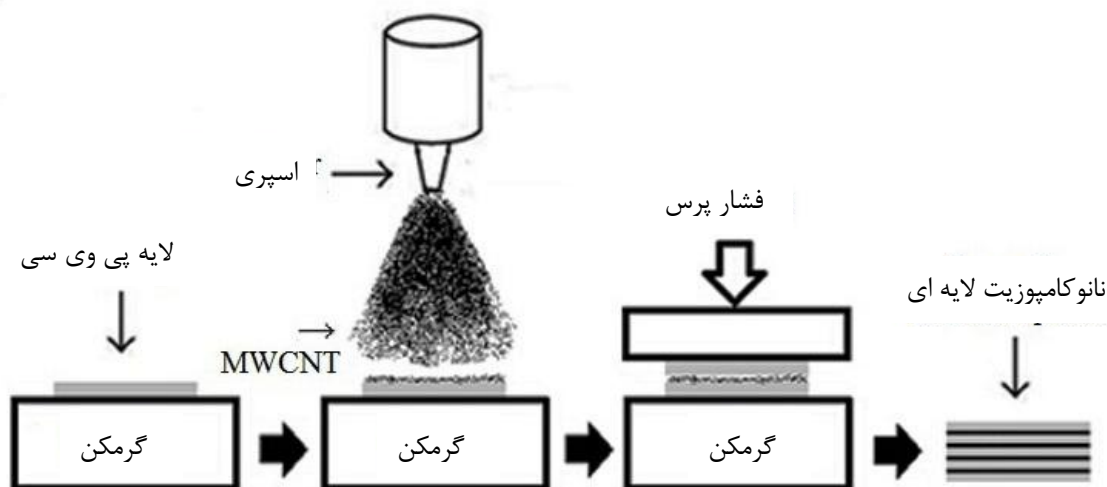
(الف)



(ب)



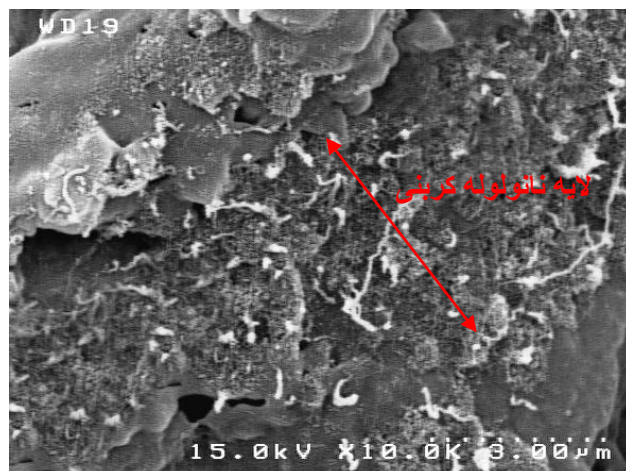
شکل (۳-۷) تصویر (الف) SEM و (ب) TEM از نانولوله‌های کربنی چنددیواره به کار گرفته برای ساخت نانوکامپوزیت



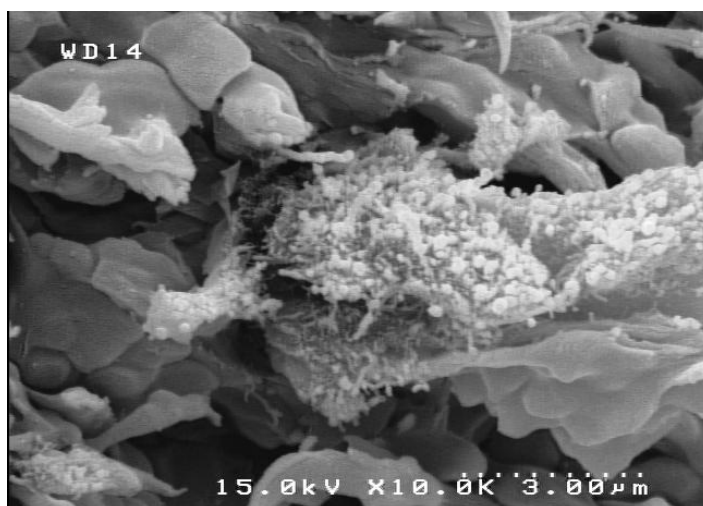
شکل (۳-۸) نمای شماتیک فرایند ساخت نانوکامپوزیت لایه‌ای

به منظور اندازه‌گیری تقریبی ضخامت لایه‌های نانولوله کربنی، نمونه‌ای از نانوکامپوزیت با یک لایه نانولوکربنی و ۵ درصد وزنی توسط SEM مشاهده شده است (شکل (۳-۹)). طبق اندازه‌گیری SEM، مقدار تقریبی ۳ میکرومتر برای لایه نانولوله کربنی بدست آمده است.

متأسفانه با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی، تمایل نانولوله‌ها به تجمع و کلوخه شدن در یک نقطه بیشتر می‌گردد. همانگونه که در شکل (۳-۱۰) مشاهده می‌شود، نانولوله‌ها در یک منطقه به صورت گلوله درآمده و تجمع کرده‌اند. با اینکه این مشکل در روش اسپری در درصدهای وزنی بالاتری از نانولوله کربنی رخ می‌دهد (توسط توزیع نانولوله‌ها در لایه‌های بیشتر)، اما با این وجود، در درصدهای وزنی ۲۵ به بالا فارغ از این مشکل نیست. البته با تنظیم دمای بستر قالب و فاصله نازل از بستر قالب می‌توان این مشکل را تا حدودی برطرف نمود و این تجمع نانولوله‌ها را به حداقل رساند. یعنی مشکل گلوله شدن را از حداقل ۲۵ درصد وزنی به حداقل ۴۰ درصد وزنی رساند. توضیحات بیشتر در رابطه با پارامترهای موثر بر ساخت نانوکامپوزیت در قسمت ۳-۴ ارائه شده است.



شکل (۳-۹) تصویر SEM از نانوکامپوزیت پی وی سی/ نانولوله کربنی چنددیواره با ۵٪ وزنی



شکل (۳-۱۰) تصویر SEM از نانوکامپوزیت پی وی سی/ نانولوله کربنی چنددیواره با ۲۵٪ وزنی

۳-۳ تحلیل توزین حرارتی^۱

تحلیل حرارتی روشی برای بدست آوردن اطلاعات کیفی و کمی در مورد تأثیر حرارت بر انواع مختلف مواد، از جمله: ترکیبات شیمیایی، پلیمرها (لاستیک، پلاستیک و کامپوزیت)، سرامیک‌ها، آلیاژها، مواد معدنی، غذا و دارو است.

¹ Thermo Gravimetric Analysis(TGA)

روش TGA ساده‌ترین روش تحلیل حرارتی است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. این روش زمانی که ماده در خلال گرمایش، تجزیه شود و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش کند، اطلاعات مفیدی را ارائه خواهد کرد. دستگاه توزین حرارتی دارای یک ترازوی الکترونیکی حساس است که تغییر وزن نمونه را بر اساس تغییر جریان الکتریکی، در یک سیم‌پیچ اندازه‌گیری می‌کند. نمونه، در داخل بوته‌ای از جنس پلاتین یا آلومینا، به صورت آویزان در داخل کوره قرار می‌گیرد. انتهای سیم آویز، به یک هسته مغناطیسی متصل است که به دلیل تغییر وزن، به داخل استوانه سیم پیچ، وارد و یا از آن خارج می‌شود. بر حسب حرکت این هسته، جریان الکتریکی متناسب با تغییر وزن نمونه، در سیم‌پیچ القا و پس از تقویت به قسمت ثبت‌کننده فرستاده خواهد شد.

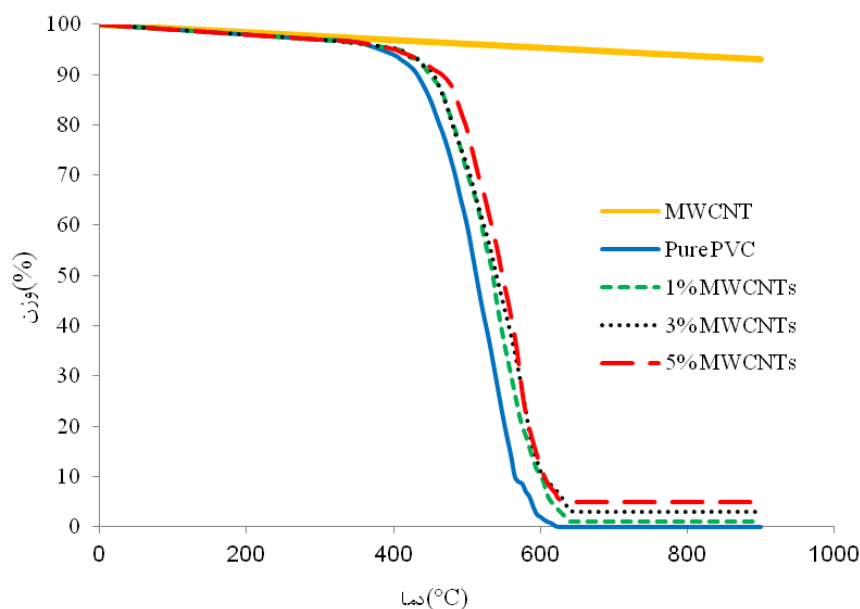
دمای نمونه با ترموکوپلی که در نزدیکی و زیر بوته‌ای که نمونه در آن قرار دارد اندازه‌گیری می‌شود. در قسمت ثبت‌کننده جریان القا شده در سیم‌پیچ که متناسب با تغییر وزن نمونه است (محور عمودی) و جریان الکتریکی پدید آمده در ترموکوپل (محور افقی)، منحنی تغییر وزن نمونه را نسبت به دما رسم می‌کنند. با استفاده از دستگاه تحلیل توزین حرارتی، میزان تغییرات جرم نمونه را به شکل تابعی از زمان یا دما در فشاری کنترل شده خواهیم داشت. این روش توانایی تحلیل مواد در حین کاهش وزن جهت دستیابی به ترکیب خاص را دارد.

از این منحنی‌ها می‌توان به دو صورت استفاده کرد. یکی تعیین دمای آغاز و پایان رویدادهای حرارتی که برای هر مرحله از تغییر وزن به صورت دمای ابتدایی (T_i) و دمای پایانی (T_r) نشان داده می‌شود و دیگری مقدار کاهش وزن برای هر مرحله از تغییر وزن که به صورت درصد نوشته می‌شود. محور افقی، دما را با مقیاس درجه سانتی‌گراد و محور عمودی درصد تغییر وزن را نشان می‌دهد. دماهای آغاز و پایان هر رویداد حرارتی، در منحنی‌های TGA وابسته به شرایط انجام آزمایش هستند. مهم‌ترین عوامل موثر عبارتند از سرعت گرمایش، محیط کوره، ویژگی‌های نمونه، شکل و جنس جا نمونه‌ای.

به منظور تایید درصد وزنی‌های مختلف نانولوله‌های کربنی در ماتریس پی وی سی، در این رساله نیز از یک تحلیل توزین حرارتی استفاده شده است تا از دقت درصد‌های وزنی مطمئن شد. آزمایش توسط دستگاه STA PT1600 شرکت Linseis انجام شده است (شکل (۳-۱۱)). این تحلیل در اکثر مقالات ارائه شده است؛ اما در این رساله به علت استفاده از روش اسپری برای ساخت نانوکامپوزیت (پراکندگی محلول)، مهم‌تر می‌باشد. همانگونه که در شکل (۳-۱۲) مشاهده می‌شود، نتایج برای درصد‌های وزنی ۱، ۳ و ۵ کاملاً در نقاط موردنظر خود قرار دارند. پی وی سی خالص در اتمسفر نیتروژن و در دمای 360°C شروع به تنزل کرده و در دمای 625°C کاملاً نزول می‌کند. برای نمونه‌های نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی، درصد وزنی نانولوله کربنی پس از دمای 625°C و هنگامی که پی وی سی کاملاً از میان رفت، تعیین می‌شود. وزن نانولوله کربنی در دمای 640°C به طور مساعد ثابت باقی می‌ماند. البته این نتایج پس از آزمایش‌های متعدد بدست آمده‌اند؛ بطوریکه در شروع محلول‌سازی نانولوله کربنی و فرایند اسپری کردن آن، از حدود ۵ درصد بیشتر محلول استفاده شده است تا به علت پراکندگی محلول توسط اسپری، به مقدار دقیق درصد وزنی برسیم.



شکل (۳-۱۱) دستگاه STA PT1600 برای تحلیل توزین حرارتی



شکل (۳-۱۲) تحلیل توزین حرارتی برای نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی با درصدهای وزنی ۱، ۳ و ۵

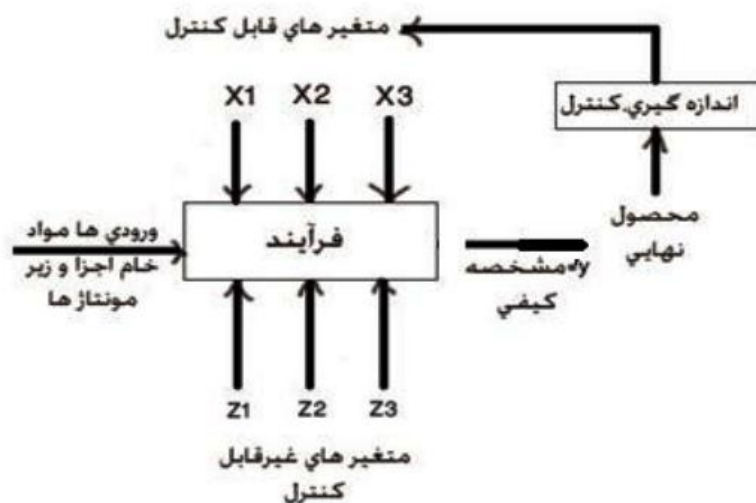
۳-۴ تحلیل آماری پارامترهای موثر بر ساخت نانوکامپوزیت

به منظور بررسی پارامترهای موثر بر فرایند ساخت نانوکامپوزیت، روش طراحی آزمایش‌ها^۱ برای کنترل آماری این پارامترها استفاده شده است. اعمال این روش به کمک نرم افزار مینیتب^۲ انجام شده است. این نرم افزار یک نرم افزار آماری می‌باشد که توانایی انجام محاسبات آماری از ابتدایی تا پیشرفته را دارد. کار کردن با این نرم افزار همچون دیگر نرم افزارهای تحت ویندوز است.

در سیستم‌های فرایند تولید، همانطور که از شکل (۳-۱۳) پیداست، مواد اولیه وارد سیستم تولیدی شده و پردازش می‌شوند و در حین پردازش متغیرهای قابل کنترل و غیرقابل کنترل بر روی فرایند تاثیر می‌گذارند که می‌توان با استفاده از ابزارهای موجود در طراحی آزمایش‌ها، آن‌ها را از یکدیگر تشخیص داده و حذف نمود.

^۱ Design of Experiments(DOE)

^۲ Minitab16



شکل (۳-۱۳) نمای کلی یک سیستم فرایند تولید

طراحی آزمایش‌ها شامل یکسری از آزمایش‌ها می‌شود که به طور آگاهانه در متغیرهای ورودی فرآیند تغییرات ایجاد می‌کند تا از این طریق میزان تغییرات حاصل در پاسخ خروجی فرآیند مشاهده و شناسایی گردد. اهداف ما در طراحی آزمایش‌ها به صورت زیر بیان می‌شود:

- ۱- چگونه می‌توانیم تغییرات یک فرایند را کاهش دهیم؟
- ۲- چگونه می‌توانیم یک فرآیند را استوار سازیم تا در مقابل ایجاد متغیرهای غیرقابل کنترل در متغیرهای فرآیند بی تفاوت باشد؟

۳- کدامیک از متغیرها از لحاظ کنترل کردن مهم و کدامیک بی‌اهمیت هستند؟

بنابراین روش طراحی آزمایش‌ها را می‌توان در توسعه یا رفع مشکلات فرآیند و در نتیجه بهبود عملکرد آن و یا دست یافتن به فرآیندی که نسبت به منابع تغییرات خارجی فاقد حساسیت و یا مقاوم است، استفاده کرد.

روش‌های کنترل فرایند آماری^۱ و طراحی آزمایش‌ها که دو ابزار خیلی مهم و مفید برای بهبود و بهینه‌سازی فرایندها هستند، رابطه نزدیکی با یکدیگر دارند. به عنوان مثال اگر فرایندی تحت کنترل آماری باشد؛ ولی کارایی آن مطلوب نباشد، آنگاه تغییرات در فرایند باید کاهش پیدا کند تا کارایی آن بهبود یابد. روش طراحی آزمایش‌ها می‌تواند این کار را به طور موثرتر از SPC انجام دهد. اساساً SPC یک روش واکنشی است و یا به عبارت دیگر فرایند آنقدر تحت نظر گرفته می‌شود تا اطلاعات مفیدی که حاکی از ایجاد تغییر در مورد فرایند است به دست آید. با این حال، اگر فرایند تحت کنترل باشد، آنگاه نظارت واکنشی ممکن است اطلاعات مفید چندانی ارائه ندهد. از طرف دیگر، طراحی آزمایش‌ها یک روش آماری کنشی محسوب می‌گردد. به عبارت دیگر، یک سری آزمایش بر روی فرایند با ایجاد تغییرات آگاهانه در ورودی‌ها و مشاهده تغییرات حاصل در خروجی‌های فرایند انجام می‌گیرد و اطلاعات حاصل باعث می‌شود تا عملکرد بهبود یابد. همچنین روش طراحی آزمایش‌ها می‌تواند در استقرار کنترل آماری فرایند مفید واقع گردند. به عنوان مثال فرض کنید که نمودار کنترل، حالت خارج از کنترل را نشان می‌دهد و فرایند چندین متغیر ورودی قابل کنترل دارد. اگر بدانیم کدام یک از متغیرهای ورودی مهم هستند، آنگاه می‌توان فرایند را به حالت تحت کنترل برگرداند در غیر این صورت برگرداندن فرایند به حالت تحت کنترل بسیار مشکل خواهد بود. روش طراحی آزمایش‌ها را می‌توان جهت شناسایی متغیرهایی که بر روی فرایند اثر می‌گذارند، استفاده کرد.

در واقع طراحی آزمایش‌ها شرایط فرایند و اجزای تولید که بر کیفیت تاثیرگذار هستند را تشخیص می‌دهد و سپس متغیر ورودی را برای نتایج بهینه و ماکزیمم تعیین می‌کند. نرم افزار مینیتب چهار نوع از روش‌های طراحی آزمایش‌ها را عرضه می‌کند که در اینجا از طرح های عاملی^۲ استفاده شده است. گام-

¹ Statistical process control(SPC)

² Factorial designs

هایی که در مینیتب برای ایجاد، تحلیل و طراحی آزمایش‌ها دنبال می‌گردد برای همه انواع طراحی‌ها مشابه است.

در اغلب آزمایش‌ها، معمولاً مطالعه دو یا چند عامل موردنظر است. بطور کلی، طرح‌های عاملی به عنوان موثرترین روش برای چنین آزمایش‌هایی محسوب می‌شود. منظور از یک طرح عاملی این است که در هر اجرای کامل یا تکرار آزمایش، تمام ترکیب‌های حاصل از سطوح عامل‌های مورد نظر بررسی می‌شود. تغییر مشاهده شده در متغیر پاسخ به ازای تغییر ایجاد شده در سطح عامل مورد مطالعه را اثر عامل می‌نامند. در برخی آزمایش‌ها ممکن است اختلاف مشاهده شده بین پاسخ‌های حاصل از سطوح یک عامل به ازای تمام سطوح عامل دیگر یکسان نباشد. در چنین مواقعی گفته می‌شود که بین عامل‌ها اثر متقابل وجود دارد.

مهم ترین حالت خاص، حالتی است که k عامل دو سطحی وجود داشته باشد. یک تکرار کامل چنین طرحی نیاز به 2^k مشاهده دارد و به این دلیل آن را یک طرح عاملی 2^k می‌نامند. حتی به ازای مقادیر نه چندان بزرگ k ، تعداد اجراها به دلیل افزایش تعداد تیمارها زیاد و غیرضروری است. دو عامل زمان و هزینه نیز در بیشتر مواقع باعث عدم اجرای کامل طرح عاملی می‌شود. خوشبختانه می‌توان با استفاده از طرح‌های عاملی کسری، تعداد کل تیمارهای ترکیبی را با حفظ ساختار اصلی طرح عاملی کاهش داد. در این طرح‌ها از اصل اثرات اصلی برای کاهش تعداد تیمارهای ترکیبی استفاده می‌شود. اساساً اصل اثرات اصلی مبین آن است که اثرات اصلی، اثرات متقابل دو عاملی را تحت الشعاع قرار داده و اثرات متقابل دو عاملی، اثرات متقابل سه عاملی را تحت الشعاع قرار می‌دهند و الی آخر. طرح عاملی کامل اجازه می‌دهد که کلیه اثرات متقابل را برآورد کنیم. وقتی k بزرگ می‌شود فرض بر این است که بیشتر اثرات متقابل مهم نخواهد بود. در طرح‌های عاملی کسری فرض بر این خواهد بود که اثر یک پارامتر با اثر متقابل منطبق می‌گردد و در این صورت تاثیر متقابل قابل چشم پوشی است.

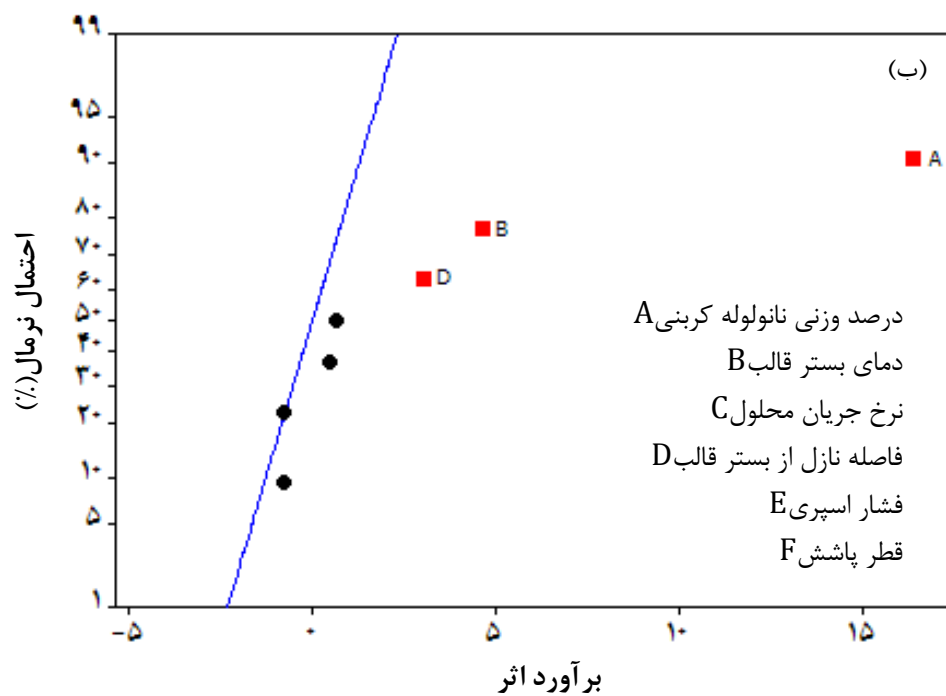
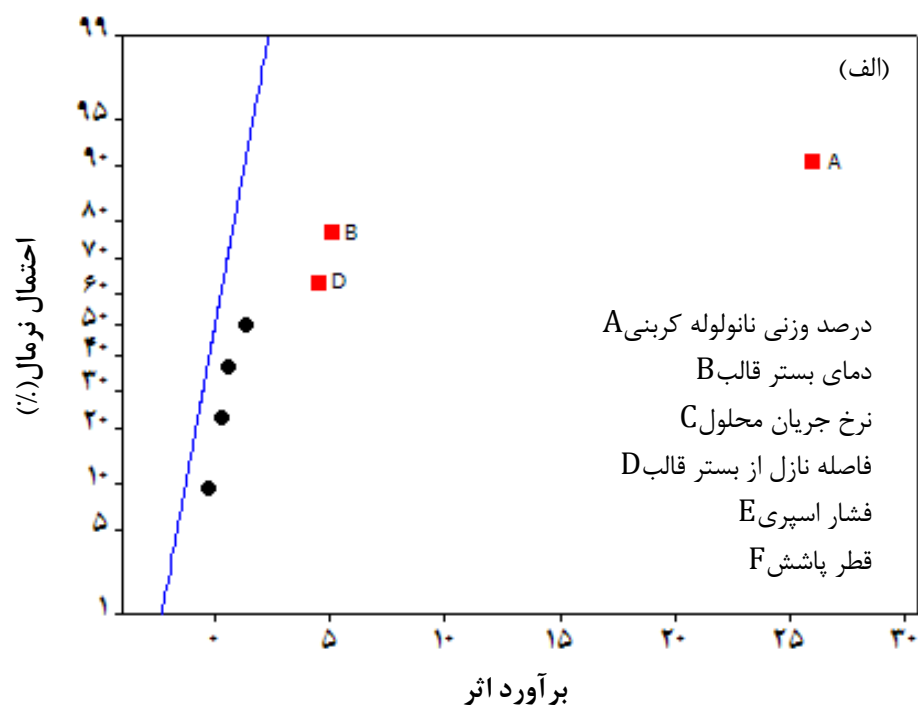
در این قسمت، هدف بهبود مقدار مدول یانگ و استحکام کششی نهایی با در نظر گرفتن پارامترهای موثر بر ساخت نانوکامپوزیت است. بعد از بررسی و آزمایش‌های انجام شده بر روی عامل‌های مهم به این نتیجه رسیدیم که شش عامل اصلی ممکن است بر روی مدول یانگ و استحکام کششی نهایی تاثیرگذار باشند: ۱- درصد وزنی نانولوله کربنی، ۲- دمای بستر قالب، ۳- فشار اسپری، ۴- فاصله نازل از بستر قالب، ۵- قطر پاشش، ۶- نرخ جریان محلول. طرح عاملی استفاده شده در این رساله، طرح عاملی کسری از نوع نیمه می‌باشد. این طرح، تعداد آزمایش‌ها را نسبت به طرح عاملی کامل به نصف کاهش می‌دهد (پیوست ب). در ابتدا به بررسی تاثیر هر یک از شش پارامتر فوق به صورت جداگانه بر روی مدول یانگ و استحکام کششی نهایی پرداخته می‌شود. همانگونه که در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است، بیشترین تاثیر (با احتمال ۹۰٪) مربوط به درصد نانولوله کربنی اضافه شده به ماتریس پی‌وی‌سی می‌باشد. بعد از آن به ترتیب پارامترهای دمای بستر قالب (با احتمال ۷۷٪) و فاصله نازل از بستر قالب (با احتمال ۶۲٪) بیشترین تاثیر را بر روی مدول یانگ و استحکام کششی نهایی داشته‌اند.

خط رسم شده در نمودار، جایی را نشان می‌دهد که انتظار است اکثر اثرات صفر باشند. نقطه اثراتی که دورتر از این خط باشند، تاثیر بیشتری بر روی نتایج دارند. در ضمن قرارگیری نقاط در سمت راست خط نشان می‌دهد که تاثیر این عامل‌ها بر روی پاسخ خروجی مثبت بوده است. این به آن معنی است که افزایش عامل‌ها از سطح پایین به سطح بالا باعث افزایش پاسخ خروجی خواهد شد. این موضوع، نکته مثبتی است که نشان می‌دهد پارامترهای موردنظر هیچگونه تاثیر منفی بر روی متغیرهای خروجی حتی در بدترین حالت ندارند.

پارامتر دیگری که میزان اهمیت و فاصله از سطح معنی‌داری هر یک از عوامل موثر بر فرایند تولید را تعیین می‌کند، ارزش احتمال^۱ یا پی-مقدار^۲ است. از دیدگاه آمار محض، پی-مقدار احتمال رد فرضیه

¹ Probability Value

² P-Value



شکل (۳-۱۴) تاثیر پارامترهای مختلف بر روی الف) مدول یانگ و ب) استحکام کششی نهایی نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/ نانولوله کربنی

صفر به شرط درست بودن آن بر اساس داده‌های مشاهده شده می‌باشد. به عبارت ساده‌تر میزان شانس بودن اختلاف مشاهده شده از فرضیه صفر می‌باشد. هر چه قدر این احتمال عددی کوچک باشد، اعتماد ما به واقعی بودن اختلاف مشاهده شده بیشتر است.

جدول (۲-۳)، پی-مقدارها را برای هر یک از عوامل نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، پی-مقدار برای عامل‌های نرخ جریان محلول، فشار اسپری و قطر پاشش بیش از $\alpha=0/05$ (سطح معنی‌داری) می‌باشد که نشان‌دهنده آن است که با احتمال ۹۵٪ اطمینان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که این سه عامل در مدول یانگ و استحکام کششی نهایی نانوکامپوزیت موثر نیستند.

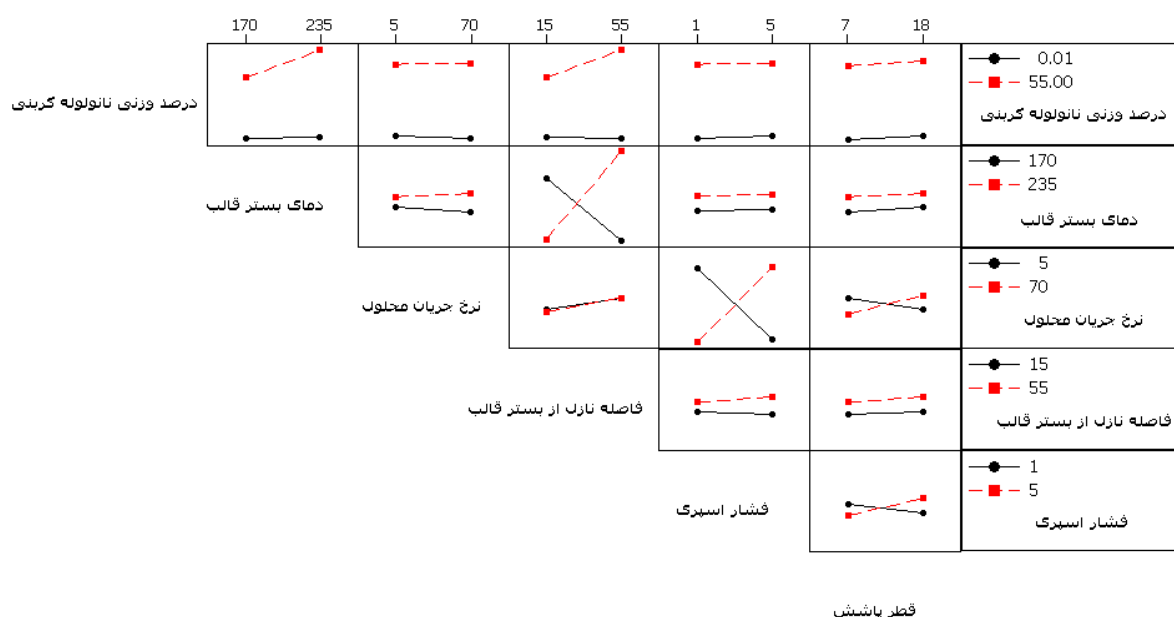
جدول (۲-۳) پی-مقدارها برای عوامل موثر بر ساخت نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی

پی-مقدار		عامل
مدول یانگ	استحکام کششی نهایی	
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	درصد وزنی نانولوله کربنی
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	دمای بستر قالب
۰/۷۸۶	۰/۴۳۱	نرخ جریان محلول
۰/۰۰۰	۰/۰۰۸	فاصله نازل از بستر قالب
۰/۵۷۸	۰/۶۴۲	فشار اسپری
۰/۱۸۶	۰/۵۳۱	قطر پاشش

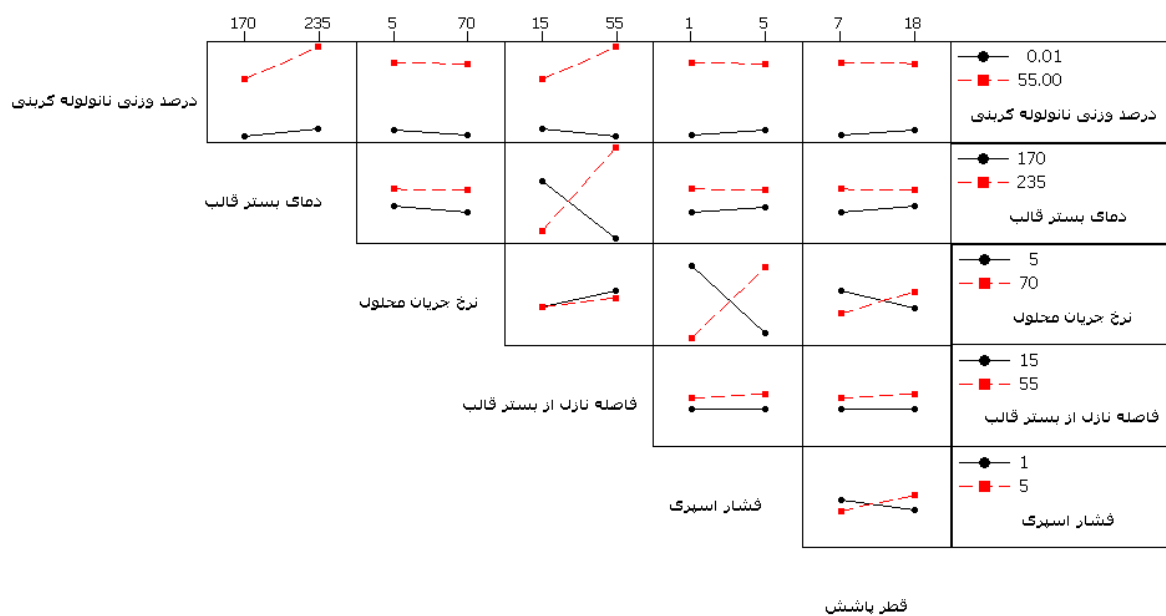
اثر برهمکنش هر یک از عوامل نیز بر روی یکدیگر توسط تحلیل واریانس^۱ انجام شده است (شکل ۳-۱۵ و (۱۶-۳)). تحلیل واریانس یک آزمون پارامتری می‌باشد که در آن به بررسی واریانس بیش از دو جامعه پرداخته می‌شود. خطوط ممتد و خطچین به ترتیب پایین‌ترین و بالاترین مقدار هر عامل در

¹ Analysis of variance (ANOVA)

آزمایش می‌باشند. هنگامی که این دو خطوط بصورت موازی با یکدیگر باشند، نشان‌دهنده عدم تاثیر آن دو عامل بر یکدیگر خواهد بود.



شکل (۳-۱۵) اثر برهمکنش شش عامل موثر در ساخت نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی بر روی مدول یانگ



شکل (۳-۱۶) اثر برهمکنش شش عامل موثر در ساخت نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی بر روی استحکام نهایی

با توجه به اینکه سه عامل درصد وزنی نانولوله کربنی، دمای بستر قالب و فاصله نازل از بستر قالب تاثیر بیشتری نسبت به سایر عوامل دارند، بنابراین تاثیر این سه عامل بر روی خروجی بررسی می‌گردد. همانگونه که مشاهده می‌شود، فاصله نازل از بستر قالب رابطه نزدیکی با دمای بستر قالب دارد به گونه‌ای که در دماهای بالاتر قالب، فاصله نازل از بستر قالب باید بیشتر باشد و بالعکس در دماهای پایین‌تر، فاصله بستر قالب کمتر باشد. همچنین در درصدهای وزنی بالاتر، فاصله نازل از بستر قالب باید بیشتر باشد و در درصدهای وزنی پایین‌تر، این فاصله کمتر باشد.

همانگونه که از شکل‌های قبل بدست آمد، درصد وزنی نانولوله کربنی و دمای بستر قالب، دو پارامتر اصلی هستند که بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل، تاثیر معنی‌داری دارند. بنابراین برهمکنش این دو پارامتر بر روی یکدیگر و تاثیر آن‌ها بر روی پاسخ خروجی مهم می‌باشد. نمودار برهمکنش پارامتر اول یعنی درصد وزنی نانولوله کربنی بر روی پارامتر دوم یعنی دمای بستر قالب برای مدول یانگ و استحکام کششی نهایی نشان می‌دهد که برای هر دو حالت، خطوط به صورت غیرموازی می‌باشند که نشان‌دهنده وابستگی درصد وزنی نانولوله کربنی به دمای بستر قالب می‌باشد. یعنی با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی باید دمای بستر قالب نیز افزایش یابد.

آنچه بدیهی به نظر می‌رسد این است که افزایش دمای بستر باعث افزایش هر دو پارامتر مدول یانگ و استحکام کششی نهایی می‌گردد. اما از مقایسه اثر متقابل درصد وزنی نانولوله کربنی و دمای بستر قالب بر روی مدول یانگ و استحکام نهایی به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) چنین بدست که برای درصد وزنی پایین ۰/۰۱، شیب نمودار در حالت مدول یانگ کمتر از شیب در حالت استحکام نهایی است؛ درحالی‌که در حالت درصد وزنی بالا اینگونه نیست. یعنی استحکام نهایی نانوکامپوزیت نسبت به مدول یانگ آن با درصد وزنی نانولوله کمتر، به دمای بستر قالب حساستر است. از نظر تجربی الحاق نانولوله کربنی به ماتریس پلیمر باعث ایجاد عیوب در پلیمر می‌شود و افزایش دمای بستر قالب منجر به ترمیم

برخی عیوب ماکروسکوپی نانوکامپوزیت می‌گردد. این عیوب برای درصد وزنی نانولوله کمتر در پلیمر کمتر هستند. به دلیل آنکه پارامتر مدول ینگ در حالت کشش کمتری نسبت به پارامتر استحکام نهایی بدست می‌آید. بنابراین قبل از تبدیل کامل عیوب میکروسکوپی به عیوب ماکروسکوپی، نتایج حاصل می‌شوند. اما برای درصد وزنی نانولوله بیشتر، میزان این عیوب بقدری افزایش می‌یابند که در کشش‌های پایین‌تری نیز عکس العمل نشان می‌دهند.

۴. تئوری و محاسبات تحقیق

۴-۱ مدل سازی نانو کامپوزیت

در این رساله، یک مدل مکانیک ساختاری برای شبیه سازی نانو کامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی توسط نرم افزار آباکوس^۱ ارائه شده است. نانولوله کربنی مورد استفاده در این رساله توسط المان های مکانیکی (فنر و رابط) و روش مکانیک ساختاری مدل سازی شده است. این امر قبلا در مقاله [۹۰] انجام شده و صحت آن تصدیق شده است و در اینجا نیز از همان مدل سازی استفاده شده است. انرژی پتانسیل کل در نظر گرفته شده برای مدل ساختاری نانولوله کربنی در اینجا به صورت زیر می باشد که در آن از پتانسیل های غیر پیوندی الکترواستاتیک و واندروالس صرف نظر گردیده است [۹۱].

$$u_{total} = u_r + u_\theta + u_\phi + u_\omega \quad (۱-۴)$$

که در آن

$$u_r = D_e \{ [1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2 - 1 \} \quad (۲-۴)$$

$$u_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 [1 + k_{sextic} (\theta - \theta_0)^4] \quad (۳-۴)$$

$$u_\phi = \frac{1}{2} k_\phi [1 + \cos(n\phi - \phi_0)] \quad (۴-۴)$$

$$u_\omega = \frac{1}{2} k_\omega [1 + \cos(n\omega - \omega_0)] \quad (۵-۴)$$

همانگونه که در شکل های (۱-۴) الف) و (۲-۴) نمایش داده شده است؛ از یک فنر محوری برای مدل کردن تغییر زاویه پیوند استفاده شده است. رابطه میان تغییر زاویه پیوند و تغییر طول متناظر در فنر محوری به صورت زیر بیان می گردد:

$$\Delta\theta \approx \frac{2(\Delta R)}{r_0}, r_0 = 0.142nm \quad (۶-۴)$$

بنابراین می توان به راحتی معادله (۳-۴) را به صورت زیر نوشت:

^۱ ABAQUS

$$u_{\theta} = \frac{2}{r_0^2} k_{\theta} (R - R_0)^2 \left[1 + \frac{16}{r_0^4} k_{sextic} (R - R_0)^4 \right] \quad (۶-۴)$$

نیروی کشش، گشتاور خمشی تغییر زاویه، گشتاور پیچشی دوسطحی و گشتاور پیچشی خارج صفحه‌ای را می‌توان توسط مشتق‌گیری از معادلات (۲-۴)، (۴-۴)، (۵-۴) و (۶-۴) بدست آورد:

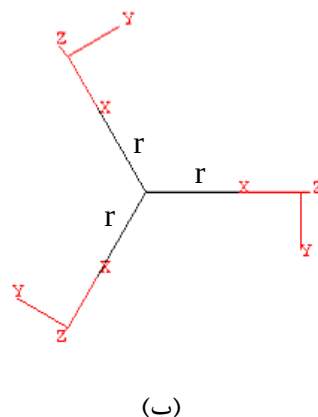
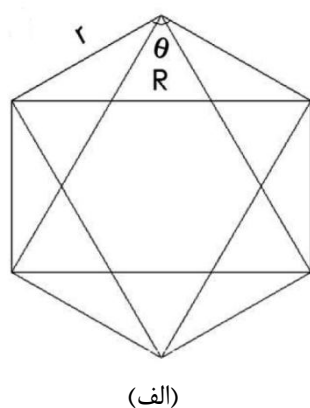
$$F(r - r_0) = 2\beta D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_0)} \right] e^{-\beta(r-r_0)} \quad (۷-۴)$$

$$F(R - R_0) = \frac{4}{r_0^2} k_{\theta} (R - R_0) \left[1 + \frac{16}{r_0^4} \left(1 + \frac{4}{r_0^2} \right) k_{sextic} (R - R_0)^4 \right] \quad (۸-۴)$$

$$T(\phi - \phi_0) = \frac{1}{2} k_{\phi} n \sin(n\phi - \phi_0) \quad (۹-۴)$$

$$T(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2} k_{\omega} n \sin(n\omega - \omega_0) \quad (۱۰-۴)$$

ثابت‌های اعمال شده در معادلات برهمکنش، در جدول (۱-۴) ارائه شده‌اند [۹۲].



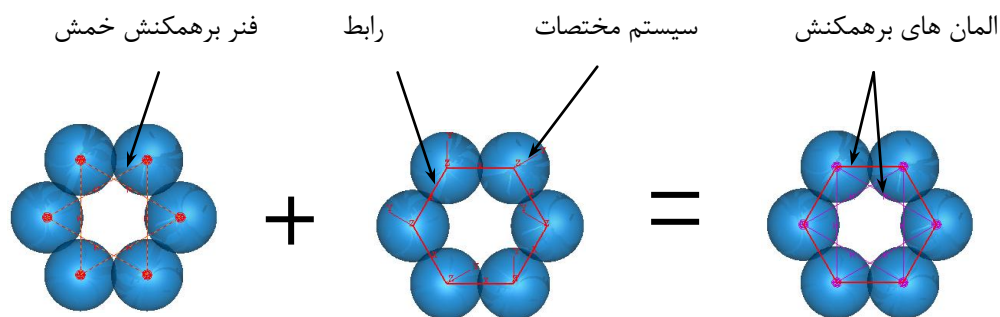
شکل (۱-۴) (الف) یک سلول واحد شش ضلعی (ب) محل قرارگیری مختصات‌های موضعی بر روی رابط‌ها

در این مدل ساختاری از المان‌های فنر و رابط برای مدل کردن برهمکنش‌های میان اتم‌های کربن استفاده شده است؛ به طوریکه یک فنر محوری غیر خطی برای مدل کردن برهمکنش تغییر زاویه پیوند و

یک رابط غیرخطی برای مدل کردن برهمکنش‌های کشش پیوند و پیچش پیوند بکار رفته است (شکل ۴-۲).

جدول (۴-۱) ثابت‌های معادلات برهمکنش در نانولوله‌های کربنی [۹۲]

پارامترها	برهمکنش
$D_e = 0.6031 \text{ nN.nm}, \beta = 26.25 \text{ nm}^{-1}, r_0 = 0.142 \text{ nm}$	u_r
$k_\theta = 1.42 \text{ nN.nm / Rad}^{-2}, k_{\text{sextic}} = 0.754 \text{ Rad}^{-4}, \theta_0 = 120^\circ$	u_θ
$k_\phi = 0.278 \text{ nN.nm / Rad}^{-2}, n = 2, \phi_0 = 180^\circ$	u_ϕ
$k_\omega = 0.278 \text{ nN.nm / Rad}^{-2}, n = 2, \omega_0 = 180^\circ$	u_ω



شکل (۴-۲) المان‌های فتر و رابط متناظر با برهمکنش اتم‌های کربن

این المان‌ها به نقاط مرجع^۱ واقع بر مرکز گره‌های تو خالی متصل می‌گردند. بر روی هر یک از این گره‌ها یک سیستم مختصات موضعی قرار گرفته است که ترکیبی از سیستم مختصات کارتزین^۲ برای

^۱ Reference points

^۲ Cartesian coordinates

کشش و سیستم مختصات چرخشی^۱ برای پیچش می‌باشند. جهت X سیستم مختصات در جهت رابط و جهت Z آن در جهت عمود بر محور مرکزی نانولوله و به سمت مرکز می‌باشد. به دلیل آنکه در فضای CAE نرم‌افزار ABAQUS فقط قادر به استفاده از فنر خطی هستیم؛ بنابراین با اجرای دستور فنر غیر-خطی در فایل ورودی^۲ نرم افزار و اعمال رابطه غیر خطی برای $F(\Delta R)$ بر اساس ΔR با استفاده از معادله- (۸-۴) می‌توان فنر خمشی را به مدل اعمال کرد. برای اعمال نیروهای کششی و پیچشی به رابط‌ها، می‌توانیم به طور مستقیم سفتی‌های غیر خطی را در سه جهت x, y و z اعمال کنیم. برای سفتی‌های کششی در جهت x، می‌توانیم داده‌های غیر خطی را برای $F(\Delta r)$ بر اساس Δr و توسط معادله (۷-۴) بدست آوریم. برای سفتی‌های پیچشی در جهت x، می‌توان داده‌های غیر خطی را برای $T\Delta\phi$ بر اساس $\Delta\phi$ و توسط معادله (۹-۴) بدست آورد. و در نهایت برای سفتی‌های پیچشی در جهت y می‌توان داده‌های غیر خطی را برای $T\Delta\omega$ بر اساس $\Delta\omega$ و توسط معادله (۱۰-۴) بدست آورد.

طبق مدلسازی صورت گرفته مقادیر مدول یانگ و ضریب پواسون به ترتیب ۱۱۷۰ GPa و ۰/۱۹۶ بدست آمده‌اند.

برای مدلسازی نانولوله کربنی چنددیواره، نیاز به مدلسازی برهمکنش‌ها میان نانولوله‌ها داریم. نانولوله کربنی انتخاب شده برای این مدلسازی، از نوع دو دیواره به طول ۶ nm و با ساختار (۱۲,۰) - (۲۱,۰) می‌باشد. برهمکنش بین دو دیواره در نانولوله‌های کربنی از نوع واندروالس فرض شده است. نیروهای وان-در-والس می‌توانند بصورت جاذبه و دافعه میان اتم‌های کربن عمل کنند. جاذبه هنگامی رخ می‌دهد که فاصله دو اتم از حدی بیشتر شود و دافعه زمانی به وقوع می‌پیوندد که فاصله میان دو اتم از مجموع شعاع تماسی دو اتم کمتر شود. برای این منظور از یک المان فنر طبق رابطه لنارد-جونز استفاده می‌شود [۹۳]. رابطه پتانسیل لنارد-جونز به صورت زیر بیان می‌گردد:

¹ Rotation coordinates

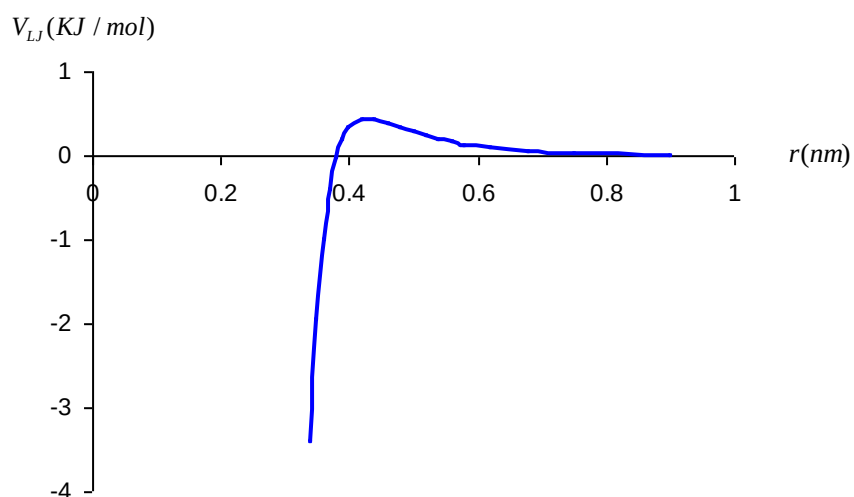
² Input File

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (۱۱-۴)$$

اگر از رابطه فوق مشتق گرفته شود، نیروی واندوالس بدست خواهد آمد:

$$F_{LJ} = \frac{dV(r)}{dr} = 4\frac{\varepsilon}{r} \left[-12 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} + 6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (۱۲-۴)$$

در روابط فوق عبارات σ و ε به ترتیب معادل ۰/۳۴ nm و $۳/۸۶۵۵ \times ۱۰^{-۴}$ nN.nm می‌باشند. پارامتر r بیانگر فاصله میان اتم‌های تحت محدوده نیروی واندروالس می‌باشد. نمودار پتانسیل لنارد-جونز در شکل (۳-۴) نشان داده شده است.

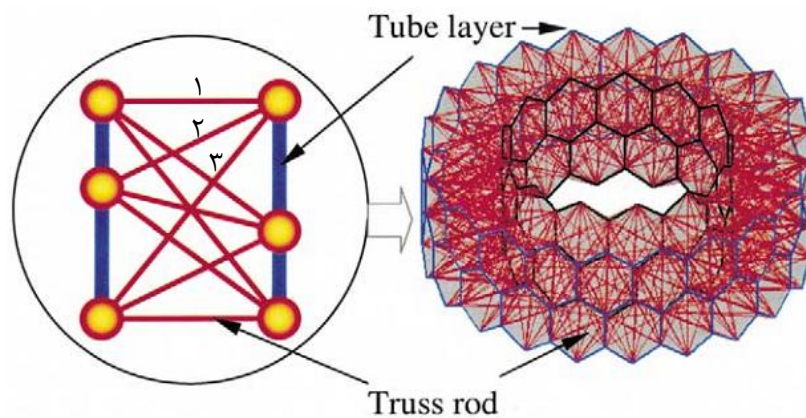


شکل (۳-۴) نمودار پتانسیل لنارد-جونز

اما نکته‌ای که در این مقوله مطرح است، این است که پیوندهای مورد بحث بایستی در مورد تمامی جفت اتم‌هایی که فاصله آن‌ها کمتر از ۲/۵σ است، ایجاد شود [۹۴]. با توجه به تعداد بسیار زیاد آن‌ها، این امر بسیار مشکل خواهد بود. اما از طرفی با افزایش فاصله میان اتم‌ها، مقادیر این نیروها که ذاتاً نیروهای ضعیفی می‌باشند، بسیار ناچیز شده و قابل اغماضند. از طرف دیگر در فرایند ساخت یک نانوکامپوزیت،

نانولوله کربنی به صورت یکنواخت در تمامی نقاط با ماتریس پوشانده نمی‌شود و احاطه یکنواخت نانولوله توسط ماتریس تنها به عنوان یک فرض ایده آل و تقریب مطرح است.

با تفاسیر موجود، با فرض وجود سه پیوند میان هر اتم کربن و گره‌های نزدیک‌تر به این اتم (مطابق شکل (۴-۴)) می‌توان این فرضیه را مطرح نمود که با توجه به اتصال این سه پیوند از یک طرف به مرکز اتم کربن و از طرف دیگر به ماتریس پلیمری (که به صورت ماده‌ای پیوسته در نظر گرفته شده است)، می‌توان پیوندها را در حکم سه فنر موازی در نظر گرفت، که با توجه به جمع شدن ثابت فنرها در حالت موازی برای ایجاد فنری معادل، می‌توانیم فرض کنیم فنری با ثابتی سه برابر تک تک فنرهای منفرد وجود دارد. بنابراین فرضیات مطرح شده را می‌توان با سه برابر کردن مقادیر نیرو در رابطه نیروی واندروالس جامع عمل پوشاند.

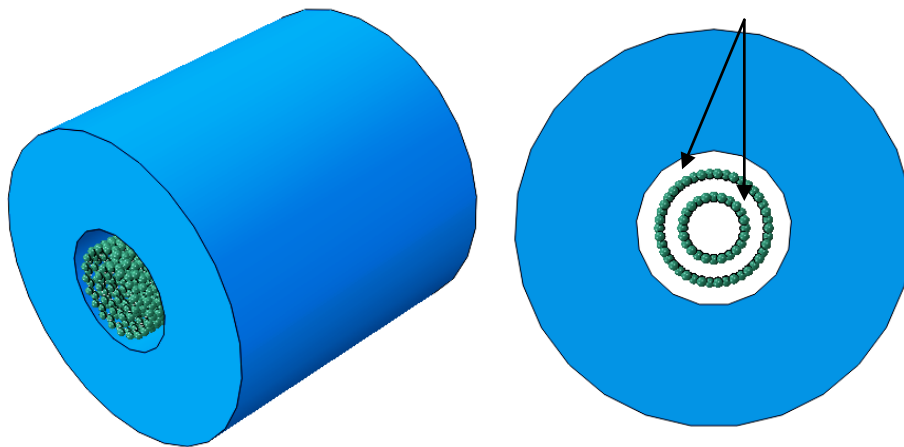


شکل (۴-۴) برقراری سه پیوند میان هر اتم کربن در نانولوله و گره‌های متناظر در ماتریس [۹۵]

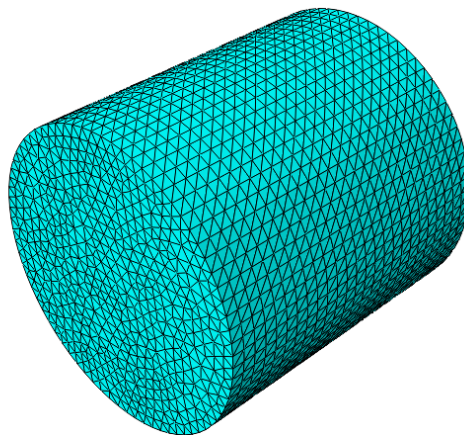
برای مدلسازی پی وی سی از یک المان که شامل یک ماتریس لوله‌ای می‌باشد، استفاده شده است. نانولوله درون لوله جاسازی شده و قسمت درونی لوله پی‌وی‌سی با قسمت بیرونی نانولوله کربنی که تحت برهمکنش‌های واندروالس هستند، توسط فنر به یکدیگر متصل می‌گردند (شکل (۴-۵)).

با توجه به اینکه ماتریس پلیمری در مقایسه با نانولوله‌های کربنی از حجم بسیار بالاتری برخوردار بوده و مدلسازی آن‌ها در مقیاس مولکولی بسیار دشوار و از نظر نرم افزاری سنگین می‌باشد، بنابراین به عنوان یک فرض ساده‌کننده اولیه، ماتریس پلیمری به عنوان محیطی پیوسته مدلسازی شده است. از اجزای محدود جهت تعیین تغییر شکل‌ها و از المان‌های سه بعدی خطی چهار وجهی (چهار گره‌ای) جهت مش بندی ماتریس پلیمری استفاده شده است (شکل (۴-۶)). با در نظر گرفتن فاصله دو انتهای نانولوله از دو انتهای المان حجمی نهایی، طول المان $12/7\text{nm}$ بدست می‌آید.

محل قرار گیری المان‌های فنر غیر خطی لنارد-جونز



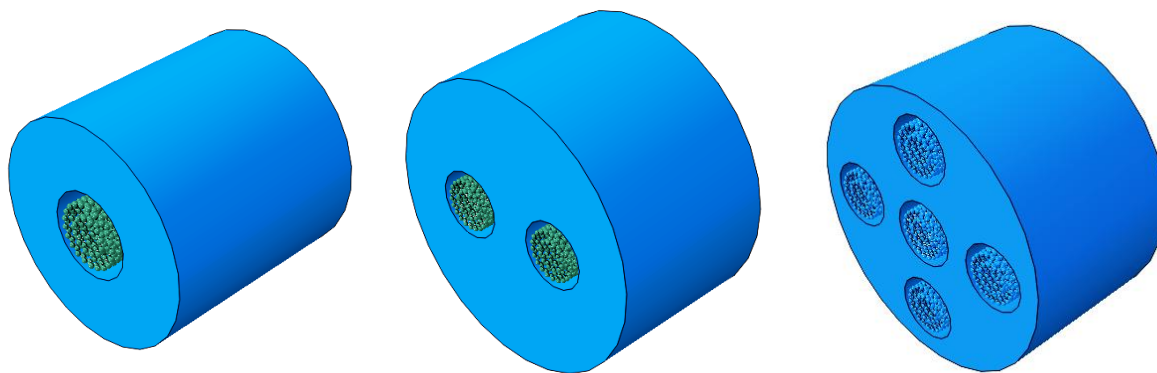
شکل (۴-۵) یک المان حجمی نماینده از نانوکامپوزیت



شکل (۴-۶) مش بندی المان حجمی نماینده از نانوکامپوزیت

در مدل‌های هو و مدل‌های مشابه برای پیش‌بینی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت با درصدهای وزنی مختلف، از تغییر حجم المان پیوسته ماتریس نسبت به نانولوله کربنی استفاده شده است. این امر برای درصدهای وزنی پایین‌تر قابل قبول است؛ اما به نظر می‌رسد که در درصدهای وزنی بالاتر به علت آنکه تاثیر حفره‌ای که نانولوله درون آن قرار دارد بیشتر می‌شود، چندان دقیق نمی‌باشد. برای حل این مشکل در این رساله از چند نانولوله کربنی در ماتریس استفاده شده است (شکل (۴-۷)).

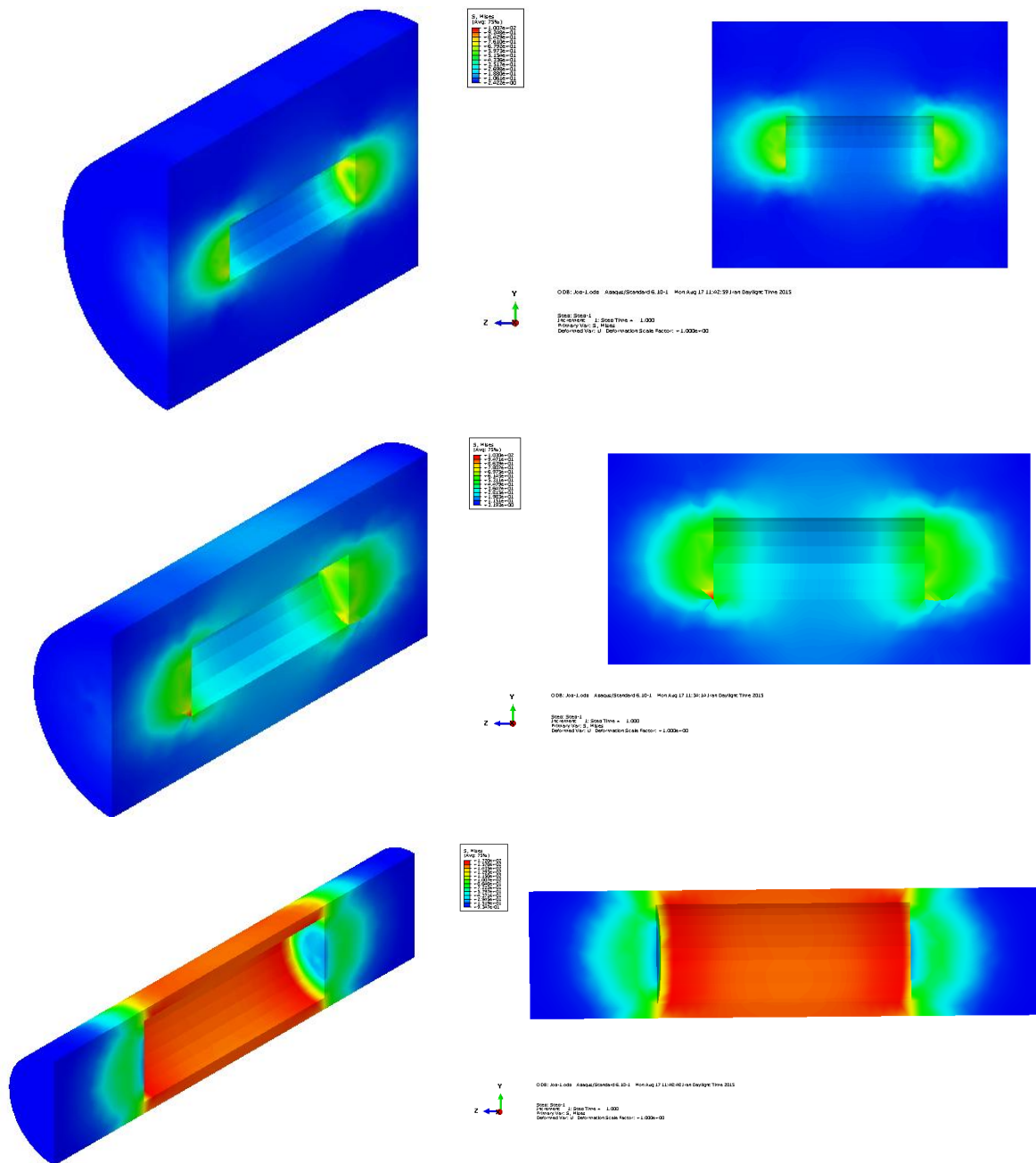
با توجه به اینکه اکثر نتایج ارائه شده در مقالات و حتی در این رساله بر اساس درصد وزنی نانولوله کربنی می‌باشد، بنابراین با در نظر گرفتن چگالی ثابت برای پی‌وی‌سی و نانولوله کربنی، درصدهای حجمی براساس درصدهای وزنی بدست آمده‌اند.



شکل (۴-۷) مدل مکانیک ساختاری با تعداد نانولوله های کربنی مختلف درون ماتریس

نتایج مدل مکانیک ساختاری برای حالت یک نانولوله کربنی درون ماتریس نشان می‌دهد که با کاهش حجم ماتریس یعنی افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی، تاثیر حفره ماتریس نیز بشدت افزایش می‌یابد. (شکل (۴-۸)). این امر منجر به دور شدن مدل از حالت واقعی شده و بنابراین نتایج بالاتری را برای مدول یانگ پیش‌بینی می‌کند. می‌دانیم که یکی از عوامل بسیار مهم در افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها انتقال بار از ماتریس به نانولوله می‌باشد. در مدل مکانیک ساختاری با یک نانولوله کربنی، با کاهش حجم

ماتریس و نازک شدن پوسته ماتریس در اطراف حفره، انتقال بار بیشتری به نانولوله کربنی وارد می‌شود. بنابراین خواص مکانیکی به طور مستمر افزایش می‌یابد و کاهش چندانی در نرخ افزایش آن مشاهده نمی‌شود. برای حل این مشکل و نزدیک کردن مدل به واقعیت، می‌توان تعداد نانولوله‌ها را افزایش داد.



شکل (۴-۸) کاهش حجم ماتریس و انتقال تنش بیشتر به نانولوله کربنی

۵. نتایج و بحث

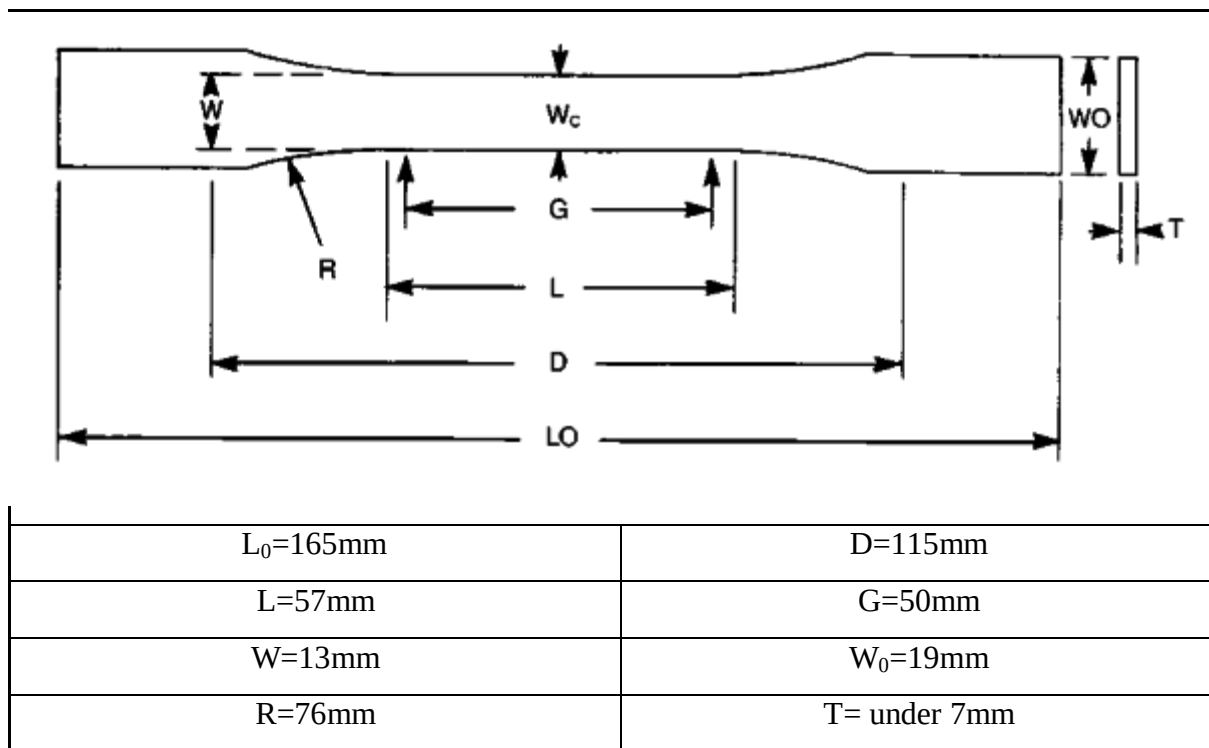
۵-۱ آزمایش کشش

نمونه‌ها پس از ساخت مطابق با استاندارد ASTM D638 برای نانوکامپوزیت‌های با یک لایه، دو لایه و سه لایه نانولوله کربنی آماده شده‌اند (شکل (۵-۱)). مشخصات نمونه استاندارد در شکل (۵-۲) نمایش داده شده است. نمونه‌های استاندارد ساخته شده برای سه حالت مختلف یعنی تعداد لایه‌های متغیر با درصد نانولوله کربنی ثابت، درصد نانولوله کربنی متغیر با تعداد لایه‌های ثابت و بدون لایه آماده شده‌اند. برای مقایسه نانوکامپوزیت لایه‌ای با نانوکامپوزیت‌های حجمی بدون لایه، یکسری نمونه مشابه با روش‌های سایر مقالات که در فصل دوم بیان شد، ساخته شده است. بدین منظور از روش فراوری مذاب استفاده شده است. پراکندگی نانولوله‌ها مشابه با روش ارائه شده در قسمت ۳-۲-۱ می‌باشد.

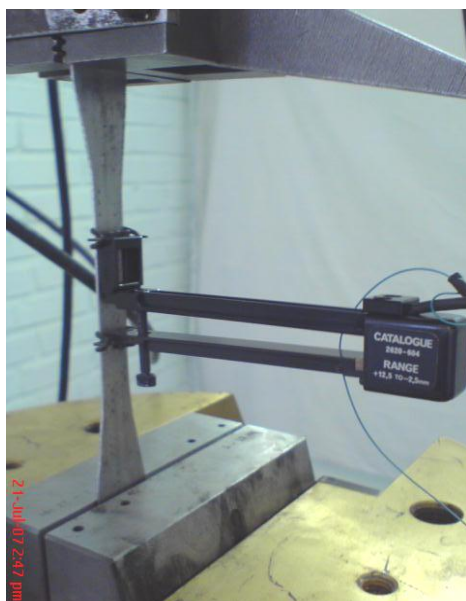
خواص مکانیکی نمونه‌های حاصل توسط دستگاه هیدرولیک سرو (Instron 8802) تعیین شده‌اند. البته برای دقت بیشتر از یک نیروسنج ۲۰ کیلونیوتنی استفاده شد (شکل (۵-۳)).



شکل (۵-۱) نمونه‌های استاندارد تهیه شده برای آزمایش کشش



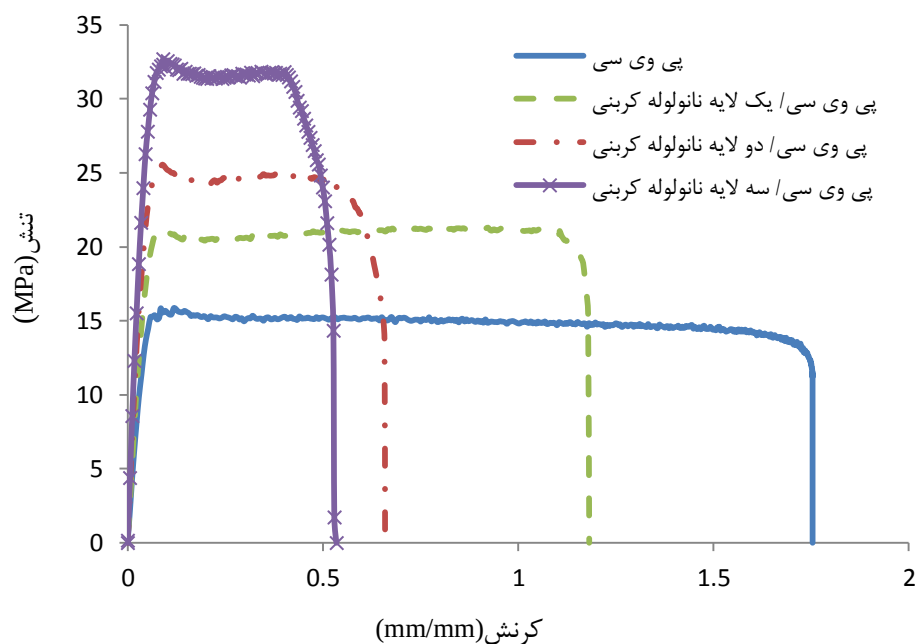
شکل (۲-۵) مشخصات نمونه استاندارد ASTM D638



شکل (۳-۵) دستگاه آزمایش کشش Instron8802

آزمایش‌های کشش و خستگی بر روی نمونه‌های نانوکامپوزیت انجام شده‌اند. با توجه به اینکه رفتار مکانیکی پلیمرها تحت تاثیر فشار و مخصوصا تغییرات دما متفاوت است، بنابراین سعی شده است که شرایط آزمایشگاهی طبق استاندارد صورت گیرد. هر دو پلیمر خالص و نانوکامپوزیت پنج بار آزمایش شده‌اند.

نمودارهای تنش-کرنش برای نانوکامپوزیت با لایه‌های مختلف و درصد وزنی ۳٪ ترسیم شده است (شکل (۴-۵)). مقدار مدول یانگ از قسمت خطی نمودارهای فوق بدست آمده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که در یک درصد وزنی یکسان، با افزایش لایه‌های نانولوله کربنی، مدول یانگ و استحکام شکست نانوکامپوزیت افزایش یافته و نرمی کاهش پیدا کرده است. این افزایش در مدول یانگ برای هر لایه در حدود ۱۵٪ و در استحکام کششی نهایی حدود ۲۵٪ است.



شکل (۴-۵) نمودار تنش-کرنش نانوکامپوزیت با لایه‌های مختلف نانولوله کربنی و درصد وزنی یکسان ۳٪

نتایج مدول یانگ و استحکام کششی نهایی مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی ساخته شده در جداول (۵-۱) الی (۴-۵) ارائه شده‌اند.

جدول (۵-۱) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصدهای وزنی مختلف نانولوله کربنی (سه لایه)

درصد وزنی نانولوله کربنی	مدول یانگ (GPa)	استحکام کششی نهایی (MPa)
۰	0.13 ± 0.04	15.2 ± 0.2
۰/۰۱	0.14 ± 0.044	16.3 ± 0.5
۰/۵	0.21 ± 0.049	18.5 ± 0.3
۱	0.11 ± 0.054	21.1 ± 0.2
۲	0.12 ± 0.07	25.3 ± 0.6
۳	0.33 ± 0.08	32.6 ± 0.4
۵	0.37 ± 0.092	35 ± 0.5
۱۰	0.23 ± 0.113	40.6 ± 0.1
۲۰	0.43 ± 0.142	45.2 ± 0.5
۳۰	0.36 ± 0.154	49.1 ± 0.7
۴۰	0.42 ± 0.16	52.4 ± 0.9
۵۵	0.36 ± 0.165	53.1 ± 0.7

جدول (۵-۲) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصدهای وزنی مختلف نانولوله کربنی (دو لایه)

درصد وزنی نانولوله کربنی	مدول یانگ (GPa)	استحکام کششی نهایی (MPa)
۰	0.13 ± 0.04	15.2 ± 0.2
۰/۰۱	0.21 ± 0.043	16.3 ± 0.4
۰/۵	0.13 ± 0.047	18.5 ± 0.2
۱	0.21 ± 0.05	19.2 ± 0.1
۲	0.32 ± 0.065	22.8 ± 0.5
۳	0.12 ± 0.073	25.8 ± 0.3
۵	0.21 ± 0.085	31.1 ± 0.5
۱۰	0.22 ± 0.105	36 ± 0.6
۲۰	0.25 ± 0.128	40.7 ± 0.4
۳۰	0.32 ± 0.135	41 ± 0.7
۴۰	0.34 ± 0.14	40.4 ± 0.7
۵۵	0.41 ± 0.13	37.9 ± 0.8

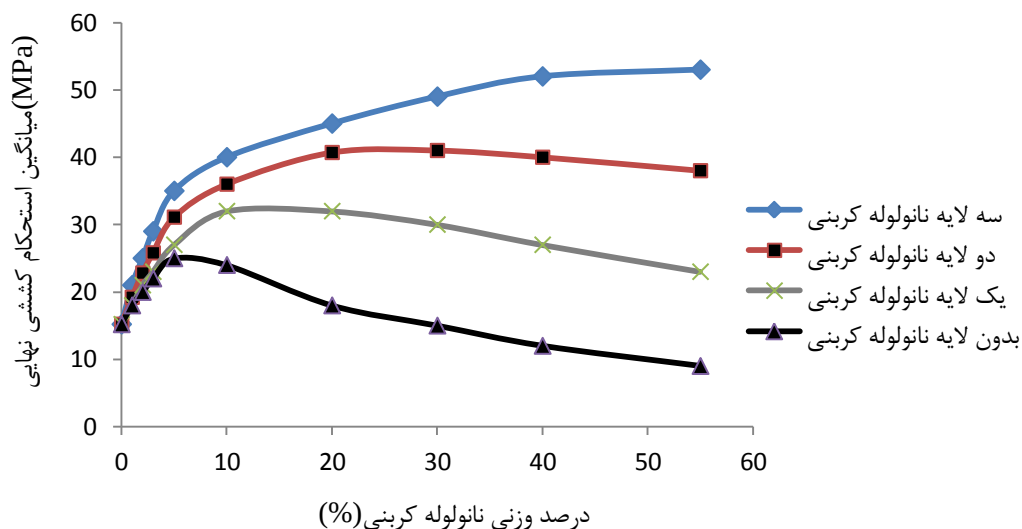
جدول (۳-۵) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصد های وزنی مختلف نانولوله کربنی (تک لایه)

درصد وزنی نانولوله کربنی	مدول یانگ (GPa)	استحکام کششی نهایی (MPa)
۰	۰/۴±۰/۰۱۳	۱۵/۲±۰/۲
۰/۰۱	۰/۴۱±۰/۰۱۴	۱۶/۳±۰/۵
۰/۵	۰/۴۴±۰/۰۱۱	۱۸/۵±۰/۱
۱	۰/۴۶±۰/۰۲۶	۱۹±۰/۴
۲	۰/۶±۰/۰۲۶	۲۰/۸±۰/۱
۳	۰/۷±۰/۰۱۲	۲۱/۵±۰/۶
۵	۰/۸±۰/۰۲	۲۶/۹±۰/۳
۱۰	۰/۹۵±۰/۰۳۲	۳۲/۷±۰/۹
۲۰	۱/۰۲±۰/۰۳۱	۳۲/۱±۰/۸
۳۰	۱/۰۳±۰/۰۲۶	۲۹/۸±۰/۹
۴۰	۰/۹±۰/۰۳۴	۲۷±۰/۵
۵۵	۰/۷±۰/۰۳۲	۲۳±۰/۷

جدول (۴-۵) خواص مکانیکی نانوکامپوزیت برای درصد های وزنی مختلف نانولوله کربنی (بدون لایه)

درصد وزنی نانولوله کربنی	مدول یانگ (GPa)	استحکام کششی نهایی (MPa)
۰	۰/۴±۰/۰۱۳	۱۵/۲±۰/۲
۰/۰۱	۰/۴۲±۰/۰۱۱	۱۶/۸±۰/۵
۰/۵	۰/۴۵±۰/۰۱۴	۱۸/۲±۰/۲
۱	۰/۴۶±۰/۰۲۲	۱۸/۴±۰/۳
۲	۰/۴۸±۰/۰۲۶	۲۰/۳±۰/۱
۳	۰/۵۹±۰/۰۱	۲۲/۷±۰/۲
۵	۰/۶۵±۰/۰۲۴	۲۵/۴±۰/۳
۱۰	۰/۷۳±۰/۰۳۱	۲۴/۶±۰/۵
۲۰	۰/۷±۰/۰۲۶	۱۸/۱±۰/۵
۳۰	۰/۵±۰/۰۲۹	۱۵/۴±۰/۴
۴۰	۰/۳۷±۰/۰۳۲	۱۲±۰/۶
۵۵	۰/۲۵±۰/۰۴۱	۹/۳±۰/۶

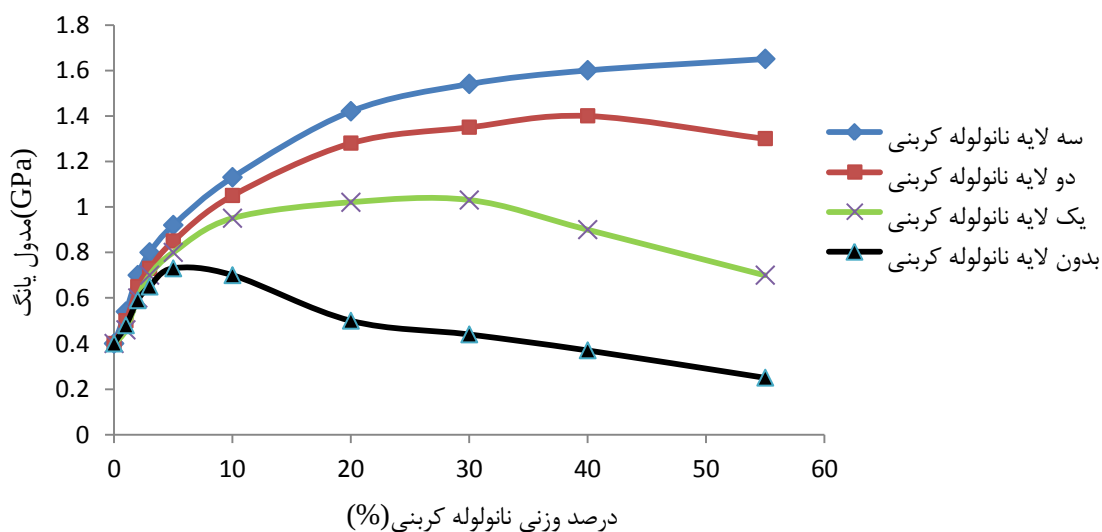
به منظور مقایسه بهتر، نتایج جداول فوق بصورت نمودار در شکل‌های (۵-۵) و (۶-۵) برای بررسی اثر تعداد لایه‌ها بر روی مدول یانگ و استحکام کششی نهایی نانوکامپوزیت با درصد وزنی‌های مختلف ترسیم شده‌اند. همانگونه که انتظار است، در همه نمونه‌های ساخته شده، هر دو کمیت مدول یانگ و استحکام کششی نهایی با شروع افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی (۰/۰۱-۷)، افزایش می‌یابند. اما در نانوکامپوزیت بدون لایه پس از یک افزایش در مدول یانگ و استحکام کششی نهایی، شاهد شروع کاهش از درصد وزنی ۷ به بالا هستیم. این شروع کاهش در خواص مکانیکی با افزایش تعداد لایه‌ها (درصد‌های وزنی ثابت) در درصد‌های وزنی بالاتری از نانولوله کربنی رخ می‌دهد (۲۵٪ در تک‌لایه، ۳۵٪ در دو لایه و بالاتر از ۵۵٪ در سه لایه).



شکل (۵-۵) تاثیر تعداد لایه و درصد وزنی نانولوله کربنی بر روی استحکام نهایی نانوکامپوزیت

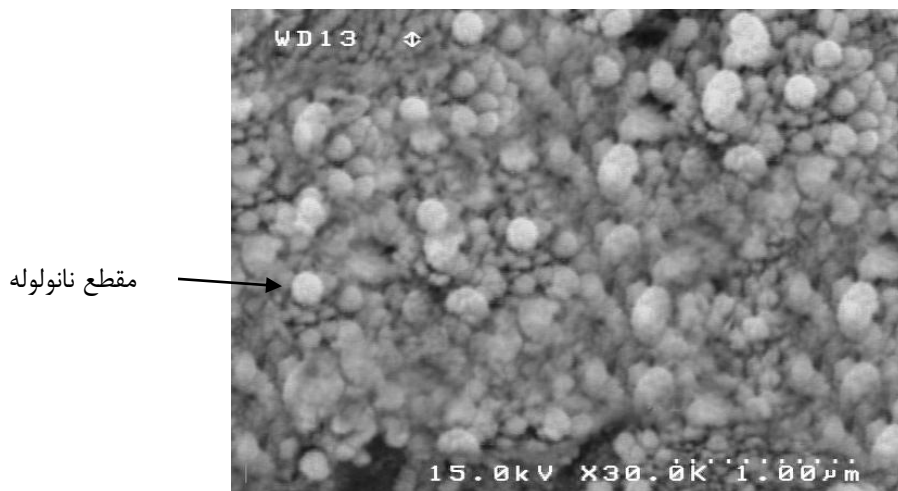
در نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای به علت قرارگیری صفحه‌ای نانولوله‌ها، انتقال بار از ماتریس به نانولوله بهتر صورت می‌گیرد؛ بنابراین نسبت به نمونه‌های حجمی (بدون لایه) تولید شده به روش‌های ترکیب مذاب و یا فراوری محلول، در درصد‌های وزنی بالاتری از نانولوله کربنی، کاهش در مدول یانگ و استحکام

کششی نهایی مشاهده نمی‌گردد. همچنین هرچه تعداد لایه‌ها با ثابت ماندن درصد وزنی نانولوله کربنی، بیشتر باشد، درصد عیوب کاهش یافته و توزیع نانولوله‌ها بهتر صورت می‌گیرد و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی بهتر صورت می‌گیرد.



شکل (۵-۶) تاثیر تعداد لایه و درصد وزنی نانولوله کربنی بر روی مدول یانگ نانوکامپوزیت

سطح شکست نمونه‌ها پس از انجام آزمایش به منظور مورفولوژی نانوکامپوزیت توسط SEM عکسبرداری شده‌اند (شکل (۵-۷)). پراکندگی خوب نانولوله‌های کربنی در ماتریس پی وی سی به خوبی قابل مشاهده است. همچنین سطح شکست نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی در جهت کشش نانوکامپوزیت همسو شده‌اند که این خود باعث بالا رفتن مدول یانگ و استحکام نهایی نانوکامپوزیت می‌گردد. به علت لایه‌ای بودن نانوکامپوزیت در آزمایش کشش، نانولوله‌های کربنی به راحتی می‌توانند در مسیر صفحه کشش (عمود بر مقطع شکست) جهت یابند.



شکل (۵-۷) تصویر SEM از سطح شکست نانوکامپوزیت پی وی سی/ نانولوله کربنی چنددیواره با ۴۰٪ وزنی

برطبق نتایج، حداکثر مقادیر مدول یانگ و استحکام کششی نهایی ($1/65 \text{ GPa}$ و $53/1 \text{ MPa}$) با حداکثر مقادیر درصد وزنی نانولوله کربنی (۵۵٪) با سه لایه بدست می‌آید. همانگونه که در شکل‌های (۵-۶) و (۵-۷) مشاهده می‌شود، شیب نمودار تا ۵ درصد وزنی بیشتر از شیب نمودار از ۵ درصد وزنی به بعد است. این بدان معنی است که نرخ افزایش مدول یانگ و استحکام کششی نهایی تا ۵ درصد وزنی نانولوله بیشتر از نرخ افزایش آنها از ۵ درصد وزنی به بعد می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند که روند افزایش مدول یانگ و استحکام نهایی تا نزدیکی ۵٪ وزنی نانولوله کربنی بیشتر از روند افزایش از ۵٪ وزنی به بالا است. اگر هدف فقط افزایش مدول یانگ و استحکام نهایی و رساندن آن به مقدار ماکزیمم باشد، بطور حتم بیشترین درصد وزنی نانولوله کربنی یعنی ۵۵٪ جواب مسئله خواهد بود؛ اما حالت بهینه برای درصد وزنی نانولوله کربنی مقدار ۵٪ است؛ زیرا در حالت بهینه، میزان مصرف نانولوله کربنی نیز باید نسبت به میزان بهبود خواص مکانیکی معقول باشد. مقادیر مدول یانگ و استحکام کششی نهایی برای حالت بهینه به ترتیب $0.92 \pm 0.37 \text{ GPa}$ و $35 \pm 0.5 \text{ MPa}$ می‌باشند.

۵-۲ آزمایش خستگی

مطالعات بر روی خستگی مواد مرکب از دو جهت ماکرومکانیک و میکرومکانیک حائز اهمیت است و آنچه در این رساله مورد بررسی قرار می‌گیرد، بخش دوم از دسته بندی فوق است. ناکافی بودن روش‌های پیش‌بینی عمر-خستگی مواد کامپوزیتی موجب شده است که طراحان ضرایب ایمنی نسبتاً بالایی را برای خستگی مواد مرکب در نظر بگیرند. بنابراین اغلب سازه‌های ساخته شده از مواد کامپوزیتی با ظرفیت بالاتر از حد نیاز طراحی می‌شوند. بررسی دقیق‌تر رفتارها، فرایند آسیب و روش‌های پیش‌بینی عمر-خستگی می‌تواند استفاده کارآمدتری را از این مواد نتیجه دهد.

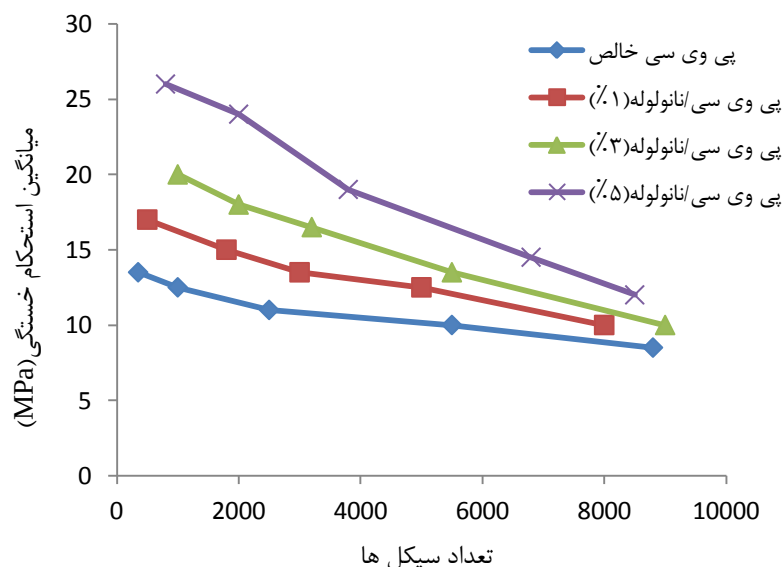
مواد مرکب اساساً غیرهمگن و غیرایزوتوپ بوده و رفتار آن‌ها در مقایسه با مواد همگن و ایزوتروپی مانند فلزات پیچیده‌تر است. دلیل این پیچیدگی آن است که انواع مختلفی از آسیب‌ها، اندرکنش بین آن‌ها و نرخ رشد متفاوت این آسیب‌ها در مواد کامپوزیتی می‌تواند رخ دهد. در مواد کامپوزیتی معمولاً آسیب در همان سیکل‌های ابتدایی ایجاد می‌گردد که در ادامه آسیب به طور یکنواخت رشد کرده و منجر به شکست می‌گردد.

درک مهندسين از پدیده خستگی، بسیار در هم تنیده با مواد فلزی، ایزوتروپیک و همگن است. بنابراین، اغلب گرایش به این وجود دارد که با مواد کامپوزیتی تقویت شده با نانولوله کربنی نیز مانند فلزات برخورد شود. در آغاز، روش‌های آزمایش در مطالعه خستگی مواد کامپوزیتی به مانند روش‌های مورد استفاده در فلزات بود و تفسیر نتایج چنین آزمایش‌هایی اغلب در زیر سایه ایده‌های شکست خستگی فلزات بودند. معمول این است که مهندس طراحی که تمایل به جایگزینی یک قطعه کامپوزیتی به جای یک قطعه فلزی دارد، می‌بایستی ماده جدید را با اعمال رژیم بارگذاری چرخه‌ای مشابه با بارگذاری حین کارکرد قطعه، آزمایش نماید تا اثبات شود که ماده کامپوزیتی می‌تواند مانند قطعه فلزی عمل نماید.

برخلاف فلزات، مواد کامپوزیتی ناهمگن و غیرایزوتروپیک هستند. در این مواد آسیب بیشتر در مقیاس کلی است تا موضعی، و شکست همواره بر اثر گسترش یک ترک ماکروسکوپی رخ نمی‌دهد. مکانیزم‌های ریزساختاری تجمع آسیب‌ها شامل شکست نانولوله کربنی و ترک برداشتن ماتریس، قطع اتصال، ترک لایه عرضی، تورق یا لایه لایه شدن بعضی مواقع بطور مستقل و بعضاً بصورت متقابل با هم رخ می‌دهند و برتری هر کدام به شدت از دو عامل متغیرهای مواد و شرایط آزمایش تاثیر می‌پذیرد.

در زمینه رفتار خستگی نانوکامپوزیت‌ها نیز هرچند محدود اما تحقیقاتی صورت گرفته است. ژانگ و همکارانش رفتار خستگی نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله کربنی را به همراه تاثیر نسبت ظاهری و پراکندگی نانولوله کربنی بررسی نمودند [۹۶]. مالیک و همکارانش تسلیم و خستگی را برای دو نانوکامپوزیت پایه پلی‌پروپیلین و پایه پلی‌آمید بررسی و مقایسه کردند [۹۷]. جونز و همکارانش رشد ترک خستگی در نانوکامپوزیت‌ها را بصورت فرضیه بررسی کردند [۹۸]. منجونتا و همکارانش رفتار خستگی در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پر شده با نانوذرات سیلیکا را بصورت تجربی بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که افزودن نانوذرات باعث افزایش ۳ تا ۴ برابری عمر خستگی اپوکسی می‌گردد [۹۹]. فریرا و همکارانش نیز به بررسی رفتار خستگی اپوکسی البته این بار توسط تقویت کننده‌های نانورس پرداختند [۱۰۰]. جانگ و همکارانش خستگی کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی تقویت شده با ذرات TiB_2 و Al_2O_3 را بررسی نمودند و نشان دادند که کاهش مقاومت در برابر رشد ترک در اثر پیوند ضعیف بین فصل مشترک زمینه-تقویت کننده ناشی از تشکیل فازهای ترد Al_3Ti بوجود می‌آید [۱۰۱]. افزایش درصد حجمی فاز تقویت کننده توسط باتسین و همکارانش بررسی گردید [۱۰۲] و مشخص شد که در درصدهای حجمی بالاتر نرخ رشد ترک بیشتر می‌شود. بنابراین دو عامل نحوه توزیع ذرات و استحکام فصل مشترک مهمترین عوامل در تعیین استحکام خستگی کامپوزیت‌ها هستند.

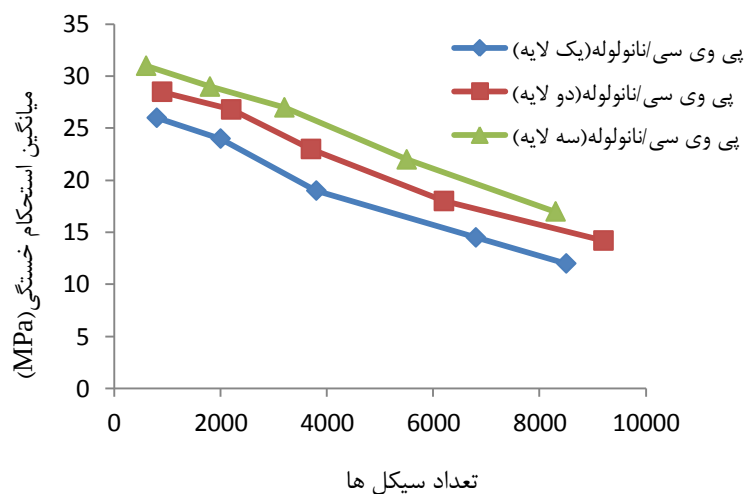
در این رساله، آزمایش خستگی کشش-کشش برای تعیین اثر استفاده از نانولوله کربنی برای تقویت ماتریس پلیمر پی‌وی‌سی که در معرض بارهای سیکلی قرار دارد، انجام گرفته است. آزمایش‌ها بر روی سه نمونه تکرار شده و مطابق با استاندارد ASTM D638 صورت گرفته‌اند. قطعه در معرض یک تنش حداقل و سپس افزایش به یک تنش حداکثر قرار گرفته است. آزمایش‌ها با نسبت تنش $(\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}})$ برابر ۰/۱ و در فرکانس ۵ هرتز انجام شده‌اند. میانگین نتایج آزمایش‌ها در شکل (۵-۸) نشان داده شده‌اند. همانگونه که انتظار است، با توجه به نتایج شکل (۵-۸) با افزودن نانولوله کربنی تا ۵٪ وزنی، استحکام خستگی (تنش حداکثر) نانوکامپوزیت به طور متوسط ۸۰٪ افزایش می‌یابد (تعداد ۵۰۰۰ سیکل)؛ اما شیب نمودارها با افزایش نانولوله کربنی افزایش یافته است. این نشان می‌دهد که برای نانوکامپوزیت‌های با درصد وزنی نانولوله بیشتر، استحکام خستگی نانوکامپوزیت با افزایش تعداد سیکل‌ها کاهش بیشتری پیدا می‌کند. علت آن را می‌توان اینگونه توضیح داد که با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی به ماتریس پی‌وی‌سی، احتمال تجمع نانولوله‌ها در یک نقطه افزایش یافته و بنابراین منجر به ایجاد عیوب بزرگتری می‌گردد. این عیوب تحت بارهای دینامیکی مانند آزمایش خستگی سریعتر به مرحله شکست می‌رسند.



شکل (۵-۸) اثر درصد نانولوله کربنی افزوده شده به پی وی سی بر روی استحکام خستگی نانوکامپوزیت

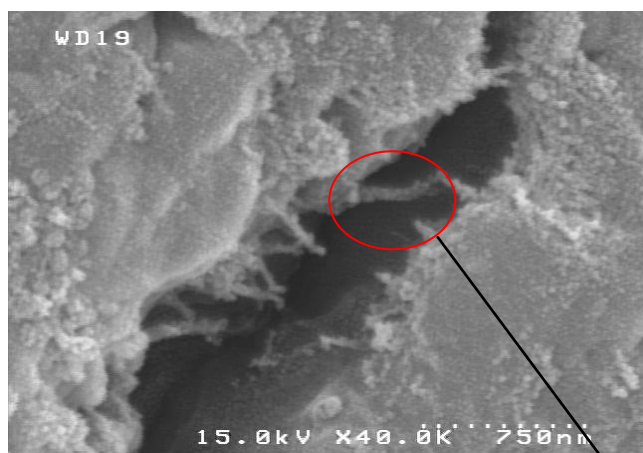
برای اثبات این ادعا، نمودار دیگری در شکل (۵-۹) نمایش داده شده است که درصد نانولوله کربنی به اندازه ۵٪ وزنی ثابت نگه داشته شده است؛ اما تعداد لایه‌های نانولوله کربنی افزایش یافته است. با انجام این کار پراکندگی نانولوله کربنی افزایش یافته است. بنابراین عیوب ناشی از قرارگیری نانولوله‌ها کوچکتر می‌شوند. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش تعداد لایه‌ها استحکام خستگی نانوکامپوزیت به طور متوسط ۱۵٪ افزایش یافته است.

کامپوزیت‌ها تحت بارهای کوچکتر از استحکام کششی استاتیکی، احتمال شکست کمتری دارند. براساس مشاهدات سطوح شکست، عملکرد شکست لایه‌ها مرتبط با تشکیل و گسترش واماندگی‌های خستگی می‌باشد. شکست‌ها در ابتدا توسط لایه لایه شدن که از برهمکنش میان ماتریس و پلیمر متاثر هستند، ایجاد می‌گردند. در نتیجه لایه لایه شدن، تنش در محل شکست متمرکز می‌گردد که رفته به رفته شکست نانولوله و ماتریس شتاب گرفته و منجر به شکست کامل سطح می‌گردد. جای دادن نانولوله-های کربنی درون ماتریس پلیمر باعث حذف تشکیل میکروترک‌ها در طول بارهای سیکلی شده و در نتیجه باعث جلوگیری از گسترش این ترک‌ها می‌شود و اثر لایه لایه شدن را کاهش می‌دهد.

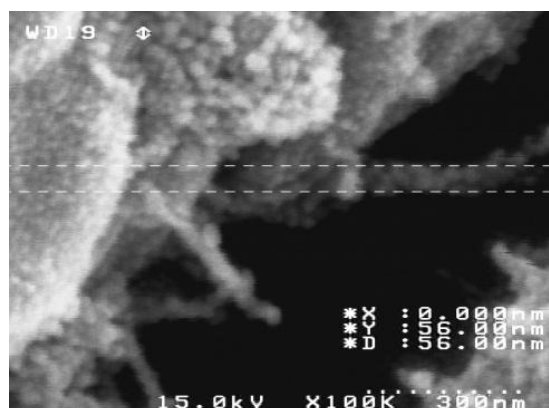


شکل (۵-۹) اثر تعداد لایه‌های نانولوله کربنی بر روی استحکام خستگی نانوکامپوزیت با درصد نانولوله کربنی افزوده شده یکسان ۵٪

پس از آزمایش خستگی بر روی نمونه‌ها، عکسبرداری SEM از شکست نمونه‌ها نیز انجام شده است (شکل (۵-۱۰)). همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود، نانولوله‌های کربنی در مسیر ترک، پل زنی کرده‌اند که این امر باعث جلوگیری از رشد ترک می‌گردد. اما مهم‌تر از آن پوشیده شدن نانولوله‌های کربنی با ماتریس پی وی سی می‌باشد که سطح انتقال نیرو از ماتریس به نانولوله کربنی را افزایش داده و باعث انتقال بار بیشتر از ماتریس پی وی سی به نانولوله کربنی شده و در نتیجه منجر به افزایش بیشتر استحکام کششی نهایی نانوکامپوزیت می‌شود. برای تصدیق همپوشانی نانولوله‌های کربنی با لایه‌های پی وی سی، تحلیل طیف سنجی رامان انجام شده است که در قسمت ۵-۳ توضیح داده شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۵-۱۰) تصویر SEM از نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی با یک لایه (الف) پل زنی ترک (ب) پوشیده شدن نانولوله کربنی

۵-۳ تحلیل طیف سنجی رامان^۱

برهم کنش نور با ماده در ناحیه مادون قرمز می‌تواند به دو صورت جذب و پراکندگی انجام گیرد. این دو پدیده اساس شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات به دو روش طیف سنجی جذبی مادون قرمز^۲ و پراکندگی رامان را تشکیل می‌دهند.

پدیده پراکندگی رامان، دارای علامت ضعیفی است. به همین دلیل تا سال ۱۹۸۲ این پدیده شناخته نشده بود. البته باید خاطر نشان نمود که چندین سال قبل از کشف پدیده رامان، پراکندگی نور به وسیله جامدات، مایعات و گازهای شفاف مورد بررسی قرار گرفته بود. چند ماه پس از کشف رامان، فیزیکدانان روسی به طور مستقل در زمینه وجود این اثر در بلورها به نتایج جالبی دست یافتند و این پدیده را به جای اثر رامان، پراکندگی مرکب نامیدند.

در سال‌های اخیر پیشرفت تکنیک‌های لیزری موجب بررسی بیشتر در مورد اثر رامان و کشف تعدادی از پدیده‌های مرتبط به آن شده است. با توجه به توانایی‌های لیزر از جمله قابلیت تشدید، تمرکز و اهمیت این خواص در رابطه با پدیده رامان، لیزر به عنوان منبع مناسبی برای طیف سنجی رامان به شمار می‌رود. برخی از کاربردهای مهم روش طیف سنجی رامان عبارتند از:

۱- شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی

۲- تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات

۳- تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح

۴- با استفاده از طیف سنج رامان برای آنالیز ذرات نانومقیاس برخی از ملکولهای آلی و نانو کریستال‌های DNA و نانولوله کربنی می‌توان استفاده نمود.

^۱ Raman Spectroscopy Analysis

^۲ Infrared Absorption Spectroscopy

۵- برای تعیین قطر و ساختار کربن و همچنین تعیین قطر نانو ذرات معدنی می‌توان از طیف سنج رامان استفاده نمود.

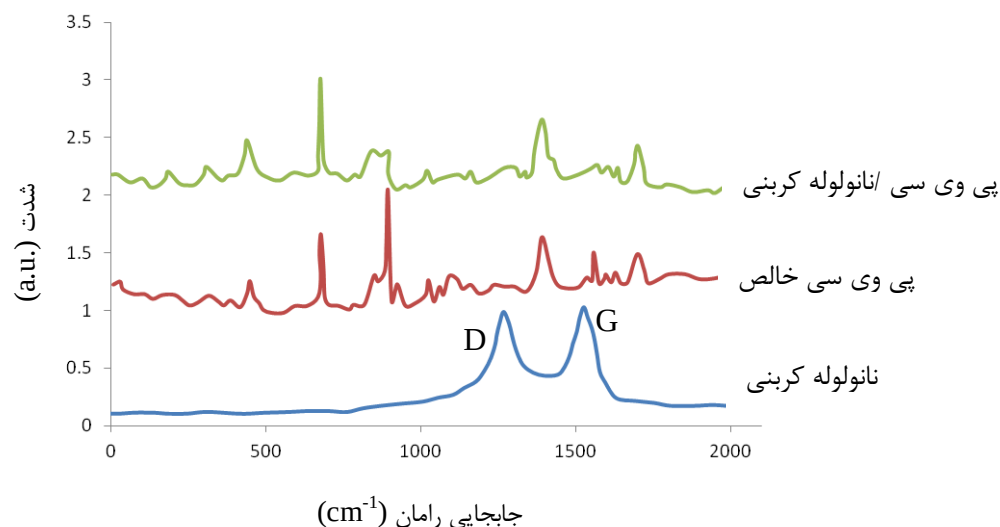
اما تحلیل طیف سنجی رامان در این رساله، به منظور آزمایش خلوص نانولوله‌های کربنی و هرگونه برهمکنش‌های بین لایه‌ای نانولوله کربنی و پی وی سی انجام شده است. برای این منظور، از دستگاه طیف‌سنجی FT-Raman 960 واقع در واحد علوم و تحقیقات استفاده شده است (شکل (۵-۱۱)).



شکل (۵-۱۱) دستگاه طیف سنجی رامان FT-Raman 960

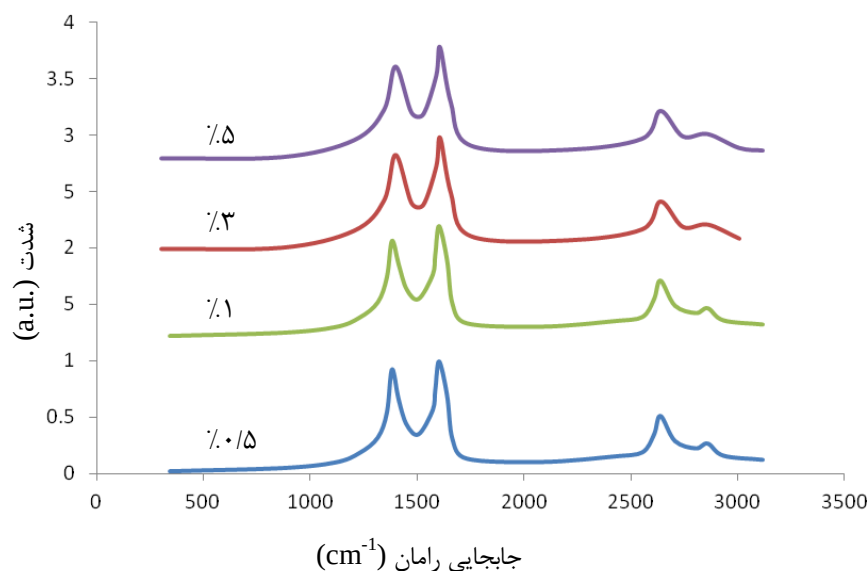
سه منحنی مربوط به طیف‌سنجی نانولوله کربنی چند دیواره خالص، پی‌وی‌سی خالص و نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی با ۳٪ وزنی (۳ لایه) در شکل (۵-۱۲) نشان داده شده است. برای نانولوله کربنی، دو قله منحصر به فرد مشاهده می‌شود که اولی در جابجایی رامان 1309 cm^{-1} قرار دارد که منسوب به پیوند D (اوربیتال اتمی SP^3 کربن) می‌باشد و دومی در 1592 cm^{-1} قرار دارد و منسوب به پیوند G (اوربیتال اتمی SP^2 کربن) است. پیوند G بیانگر پیوند C-C پایدار در نانولوله کربنی و پیوند D بیانگر

پیوندهای ناپایدار C-C یا ساختارهای گرافیتی معیوب نانولوله کربنی می‌باشد. منحنی مربوط به نانوکامپوزیت پی وی سی با ۳٪ وزنی نانولوله کربنی، شدت و موقعیت مختلفی از پیوند های G و D را از خود نشان می‌دهد که بیانگر برهمکنش میان پی وی سی و نانولوله کربنی می‌باشد.



شکل (۵-۱۲) تحلیل طیف سنجی رامان نانولوله کربنی چند دیواره، پلیمر پی وی سی و نانوکامپوزیت پی وی سی با ۳ درصد وزنی نانولوله کربنی (سه لایه)

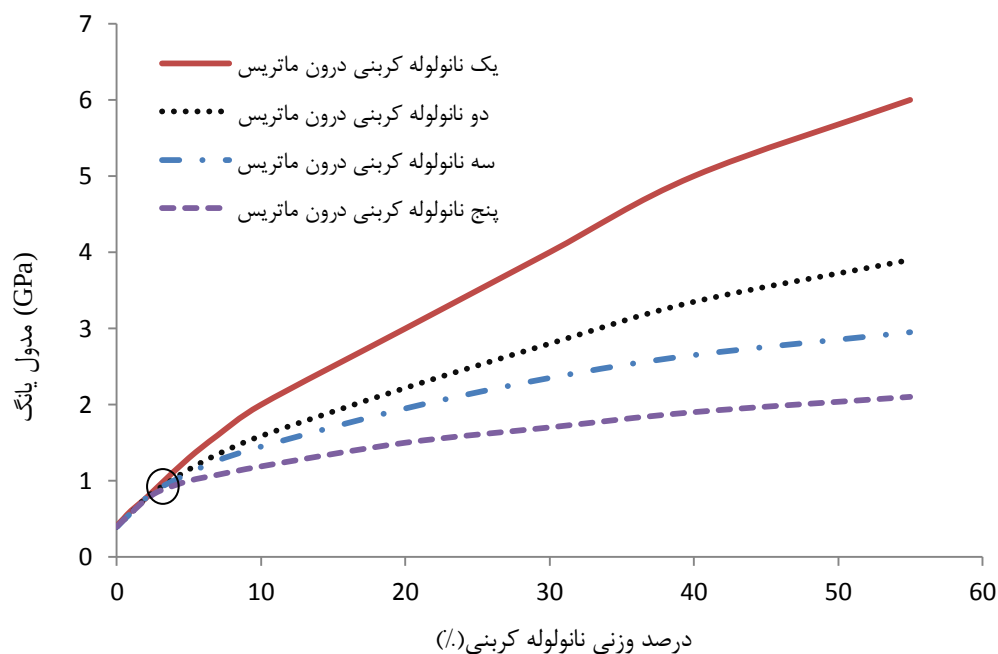
منحنی‌های جابجایی رامان برای نانوکامپوزیت پی وی سی با ۵/۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی (۳ لایه) رسم شده است (شکل (۵-۱۳)). همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی، شدت پیوند D کاهش یافته است. نسبت قله‌های پیوند D و G از ۹۴٪ در ۵/۰٪ وزنی تا ۷۶٪ در ۵٪ وزنی نانولوله کربنی تغییر یافته است. همانطور که قبلاً ذکر شد، پیوند D مربوط به پیوندهای ناپایدار نانولوله کربنی می‌باشد؛ بنابراین کاهش پیوندهای D به معنی کاهش پیوندهای ناپایدار و برقراری پیوندهای پایدار میان نانولوله و پی‌وی‌سی است. در نتیجه، برهمکنش میان نانولوله کربنی و پلیمر پی‌وی‌سی از طریق طیف‌سنجی رامان تصدیق می‌شود.



شکل (۵-۱۳) تحلیل طیف سنجی رامان نانوکامپوزیت پی وی سی با ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی (سه لایه)

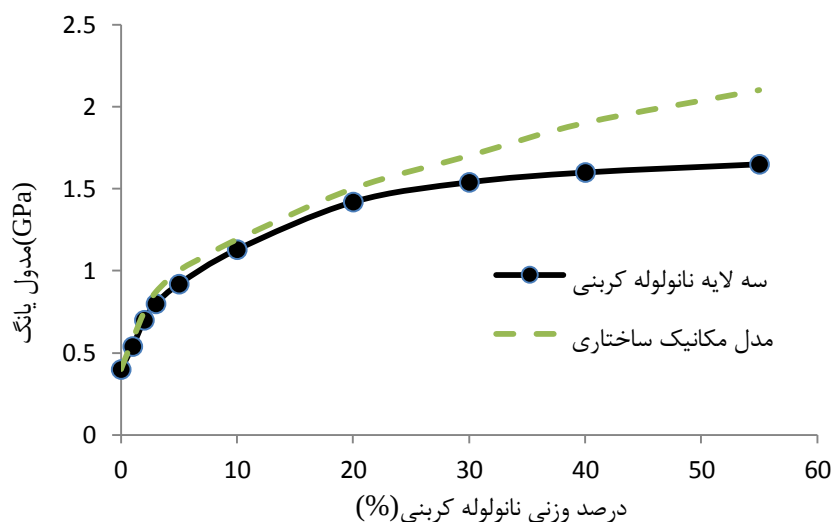
۴-۵ مقایسه نتایج مدلسازی و نتایج تجربی

نتایج برای مدول یانگ برحسب درصد وزنی و تعداد نانولوله‌های کربنی جاسازی شده درون ماتریس در شکل (۵-۱۴) ترسیم شده‌اند. در این نمودار، حجم ماتریس پیوسته نانوکامپوزیت با ثابت ماندن تعداد نانولوله کربنی تغییر یافته و برای درصدهای وزنی مختلف نانولوله کربنی ترسیم شده است. در ادامه، نتایج برای چهار حالت مختلف از تعداد نانولوله‌های کربنی جاسازی شده در ماتریس مقایسه شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود، تا ۳٪ وزنی نانولوله کربنی، هرچهار مدل مقدار مدول یانگ را یکسان پیش بینی می‌کنند (با علامت دایره نشان داده شده است). اما از سه درصد وزنی به بالا، هرچه تعداد نانولوله‌های کربنی درون ماتریس بیشتر شده است، افت مدول یانگ بیشتر است. آنچه مطابق با نتایج تجربی انتظار می‌رود این است که نرخ مدول یانگ باید با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی کاهش یابد؛ بنابراین هرچه تعداد نانولوله‌ها درون ماتریس افزایش یابد، به مدل دقیق‌تری دست خواهیم یافت.



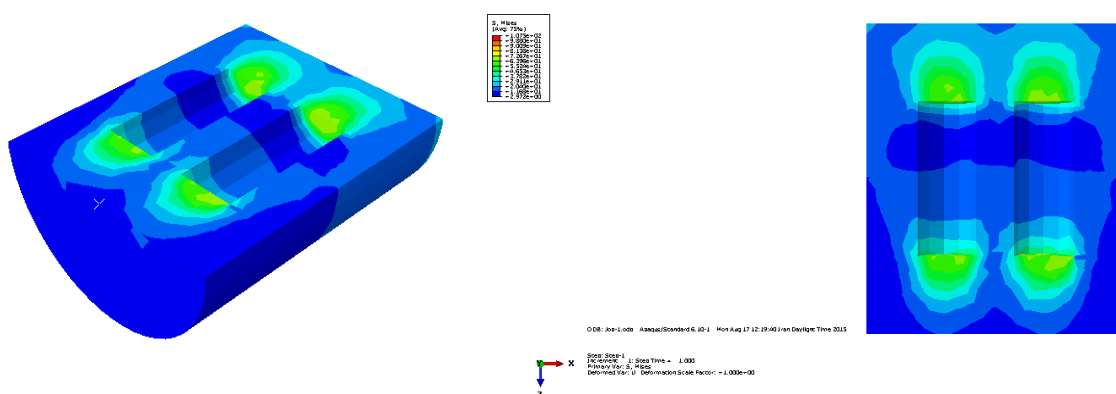
شکل (۵-۱۴) مدول یانگ نانوکامپوزیت پی وی سی برحسب درصدهای مختلف نانولوله کربنی و تعداد نانولوله‌های مختلف درون ماتریس

نتایج مدل مکانیک ساختاری با پنج نانولوله کربنی درون ماتریس با نتایج تجربی در شکل (۵-۱۵) مقایسه شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود تا ۲۰٪ وزنی نانولوله کربنی، مدل مکانیک ساختاری با نتایج تجربی در توافق خوبی است؛ اما با افزایش بیش از ۲۰٪ وزنی، مدل مقادیر بالاتری را برای مدول یانگ پیش‌بینی می‌کند. نکته‌ای که باید توجه نمود این است که مقادیر بدست آمده از مدلسازی عددی کمی بالاتر از مقادیر تجربی است. این موضوع برای درصد وزنی بالاتر از ۲۰ مشهودتر می‌باشد. علت آن را می‌توان اینگونه بیان کرد که در حالت واقعی با افزایش تعداد نانولوله های کربنی مقدار عیوب نیز در نانوکامپوزیت به علت تجمع نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. اما در حالت تئوری این تجمع نانولوله در نظر گرفته نمی‌شود. بنابراین این تجمع نانولوله‌ها باعث ایجاد عیوب بزرگتر شده و در نتیجه منجر به کاهش مدول یانگ و استحکام کششی نهایی می‌گردد.

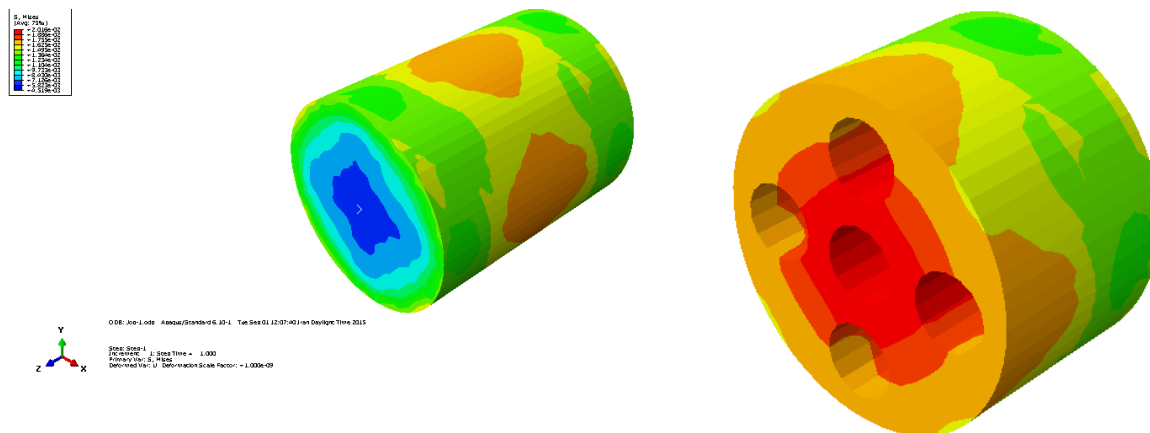


شکل (۵-۱۵) مقایسه نتایج تجربی مدول یانگ نانوکامپوزیت پی وی سی با مدل مکانیک ساختاری

با بکارگیری دو نانولوله بجای یک نانولوله کربنی درون ماتریس، توزیع تنش بهتر شده و شاهد افت نرخ مدول یانگ (درصد وزنی ۳ به بالا) با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی خواهیم بود (شکل (۵-۱۶)). این امر با افزایش بیشتر تعداد نانولوله‌ها بهبود یافته بطوریکه می‌توان در حالت پنج نانولوله کربنی درون ماتریس، نتایج بهتری را مشاهده کرد (شکل (۵-۱۷)).



شکل (۵-۱۶) مدل نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی با دو نانولوله درون ماتریس



شکل (۱۷-۵) مدل نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی با پنج نانولوله درون ماتریس

۶. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۶-۱ مقدمه

در این رساله، از روش اسپری برای تولید نانوکامپوزیت‌های پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی استفاده شده است. در این روش، نانولوله‌های کربنی به صورت لایه‌ای در میان ماتریس پی‌وی‌سی اسپری شده و سپس تحت پرس گرم قرار می‌گیرند. هدف اصلی، رسیدن به بالاترین مقادیر مدول ینانگ و استحکام کششی نهایی برای نانوکامپوزیت می‌باشد. هدف بعدی دستیابی به یک مدل ساختاری دقیق‌تر برای پیش‌بینی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت است.

۶-۱-۱ نتایج تجربی

به منظور تعیین مدول ینانگ و استحکام کششی نهایی، نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی تحت آزمایش کشش قرار گرفت. نتایج نشان دادند که برخلاف سایر روش‌های معمول که با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی، خواص مکانیکی کاهش می‌یابد، در روش اسپری می‌توان با افزایش تعداد لایه‌های نانولوله کربنی، این کاهش را به درصد‌های وزنی بالاتری از نانولوله کربنی رساند. خاصیت لایه‌ای بودن نانوکامپوزیت، باعث قرارگیری نانولوله‌های کربنی به صورت سطحی و در نتیجه انتقال بار بیشتر به ماتریس می‌شود. البته همپوشانی نانولوله کربنی توسط پی‌وی‌سی نیز این انتقال بار را تشدید می‌کند که تصدیق آن توسط تحلیل طیف سنجی رامان انجام شده است.

بنابراین با استفاده از روش اسپری می‌توان خواص مکانیکی را تا حدود ۴ برابر با ۵۵٪ وزنی نانولوله کربنی افزایش داد. اما مصرف این مقدار زیاد از نانولوله کربنی در بیشتر موارد مقرون به صرفه نیست و مقدار بهینه در این روش در حدود ۵٪ وزنی می‌باشد. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی در این حالت، بیش از دو برابر خواص مکانیکی پی‌وی‌سی خالص بدست آمده است.

آزمایش خستگی کشش-کشش نیز برای تعیین استحکام خستگی نانوکامپوزیت در سیکل‌های پایین-تر انجام شده و نمودارهای استحکام خستگی-عمر ترسیم شده‌اند. همانطور که انتظار است، با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی، استحکام خستگی نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد؛ اما روند کاهش استحکام خستگی نیز با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی افزایش می‌یابد. با بررسی بیشتر نانوکامپوزیت با لایه‌های بیشتر، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روند کاهش استحکام خستگی با افزایش تعداد لایه‌های نانولوله‌های کربنی کمتر می‌شود که علت آن کاهش عیوب در نانوکامپوزیت لایه‌ای است.

بنابراین با استفاده از روش اسپری و افزایش تعداد لایه‌های نانولوله‌های کربنی درون ماتریس پی‌وی-سی می‌توان استحکام خستگی را در نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی افزایش داد. این افزایش در حدود ۸۰٪ در ۵۰۰۰ سیکل برای حالت سه لایه نانولوله کربنی با ۵٪ وزنی در ماتریس پی وی سی بدست آمده است.

۶-۱-۲ نتایج مدل‌سازی

در این رساله، از یک مدل مکانیک ساختاری برای پیش‌بینی مدول یانگ نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی استفاده شده است. مشابه مدل‌های ساختاری دیگر، از یک المان حجمی نماینده برای مدل‌سازی نانوکامپوزیت استفاده شده است. فنرهای غیرخطی لنارد-جونز برای شبیه‌سازی برهمکنش واندروالس میان نانولوله و پلیمر بکار گرفته شده‌اند. مدل‌های مشابه ساختاری با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربنی (بیش از ۳٪)، مقادیر بزرگتری را برای مدول یانگ نسبت به نتایج تجربی پیش‌بینی می‌کنند. اما نتایج تجربی نشان می‌دهند که با افزایش درصد وزنی، روند افزایش مدول یانگ کاهش می‌یابد. برای نزدیک‌تر شدن مدل به واقعیت از چند نانولوله کربنی دو دیواره درون ماتریس پی وی سی استفاده شده است؛ در حالیکه در مدل‌های مشابه از یک نانولوله کربنی تک دیواره درون ماتریس استفاده شده بود.

نتایج نشان می‌دهند که با افزایش تعداد نانولوله‌های کربنی درون ماتریس پی وی سی، به علت توزیع بهتر تنش در المان حجمی نماینده، مدل مکانیک ساختاری ارائه شده در رساله، پیش‌بینی نزدیکتری به نتایج تجربی دارد.

۶-۲ مطالعات آینده

مطالعات انجام گرفته در این رساله بر بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پی‌وی‌سی/نانولوله کربنی چنددیواره با استفاده از روش اسپری تمرکز یافته است. جهت ادامه مطالعات به صورت جامع‌تر می‌توان پیشنهادهایی برای مطالعات آینده ارائه داد که در ادامه، برخی از این پیشنهادها آورده شده است.

۱- بدلیل جدید بودن روش اسپری برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها، می‌توان از آن برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها با پایه‌های پلیمری مختلف استفاده کرد.

۲- می‌توان از تقویت‌کننده‌های جدیدی مانند گرافن برای بهبود خواص مکانیکی پلیمر استفاده نمود.

۳- تاثیر پارامترهای دیگری را مانند محلول نانولوله کربنی، کوره خلاء حرارتی، زاویه پاشش اسپری که ممکن است در ساخت نانوکامپوزت تاثیرگذار باشند، می‌توان با استفاده از روش‌های آماری تعیین کرد.

۴- آزمایش‌های مهم دیگر مانند آزمایش ضربه و فرکانس طبیعی را می‌توان بر روی نانوکامپوزیت تولید شده انجام داد.

۵- در این رساله از نانولوله کربنی چند دیواره به عنوان تقویت‌کننده استفاده شده است. می‌توان در کارهای آینده از نانولوله کربنی تک دیواره و یا دسته نانولوله‌های کربنی استفاده کرد و تاثیر آن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را با نتایج این رساله مقایسه کرد.

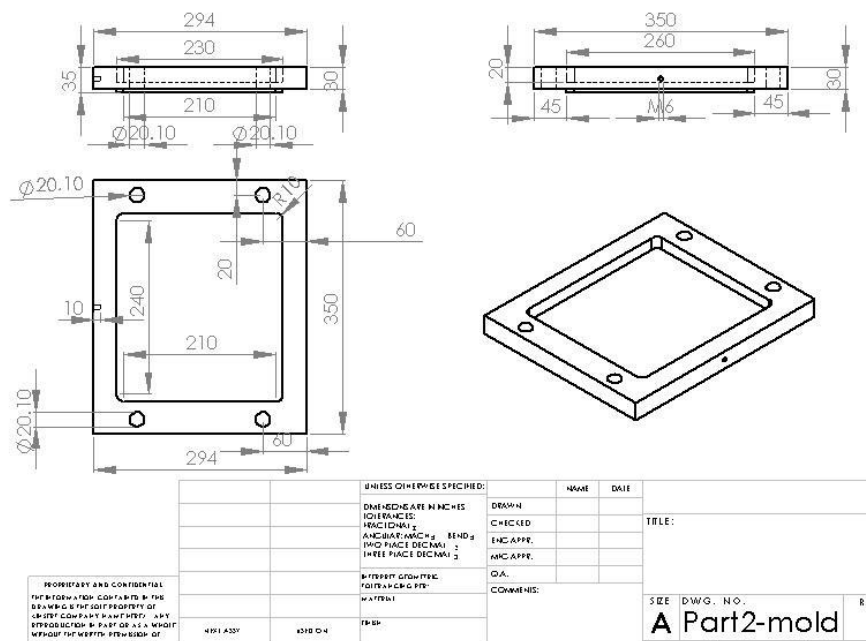
۶- می‌توان مدل مکانیک ساختاری را به منظور دستیابی به نتایج دقیق‌تر بهبود بخشید.

۷- در این رساله فرض شده است که برهمکنش میان نانولوله کربنی و پلیمر از نوع واندروالس می‌باشد؛ می‌توان با فرض تشکیل پیوند کوالانسی میان نانولوله و پلیمر، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را مجدداً بررسی کرد.

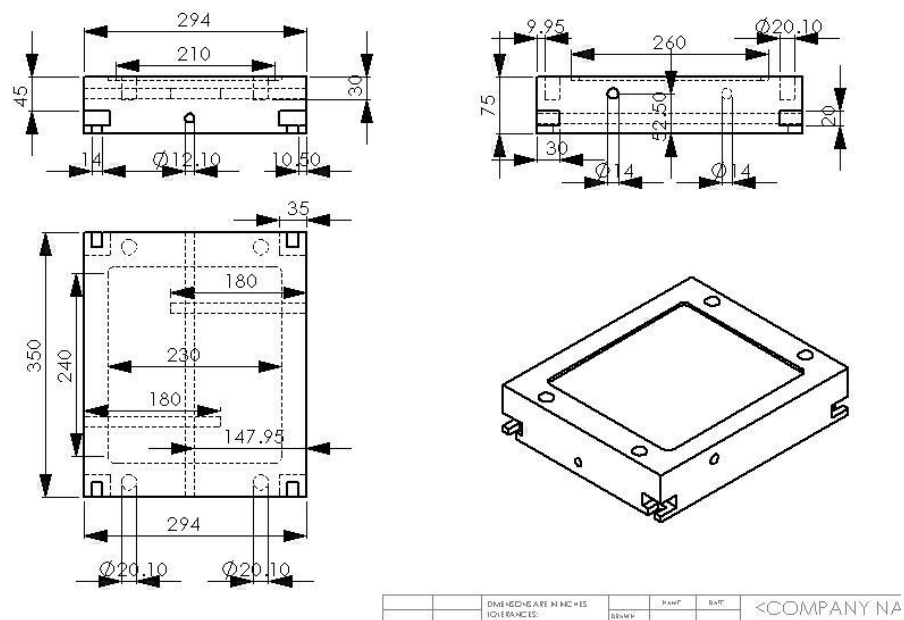
۸- می‌توان استحکام کششی نهایی را توسط مدل مکانیک ساختاری با بررسی بیشتر رفتار شکست نانوکامپوزیت پی وی سی/نانولوله کربنی شبیه سازی کرد.

پیوست‌ها

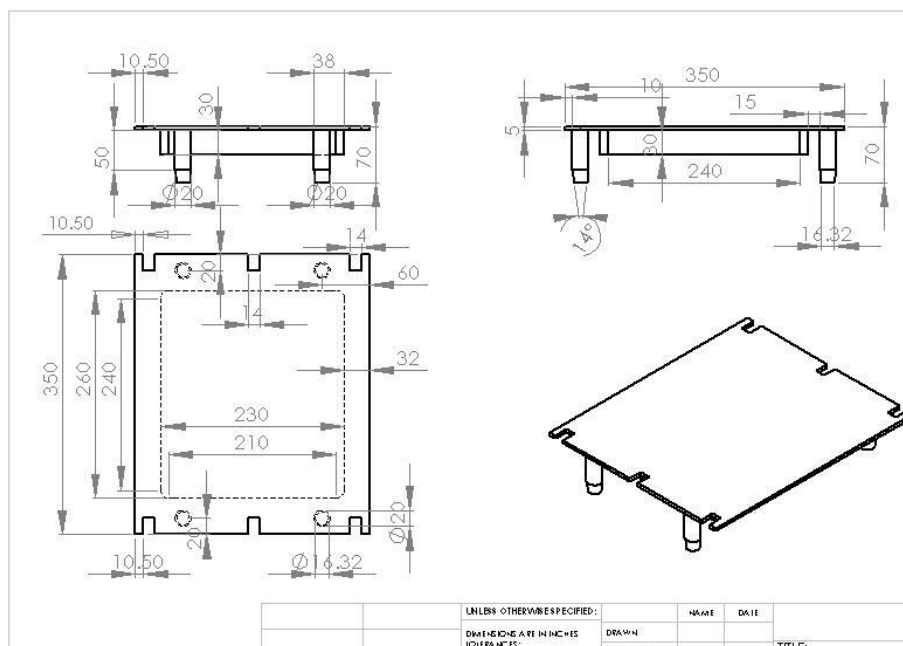
(۱-پ)



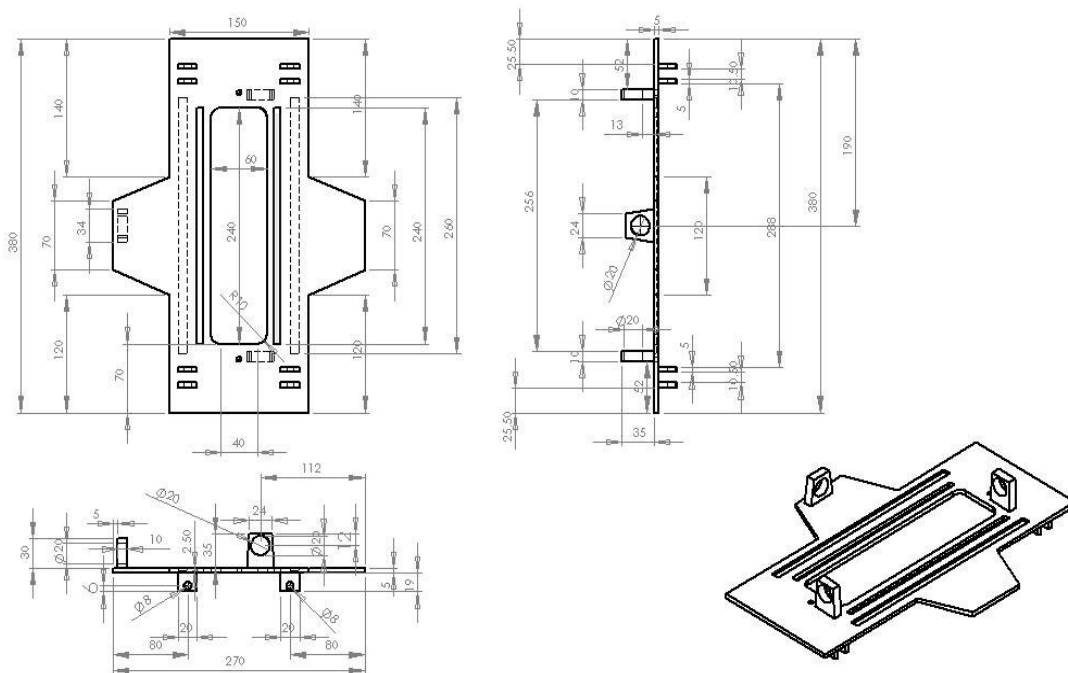
نقشه سه نمای ماتریس قالب



نقشه سه نمای گرم کن



نقشه سه نمای سمبه قالب و میل راهنما

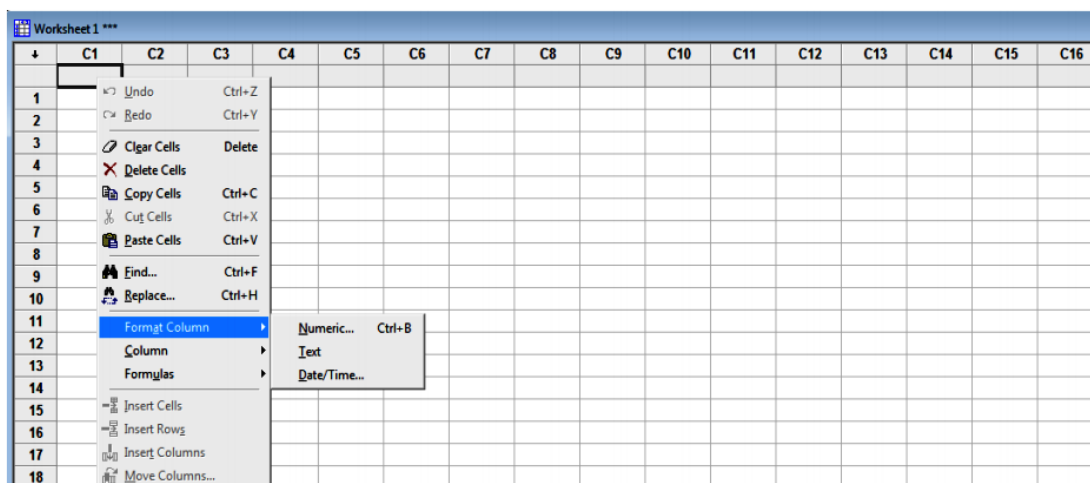


نقشه سه نمای درایور بزرگ

(پ-۲)

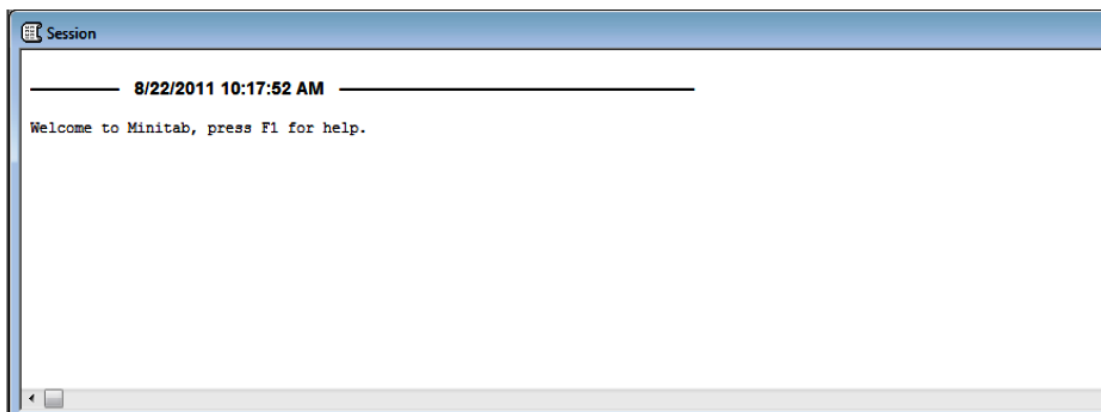
نرم افزار مینیتب ۱۶ یک نرم افزار آماری می باشد که توانایی انجام محاسبات آماری از ابتدایی تا پیشرفته را دارد. کار کردن با این نرم افزار همچون دیگر نرم افزارهای تحت ویندوز است، یعنی برای باز کردن یک فایل از منوی File گزینه Open انتخاب می شود و یا برای ایجاد یک فایل جدید از گزینه New استفاده می شود.

به طور کلی این نرم افزار دارای سه پنجره اصلی می باشد. Worksheet که با استفاده از آن می توان اطلاعات آماری جمع آوری شده خود را در آن وارد کرد. این پنجره همانند صفحه Exel می باشد که هر ستون بیانگر یک متغیر تصادفی است. این متغیرها می توانند از جنس عدد، زمان، تاریخ و یا عبارت متنی باشند.



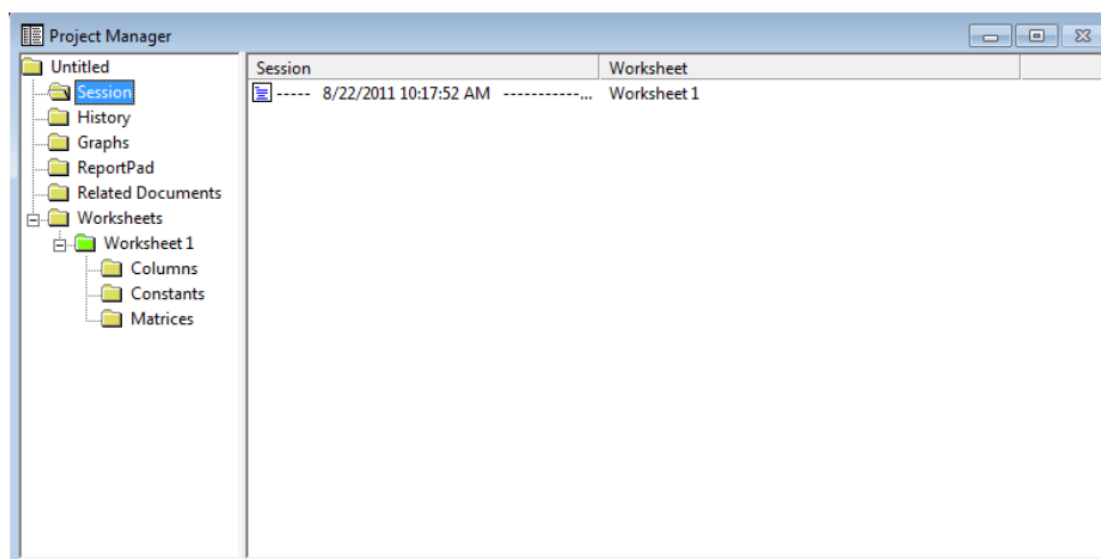
صفحه Worksheet برای وارد کردن اطلاعات آماری

پنجره بعدی Session می باشد که هنگام استفاده از یک دستور آماری می توان در این پنجره آن ها را مشاهده کرد.



پنجره Session برای اطلاع از دستورات آماری استفاده شده

و پنجره Project manager که در واقع مدیریت پروژه شما را انجام می دهد. در واقع مدیریت پروژه دربردارنده پوشه‌هایی است که به شما امکان مرور کردن، نمایش دادن و ویرایش قسمت های مختلف پروژه را می‌دهد.



پنجره Project manager برای مدیریت پروژه

در سیستم های فرایند تولید، همانطور که از شکل پیداست، مواد اولیه وارد سیستم تولیدی شده و پردازش می شوند و در حین پردازش متغیرهای قابل کنترل و غیرقابل کنترل بر روی فرایند تاثیر می-گذارند که می توان با استفاده از ابزارهای موجود در طراحی آزمایش ها (DOE) آن ها را از یکدیگر تشخیص داده و حذف نمود.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17
	StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	درصد وزنی مایه کربنی	دمای سبزر قالب	نرخ جریان محلول	فاصله نازل از سبزر قالب	فشار اسبری	فشار باینس	قطر باینس	استحکام نهایی	مدول یانگ				
1	25	1	1	1	0.01	170	5	55	5	7	15.50	0.4100					
2	4	2	1	1	55.00	235	5	15	1	7	50.00	1.5600					
3	1	3	1	1	0.01	170	5	15	1	7	15.30	0.4100					
4	9	4	1	1	0.01	170	5	55	1	18	15.30	0.4000					
5	12	5	1	1	55.00	235	5	55	1	18	53.00	1.6500					
6	16	6	1	1	55.00	235	70	55	1	7	53.00	1.6500					
7	23	7	1	1	0.01	235	70	15	5	18	16.00	0.4400					
8	22	8	1	1	55.00	170	70	15	5	18	53.00	1.6500					
9	14	9	1	1	55.00	170	70	55	1	18	53.00	1.6500					
10	27	10	1	1	0.01	235	5	55	5	18	16.00	0.4400					
11	15	11	1	1	0.01	235	70	55	1	18	16.00	0.4400					
12	18	12	1	1	55.00	170	5	15	5	7	53.00	1.5500					
13	28	13	1	1	55.00	235	5	55	5	7	51.00	1.5800					
14	29	14	1	1	0.01	170	70	55	5	18	15.20	0.4200					
15	10	15	1	1	55.00	170	5	55	1	7	49.00	1.5100					
16	24	16	1	1	55.00	235	70	15	5	7	53.00	1.6400					
17	19	17	1	1	0.01	235	5	15	5	7	16.00	0.4306					
18	30	18	1	1	55.00	170	70	55	5	7	53.00	1.5300					
19	31	19	1	1	0.01	235	70	55	5	7	16.00	0.4400					
20	3	20	1	1	0.01	235	5	15	1	18	16.00	0.4400					
21	2	21	1	1	55.00	170	5	15	1	18	50.00	1.5500					
22	32	22	1	1	55.00	235	70	55	5	18	53.00	1.6500					
23	8	23	1	1	55.00	235	70	15	1	18	50.00	1.5800					
24	26	24	1	1	55.00	170	5	55	5	18	53.00	1.5800					
25	5	25	1	1	0.01	170	70	15	1	18	16.00	0.4290					
26	6	26	1	1	55.00	170	70	15	1	7	50.00	1.5600					
27	11	27	1	1	0.01	235	5	55	1	7	16.20	0.4301					
28	20	28	1	1	55.00	235	5	15	5	18	53.10	1.6450					

داده های آماری مدول یانگ و استحکام کششی نهایی بدست آمده از آزمایش تجربی کشش

مراجع

۱. رحیمی ا، (۱۳۸۹) "آشنایی با پلیمرها و کاربرد آنها" جلد اول، چاپ دوم، انتشارات پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ص ۵۱.
2. Callister W.D. (2003), "**Materials science and engineering, an introduction**", Vol. 1, Wiley, New York, pp. 124.
۳. قاسمی ا، مینایی زعیم م، ریاحی نژاد م، (۱۳۸۹) "خواص مکانیکی پلیمرها و کامپوزیت ها" جلد اول، چاپ دوم، انتشارات پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ص ۷۳.
4. Iijima S. (1991) "Helical microtubes of graphitic carbon" **Nature**, 354, pp 56.
5. Tibbetts G.G. and Beetz C.P. (1987) "Mechanical-properties of vapor-grown carbon-fibers" **J. Phys D. Appl. Phys.**, 20, 3, pp 292.
6. Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M. (1997) "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes" **Science**, 277, pp 1971.
7. Yu M., Lourie O., Dyer M.J., Kelly T.F., Ruoff R.S. (2000) "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load" **Science**, 287, pp 637.
8. Puretzky A.A., Geohegan D.B., Fan X., Pennycook S.J. (2000) "In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization" **Appl. Phys. Lett.**, 76, 2, pp 182.
9. Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R., Fisher E.R., Ruoff R.S. (1998) "Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method" **Chem. Mater.**, 10, 11, pp 260.
10. Zhou W., Ooi Y.H., Russo R., Papanek P., Luzzi D.E., Fischer J.E., et al. (2001) "Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO" **Chem. Phys. Lett.**, 350, 1, pp 6.
11. Kelly B.T. (1981), "**Physics of graphite**", Vol. 1, Applied Science, London, pp. 267.
12. Kelly A. and Macmillan N.H. (1986), "**Strong solids**", Vol. 1, Oxford University, UK, pp. 184.

13. Bacon R. (1960) "Growth, structure, and properties of graphite whiskers" **J. Appl. Phys.**, 31, 2, pp 283.
14. Overney G., Zhong W., Tomanek D. (1993) "Structural rigidity and lowfrequency vibrational-modes of long carbon tubules" **Z. Phys D. At. Mol. Clusters.**, 27, 1, pp 93.
15. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. (1996) "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes" **Nature**, 381, pp 678.
16. Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D., De Heer W.A. (1999) "Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes" **Science**, 283, pp 1513.
17. Falvo M.R., Clary G.J., Taylor R.M., Chi V., Brooks F.P., Washburn S., et al. (1997) "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain" **Nature**, 389, pp 582.
18. Salvetat J.P., Kulik A.J., Bonard J.M., Briggs G.A.D., Stockli T., Metenier K., et al. (1999) "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes" **Adv. Mater.**, 11, 2, pp 161.
19. Salvetat J.P., Briggs G.A.D., Bonard J.M., Bacsá R.R., Kulik A.J., Stockli T., et al. (1999) "Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes" **Phys. Rev. Lett.**, 82, 5, pp 944.
20. Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. (2000) "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties" **Phys. Rev. Lett.**, 84, 24, pp 5552.
۲۱. کریم زاده ف، قاسمعلی ا، سالمی زاده س، (۱۳۸۸) "نانومواد، خواص، تولید و کاربرد" جلد اول، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی (دانشگاه صنعتی اصفهان)، اصفهان، ص ۴۲.
22. Shaffer M.S.P. and Windle A.H. (1999) "Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites" **Adv. Mater.**, 11, 11, pp 937.
23. Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T. (2000) "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites" **Appl. Phys. Lett.**, 76, 20, pp 2868.
24. Safadi B., Andrews R., Grulke E.A. (2002) "Multiwalled carbon nanotube polymer composites: synthesis and characterization of thin films" **J. Appl. Polym. Sci.**, 84, 14, pp 2660.

25. Watts P.C.P. and Hsu W.K. (2003) "Behaviours of embedded carbon nanotubes during film cracking" **Nanotechnology**, 1, 5, pp 7.
26. Cadek M., Coleman J.N., Barron V., Hedicke K., Blau W.J. (2002) "Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites" **Appl. Phys. Lett.**, 81, 27, pp 5123.
27. Frankland S.J.V., Caglar A., Brenner D.W., Griebel M. (2002) "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces" **J. Phys. Chem B.**, 106, 12, pp 3046.
28. Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Fisher F.T., Ruoff R., Castano V.M. (2003) "Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization" **Chem. Mater.**, 15, 23, pp 4470.
29. Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X. (2003) "Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes" **Polymer**, 44, 19, pp 5643.
30. Cadek M., Coleman J.N., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., et al. (2004) "Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area" **Nano Lett.**, 4, 2, pp 353.
31. Coleman J.N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K.P., Belton C., et al. (2004) "High performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase" **Adv. Funct. Mater.**, 14, 8, pp 791.
32. Jin Z., Pramoda K., Xu G., Goh S.H. (2001) "Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites" **Chem. Phys. Lett.**, 337, 1, pp 43.
33. Andrews R., Jacques D., Qian D.L., Rantell T. (2002) "Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application" **Acc. Chem. Res.**, 35, 12, pp 1008.
34. Cooper C.A., Ravich D., Lips D., Mayer J., Wagner H.D. (2002) "Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix" **Compos. Sci. Technol.**, 62, 7, pp 1105.
35. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. (2004) "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled

- polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene” **Polymer**, 45, 3, pp 739.
36. De Zhang W., Shen L., Phang I.Y., Liu T.X. (2004) “Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding” **Macromolecules**, 37, 2, pp 256.
37. Blake R., Gun’ko Y.K., Coleman J., Cadek M., Fonseca A., Nagy J.B., et al. (2004) “A generic organometallic approach toward ultra-strong carbon nanotube polymer composites” **J. Am. Chem. Soc.**, 126, 33, pp 10226.
38. Hwang G.L., Shieh Y.T., Hwang K.C. (2004) “Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites” **Adv. Funct. Mater.**, 14, 5, pp 487.
39. Chindama C., Lakhtakia A., Brown N.R., Orfalic W., Awadelkari O.O. (2014) Frequency and temperature-dependent storage and loss moduli of microfibrillar thin films of Parylene C” **Mater. Lett.**, 116, 1, pp 296.
۴۰. زال و، مسلمی ح، بهرامیان ا، عبداللهی ه، بهروش ا، (۱۳۹۴) "بررسی اثر دمای فرایند بر روی خواص الاستیک و ویسکوالاستیک کامپوزیت های الیاف شیشه و پی وی سی" مجله مهندسی مکانیک مدرس، شماره ۱۱، دوره ۱۵: صفحه ۹.
41. Maples H.A., Wakefield S., Robinson P., Bismarck A. (2014) “High performance carbon fibre reinforced epoxy composites with controllable stiffness” **Compos. Sci. Tech.**, 105, 2, pp 134.
42. Mamedov A.A., Kotov N., Prato M., Guldi D.M., Wicksted J.P., Hirsch A. (2002) “Molecular design of strong SWCNT/polyelectrolyte multilayer composites” **Nat. Mater.**, 1, pp 190.
43. Shofner M.L., Rodriguez-Macias F.J., Vaidyanathan R., Barrera E.V. (2003) “Single wall nanotube and vapor grown carbon fiber reinforced polymers processed by extrusion freeform fabrication” **Compos. A.**, 34, pp 1207.
44. Tong X., Liu C., Cheng H.M., Zhao H., Yang F., Zhang X. (2004) “Surface modification of single-walled carbon nanotubes with polyethylene via in situ Ziegler–Natta polymerization” **J. Appl. Polym. Sci.**, 92, 6, pp 3697.

45. Paiva M.C., Zhou B., Fernando K.A.S., Lin Y., Kennedy J.M., Sun Y.P. (2004) "Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized CNTs" **Carbon**, 42, pp 2849.
46. Chen W. and Tao X. (2005) "Self-organizing alignment of CNTs in thermoplastic polyurethane" **Macromol. Rapid. Commun.**, 26, pp 1763.
47. Chang T.E., Jensen L.R., Kisliuk A., Pipes R.B., Pyrz R., Sokolov A.P. (2005) "Microscopic mechanism of reinforcement in SWCNT-polypropylene nanocomposite" **Polymer**, 46, pp 439.
48. Mahfuz H., Adnan A., Rangari V.K., Hasan M.M., Jeelani S., Wright W.J., et al. (2006) "Enhancement of strength and stiffness of Nylon 6 filaments through carbon nanotubes reinforcement" **Appl. Phys. Lett.**, 88, pp 083119.
49. Yang B.X., Shi J.H., Pramoda K.P., Goh S.H. (2007) "Enhancement of stiffness, strength, ductility and toughness of poly(ethylene oxide) using phenoxy-grafted multiwalled carbon nanotubes" **Nanotechnology**, 18, pp 125606.
50. Shi J.H., Yang B.X., Pramoda K.P., Goh S.H. (2007) "Enhancement of the mechanical performance of poly(vinyl chloride) using poly(n-butyl methacrylate)-grafted multiwalled carbon nanotubes" **Nanotechnology**, 18, pp 375704.
51. Yan D. and Yang G., (2009) "Synthesis and properties of homogeneously dispersed polyamide6/MWCNTs nanocomposites via simultaneous in situ anionic ring-opening polymerisation and compatibilization" **J. Appl. Polym. Sci.**, 112, pp 3620.
52. Kim K.H. and Jo W.H. (2009) "A strategy for enhancement of mechanical and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites" **Carbon**, 47, pp 1126.
53. Naffakh M., Díez-Pascual A.M., Marco C., Gómez M.A., Jiménez I. (2010) "Novel melt-processable poly(ether ether ketone) (PEEK)/inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles for critical applications" **J. Phys. Chem B.**, 114, pp 11444.
54. Noroozi M. and Zabarjad S.M. (2010) "Effects of Multiwall Carbon Nanotubes on the Thermal and Mechanical Properties of Medium Density Polyethylene Matrix Nanocomposites Produced by a Mechanical Milling Method" **J. Vinyl. Additive Tech.**, 16, 2, pp 147.

55. Lui Y. and Gao J. (2011) "Mechanical properties and wear behavior of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites" **Adve. Mater. Res.**, 798, 1, pp 299.
56. Ashrafi B., Diez-Pasual A.M., Johnson L., Genest M., Hind. S., Martínez-Rubi M., González-Domínguez J.M., Martínez M.T., Simard B., Gómez M.A., et al. (2012) "Influence of interfacial characteristics on properties of PEEK/Glass fiber laminates modified with single-walled carbon nanotubes" **Compos. Part A**, 43, 2, pp 1267.
57. Shokrieh M., Saeedi A., Chitsazzadeh m. (2013) "Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/polyester nanocomposites" **J. Nanostruct. Chem.**, 3, pp 20.
58. Wei L., Jiang W., Goh K., Chen Y. (2014) "Mechanical Reinforcement of Polyethylene Using n-Alkyl Group-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Effect of Alkyl Group Carbon Chain Length and Density" **Polym. Eng. Sci.**, 54, 2, pp 336.
59. Naffakh M. and Diez-Pascual A. (2014) "Thermoplastic polymer nanocomposites based on inorganic fullerene-like nanoparticles and inorganic nanotubes" **Inorganics**, 2, 1, pp 291.
60. Hasan M., Lee M. (2014) "Enhancement of the thermo-mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of grapheme/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC" **Prog. N. Sci. Mat. Int.**, 24, 6, pp 579.
61. Rejisha C.P., Soundararajan S., Sivapatham N., Palanivelu K. (2014) "Effect of MWCNT on Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Polybutylene Terephthalate/Polycarbonate Blends" **J. Polym.**, 157137, pp 7.
62. Wang X. and Mcnea M. (2015) "Mechanical Property of Parallel Polyvinyl Alcohol Nanofibers Reinforced by MWCNTs, and its Composites" **Int. J. Eng. Res. Tech.**, 4, 8, pp 366.
63. Zakaria M.R., Akil H., Kudus H.A., Kadarman A.H. (2016) "Improving flexural and dielectric properties of MWCNT/epoxy nanocomposites by introducing advanced hybrid filler system" **Compos. Struct.**, 132, 6, pp 50.
64. Cha J., Jin S., Shim J.H., Park C.S., Ryu H.J., Hong S.H. (2016) "Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites" **Mate. Desi.**, 95, 1, pp 1.

65. Cooper C.A., Young R.J., Halsall M. (2001) “Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy” **Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.**, 32, 3, pp 401.
66. Liao K. and Li S. (2001) “Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system” **Appl. Phys. Lett.**, 79, 25, pp 4225.
67. Wong M., Paramsothy M., Xu X.J., Ren Y., Li S., Liao K. (2003) “Physical interactions at carbon nanotube–polymer interface” **Polymer**, 44, 25, pp 7757.
68. Lordi V. and Yao N. (2000) “Molecular mechanics of binding in carbonnanotube polymer composites” **J. Mater. Res.**, 15, 12, pp 2770.
69. Wall A., Coleman J.N., Ferreira M.S. (2005) “Physical mechanism for the mechanical reinforcement in nanotube–polymer composite materials” **Phys. Rev B.**, 71, pp 125421.
70. Wagner H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R. (1998) “Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix” **Appl. Phys. Lett.**, 72, 2, pp 188.
71. Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D. (2003) “Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength” **Appl. Phys. Lett.**, 82, 23, pp 4140.
72. Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., Wagner H.D. (2004) “Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix” **Compos. Sci. Technol.**, 64, 15, pp 2283.
73. Bradshaw R.D., Fisher F.T., Brinson L.C. (2003) “Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites—II: modeling via numerical approximation of the dilute strain concentration tensor” **Comp. Sci. Technol.**, 63, 11, pp 1705.
74. Fisher F.T., Bradshaw R.D., Brinson L.C. (2003) “Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites-I: Modulus predictions using effective nanotube properties” **Comp. Sci. Technol.**, 63, 1, pp 1689.
75. Liu Y.J. and Chen X.L. (2003) “Evaluations of the effective material properties of carbon nanotube-based composites using a nanoscale representative volume element” **Mech. Mater.**, 35, 2, pp 69.
76. Liu Y.J. and Chen X.L. (2004) “Square representative volume elements for evaluating the effective material properties of carbon nanotube-based composites” **Comput. Mater. Sci.**, 29, 1, pp 1.

77. Li C. and Chou TW. (2006) "Multiscale modeling of compressive behavior of carbon nanotube/polymer composites" **Comp. Sci. Technol.**, 66, 2, pp 2409.
78. Tserpes K.I., Papanikos P., Labeas G., Pantelakis S.G. (2007) "Multi-scale modeling of tensile behavior of carbon nanotube-reinforced composites" **Theo. Appl. Frac. Mech.**, 49, 1, pp 51.
79. Bohlen M., and Bolton K. (2013) "Molecular dynamics studies of the influence of single wall carbon nanotubes on the mechanical properties of Poly (vinylidene fluoride). **Comput. Mater. Sci.**, 68, 1, pp 73.
80. Yang S., Yu S., Kyoung W., Han D.S., Cho M. (2012) "Multiscale modeling of size-dependent elastic properties of carbon nanotube/polymer nanocomposites with interfacial imperfections" **Polymer.**, 53, 1, pp 623.
81. Hu N., Fukunaga H., Lu C., Kameyama M., Yan B. (2005) "Prediction of elastic properties of carbon nanotube-reinforced composites" **Proc. R. Soc. London Seri A. Math. Phys. Sci.**, 461, 1, pp 1685.
82. Chang T.C. and Gao H.J. (2003) "Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model" **J. Mech. Phys. Solids.**, 51, 2, pp 1059.
83. Jia Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wei B., Wu D., et al. (1999) "Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites" **Mater. Sci. Eng A.**, 271, 1, pp 395.
84. Pramod S.P. (1999) "Versatility of chemical spray pyrolysis technique" **Mater. Chem. Phys.**, 59, 1, pp 185.
85. Chamberlin R.P. and Skarman G.S. (1996) "Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films" **J. Electro. Soc.**, 113, 1, pp 86.
86. Chidambaram K., Malhotra L.K., Chopra K.L. (1982) "Spray-pyrolysed cobalt black as a high temperature selective absorber" **Thin Solid Films**, 87, 3, pp 365.
87. Patil P.S., Kadam L.D., Lokhande C.D. (1996) "Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films" **Thin Solid Films**, 272, 1, pp 29.
88. Kadam L.D. and Patil P.S. (2001) "Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films" **Mate. Chem. Phys.**, 68, 1, pp 225.
89. Restovic A., Rios E., Barbato S., Ortiz J., Gautier J.L. (2002) "Oxygen reduction in alkaline medium at thin $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinel films prepared by spray pyrolysis, Effect

- of oxide cation composition on the reaction kinetics” **J. Electro. Chem.**, 522, 2, pp 141.
90. Parvaneh V., Shariati M., Majd sabeti A.M. (2009) “Investigation of vacancy defects effects on the buckling behavior of SWCNTs Via a structural mechanics approach” **Eur. J. Mech.**, 28, 1, pp 1072.
 91. Belytschko T., Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R.S. (2002) “Atomistic simulations of nanotube fracture” **Phys. Rev B.**, 65, pp 235.
 92. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. (1995) “A second generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules” **J. A. Chem. Soc.**, 117, pp 5179.
 93. Lennard–Jones J.E. (1924) “The determination of molecular fields: from the variation of the viscosity of a gas with temperature” **Proc. Roy. Soc.**, 106, pp 441.
 94. Battezzatti L., Pisani C., Ricca F. (1975) “Equilibrium conformation and surface motion of hydrocarbon molecules physisorbed on gra-phite” **J. Chem. Soc.**, 71, pp 1629.
 95. Li C., Chou T.W. (2003) “Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces” **Compos. Sci. Tech.**, 63, pp 1517.
 96. Zhang W., Picu R.C. Koratkar N. (2008) “The effect of carbon nanotube dimensions and dispersion on the fatigue behavior of epoxy nanocomposites” **Nanotechnology**, 19, pp 285709.
 97. Mallick P.K. and Zhou Y. (2010) “Yield and fatigue behavior of polypropylene and polyamide-6 nanocomposites” **J. Mater. Sci.**, 38, 15, pp 3183.
 98. Jones R., Pitt S., Hui D., Brunner A. (2013) “Fatigue crack growth in nano-composites” **Compos. Struct.**, 99, 1, pp 375.
 99. Manjunatha C.M., Taylor A.C., Kinloch A.J., Sprenger S. (2010) “The tensile fatigue behaviour of a silica nanoparticle-modified glass fibre reinforced epoxy” **Compos. Sci. Tech.**, 70, 3, pp 193.
 100. Ferreira J.A.M., Borrego L.P., Costa J.D.M., Capela C. (2013) “Fatigue behaviour of nanoclay reinforced epoxy resin composites” **Compos. Part B. Eng.**, 52, 1, pp 286.

101. Tjong S.C., Wang G.S., Mai Y.W. (2005) "High cycle fatigue response of in-situ Al-based composites containing TiB₂ and Al₂O₃ submicron particles" **Compos. Sci. Tech.**, 65, 2, pp 1537.
102. Botstein O., Arone R., Shpigler B. (1990) "Fatigue crack growth mechanisms in M-SiC particulate metal matrix composites" **Mater. Sci. Eng A.**, 128, 1, pp 15.

Abstract

Polymer-based nanocomposites are among the most popular nanocomposites and have been investigated with the use of different polymers, reinforcements, and methods. In this research, a new approach is applied to produce MWCNTs / polyvinyl chloride (PVC) nanocomposite using a hot press mold and an automatic spray. The resulting nanocomposite, consisting of polymer and carbon nanotubes, is obtained using the layer-by-layer spray method. The thermogravimetric and Raman spectroscopy analysis are used to examine the weight percent and interaction of carbon nanotubes into the PVC matrix. Also, Design of Experiments (DOE) method by minitab 16 software is used for statistical control of the parameters influenced synthesis process. The results revealed that the optimal condition for the production of the nanocomposites is achieved with a weight percent of 5% and a mold surface temperature of 215°C. Then prepared samples from resultant layered nanocomposite are subjected to tensile test and Young's modulus and final tension strength for optimal condition by 5% weight percent of carbon nanotubes are obtained 0.92±0.037GPa and 35±0.5MPa, respectively. The study is followed by performing low cycle fatigue tests in order to study the effect of adding two parameters of weight percentage and number of layers of carbon nanotubes to PVC. The results indicate by adding carbon nanotubes up to a weight percent of 5, the fatigue strength of the nanocomposites increases by approximately 80% (5000 numbers of cycles). Finally, the influence of various weight percent of carbon nanotubes on the Young's modulus of nanocomposite is investigated via a new structural model in ABAQUS software. The results of the present structural model are compared with those from experimental method and show good agreement between this model and the spray method up to 20% weight percent of carbon nanotube.

Keywords: Layered nanocomposite, Spray method, Multi-walled carbon nanotube, Mechanical properties, Structural mechanics, PVC



Shahrood University of Technology
Faculty of Mechanical Engineering

**Fabrication of polymer/CNTs nanocomposites using a spray
method for improvement of their mechanical properties**

Vali Parvaneh

Supervisor:
Dr. Mahmoud Shariati

January 19, 2016