

مروری بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی

عهدیه امجدی*، فرشته براق‌جم
مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

پیشرفت‌ها در سنتز و تولید صنعتی نانومواد کربنی مانند نانولوله‌های کربنی (CNTها) به‌طور گسترده در صنعت مواد پلیمری در چند دهه گذشته به کار گرفته شده است که منجر به ایجاد گروهی از کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی شده است. کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNTها دارای قابلیت استفاده در کاربردهای گوناگون مانند صنایع نظامی، صنایع حمل‌ونقل، هوافضا، خودرو و تجهیزات ورزشی هستند. CNTها دارای خواص حرارتی، الکتریکی و مکانیکی مطلوب و همچنین چگالی پایین هستند که محققان را به استفاده از آنها در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری ترغیب می‌کند. کامپوزیت‌های پلیمری به‌دلیل داشتن وزن پایین، خواص مکانیکی مطلوب و فرایندهای تولید متنوع نسبت به سایر انواع کامپوزیت‌ها و مواد مهندسی دیگر، مورد استقبال بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است. از طرفی CNTها به‌دلیل ابعاد نانومتری و نیز استحکام خارق‌العاده، به‌عنوان تقویت‌کننده‌های مکانیکی برای کاربردهای ساختاری مختلف منحصربه‌فرد هستند. در این مطالعه مروری سعی شده است پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNT بررسی شود. در ادامه تأثیر چندین عامل مؤثر بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNT از جمله مقدار، شکل و سطح تماس عامل تقویت‌کننده با ماتریس پلیمری مشخص شد.

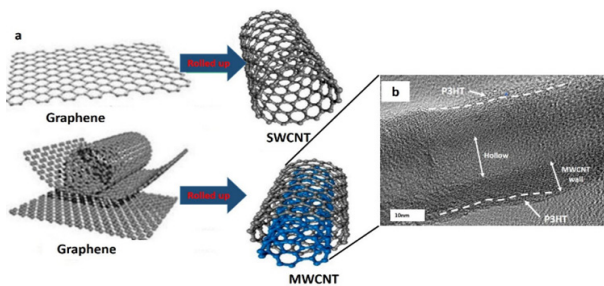
واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت،
پلیمر،
عامل تقویت‌کننده،
نانولوله‌های کربنی،
خواص مکانیکی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.amjadi@maragheh.ac.ir

۱ مقدمه



شکل ۱ الف) طرحواره SWCNT و MWCNT (ب) MWCNT پیچیده شده با poly(3-hexylthiophene) [۲].

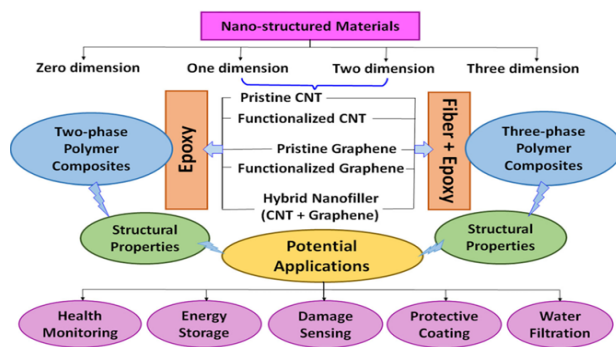
نانولوله‌های کربنی (CNTها) اولین بار توسط الیجاما (Alijama et al.) در سال ۱۹۹۱ کشف شدند. از زمان کشف CNTها، این مواد به عنوان نانوذرات تقویت کننده در کامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اولین کامپوزیت تقویت شده با CNTها توسط آجیان (Ajeian et al.) و همکاران در سال ۱۹۹۴ استفاده شد. این کامپوزیت دارای ماتریس رزین اپوکسی تقویت شده با MWCNT (نانولوله‌های کربنی چندجداره) بود. علی‌رغم وجود مواد بسیاری در زمینه تقویت ماتریس‌های پلیمری، CNTها خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی برتری در مقایسه با سایر الیاف تقویت کننده کامپوزیت‌ها ارائه می‌دهند [۱].

CNTها مولکول‌های استوانه‌ای هستند که از اتم‌های کربن هیبرید شده به صورت شش ضلعی تشکیل شده‌اند. CNTها از ورقه‌های گرافن میکرومتری که در استوانه‌های نانومتری لوله شده و با فولرن‌های کروی پوشانده شده‌اند، تشکیل می‌شوند. به دلیل وجود الکترون‌های نامستقر در محور Z ، نانولوله‌های کربنی خواص الکتریکی مجزایی دارند. نانولوله‌های کربنی با توجه به ضخامت دیواره‌شان، به نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWCNT) و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT) طبقه‌بندی می‌شوند. MWCNTها صفحات گرافن لوله شده چندلایه‌ای هستند، در حالی که SWCNTها نانواستوانه‌هایی هستند که از ورقه گرافن واحد ساخته شده‌اند. نیروی واندروالسی بین CNTها و برهم کنش‌های ضعیف بین صفحه‌های ورقه‌های گرافن (ابراهامی الکترونی بسیار قطبی شده در CNTها) CNTها را به طور قوی پیوند می‌دهد. در نتیجه، تجمع و شیمی حلال نانومواد CNTها اندازه، شکل و مساحت سطح آن‌ها را تنظیم می‌کند. طرحواره SWCNT و MWCNT در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].

بر اساس پژوهش سیاف‌الدین و همکاران (Siafuddin et al.) [۳]، نانولوله‌های کربنی متفاوت از الیاف کربن هستند. الیاف کربن مولکول‌های منفرد نبوده، بلکه رشته‌هایی از ورقه‌های گرافیت لایه‌ای هستند. گفته می‌شود که در نتیجه پیوندهای sp^2 بین اتم‌های کربن منفرد، استحکام کششی بالاتری نسبت به فولاد و کولار دارند و می‌توان آن‌ها را حتی قوی‌تر از پیوند sp^3 موجود در الماس ساخت. CNTها همچنین در حالت‌های پوششی، پخش شده و عامل دار شده موجود هستند تا ترجیحاً با استفاده از پلیمرهای متصل شیمیایی در سطح مشترک جذب شوند. مانند سایر گزارش‌های قبلی، تاکاکورا و همکاران [۴] مشاهده کردند که استحکام نانولوله‌های کربنی به ساختار کایرال نانولوله بستگی دارد. این وابستگی ساختاری از طریق تنش

درون‌اتمی وابسته به ساختار ذاتی، با تمرکز آن در نقص‌های ساختاری اجتناب‌ناپذیر در نانولوله‌ها درک می‌شود. این امر ساختار CNTها ضروری برای ساخت قوی‌ترین کامپوزیت‌ها را برجسته می‌کند. CNTها در کاربردهایی که نیازمند استحکام، رسانایی الکتریکی، دوام، خواص سبک‌وزنی و رسانایی حرارتی بالایی هستند، به کار می‌روند. از زمان کشف CNTها به عنوان ماده با کارایی بالا در صنایع هوافضا، خودروسازی، ورزش، زیست‌پزشکی و الکترونیک به دلیل سختی ویژه بالا، نسبت استحکام به وزن بالا، ضریب انبساط حرارتی کم و هدایت حرارتی بالا محبوبیت پیدا کرده‌اند. جدای از آن، CNTها به طور گسترده به عنوان مواد حسگر در کاربردهای شیمیایی و حسگرهای زیستی استفاده می‌شوند. مطابق گزارش بازار جهانی CNT که در سال ۲۰۲۰ میلادی منتشر شده است، کاربرد CNT در پلاستیک‌ها و کامپوزیت‌ها به دلیل افزایش کاربرد پلیمرهای مهندسی در صنایع خودروسازی و ساختمانی بر بازار تسلط داشته است. از سوی دیگر استفاده از کامپوزیت‌ها نیز به دلیل ویژگی سبک‌وزنی آن تقاضای بازار پلیمرها را نیز افزایش می‌دهد [۵].

نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مکانیکی برتر و نسبت ابعادی بالا، مدت‌هاست که پرکننده‌ای مطلوب برای کامپوزیت‌های پلیمری در نظر گرفته می‌شوند. در استفاده از نانومواد پایه کربنی غلبه بر کلوخگی بسیار مهم است. در مقایسه با سایر ترکیبات کربنی مانند گرافیت و فولرن، CNTها دارای طبیعت آب‌گریز و هادی الکتریکی بوده و مساحت سطح بزرگ‌تری دارند [۲، ۶]. CNTها دارای قطر حدود ۱۰۰ نانومتر و طول ۱۰۰-۲۰ میکرومتر هستند. با توجه به این موضوع که این مواد مساحت سطحی (Surface-area-to-volume Ratio) بالاتری دارند، تعامل و سازگاری این الیاف با ماتریس‌هایی که دارای مدول یانگ ۱۰۰-۱۰۰۰ گیگاپاسکال و استحکام ۳/۵-۲/۵ گیگاپاسکال



شکل ۳ نمای کلی کامپوزیت های پلیمری و کاربردهای آنها [۱۱].

با CNT به طور گسترده ای مورد بررسی قرار گرفته است. مورفولوژی شکست نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT تحت آزمایش های مختلف قرار گرفته و نتایج گردآوری و ارائه شده است. نمای کلی از بررسی های صورت گرفته از این کامپوزیت ها در شکل ۳ نشان داده شده است [۹].

به صورت کلی پلیمرهای مورد استفاده در کامپوزیت های پلیمری به عنوان ماتریس، به دو دسته گرماسخت و گرمانرم تقسیم بندی می شوند. گرماسخت ها دسته ای از پلیمرها هستند که طی واکنشی شیمیایی یا پخت از حالت مایع به حالت جامد تبدیل می شوند. استفاده از این دسته از پلیمرها در ساخت کامپوزیت ها به دلیل قابلیت ترشوندگی مطلوب میان ماتریس و الیاف تقویت کننده بسیار رایج است. از جمله پلیمرهای گرماسخت می توان به رزین های پلی استری، رزین اپوکسی، رزین های استرونیل، فنولیک و پلی یورتان اشاره کرد. در مقابل پلیمرهای گرماسخت، پلیمرهای گرمانرم قرار دارند. این دسته از مواد پلیمری، موادی هستند که در مقابل حرارت ذوب می شوند. حرارت در شکل دهی این دسته از پلیمرها نقش اساسی دارد. این دسته از پلیمرها دارای زنجیره های بلند و با وزن های بالا هستند که دارای چقرمگی مناسب (مقاومت در برابر رشد ترک) بوده و نسبت به گرماسخت ها دارای شکنندگی کمتری هستند. پلیمرهای گرمانرم دارای خاصیت ترمیم شونده و بازیافت مطلوبی هستند. از این دسته از پلیمرها می توان به آکریلیک ها، پلی الفین، آکریلونیتریل بوتادین و استایرن اشاره کرد [۱۰]. جدول ۱ ویژگی های دو دسته پلیمر مورد بحث را نشان داده است.

۲-۱ خواص نانوذرات CNT به کاررفته در نانوکامپوزیت های پلیمری

مواد کامپوزیتی ماتریس پلیمری به دلیل وزن کمترشان نسبت به

Global Carbon Nanotubes (CNT) Market Share, By Application, 2020



شکل ۲ سهم بازار جهانی نانولوله های کربنی، بر اساس کاربرد، در سال ۲۰۲۰ [۵].

هستند بسیار مطلوب است. از طرف دیگر CNT ها دارای چگالی کم در حدود ۱/۳ گرم بر سانتی متر مکعب هستند. این موضوع باعث می شود که کامپوزیت های تقویت شده با این مواد نسبت استحکام به وزن بالایی از خود نشان دهند. علاوه بر این، حتی ضعیف ترین نوع نانولوله های کربنی استحکام مکانیکی قابل توجهی را ارائه می کنند. قوی ترین نانولوله کربنی دارای ۶۳ گیگاپاسکال استحکام شکست است [۲]. این ویژگی ها استفاده از CNT ها را نه تنها برای مصارف صنعتی، بلکه برای اهداف آزمایشگاهی به منظور تولید کامپوزیت های پلیمری را ترویج داده است. ویژگی های مهندسی کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT ها، توسط فاکتورهایی مانند روش ساخت، نوع CNT و ... تعیین می شود. در این مقاله، به طور خلاصه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT بررسی شده است.

۲ نانوکامپوزیت های پلیمری

مواد کامپوزیتی توسط اختلاط دو یا تعداد بیشتری از مواد شکل می گیرند. هریک از مواد سازنده کامپوزیت دارای خواص متفاوتی بوده و ممکن است که به صورت مستقیم با هم وارد واکنش نشده و از طرفی قابلیت حل شدن در یکدیگر را نیز نداشته باشند [۷]. به صورت کلی ساختار مواد کامپوزیتی از سه ناحیه زمینه یا ماتریس (که به صورت پیوسته ساختار اصلی کامپوزیت را تشکیل داده است)، تقویت کننده ها (که به صورت فاز پراکنده و ناپیوسته هستند و می توانند شامل ذرات و الیاف باشند) و فصل مشترک میان تقویت کننده و ماتریس تشکیل می شود [۸].

در حالت کلی کامپوزیت ها می توانند از هر ماده ای تشکیل شوند، اما عموماً فلزات، پلیمرها و سرامیک ها مواد اصلی تشکیل دهنده ماتریس کامپوزیت ها هستند.

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده

جدول ۱ ویژگی‌های پلیمرهای گرماسخت و گرمانرم [۱۲].

پلیمرهای گرماسخت	پلیمرهای گرمانرم	ویژگی‌ها
وزن پایین	شکل پذیری آسان	
کارایی بالای قطعات تولیدشده	قابلیت ترمیم	
مقاومت شیمیایی مطلوب	قابلیت بازیافت	

شدن نانولوله‌ها تعیین می‌شود. پراکنش همگن نانولوله‌های کربنی منجر به توزیع بار یکنواخت و کاهش نقاط تمرکز تنش در ساختار می‌شود. اثرات پراکنش غیریکنواخت و کلوخگی را می‌توان در طول آزمون‌های مکانیکی مشاهده کرد؛ زمانی که تنش فراتر از حد مشخصی اعمال شود، افت خواص مکانیکی مشاهده می‌شود. عامل سوم جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در ساختار پلیمری است. این عامل در مقادیر کمتر CNTها (کمتر از ۱ درصد وزنی) در تعیین خواص مکانیکی کامپوزیت عاملی اصلی است. کلمن و همکارانش (Colman et al.) [۱۴]، در پژوهش خود نشان دادند، زمانی که جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در ساختار پلیمری تصادفی است میزان مدول کامپوزیت ۵ برابر ضعیف‌تر از حالتی است که جهت‌گیری CNTها منظم باشد. علاوه بر این، مشاهده شده است که کامپوزیت‌هایی که دارای تقویت‌کننده‌های جهت‌دار هستند، تمایل به رفتار ناهمسان‌گرد دارند. بنابراین اگرچه جهت‌گیری و منظم‌بودن CNTها در ساختار منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود اما همیشه مفید نیست. چهارمین و مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها بحث انتقال بار از ماتریس به تقویت‌کننده است. هنگامی که تنشی بر نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با CNT اعمال می‌شود، انتظار می‌رود که CNTها حداکثر تنش اعمال‌شده به ساختار را دریافت کرده و حامل تنش

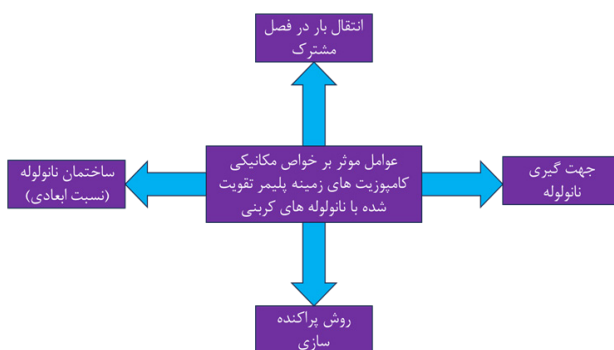
سایر مواد مهندسی دارای نسبت استحکام به وزن بالایی بوده و به عبارتی استحکام ویژه بالایی را از خود نشان می‌دهند. به‌طور کلی در حین اعمال بار و تنش به کامپوزیت، ماتریس وظیفه نگه‌داری و ثابت‌کردن ذرات تقویت‌کننده را دارد. این در حالی است که وظیفه اصلی عامل تقویت‌کننده تحمل بار دینامیکی یا استاتیکی اعمال‌شده به کامپوزیت است. بنا به این موضوع است که عموماً ذرات تقویت‌کننده یا الیاف مورد استفاده در کامپوزیت‌ها نسبت به ماتریس دارای سفتی و استحکام بالاتری هستند [۱۱، ۱۲].

مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های پلیمری و مشخص شدن عامل‌های مکانیکی این دسته از مواد مهندسی اهمیت ویژه‌ای دارد. از جمله این عوامل می‌توان به استحکام شکست، میزان چقرمگی، مدول کشسانی، استحکام تسلیم، نوع شکست و رفتار خستگی اشاره کرد. استانداردهای ASTM، DIN و ISO برای ارزیابی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند.

به‌طور کلی در کامپوزیت‌های پلیمری چهار عامل اصلی در خواص مکانیکی کامپوزیت نقش دارند. این چهار عامل عبارتند از:

- ساختار CNT (نسبت ابعاد)؛
- نحوه پراکنش CNTها؛
- جهت‌گیری CNTها در ماتریس پلیمری؛
- انتقال تنش سطحی از ماتریس به CNT.

شکل ۴ عوامل کنترل‌کننده خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با CNTها را نشان می‌دهد. نسبت ابعادی CNT را می‌توان با تهیه نانولوله‌هایی با طول بیشتر و قطر کمتر افزایش داد. جدول ۲ محدوده مشخصات مکانیکی CNTها و چند نمونه دیگر از مواد تقویت‌کننده را بیان می‌کند [۱۳]. مسئله مهم دیگر پراکنش CNTها در ماتریس است. پراکنش یکنواخت CNTها در ماتریس منجر به انتقال بار موثر از ماتریس به نانولوله‌ها می‌شود. پراکنش باید به گونه‌ای باشد که هر نانولوله با ماتریس پلیمری پوشش داده شود. روش‌های مختلفی در منابع برای پراکنش همگن CNTها وجود دارد. با این حال، اثرگذاری فرایند پراکنش بر اساس نوع پلیمر ماتریس و فرایند عامل‌دار



شکل ۴ عوامل موثر در خواص مکانیکی کلی کامپوزیت‌های ماتریس پلیمر تقویت‌شده با CNT.

۲-۲ عملکرد مکانیکی نانو کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT ها

از سال ۱۹۹۴، تلاش های زیادی برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT صورت گرفته است. از بررسی منابع مشخص شده است که مقدار استفاده از CNT ها در کامپوزیت های پلیمری معمولاً کمتر از ۱۰ درصد وزنی است تا از افزایش غیرضروری گرانشی جلوگیری شود. کاهش سیالیت و افزایش گرانشی منجر به کاهش شکل پذیری و افت خواص مکانیکی کامپوزیت می شود. براساس گزارش های ارائه شده مشخص شده است که خواص مکانیکی کامپوزیت های تقویت شده با CNT ها به طور عمومی بین ۲۰-۲۰۰٪ نوسان دارد. اعتقاد بر این است که علاوه بر عوامل ذکر شده در شکل ۴ سایر پارامترها مانند یکپارچگی و نوع پلیمر مورد استفاده به شدت خواص کامپوزیت را تحت تأثیر قرار دهند. علاوه بر این، نانولوله های کربنی دارای خاصیت کلوخگی به دلیل نیروهای جاذبه قوی و اندروالس بین آنها هستند که استعداد آنها را به عنوان مواد تقویت کننده در نانوکامپوزیت ها تضعیف می کند. در کامپوزیت های پلیمری گرماسخت تقویت شده با نانولوله های کربنی از روش های پراکنش فیزیکی مانند فراصوت، هم زدن مکانیکی، هم زدن مغناطیسی و ترکیبی از این روش ها استفاده می شود. یکی از فرایندهای بهبود توزیع نانولوله های کربنی در ساختار پلیمری استفاده از فنون عامل دار کردن نانولوله است. این روش نه تنها به پراکنش CNT ها کمک می کند، بلکه پیوند سطحی بین CNT و پلیمر را نیز تقویت می کند. اغلب، اسیدهای غلیظ یا رقیق برای تولید گروه های عاملی (گروه های کربوکسیل، گروه های آمینه، گروه های اپوکسید و غیره) و جدا کردن پیوند C-C برای عامل دار کردن CNT ها استفاده می شوند. این روش منجر به بهبود قابل توجه خواص مکانیکی می شود. این در حالی است که در برخی مطالعات گزارش شده است که عامل دار شدن CNT ها احتمال نقص ساختاری را افزایش می دهد که منجر به تخریب سایر خواص مهندسی کامپوزیت می شود. بنابراین عامل دار کردن غیرکوالانسی، به عنوان روش جایگزین برای ساخت کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT معرفی شد. علاوه بر این، روش های جدیدی نیز استفاده شده است. می و همکاران (Mie et al.) [۱۵] از روش جدیدی به نام قالب یخ برای ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT استفاده کردند. آنها اعمال حرارت و فرایند انجماد کامپوزیت را به صورت جهت دار کنترل کردند که در نهایت منجر به بهبود خواص مکانیکی در حدود ۱۲ درصد شد. مککلنبرگ و همکاران (Macklenbergh et al.) [۱۶] MWCNT

جدول ۲ خواص مکانیکی CNT ها و سایر مواد تقویت کننده کامپوزیت ها [۱۳].

تقویت کننده	مدول یانگ (TPa)	استحکام کششی (GPa)
SWCNTs	۰/۶۵-۵/۵	۱۲۶
MWCNTs	۰/۲-۱	>۶۳
گرافن چند لایه	۱	۱۳۰
فولاد زنگ نزن	۰/۱۸۶-۰/۲۱۴	۰/۳۸-۱/۵۵
کولار	۰/۰۶-۰/۱۸	۳/۶-۳/۸
الماس	۱/۲۲	>۶۰
آلومینیم	۷۱	۰/۶۵
الیاف شیشه	۷۲	۳
الیاف کربن	۳۰۰	۳
الیاف کاربید سیلیسیم	۴۵۰	۱۰
الیاف نیشکر	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۰۱۶
الیاف کناف	۰/۰۵۳	۰/۰۰۰۲۵
الیاف بامبو	۰/۰۰۱۱-۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۰۱۴-۰/۰۰۰۲۳

اصلی باشند که منجر به تأخیر در ایجاد و رشد ترک می شود. به منظور انتقال بار از ماتریس پلیمری به CNT باید اتصال مناسبی میان این دو بخش برقرار باشد که اساساً سه سازوکار برهم کنش و اتصال میان CNT و ماتریس پلیمری شناسایی شده است: اتصال مکانیکی، اتصال فیزیکی و برهم کنش شیمیایی. اتصال مکانیکی شامل درهم تنیدگی پلیمر با تقویت کننده CNT و تشکیل قفل ریزمکانیکی است. این شرایط در بسیاری از کامپوزیت های ماتریس پلیمری تقویت شده با CNT ها پدیدار می شود. اتصال فیزیکی شامل برهم کنش و اندروالس میان نانولوله کربنی و ماتریس پلیمری است. برهم کنش شیمیایی شامل استفاده از گروه های عاملی برای توزیع یکنواخت CNT ها در ماتریس های پلیمری و ایجاد اتصال شیمیایی بین CNT و ماتریس است [۱۵].

۳ الی ۷ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی به ساختار ماتریس پلیمری افزوده شد. نتایج بررسی‌های مکانیکی نشان داد که حضور نانولوله‌های کربنی منجر به بهبود مدول کشسانی و سفتی می‌شود. اما اگر میزان نانولوله‌های کربنی بیشتر از ۷ درصد وزنی شود، خواص مکانیکی نمونه‌ها تخریب می‌شود. بر اساس گزارش‌های ارائه‌شده در مقاله دلیل این پدیده بحث کلونگی عامل تقویت‌کننده بود.

ونکاتسان و همکارانش (Venkatesan et al.) [۲۰] کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با لیاف شیشه و نانولوله‌های کربنی را مورد ارزیابی قرار دادند. نمونه‌های کامپوزیتی شامل مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی بودند. نتایج ارزیابی نشان داد که با حضور ذرات تقویت‌کننده CNT نرخ سایش نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند. دلیل این موضوع به خاصیت روانکاری CNT نسبت داده شد.

اسکافارو و همکارانش [۲۱] تأثیر هم‌افزایی CNT و ذرات گرافن در بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمری را مورد بررسی قرار دادند. ماتریس مورد استفاده در این مقاله پلی‌لاکتیک اسید (PLA) بود. نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش شامل نمونه‌های تقویت شده با ۰/۵ درصد وزنی گرافن، نمونه‌های تقویت‌شده با ۰/۵ درصد وزنی CNT و نمونه‌های تقویت‌شده با مجموع گرافن و CNT ۰/۵ درصد وزنی بود. نتایج بررسی‌های مکانیکی نشان داد که نمونه‌های شامل ذرات تقویت‌کننده CNT به همراه گرافن دارای خواص مکانیکی بهتری نسبت به حالت خالص هستند. این در حالی بود که سفتی نمونه‌های تقویت‌شده با فقط CNT بیشتر از سایر نمونه‌ها بود.

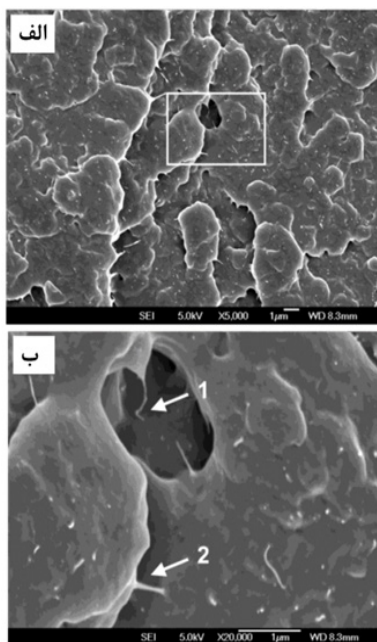
ژنگ و همکارانش [۲۲] کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره را تولید و مشخصه‌یابی کردند. نتایج ارائه شده در این مقاله نشان داد که با حضور ذرات تقویت‌کننده CNT در داخل ماتریس پلیمری، خواص مکانیکی نمونه‌های مورد بررسی به صورت چشم‌گیری بهبود پیدا کرده است. شکل ۵ بهبود خواص کششی نمونه را در حضور ذرات تقویت‌کننده CNT نشان می‌دهد. این در حالی بود که نتایج تصاویر SEM نشان داد که ذرات CNT در ماتریس پلیمری به خوبی توزیع شده‌اند. شکل ۶ توزیع یکنواخت ذرات CNT در ساختار نمونه را نشان می‌دهد. نقاط سفیدرنگ مربوط به ذرات CNT است.

بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط گوژینی و همکاران [۲۳] مشخص شد که مدول یانگ، استحکام و کرنش شکست حتی با افزودن ۰/۰۱ درصد CNT در ساختار کامپوزیت‌های پلیمری افزایش می‌یابد. بر اساس گزارش‌های ارائه‌شده در

را در نانوکامپوزیت اپوکسی با استفاده از روش پرس گرم وارد کردند و کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با MWCNT ساختند. در این مقاله از MWCNTs آغشته‌شده به غشای نیمه‌تراوا برای تزریق در ساختار رزین اپوکسی استفاده شد. استفاده از ۵۶ درصد وزنی MWCNTها منجر به تولید کامپوزیت با مدول ۱۵/۵ گیگاپاسکال شد. در مورد کامپوزیت‌های ماتریس TPU، پلیمر شدن درجا و عامل‌دار کردن توسط عامل‌های سطح‌فعال فرایندهای رایج مورد استفاده برای توزیع همگن CNTها هستند. همچنین، روش‌های پس از تولید مانند تاب‌کاری و نورد (roll milling) برای دستیابی به توزیع یکنواختی از CNTها مفید هستند. در مطالعه دیگری ساخت TPU/CNT از طریق صافش یک مرحله‌ای انجام شد. برای کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلن (PE)، استفاده از فرایندهای تف‌جوشی یا اکستروژن منجر به تولید کامپوزیت‌های همگن می‌شود. اخیراً فناوری لاتکس توسعه یافته است که شامل مخلوط کردن CNTها و ماتریس لاتکس PP در امولسیون آبی و به دنبال آن خشک کردن انجمادی و پرس گرم است. در کامپوزیت‌های ماتریس PMMA، فناوری لاتکس در کنار استفاده از گروه‌های عامل‌سازی COOH- و SOCl₂- متصل به CNTها می‌تواند عملکرد مکانیکی کامپوزیت را بهبود دهد [۱۷].

برای نانولوله‌های عامل‌دار، اخیراً از نانوذراتی (NPs) مانند نقره، طلا، مس و پلاتین استفاده شده است. این نانوذرات فلزی به دلیل ماهیت شیمیایی فعالشان، نوید بهبود خواص CNTها را می‌دهند. به طور کلی، دو روش برای دستیابی به پیوند فلز و CNT وجود دارد، (۱) اتصال مستقیم و (۲) اتصال از طریق استفاده از پیوندهای خاص در اطراف CNTها. اتصال مستقیم گروه‌های عاملی مانند گروه‌های کربوکسیل (COOH-) و هیدروکسیل (OH) را با استفاده از اسید، تبخیر حرارتی یا پرتو الکترونی می‌توان انجام داد. در روش‌های اتصال غیرمستقیم، نانوذرات از طریق گروه‌ها یا مولکول‌های شیمیایی به نانولوله‌های کربنی متصل می‌شوند. در مقایسه با اتصال مستقیم، این روش دستیابی نانوذر به عملکرد و خواص بهتر را تسهیل می‌کند. مطالعات نشان داده است که روش‌های اتصال غیرمستقیم نانوذرات فلزی به نانولوله‌های کربنی به فرایند پراکنش کمک می‌کند و چسبندگی سطحی را افزایش می‌دهد؛ بنابراین، خواص مکانیکی در مقایسه با سایر کامپوزیت‌ها را بهبود می‌دهد [۱۸].

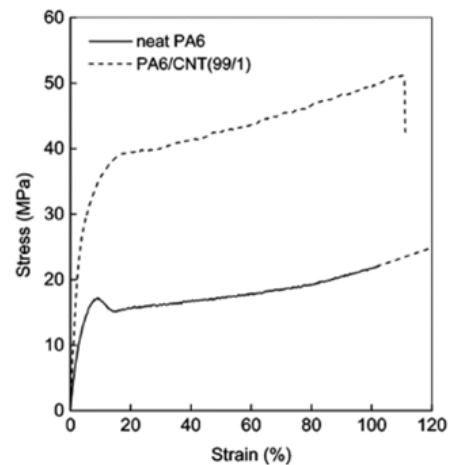
زو و همکاران (Zou et al.) [۱۹] نمونه‌های کامپوزیتی پایه پلی‌پروپیلن تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی را تولید و مشخصه‌یابی کردند. نانولوله‌های مورد استفاده در این پژوهش از نوع نانولوله‌های چنددیواره بودند. در این تحقیق به اندازه



شکل ۶ توزیع یکنواخت CNT در ساختار الف) در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، ب) در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر [۲۲].

کردند. در ادامه به منظور خروج استون از مخلوط، نمونه را به مدت ۲ ساعت در داخل محیط خلأ قرار دادند. در ادامه به منظور حباب زدایی و خروج هرگونه گاز از مخلوط، نمونه به مدت ۲۰ دقیقه گاز زدایی شد تا هوای به دام افتاده در ساختار از بین برود. در ادامه عامل پخت به رزین افزوده شد و به منظور جهت دادن به CNTها در رزین اپوکسی، نمونه تحت میدان الکتریکی مشخصی قرار گرفت. جهت گیری نانولوله های کربنی منجر به بهبود چشم گیر خواص مکانیکی نمونه ها نسبت به حالت تصادفی قرارگیری CNTها شد. شکل گیری نانولوله های کربنی در شکل ۷ نشان داده شده است.

افزایش میزان CNT در کامپوزیت ماتریس اپوکسی تولید شده در این پژوهش منجر به بهبود خواص مکانیکی می شود. این در حالی است که در مقادیر بیشتر از ۰/۳ درصد وزنی CNT خواص مکانیکی نمونه ها تضعیف می شود. دلیل این موضوع کلوخگی ذرات CNT در ماتریس اپوکسی است. همچنین نیروی واندروالسی قوی میان CNTها می تواند موجب به هم چسبیدگی CNTها و توده ای شدن آنها شود. این موضوع می تواند منجر به رشد سریع تر ترک شده و خواص مکانیکی کامپوزیت را تضعیف کند. شکل ۸ ریزساختار سطح شکست نمونه های خالص، کامپوزیتی جهت داده شده به CNT و کامپوزیتی بدون جهت گیری CNT را نشان می دهد. با توجه به مطالب ارائه شده

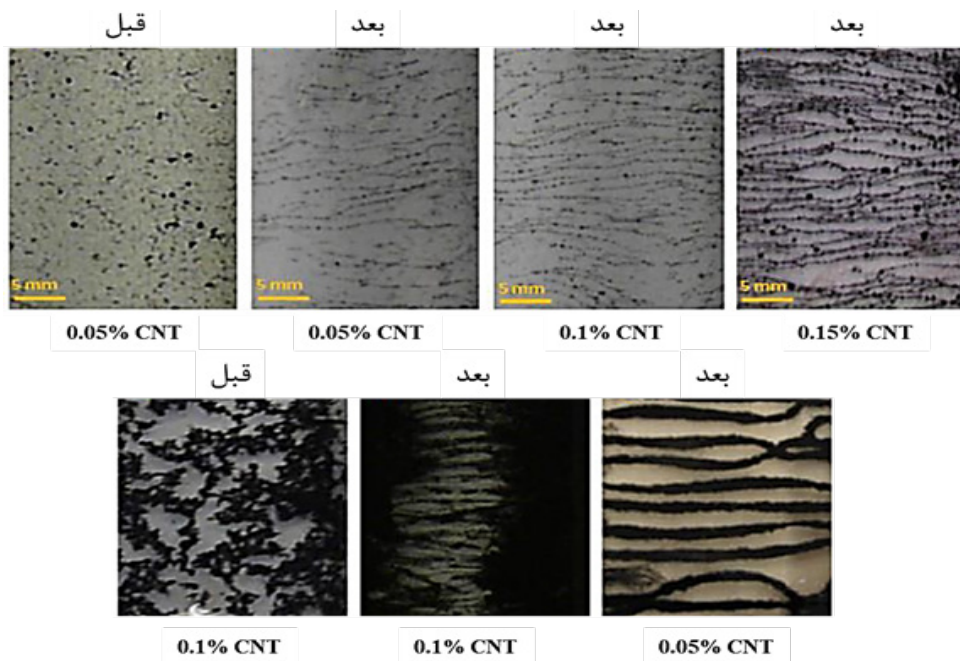


شکل ۵ خواص مکانیکی نمونه خالص و کامپوزیت تقویت شده با CNT [۲۲].

خصوص بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری در اثر افزودن ذرات CNT مطالعات بسیاری شده است. اغلب مشخص شده است که با حضور مقدار بسیار ناچیزی از ذرات CNT، خواص مکانیکی نمونه ها به صورت چشم گیری بهبود پیدا می کند. نحوه پخش CNT در ساختار پلیمری یکی از مهم ترین فاکتورهای تأثیرگذار در میزان بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت ها است. مشخص شده است که توزیع مناسب و یکنواخت CNT در ساختار کامپوزیت های پلیمری منجر به بهبود چسبندگی عامل تقویت کننده به ماتریس پلیمری می شود. بهبود چسبندگی ذرات CNT به ماتریس پلیمری باعث می شود که جنبش و تحرک زنجیره های پلیمری در هنگام بارگذاری محدود شده و نتیجه این امر بهبود مدول خمشی کامپوزیت است. نتایج مطالعه ژانگ و همکاران [۲۴] نشان داد که حضور تنها ۱ درصد وزنی CNT در ماتریس اپوکسی منجر به بهبود ۱۰ درصدی استحکام می شود.

ژانگ و همکارانش [۲۵] تأثیر ابعاد CNT و میزان توزیع یکنواخت این ذرات را بر خواص خستگی کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با CNT بررسی کردند. بر اساس گزارش های ارائه شده در این مقاله مشخص شده است که قطر کم و طول زیاد CNT منجر به مقاومت نمونه در برابر رشد ترک خستگی می شود.

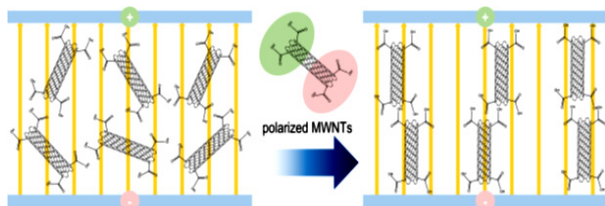
هاشمی و همکاران [۲۶]، CNT را در استون پخش کردند تا توده های به هم چسبیده احتمالی CNTها از یکدیگر جدا شود. در ادامه اپوکسی را به مخلوط CNT و استون اضافه کردند. به منظور بهبود توزیع یکنواخت CNT در ماتریس اپوکسی / استون، نمونه را به مدت ۱ ساعت در همزن فراصوت مخلوط



شکل ۷ جهت‌دهی CNT ها در ساختار کامپوزیت پایه پلیمری [۲۶].

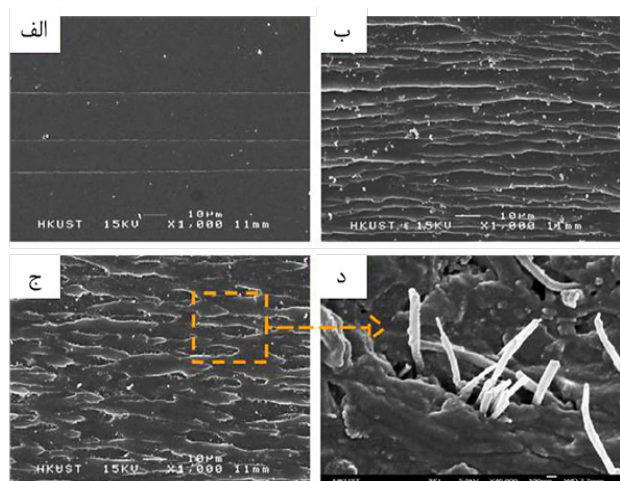
که دارند به راحتی توده‌ای شده و کلوخه‌هایی را تشکیل می‌دهند. بنابراین، پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در محلول پلیمری مرحله‌ای ضروری برای تشکیل کامپوزیت ایده آل است. در این فرایند گروه‌های کربوکسیلیک روی سطح CNT تشکیل می‌شود. این گروه‌های کربوکسیلیک به شدت با حلال‌های آلی یا ماتریس پلیمری تعامل دارند، بنابراین پراکندگی CNT در محلول پلیمری تسهیل می‌شود. نانولوله‌های کربنی عامل‌دار در طول فرایند در میدان الکتریکی دوقطبی شده و نانولوله‌ها در یک راستا قرار می‌گیرند (شکل ۹).

نقص عمده کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف کربنی عملکرد بین‌لایه‌ای آن‌هاست. بنابراین تحقیقات زیادی با این هدف انجام شده است. به‌عنوان نمونه کویرال و همکاران (Koirala et al.) [۲۸] با ترکیب ورقه‌های فوق نازک CNT بین لایه‌های CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymers) لایه‌های



شکل ۹ جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی عامل‌دار [۲۷].

در مقاله، دلیل بهبود خواص مکانیکی در حضور CNT، پل زدن و ثابت نگه‌داشتن ماتریس توسط CNT مطرح شده است [۲۶]. بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط کیم و همکاران از اسیدها به‌منظور جهت‌دهی به CNTها استفاده شد. هدف کلی از این فرایند افزایش قابلیت پخش MWCNTها در ماتریس پلیمری است. CNTها به‌دلیل برهم‌کنش‌های قوی و اندروالسی

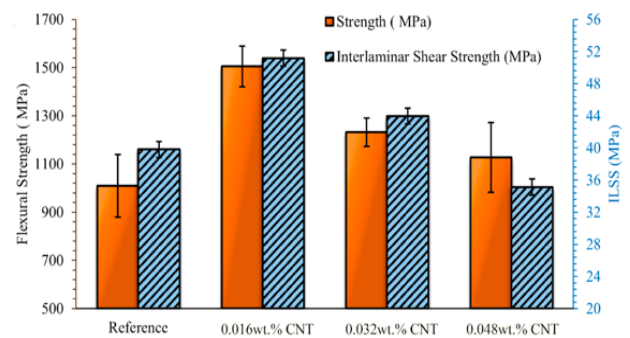


شکل ۸ الف) سطح شکست اپوکسی خالص، ب) سطح شکست کامپوزیت بدون راستا دادن به CNT، ج و د) سطح شکست کامپوزیت با جهت دادن به CNT [۲۶].

CNT های تک-جداره، دو-جداره و چند-جداره) گزارش کردند. با این حال، آن‌ها هیچ بهبودی در طول عمر خستگی برای مقادیر CNT ها ۰/۲ درصد وزنی یا کمتر گزارش نکردند، که نشان می‌دهد این مقادیر CNT برای جلوگیری از رشد ترک خستگی در داخل ماتریس کافی نیست. پراکنش رضایت‌بخش نانوتقویت‌کننده برای بهبود عملکرد خستگی FRP های هیبریدی بسیار مهم است. به‌عنوان مثال، در یک مطالعه اخیر [۳۲]، ترکیب ۰/۵ درصد وزنی MWCNT ها هیچ بهبودی نشان نداد، در حالی که افزودن ۱/۰ درصد وزنی MWCNT منجر به تخریب قابل توجهی در عمر خستگی یک GFRP هیبریدی شد. به‌طور کلی، استفاده از مقادیر بالای نانوپرکننده‌ها می‌تواند به دلیل دشواری پراکنندگی آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری به شدت محدود شود. تمایل ذاتی CNT ها به کلوخگی، درصد وزنی اختلاط قابل دوام آن‌ها را به کمتر از ۳ درصد وزنی محدود می‌کند. کلوخه‌های CNT ها عملکرد مکانیکی ماتریس میزبان را به چالش می‌کشند؛ زیرا آن‌ها مکان‌های احتمالی تمرکز تنش را در داخل ماده میزبان فراهم می‌کنند. علاوه بر این، مخلوط کردن مقدار کمی از CNT ها در ماتریس پلیمری به‌طور چشمگیری گرانروی پلیمر را افزایش می‌دهد و از نفوذ ماتریس در بین الیاف در طول فرایند ساخت کامپوزیت جلوگیری می‌کند [۳۳]، چندین تحقیق بر روی بهبود استحکام سطح مشترک لیف / ماتریس برای جلوگیری موثر از شروع ترک و انتشار در هنگام خستگی متمرکز شده‌اند. لسکو و همکاران (Lesko et al.) [۳۵] تأثیر فراوری سطحی الیاف را بر عملکرد مکانیکی استاتیکی و خستگی CFRP های متعادل گزارش کرده‌اند. فراوری بیشتر سطح بر پایه اصلاح اندازه الیاف باعث افزایش جزئی در عمر خستگی تحت بارگذاری کششی-فشاری دینامیکی شد.

بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط لی و همکارانش (Lie et al.) [۳۶] خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ماتریس اپوکسی تقویت‌شده با CNT و گرافن (VG) مورد ارزیابی قرار گرفت. استفاده توأم CNT و گرافن (VG120) منجر به بهبود استحکام خمشی تا ۳۴۹/۳۹ درصد در مقایسه با رزین اپوکسی خالص شد. بر اساس داده‌های ارائه شده در این پژوهش استحکام خمشی ۲۷۵/۲۳ مگاپاسکال و استحکام شکست به مقدار ۹۹۵۶/۹۸ کیلوژول مترمکعب رسید. شکل ۱۱ نتایج مربوط به آزمون‌های مکانیکی صورت گرفته در این پژوهش را نشان می‌دهد.

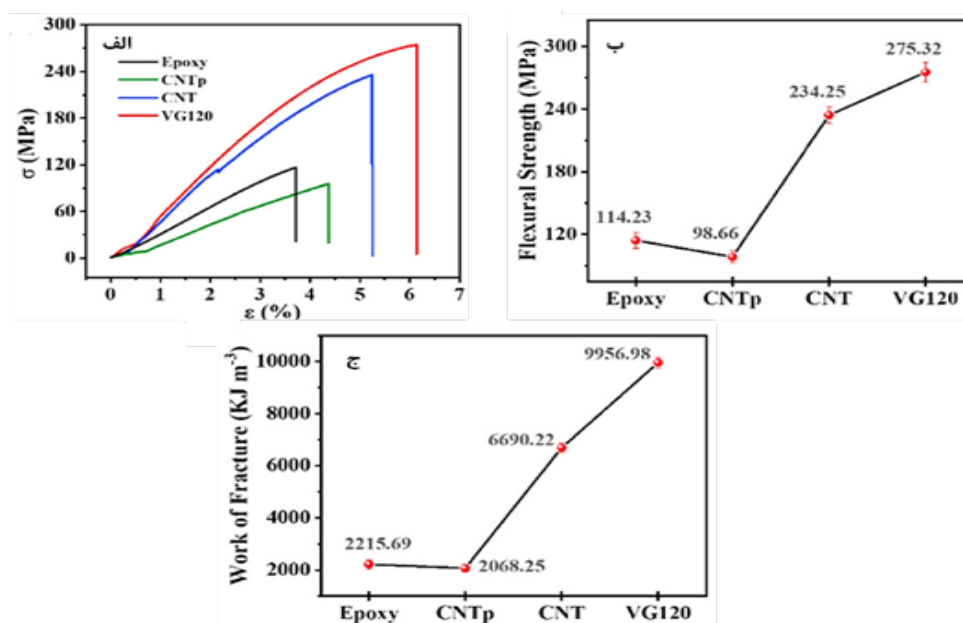
یکی از سازوکارهای استحکام‌دهی توسط حضور CNT بحث اثر پل زدن توسط CNT ها است. اثر پل زدن نانولوله‌های کربنی می‌تواند از شروع ترک‌ها در ماتریس جلوگیری کرده و رشد



شکل ۱۰ خواص مکانیکی کامپوزیت تقویت‌شده با مقادیر مختلف CNT [۲۸].

راه‌حلی را برای غلبه بر این مشکل ارائه دادند. برای این منظور، پارچه‌های الیاف کربن خشک ابتدا بین صفحات CNT قرار می‌گیرند. سپس پارچه‌ها چسبانده شده و با اپوکسی تزریق می‌شوند تا یک CFRP با ورقه‌های CNT بین‌لایه‌ای تشکیل شود. در این مطالعه برخلاف رویکرد معمولی که در آن نانولوله‌های کربنی با طول میکرونی به‌طور تصادفی در یک CFRP برای تقویت توزیع می‌شوند، از ورق‌های CNT با ضخامت ۱۰۰ نانومتر متشکل از نانولوله‌های هم‌تراز و بسیار بلند (۰/۳ میلی‌متر) استفاده می‌شود. علی‌رغم کسر وزنی ناچیز آن‌ها که تنها ۰/۱۶ درصد است، ورق‌های CNT بین‌لایه‌ای استحکام خمشی CFRP را تا ۴۹ درصد (شکل ۱۰)، استحکام برشی بین‌لایه‌ای را تا ۳۰ درصد و چقرمگی شکست را تا ۳۰ درصد افزایش دادند. در تحقیقات دیگری تلاش شده است با اصلاح الیاف یا ماتریس از طریق افزودن نانوپرکننده یا روش‌های فراورش شیمیایی سطح مشترک بین الیاف CNT و ماتریس را تقویت بخشند [۲۶].

نتایج تحقیقات نشان داده است ترکیب تقویت‌کننده‌های نانومتری الیاف کربن در ساختار پلیمرهای تقویت‌شده با الیاف کربنی (CFRPs) رفتار خستگی CFRPs را بدون نیاز به اصلاح ماتریس پلیمری دستخوش تغییر قرار می‌دهد [۲۹]. گریمر و داران (Grimmer and Dharan) [۳۰] ۱/۰ درصد وزنی MWCNT ها را در ماتریس اپوکسی پراکنده کردند و در حالی که هیچ تغییری در استحکام کششی مشاهده نشد، بهبود قابل توجهی در طول عمر خستگی تنش-کشش آن‌ها مشاهده شد. داویس و همکاران (Davis et al.) [۳۱] از CNT های ویژه‌ای در درصد‌های وزنی مختلف برای ساخت CFRP های هیبریدی استفاده کردند. آن‌ها ۱-۲ مرتبه بهبود در طول عمر خستگی تنش CFRP را از طریق ترکیب ۰/۳ درصد وزنی فلوئو XD-CNT (CNT های درجه صنعتی شامل ترکیبی از



شکل ۱۱ تغییرات خواص مکانیکی در اثر افزودن CNT و گرافن [۳۶].

متکی است. علاوه بر این، سازگاری خوب نانولوله‌های کربنی با ماتریس‌های پلیمری، پتانسیل این مواد را برای استفاده در انواع کاربردهای پیشرفته، مانند الکترونیک، خودرو، منسوجات، هوافضا، تجهیزات ورزشی، حسگرها، دستگاه‌های ذخیره انرژی و صافی‌ها افزایش داده است.

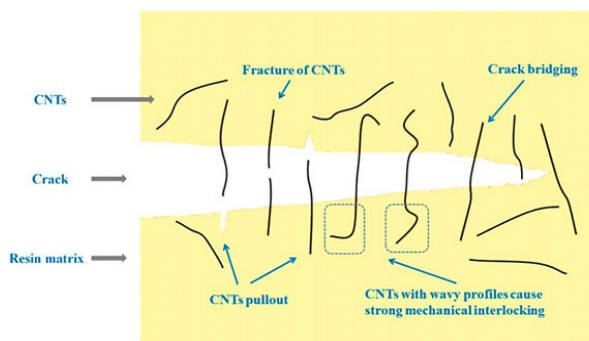
نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی به دلیل سختی و استحکام فوق‌العاده، چقرمگی بالا، پتانسیل آن‌ها برای استفاده در کاربردهای بسیار صنعتی را ایجاد می‌کند. از جمله کاربردهای این دسته از مواد مهندسی، استفاده از آن‌ها در زره‌های نظامی است. هنگامی که گلوله به زره برخورد می‌کند، الیاف این کامپوزیت انرژی ضربه را جذب کرده و به لایه‌های بعدی توزیع می‌کند تا گلوله نتواند در زره نفوذ کند. شکل ۱۳ طرح‌واره مقاومت نانولوله کربنی در برابر ضربه یک جسم نافذ مانند گلوله را نشان می‌دهد [۲].

کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف کربن (CFRP) به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان مواد ترمیم‌کننده یا تقویت‌کننده بتن تقویت‌شده (Reinforced Concrete) فرسوده استفاده می‌شوند. بر اساس پژوهش صورت‌گرفته در ۲۰۲۲، نقش CNT به‌عنوان افزودنی برای افزایش استحکام پیوند بین بتن و CFRP مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مطالعه، دو نوع CNT (نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWCNTs) و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNTs)) با دو نوع مختلف اپوکسی مخلوط شدند. آزمایش‌های مکانیکی به‌منظور بررسی انرژی شکست و

ترک‌ها را کند کند؛ به‌طوری که شروع و رشد ترک‌ها به بارهای بیشتری نیاز داشته باشند. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، نانولوله‌های کربنی با فرایند پل زدن در ماتریس و ممانعت از رشد ترک، باعث می‌شوند که انرژی بیشتری به منظور رشد ترک نیاز باشد. بنابراین حضور این تقویت‌کننده در ماتریس پلیمری منجر به افزایش چقرمگی نمونه می‌شود [۳۷].

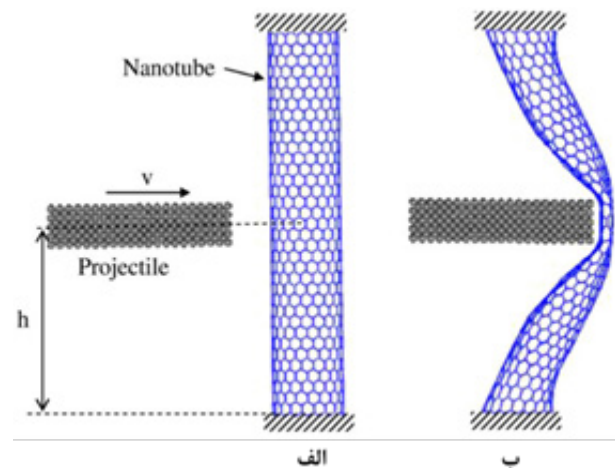
۳ پتانسیل‌های کاربردی CNTها

کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مهندسی برتر آن‌ها نسبت به سایر مواد مهندسی برای کاربردهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کاربردهای متنوع این نانوکامپوزیت‌های پلیمری به خواص مطلوب خود CNTها



شکل ۱۲ ممانعت از انتشار ترک توسط پل زدن نانولوله‌های کربنی [۳۷].

ذرات تقویت کننده در هر صورت منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری می شوند که در اغلب موارد این موضوع به دلیل استحکام و سفتی بالاتر عضو تقویت کننده مانند CNT بود. این در حالی بود که در صورت افزودن عامل تقویت کننده بیشتر از حد مشخصی، پدیده کلوخگی و توده ای شدن ذرات تقویت کننده اتفاق افتاده و منجر به افت خواص مکانیکی کامپوزیت ها می شود. بنابراین بهبود کارایی مکانیکی و خواص مکانیکی کامپوزیت ها با افزودن عامل تقویت کننده حد مشخصی داشته و نمی توان صرفاً با افزایش مقدار ذرات تقویت کننده انتظار داشت که خواص مکانیکی نیز بهبود پیدا خواهند کرد. جهت دادن به CNT منجر به بهبود خواص مکانیکی نسبت به حالتی می شود که CNT ها به صورت تصادفی در ساختار پراکنده می شوند. بر اساس مطالعات موجود، ثابت شده است که خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری CNT ها تحت تأثیر برهم کنش بین تقویت کننده ها و ماتریس های پلیمری است. چالش اصلی، تمایل CNT ها به کلوخگی است که منجر به خواص مکانیکی ضعیف می شود که می تواند کل عملکرد ساختارهای کامپوزیت را تضعیف کند. محققان روش های مختلفی را برای توزیع و جهت دهی CNT ها ارائه کرده اند. چندین عامل در بهبود خواص مکانیکی این دسته از کامپوزیت ها تأثیرگذار هستند؛ از این میان می توان به مقادیر CNT ها، اندازه آن ها، توزیع و جهت گیری، تغییرات سطحی مناسب در سطح CNT ها و روش های ساخت اشاره کرد. یافتن تعادل بهینه بین این پارامترها بسیار مهم است. بنابراین، پرداختن به همه چالش های مطرح شده برای مطالعه در تحقیقات آینده در مورد استفاده از CNT ها در کامپوزیت های پلیمری حائز اهمیت خواهد بود.



شکل ۱۳ مدل دینامیک مولکولی CNT در معرض ضربه پرتابی (الف) مدل اولیه، (ب) نانولوله تغییر شکل یافته در حداکثر جذب انرژی آن [۲].

تشکیل ترک بین صفحه CFRP و بتن انجام شد. نتایج نشان داد که اپوکسی اصلاح شده توسط ۰/۵٪ SWCNTs و ۱/۰٪ MWCNTs منجر به بهبود خواص مکانیکی می شود [۳۸].

۴ نتیجه گیری

در مقاله حاضر کامپوزیت و انواع کامپوزیت های پلیمری مطرح شده و عوامل تقویت کننده کامپوزیت های پلیمری تشریح شدند. نانولوله های کربنی دارای خواص شیمیایی و فیزیکی عالی هستند که آن ها را به تقویت کننده های ایده آل و امیدوارکننده در کامپوزیت های پلیمری تبدیل می کند. نتایج ارزیابی مقاله های سایر محققان در خصوص کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با انواع نانوذرات به خصوص نانولوله های کربنی نشان داد که حضور

مراجع

1. Li Y., Huang X., Zeng L., Li R., Tian, H., Fu X., Wang Y., Zhong W.H. A Review of the Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanofiller-Reinforced Polymer Composites. *Journal of Materials Science*, 54, 1036–1076, **2019**.
2. Nurazzi N.M., Sabaruddin F.A., Harussani M.M., Kamarudin S.H., Rayung M., Asyraf M.R.M., Aisyah H.A., Norrrahim M.N.F., Ilyas R.A., Abdullah N., Zainudin E.S., Sapuan S.M., Khalina A., Mechanical Performance and Applications of CNTs Reinforced Polymer Composites-A Review. *Nanomaterials (Basel)*, 11, 2186, **2021**.
3. Saifuddin N., Raziah A., and Junizah A., Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-18, **2013**.
4. Takakura A., Beppu K., Nishihara T., Strength of Carbon Nanotubes Depends on Their Chemical Structures. *Nature Communications*, 10, 3040, **2019**.
5. <https://www.fortunebusinessinsights.com/carbon-nanotubes-cnt-market-102700>, Available in Nov, **2021**.
6. Zakaria M. R., Md Akil H., Abdul Kudus M. H., Ullah F., Javed F., Nosbi N., Hybrid Carbon Fiber-Carbon Nanotubes Reinforced Polymer Composites: A Review. *Composites Part B: Engineering*, 176, **2019**.
7. Xie S., Li W., Pan Z., Chang B., Sun L., Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1153-1158, **2000**.
8. Egbo, M.K., A Fundamental Review on Composite Materials and Some of Their Applications in Biomedical Engineering. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 33, 557-568, **2021**.
9. Kumar A., Sharma K., and Dixit A.R., A Review on the Mechanical Properties of Polymer Composites Reinforced by Carbon Nanotubes and Graphene. *Carbon Letters*, 31, 149-165, **2021**.
10. Kumar A., Sharma K., and Dixit A.R., Carbon Nanotube-And Graphene-Reinforced Multiphase Polymeric Composites: Review on Their Properties and Applications. *Journal of Materials Science*, 55, 2682-2724, **2019**.
11. Hsissou, R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Polymer Composite Materials: A Comprehensive Review. *Composite Structures*, 262, 113640, **2021**.
12. Al-Saleh M.H., and Sundararaj U., Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanofiber/Polymer Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 2126-2142, **2011**.
13. Karthik, K., Rajamani D., Manimaran A., Udayaprakash J., Evaluation of Tensile Properties on Glass/Carbon/Kevlar Fiber Reinforced Hybrid Composites. *Materials Today: Proceedings*, 39, 1655-1660, **2021**.
14. Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gunko Y.K., Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Carbon*, 44, 1624-1652, **2006**.
15. Nurazzi N.M., Asyraf M.R.M., Khalina A., Abdullah N., Sabaruddin F.A., Kamarudin S.H., Ahmad S., Mahat A.M., Lee C.L., Aisyah H.A., Norrrahim M.N.F., Ilyas R.A., Harussani M.M., Ishak M.R., Sapuan S.M., Fabrication, Functionalization, and Application of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite: An Overview, *Polymers*, 13, 1047, **2021**.
16. Mei, H., Xia J., Han D., Xiao S., Deng J., Dramatic Increase in Electrical Conductivity in Epoxy Composites with Uni-Directionally Oriented Laminae of Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 304, 970-976, **2016**.
17. Mecklenburg M., Mizushima D., Ohtake N., Bauhofer W., Fiedler B., Schulte K., On the Manufacturing and Electrical and Mechanical Properties of Ultra-High Wt.% Fraction Aligned MWCNT and Randomly Oriented CNT Epoxy Composites. *Carbon*, 91, 275-290, **2015**.
18. Kalakonda P., and Banne S., Thermomechanical Properties of PMMA and Modified SWCNT Composites. *Nanotechnology, Science and Applications*, 10, 45-52, **2017**.
19. Behera R.P., Rawat P., Tiwari S. K., Singh K. K., A Brief Review on the Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composites. *Materials Today: Proceedings*, 22, 2109-2117, **2020**.
20. Zhou S., Hrymak A.N., Kamal M.R., Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Polypropylene/Multiwalled Carbon Nanotube Micromoldings. *Polymer Composites*, 41, 1507-1520, **2020**.
21. Venkatesan M., Palanikumar K., Boopathy S.R., Experimental Investigation and Analysis on the Wear Properties of Glass Fiber and CNT Reinforced Hybrid Polymer Composites. *Science and Engineering of Composite Materials*, 25, 963-974, **2018**.
22. Scaffaro R., and Maio A., Integrated Ternary Bionanocomposites with Superior Mechanical Performance via the Synergistic Role of Graphene and Plasma Treated Carbon Nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 168, 550-559,

2019.

23. Zhang W.D., Shen L., Phang I.Y., Liu T., Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. *Macromolecules*, 37, 256-259, **2004**.
24. Tang L.-C., Wan Y.-J., Peng K., Pei Y., Wu, L., Chen L., Shu L., Jiang J., Lai G., Fracture Toughness and Electrical Conductivity of Epoxy Composites Filled with Carbon Nanotubes and Spherical Particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 45, 95-101, **2013**.
25. Zhang J., Ju S., Jiang D., Peng H., Reducing Dispersity of Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites by Introducing Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 54, 371-376, **2013**.
26. Zhang W., Picu R., Koratkar N., The Effect of Carbon Nanotube Dimensions and Dispersion on the Fatigue Behavior of Epoxy Nanocomposites. *Nanotechnology*, 19, 285709, **2008**.
27. Mousavi S., Alignment of Multi Wall Carbon Nanotube in Epoxy Polymer Matrix and Investigating the Effect of CNT's Alignment on the Mechanical Properties of Composite. In Proceedings of the Second International Conference on New Approaches in Science, Engineering and Technology, Istanbul, Turkey. **2015**.
28. Kim S., Jung S., Kim W.-J., Vertical Alignment of Carbon Nanotubes in Photo-Curable Polymer for Multi-Functional Hybrid Materials. *Applied Surface Science*, 612, 155749, **2023**.
29. Koirala P., Werken N., Lu H., Baughman R.H., Ovalle-Robles R., Tehrani M., Using Ultra-Thin Interlaminar Carbon Nanotube Sheets to Enhance the Mechanical and Electrical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composites Part B: Engineering*, 216, 108842 **2021**.
30. Boroujeni A.Y. and Al-Haik M., Carbon Nanotube – Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites with Extended Fatigue Life. *Composites Part B: Engineering*, 164, 537-545, **2019**.
31. Grimmer C.S. and Dharan C.K.H., High-Cycle Fatigue of Hybrid Carbon Nanotube/Glass Fiber/Polymer Composites. *Journal of Materials Science*, 43, 4487-4492, **2008**.
32. Davis D.C., Wilkerson J.W., Shu J., Ayewah D., Improvements in Mechanical Properties of A Carbon Fiber Epoxy Composite Using Nanotube Science and Technology. *Composite Structures*, 92, 2653-2662, **2010**.
33. Borrego L.P., Costa J.D.M., Ferreira J.A.M., Silva H., Fatigue Behaviour of Glass Fibre Reinforced Epoxy Composites Enhanced with Nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, 62, 65-72, **2014**.
34. Yousefi N., Fisher S.J., Burgstaller C. Shaffer M.S.P., Bismarck A., Hierarchical Carbon Fibre Composites Incorporating High Loadings of Carbon Nanotubes. *Composites Science and Technology*, 222, 109369, **2022**.
35. Qian H., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P., Bismarck A., Carbon Nanotube-Based Hierarchical Composites: A Review. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4751-4762, **2010**.
36. Lesko J.J., Swain R.E., Cartwright J.M., Chin J.W., Reifsnider K.L., Dillard D.A., Wightman J.P., Interphases Developed from Fiber Sizing's and Their Chemical-Structural Relationship to Composite Compressive Performance, *The Journal of Adhesion*, 45, 43-58, **2020**.
37. Han L., Li k., Xiao C., Yin X., Gui X., Song Q., Ye F., Carbon Nanotube-Vertical Edge Rich Graphene Hybrid Sponge as Multifunctional Reinforcements for High Performance Epoxy Composites. *Carbon*, 201, 871-880, **2023**.
38. Liu Y., Li J., Kuang Y., Interlaminar Properties of Carbon Nanotubes Modified Carbon Fibre Fabric Reinforced Polyimide Composites. *Journal of Composite Materials*, 57, 1277-1288, **2023**.
39. Jongvivatsakul, P., Thongchom C., Mathuros A., Prasertsri T., Adamu M., Orasutthikul S., Lenwari A., Charainpanitkul T., Enhancing Bonding Behavior Between Carbon Fiber-Reinforced Polymer Plates and Concrete Using Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Composites. *Case Studies in Construction Materials*, 17, 01407, **2022**.

