



بررسی اثر میان لایه‌های الکترورسی شده نانو کامپوزیت پلی‌وینیل بوتیرال بر مود اول و دوم چقرمگی شکست چندلایه‌های کامپوزیتی شیشه- فنولیک

حسین ایپچی¹، میترا اولیایی¹، مسعود اسفنده^{2*}، محمد یوسفی³، امیر مسعود رضادوست⁴

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

2- استاد، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

3- استادیار، شیمی تجزیه، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

4- استادیار، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

* صندوق پستی 14965/115، m.esfandeh@ippi.ac.ir

چکیده

چندلایه‌های کامپوزیتی فنولیک-شیشه از مقاومت به تورق پایینی برخوردار هستند و یکی از روش‌های بهبود این خاصیت، چقرمه‌سازی زمینه با استفاده از میان لایه‌های پلیمری در آن‌ها است. در تحقیق حاضر، از پلی‌وینیل بوتیرال (PVB) با فرآیند الکترورسی نانو وب‌هایی با ابعاد لیف 300 تا 600 نانومتر تهیه شد و به صورت یک نم در ابعاد نانو در لایه میانی یک کامپوزیت 14 لایه از رزین فنولیک تقویت‌شده با الیاف شیشه قرار داده شد. همچنین، نانو وب‌هایی از همین ماده ولی تقویت‌شده با کربن پیرولیکتیکی (PVC) و نانولوله کربنی (MWCNT) چندلایه تهیه شد و آزمون‌های چقرمگی شکست مود اول و دوم مطابق آزمون‌های استاندارد مربوطه انجام شد. نتایج نشان داد که استفاده از میان لایه‌های الکترورسی شده PVB چقرمگی شکست در مدهای اول و دوم را به ترتیب حدود 13.6% و 13.8% افزایش می‌دهد. همچنین ترکیب ساختارهای کربنی اثر بهتری روی چقرمگی شکست نمونه‌ها دارد. در نمونه‌های ترکیبی حاوی ساختارهای کربنی، نانولوله‌ها تأثیر بیشتری روی چقرمگی شکست در مود اول داشتند و در حالت بهینه مقدار G_{II} حدود 49% افزایش یافت. همچنین در مود دوم کربن پیرولیکتیکی‌ها اثر بهتری روی G_{II} داشته و در حالت بهینه این مقدار حدود 38% افزایش یافت. مطالعات مورفولوژیکی انجام‌شده با میکروسکوپ SEM نشان داد که انحراف ترک، مکانیسم غالب در چقرمه شده ماتریس است که منجر به تأخیر در شروع شکست و افزایش طول ترک می‌شود و در نتیجه چقرمگی شکست چندلایه‌ها افزایش می‌یابد.

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 14 بهمن 1396

پذیرش: 10 فروردین 1397

ارائه در سایت: 30 فروردین 1397

کلید واژگان:

تورق

کامپوزیت فنولیک شیشه

پلی‌وینیل بوتیرال

نانولوله کربنی

کربن پیرولیکتیک

Investigation of electrospun polyvinyl butyral interlayer effects on Mode I and II delamination of glass fabric-phenolic composites

Hossein Ipakchi¹, Mitra Oliaei², Masoud Esfandeh^{1*}, Mohammad Yousefi², Amir Masoud Rezadoust¹

1- Department of Composite, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

2- Department of Gas Conversion, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

* P.O.B. 14965/115, Tehran, Iran, m.esfandeh@ippi.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 03 February 2018
Accepted 30 March 2018
Available Online 19 April 2018

Keywords:

Delamination
Glass-phenolic composites
Polyvinyl butyral
Carbon nanotube
Pyrolytic carbon

ABSTRACT

Glass-reinforced phenolic laminates show a low resistance to delamination. Toughening of the matrix resin with a polymeric interlayer is among the method used to improve the delamination strength. In this research Polyvinyl butyral (PVB) nanoweb with the fiber diameter of 300-600 nanometer were used as an interlayer in a 14-layer glass reinforced phenolic composite. A hybrid nanoweb consists of PVB nanoweb reinforced with pyrolytic carbon and carbon nanotube (CNT) were also prepared and used as the interlayer. Mode I and Mode II delamination tests were conducted on the samples according to the related ASTM standard test method. The results showed that PVB interlayer improves the delamination strength of the composites by 13.6% and 13.8% for mode I and Mode II, respectively. Also, with the hybrid nanoweb, better improvement in the fracture toughness was achieved. In the hybrid nanowebs, CNTs at the optimum amount has a greater effect on the Mode I fracture (49% improvement in G_{IC}), while the pyrolytic carbon mainly affected the Mode II fracture toughness by 38% improvement in G_{IIC} . Morphological studies carried out by SEM microscopy showed that crack deviation is the dominant mechanism for toughening of the polymeric matrix which results in the delay in fracture initiation and increase of the crack length and in doing so enhances the fracture toughness of the laminates.

صنایع هوایی، نظامی، برق-الکترونیک و حمل‌ونقل، توجه به کاهش میزان

خرابی‌ها و افزایش خواص مکانیکی این ساختارها به‌طور ویژه‌ای مورد توجه

1- مقدمه

با توجه به استفاده روزافزون چندلایه‌های کامپوزیتی تقویت شده با الیاف در

قرار گرفته است.

به‌طور خاص از سال 1970 تورق¹ در چندلایه‌های کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت [1] و هم‌اکنون به‌عنوان یکی از مهم‌ترین انواع تخریب در چندلایه‌های کامپوزیتی شناخته می‌شود.

در حالی که سایر موده‌های آسیب مانند ترک زمینه قبل از جدایش لایه‌ای اتفاق می‌افتد، این نوع آسیب، منجر به کاهش سفتی و ظرفیت تحمل بار سازه می‌شود. جدایش لایه‌ای ممکن است در اثر تنش‌های بین لایه‌ای ناشی از ناپوستگی‌های ماده یا هندسه قطعه ایجاد شود. بارگذاری‌های خارج از صفحه برای اشکال منحنی شکل و موارد دیگری چون ضربه، تجمع و اشباع شدن ترک زمینه‌ای و ... نیز می‌توانند جدایش لایه‌ای ایجاد کنند. هرچند جدایش لایه‌ای باعث فروپاشی نهایی سازه نمی‌شود اما پیشرو آن است و همواره همان‌طور که بیان شد به‌عنوان بحرانی‌ترین مود آسیب شناخته می‌شود [2].

این پدیده برای کامپوزیت‌های فنولیکی، محتمل‌تر و از این‌رو از اهمیت بیشتری برخوردار است [3]. فرآیند آسیب به‌وسیله ترک در زمینه‌ی شروع می‌شود که در بحرانی‌ترین حالت باعث ایجاد تورق در سطح مشترک لایه‌ها می‌شود. عموماً دو نوع ترک هنگام تورق مشاهده می‌شود:

1- ترک‌های کششی/خمشی

2- ترک‌های برشی.

ترک‌های کششی هنگامی به وجود می‌آیند که تنش‌های عمودی درون صفحه‌ای از استحکام کششی عرضی صفحات بیشتر شوند. تنش‌های برشی عرضی، باعث به وجود آمدن ترک‌هایی می‌شوند که با صفحه میانی زاویه‌دارند [5]. با انتشار این ترک‌ها چندلایه کامپوزیتی خواص مکانیکی خود را از دست می‌دهد. ازجمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر تورق عبارت‌اند از: بارگذاری مکانیکی، هندسه قطعه، ماشین‌کاری، اثرات محیطی و چگونگی ساخت چندلایه کامپوزیتی [5].

به‌طور کلی تورق در سه حالت کلی صورت می‌گیرد:

مود I (اول) یا بازشدگی؛

مود II (دوم) یا برش داخل صفحه‌ای؛

مود III (سوم) برش خارج صفحه‌ای؛

در عمل ممکن است ترکیبی از این سه مود اتفاق بیافتد. در این تحقیق موده‌های اول و دوم مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در زمینه‌ی چگونگی پیش‌گیری از تورق و بررسی علل آن صورت گرفته است که بیشتر کامپوزیت‌های پایه اپوکسی مورد بررسی قرار گرفته و کمتر به کامپوزیت‌های با رزین فنولیک پرداخته شده است. رایج‌ترین روش‌های به تأخیر انداختن تورق و بهبود بخشیدن این پدیده عبارت است از:

1- چقرمه سازی با پلیمرهای گرماترم

2- بافت سه‌بعدی

3- میکروالیاف و نانو وب [6]

چقرمه کردن بین لایه‌ای توسط سلا و همکاران مورد بررسی قرار گرفته شد [7]. در این روش با اضافه کردن یک‌لایه منعطف بین لایه‌های کامپوزیت، چقرمگی کامپوزیت افزایش و سفتی آن کاهش یافت. انتخاب تقویت‌کننده و زمینه، به خواص مکانیکی موردنیاز محصول و هزینه تولید وابسته است. میان لایه‌ها معمولاً به شکل پودر، فیلم و یا نانوالیاف هستند و در سال‌های اخیر نانوالیاف پلیمری الکترورسی شده به دلیل نسبت بالای سطح به حجمشان

مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند لذا کاربردهای مهمی در تقویت کامپوزیت‌ها دارند [8]. در کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانوالیاف، ملاحظه شده که تنشی که به کامپوزیت اعمال می‌شود به‌طور مؤثر به نانوالیاف منتقل می‌شود، که این امر به دلیل سطح مخصوص بالای نانوالیاف است [9]. در مورد کامپوزیت‌های چندلایه گرماسخت، انتشار شکستگی با سرعت بالا اتفاق می‌افتد، که ناشی از کرنش در شکست پایین رزین گرماسخت و شکننده بودن ذاتی آن‌ها است. این نوع شکستگی خیلی خطرناک بوده و می‌تواند منجر به ازهم‌پاشیده شدن نمونه گردد [8].

دنیس و رنکر [10] برای اولین بار در سال 1999 از نانوالیاف الکترورسی شده به‌عنوان میان لایه در چندلایه‌های کامپوزیتی استفاده کرده و نتایج کار خود را به‌عنوان یک اختراع ثبت کردند. آن‌ها در سال 2001 نانو وب² PBI را بین لایه‌های کامپوزیت کربن اپوکسی قرار دادند. قطر نانوالیاف PBI حدود 300 تا 500 نانومتر بود. در مود اول نرخ انرژی بحرانی آزاد شده G_{Ic} تا 15٪ افزایش یافت، درحالی‌که افزایش 130 درصدی در نرخ انرژی بحرانی آزاد شده در مود دوم مشاهده شد. در سال 2018 خیرخواه و همکاران از نانوالیاف PVB به‌عنوان میان لایه‌های الکترورسی شده در کامپوزیت‌های شیشه- فنولیک با ضخامت‌های 25، 45 و 65 میکرون استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که با افزایش ضخامت نانوالیاف به عنوان میان لایه چقرمگی شکست در مود دوم کاهش می‌یابد. [11]. در سال 2007 لی‌یوو همکاران [12] در تحقیقی که انجام دادند، ترکیب درصدهای وزنی متفاوتی از $MWCNT$ را به PMMA³ افزودند و از نانوالیاف تهیه شده به دو صورت الکترورسی⁴ و الکترواسپری⁵، به‌عنوان میان لایه در کامپوزیت‌های شیشه اپوکسی استفاده کردند. آن‌ها با توجه به درصدهای وزنی متفاوت نانو در سیستم، مقادیر 0.21٪ وزنی و 0.71٪ وزنی از پلیمر را با الکترورسی و مقادیر 1.35٪ وزنی و 3.02٪ وزنی از پلیمر را توسط الکترواسپری تهیه کرده و به‌عنوان میان لایه استفاده کردند. نتایج آزمون خمش سه‌نقطه‌ای شکاف‌دار نشان داد که با افزایش مقدار درصد $MWCNT$ در نانوالیاف چقرمگی شکست بهبود یافته و برای شکست به مقدار انرژی بیشتری احتیاج است. مقادیر انرژی آزاد شکست G_{Ic} برای حالاتی که 0.21٪ وزنی و 0.71٪ وزنی از $MWCNT$ را الکترورسی کرده بودند به ترتیب 2.95٪ و 15.34٪ افزایش و برای حالاتی که مقادیر 1.35٪ وزنی و 3.02٪ وزنی $MWCNT$ را الکترواسپری کرده بودند به ترتیب 48.85٪ و 56.57٪ افزایش داشته است. روبرتو پالازتی [13] در تحقیقی با استفاده از نانوالیاف نایلون 66 به‌عنوان میان لایه در کامپوزیت‌های شیشه اپوکسی و کربن اپوکسی، با تعداد لایه‌های متفاوت کامپوزیت، به چگونگی شکست در مود دوم پرداخت. نتایج او نشان داد با افزایش تعداد لایه‌ها در ساختار چندلایه کامپوزیتی و افزایش ضخامت میان لایه مقدار G_{Ic} افزایش پیدا می‌کند. ثقفی و همکاران [14] از میان لایه الکترورسی شده نایلون 66 در کامپوزیت‌های شیشه اپوکسی استفاده کرده و اثر وجود میان لایه‌ها در چگونگی شکست کامپوزیت‌ها را در موده‌های اول و دوم بررسی کردند. آن‌ها مقدار ضخامت میان لایه الکترورسی شده را $8 \pm 25 \mu m$ در نظر گرفتند. نتایج نشان می‌دهند که در حالت بهینه مقادیر G_{Ic} و G_{IIc} به ترتیب 62٪ و 109٪ افزایش یافته‌اند، که این امر به معنای بهبود چقرمگی شکست و افزایش مقاومت به تورق در کامپوزیت‌ها بوده است. هایدن و همکاران [15] از نانوالیاف الکترورسی شده SBS⁷ که با MDI-TAD پیوندهای عرضی داده

² Polybenzimidazole

³ Multiwall Carbon Nanotubes

⁴ Poly(methyl methacrylate)

⁵ Electrospin

⁶ Electrospray

⁷ Styrene-Butadien-Styrene

¹ delamination

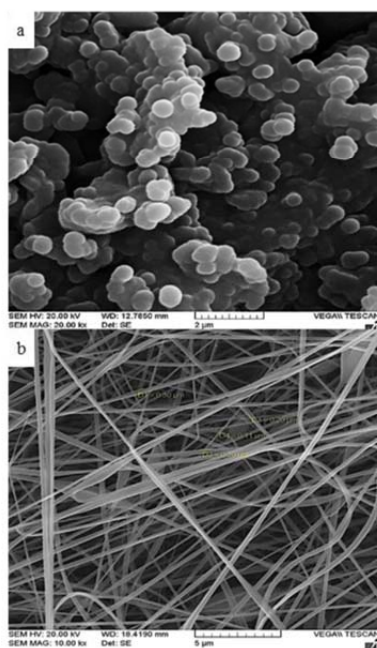
و حرارت‌دهی به‌منظور خارج کردن اکسیژن موجود داخل راکتور با هدف بهبود کیفیت ساختار پیروکربن است. در انتها نیز دمای مرکز راکتور یعنی محل قرارگیری بستر، در دمای 800 درجه سانتی‌گراد تنظیم و واکنش به مدت یک ساعت انجام گرفت.

2-3- فرآیند الکتروریسی

در نمونه‌هایی که از MWCNT استفاده شده است، ابتدا نانوذره درون 30 ml اتانول ریخته شده و با استفاده از دستگاه اولتراسونیک با توان مخصوص 150 kw/cm^2 و فرکانس 0.5 KHz و دامنه نوسانات $87.5 \mu\text{m}$ به مدت 45 دقیقه آوادهی^۲ گردید [18]. در ادامه پودر PVB به محلول‌های آوادهی شده اضافه شد و به مدت 24 ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی محلول‌ها به‌منظور یکدست شدن، مخلوط شدند. مدت‌زمان آوادهی محلول‌های حاوی کربن پیرولیتیک با توجه به ساختارشان [19] 10 دقیقه بود. جدول 1 مشخصات محلول‌های آماده‌شده برای فرآیند الکتروریسی در ضخامت $15 \mu\text{m}$ و نحوه کدبندی چندلایه‌های کامپوزیتی در ادامه کار را نشان می‌دهد. پس از آماده شدن محلول‌ها با شرایط فرآیندی که در جدول 2 توضیح داده شده است، نانوالیاف با استفاده از فرآیند الکتروریسی (شکل 1-b) و (2-b) تهیه شدند.

2-4- ساخت چندلایه‌های کامپوزیتی

به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها ابتدا الیاف شیشه در ابعاد $13 \times 10 \text{ cm}$ برش داده شده و به‌صورت لایه‌گذاری دستی، به رزین آغشته شدند. در مرحله پیش پخت با استفاده از استاندارد [20] ASTM D3531، لایه‌های آغشته به رزین به مدت 85 دقیقه و در دمای 90 درجه سانتی‌گراد درون آون قرار گرفتند. در مرحله پخت 14 لایه با زوایای 0 و 90 درجه روی هم قرار داده شده و میان لایه‌های تهیه شده بین لایه‌های 7 و 8 قرار داده شدند. با استفاده از فرآیند کیسه خلأ (شکل 3-a)، نمونه‌ها به‌منظور پخت درون اتوکلاو (شکل 3-b) قرار



شکل 1: (a) کربن پیرولیتیک (b) نانو وب الکتروریسی شده
Fig. 1 a) Pyrolytic carbon, b) electrospun nanoweb

^۲ Sonication

شده بودند، به‌عنوان میان لایه در کامپوزیت‌های شیشه / اپوکسی استفاده کردند. نتایج حاصل از چقرمگی شکست در مود دوم برای حالتی که مقدار نانوالیاف در هر لایه 20 g/m^2 بود بررسی شدند. هنگامی که مقدار 5.45٪ از عامل شبکه‌ای کننده در نانوالیاف استفاده شده بود، مقدار G_{IIC} حدوداً دو برابر شد. به‌طوری‌که با افزودن میان لایه G_{IIC} از $250 \pm 1900 \text{ J/m}^2$ به $400 \pm 3950 \text{ J/m}^2$ افزایش یافت. هاجو و همکاران [16] تحقیقاتی بر ضخامت بهینه میان لایه‌های گرمانرم دانه‌ای، در مود اول شکست انجام دادند. آن‌ها با توجه به نتایج آزمایشگاهی به‌دست آمده، ضخامت 20-30 میکرون را ضخامت بهینه در مود اول شکست گزارش دادند. همچنین دریافتند در صورت افزایش ضخامت میان لایه، مدول خمشی و استحکام کاهش می‌یابد که در نتیجه باعث رشد ترک در چندلایه‌های کامپوزیتی می‌شود. دلمانز و همکاران [17] از BisphenolA بر پایه پلی‌استر گرمانرم به‌عنوان میان لایه در چندلایه‌های کامپوزیتی شیشه/اپوکسی استفاده کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که میان لایه اثر مناسبی روی بهبود چقرمگی شکست و مقدار G_{IC} دارد، به‌طوری‌که مقدار G_{IC} حدود 60٪ افزایش یافت.

با توجه به کاربردهای گسترده کامپوزیت‌های رزین فنولیک، ماهیت شکننده این رزین و ضعف در مقاومت به تورق، در تحقیق حاضر سعی شده است این ضعف توسط میان لایه الکتروریسی شده PVB و PVB تقویت‌شده با MWCNT و کربن پیرولیتیک جبران شود. بر این اساس اثر میان لایه‌های الکتروریسی شده

PVB+MWCNT+PycX و PVB+¹Pyc.PVB+MWCNT.PVB بر چقرمگی شکست مود اول و دوم چندلایه‌های کامپوزیتی شیشه/فنولیک بررسی شده است.

2- مواد اولیه و ساخت نمونه‌ها

2-1- مواد

برای ساخت چندلایه‌های کامپوزیتی در این تحقیق از رزین فنولیک رزول ساخت شرکت رزیتان با کد IL-800 با درصد جامد 80 ± 3 ، الیاف شیشه از نوع E به‌صورت پارچه‌ای با بافت ساده و وزن واحد سطح 200 g/m^2 با ابعاد $13 \times 10 \text{ cm}$ از شرکت Sichuan fiber glass چین تهیه شد. همچنین پلی‌وینیل بوتیرال (B-30-H) با وزن مولکولی 30000 و مقدار درجه استیل‌ه شده H از شرکت کراری آلمان تهیه شد. در دسته‌بندی نوع H پلی وینیل بوتیرال مقدار 18-21٪ از PVA بین مونومرهای PVB وجود دارد. و اتانول تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. نانولوله‌های کربنی با ابعاد 20-30nm از شرکت نانو ثانی ایران تهیه شد. همچنین ساختارهای کربن پیرولیتیک (Pyc) در این پروژه از روش ترسیب بخار شیمیایی^۲ سنتز شدند که در ادامه بیشتر توضیح داده خواهد شد (شکل 1-a).

2-2- سنتز کربن پیرولیتیک

به‌منظور تهیه ساختارهای پیروکربن از یک راکتور استوانه‌ای با طول 70cm و قطر داخلی 3.1 cm استفاده شد و راکتور داخل یک کوره استوانه‌ای قرار گرفت (شکل 2-a). سپس 1gr از پلیمر بازیافتی آسیاب شده در ظرف مخصوص ریخته و درون راکتور قرار داده شد. در ادامه بستر صفحه‌ای از جنس کوارتز با ابعاد $1 \times 0.1 \text{ cm}$ انتخاب و در مرکز راکتور قرار گرفت. گاز حامل نیتروژن به‌صورت کنترل شده و با نرخ جریان 100 ml/min داخل راکتور جریان گرفت. جریان و حضور گاز بی‌اثر نیتروژن قبل از شروع واکنش

^۱ Pyrolytic carbon

^۲ Chemical vapor deposition

گرفتند.

3- آزمون‌های شکست

3-1- مود اول شکست

به منظور ارزیابی مقاومت به تورق در مود اول شکست، آزمون تیر دو لبه یکسر گیردار (DCB)، نمونه‌ها تحت استاندارد ASTM D5528 [21] ساخته شدند. در این آزمون از یک میان لایه نازک، بین لایه‌ها استفاده شد تا نیروی اعمالی را در جهت تورق هدایت کند. به همین منظور برای تهیه نمونه‌های این آزمون بعد از پخت مرحله B در میان نمونه‌ها از یک لایه پلاستیکی با ضخامت 14 میکرومتر و طول 50 mm استفاده شد. میان لایه با اسپری سیلیکون آغشته و خوب تمیز شد تا در حین پخت قطعه با رزین و الیاف وارد هیچ برهمکنشی نشود. سپس در میان لایه‌های آغشته شده (بین لایه 7 و 8 از 14 لایه) قرار داده شد و نمونه‌ها تحت خلأ و اتوکلاو با شرایط ذکرشده در "شکل 4" قرار گرفتند. لازم به ذکر است که در آزمون تیر دو لبه یکسر گیردار ابعاد ضخامت نمونه‌ها 3.9 mm و پهنای نمونه 20 mm و طول نمونه 100 mm است که در انتهای آن محل لایه‌گذاری میان لایه پلاستیکی تعیین شده است. همچنین فاصله دو تکیه‌گاه نیز 100 mm تعیین شد. نرخ اعمال نیرو در این آزمون 1 mm/min بود.

مطابق با استاندارد ASTM D5528 سه روش برای پیدا کردن نیروی بحرانی برای شروع ترک وجود دارد:

- 1- روش NL، در این روش نیروی بحرانی مطابق با زمانی است که نمودار نیرو-جابجایی از حالت خطی خارج شود.
- 2- روش نرمی 5 درصد، در این روش نیروی بحرانی مطابق با افزایش 5 درصدی نرمی نمونه است.
- 3- روش VIS، در این روش نیرویی که به ازای آن رشد ترک با چشم قابل مشاهده باشد.

برای محاسبه انرژی کرنشی آزاد شده (انرژی شکست بین لایه‌ای) مود اول، سه روش وجود دارد:

- 1- تیر ساده
- 2- تیر اصلاح شده
- 3- کالیبراسیون نرمی

در این پژوهش روش تیر اصلاح شده برای محاسبه مقادیر G_{Ic} استفاده شده است. در این روش مقدار طول ترک به اندازه Δ بیشتر از a در نظر گرفته می‌شود. Δ با رسم نمودار ریشه سوم نرمی برحسب طول ترک به دست می‌آید. رابطه انرژی کرنشی آزاد شده براساس روش تیر اصلاح شده به صورت معادله (1) است [21]:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a + \Delta)} \quad (1)$$

که در آن، P مقدار نیروی اعمال شده به نمونه، δ مقدار جابجایی فک کشش در همان نیرو، b عرض نمونه و Δ عامل تصحیح کننده‌ی طول ترک است. پارامتر Δ عرض از مبدأ نمودار ریشه سوم نرمی برحسب طول ترک است.

3-2- مود دوم شکست

به منظور بررسی مود دوم شکست، آزمایش خمش سه نقطه‌ای شکافدار (ENF²) تحت استاندارد ASTM D7905 [22] انتخاب شد. به همین منظور

¹ double cantilever beam

² End notched flexure

برای تهیه نمونه‌های این آزمون بعد از پخت مرحله B در میان نمونه‌ها از یک لایه پلاستیکی نسوز با ضخامت 14 میکرون استفاده شد. نمونه‌ها مطابق با شرایط گفته شده در بخش قبل پخت شدند. لازم به ذکر است که در آزمون شکافدار ضخامت نمونه 3.9 mm باشد و پهنای نمونه حداقل 19 mm و حداکثر 25 mm، همچنین طول نمونه باید حداقل 130 mm باشد که 45 mm آخر آن محل لایه گذاری میان لایه پلاستیکی تعیین شده است. همچنین فاصله دو تکیه‌گاه نیز 100 mm تعیین شد. نرخ اعمال نیرو در این آزمون 0.5 mm/min انتخاب شد.

خواص خمشی کامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه کشش سنتم 15 تن مدل STM-150 به دست آمد. نمونه‌های تهیه شده مطابق با استاندارد ASTM D7905 تحت آزمون قرار گرفتند (شکل 5-b). در این آزمون نیرو تا آنجا ادامه پیدا می‌کند که نمونه شکسته شود و کرنش بیشینه از 5٪ فراتر نرود و در غیر این صورت نتایج به صورت منحنی تنش مشخص در کرنش مشخص ذکر می‌گردد. استحکام خمشی، مدول خمشی و کرنش قطعات به ترتیب از روابط (2)، (3) و (4) قابل محاسبه هستند:

$$\sigma_{max} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (2)$$

$$E = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{6dy}{L^2} \quad (4)$$

که F نیرو، L فاصله دو تکیه‌گاه، b عرض نمونه، d ضخامت نمونه، m شیب منحنی نیرو برحسب تغییر شکل در ناحیه خطی اولیه (الاستیک) و y میزان جابجایی است. انرژی شکست یا سرعت رهاش انرژی بحرانی کرنش در مود دوم (G_{IIC}) از رابطه (5) به دست می‌آید [23-25]:

$$G_{IIC} = \frac{9Pa^2d}{2w\left(\frac{L_s^3}{4} + 3a^3\right)} \times 1000 \quad (5)$$

که P نیرو، L_s فاصله دو تکیه‌گاه، w عرض نمونه، d ضخامت نمونه و a طول پیش ترک است. این طول با استفاده از فاصله بین دو تکیه‌گاه و طول تفلون استفاده شده به عنوان آغاز کننده تورق در ساختار تعیین می‌شود. که در این پژوهش برای همه نمونه‌ها 30mm است.

4- نتایج

4-1- نتایج مود اول شکست

به طور کلی نمودارهای نیرو-جابجایی در آزمون شکست مود اول را می‌توان به

جدول 1 مشخصات محلول‌های آماده شده در فرآیند الکتروپرسی و کدبندی چندلایه‌های کامپوزیتی

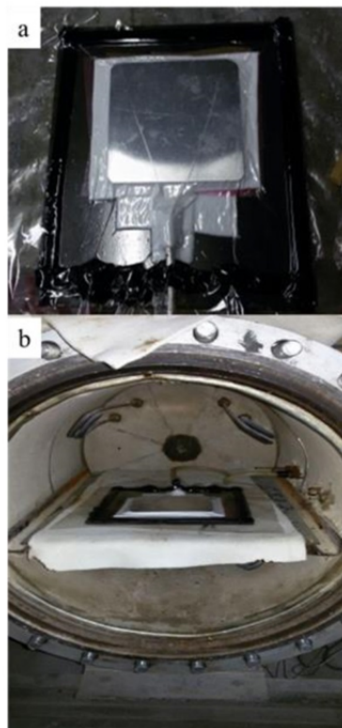
Table 1 Specifications of the solutions prepared for the electrospinning and process and coding of the composites laminates

ردیف	PVB%	MWCNT%	Pyc%	کد نمونه کامپوزیتی
1	-	-	-	Neat
2	10	-	-	P-Neat
3	10	0.6	-	M ₆
4	10	-	0.6	Pc ₆
5	10	0.3	0.3	M ₃ Pc ₃
6	10	0.2	0.4	M ₂ Pc ₄
7	10	0.4	0.2	M ₄ Pc ₂

جدول 2 شرایط فرآیندی الکتروپرسی

Table 2 Process conditions for electrospinning

ولتاژ (kv)	فاصله (cm)	نرخ تغذیه (ml/h)	سرعت (rpm)	زمان رسیدن (min)	دما (°C)
25	15	0.5	500	240	24

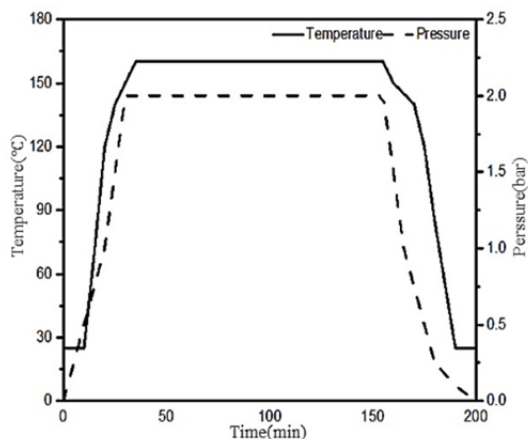


شکل 3. (a) نمونه آماده شده برای پخت تحت وکیوم، (b) اتوکلاو

Fig. 3 a) The samples prepared for curing under vacuum, b) Autoclave

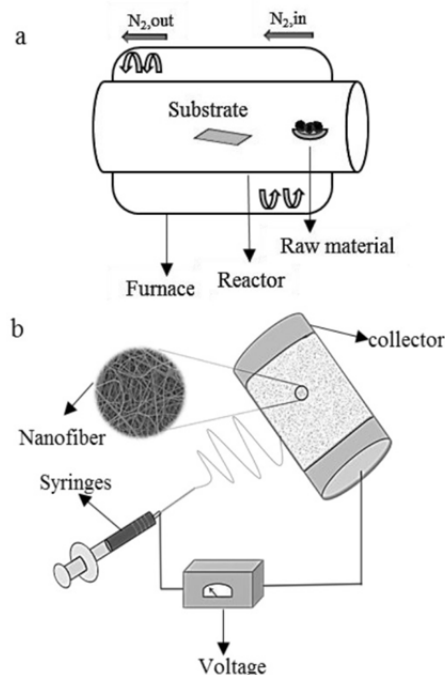
ناحیه رخ می‌دهد. اضافه کردن نانو ساختارها می‌تواند روی عواملی همچون چقرمگی شکست زمینه و همچنین نحوه اتصال زمینه به الیاف چندلایه‌های کامپوزیتی تأثیر فراوانی داشته باشد [25]. به‌طور کلی نانو ساختارها و نانو ذرات از طریق مکانیسم‌های مختلفی می‌توانند بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها تأثیر بگذارند و خروجی نهایی آزمایش‌ها برآیندی از تأثیرهای مثبت و منفی مکانیسم‌های مختلف دخیل بر اثرگذاری حضور این افزودنی‌ها بر خواص مکانیکی چندلایه‌های کامپوزیتی است.

وابستگی چقرمگی شکست بین لایه‌ای کامپوزیت‌ها به عوامل متعددی از جمله استحکام و نرمی زمینه، چیدمان و شکل الیاف، نحوه اتصال و چسبندگی الیاف به زمینه، تنش‌های پسماند احتمالی و نسبت حجمی الیاف بستگی دارد و اثبات شده که در این میان نرمی زمینه یا چقرمگی شکست زمینه اهمیت فراوانی در این موضوع دارد [5]. برای این‌که یک ماده بتواند



شکل 4 شرایط فرآیندی پخت نمونه‌ها در اتوکلاو

Fig. 4 Process conditions for curing of the samples in autoclave.



شکل 2 شماتیکی از فرآیند، (a) CVD و تولید کربن‌های پیرولیتیکی و (b) فرآیند الکتروریسی

Fig. 2 schematics of a) CVD process for the production of pyrolytic carbon, b) electrospinning process

سه قسمت اصلی تقسیم کرد:

- 1- ناحیه خطی
- 2- ناحیه غیرخطی تا مقدار بیشینه نیرو
- 3- مقدار نیروی بیشینه تا انتهای شکست

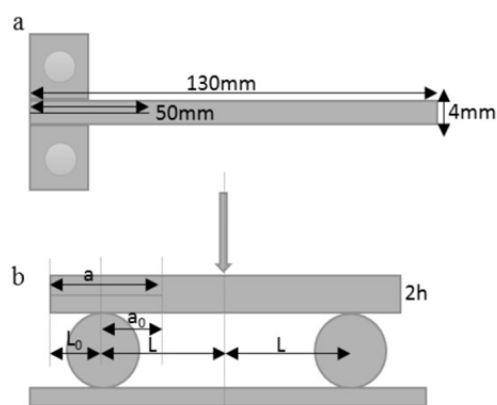
علی‌رغم وجود این سه ناحیه در تمامی نمونه‌ها، می‌توان برخی تفاوت‌های آشکار را بین رفتار مکانیکی آن‌ها، با مؤلفه‌های مربوط به میان لایه‌ها مشاهده نمود. برای هر نمونه با ضخامت نانو وب خاص، در آغاز بارگذاری، نیرو و جابجایی رابطه‌ای خطی دارند (ناحیه 1). در این ناحیه تقریباً تمام نمونه‌ها رفتار مشابهی دارند، با این تفاوت که مقدار شیب نمودار در این ناحیه برای نمونه‌ها با ضخامت نانو وب مختلف متفاوت است که این امر به خاطر اختلاف مدول الاستیسیته مؤثر نمونه‌ها باهم است. در ناحیه 1 نرخ آزاد شدن انرژی کرنشی در نمونه‌ها کمتر از نرخ بحرانی آزاد شدن انرژی کرنشی بوده و جدایش بین لایه‌ای اولیه، رشدی نداشته است. در ناحیه 2 که رفتار غیرخطی مشاهده می‌شود، جدایش بین لایه‌ای اندکی رشد کرده و متوقف می‌شود. سپس نیرو رفته‌رفته افزایش یافته تا به نیروی بیشینه برسد. در این ناحیه مدول مؤثر کامپوزیت نسبت به مدول در ناحیه 1 افت کرده و کاهش می‌یابد. در نمونه‌های اصلاح شده با نانو وب الکتروریسی شده به‌عنوان میان لایه، در ضخامت‌های پهنه به دلیل وقوع پدیده پل‌زنی نانوالیاف در نوک جدایش بین لایه‌ای، مقاومت در برابر رشد جدایش بیشتر شده و در نتیجه میزان کاهش مدول مؤثر برای این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های دیگر، کمتر است [23]. در ناحیه 3 همچنان نانوالیاف الکتروریسی شده نقش متصل‌کننده یا به عبارتی پل‌زنی را به عهده دارند ولی به علت دورتر شدن دوسر نمونه از یکدیگر و تأثیر ضعیف پل‌زنی الیاف، نیرو در این ناحیه کمتر از مقدار بیشینه بوده و با شیب ملایمی کاهش می‌یابد، درواقع گسترش ترک پایدار طول ترک¹ در این

¹ Stable crack growing

15.7% افزایش داشته است، این امر نشان می‌دهد که وجود نانولوله‌های کربنی در ساختار نانوالیاف باعث بهبود چقرمگی شکست در آغاز رشد و هنگام پیشرفت ترک می‌شود. مقدار انرژی لازم در 30 mm آغازین جابجایی برای نمونه‌های P-Neat و M6 به ترتیب حدود 11.4 J/cm^3 و 17.5 J/cm^3 محاسبه شد که این نتایج در تطابق با مقادیر G_{Ic} به دست آمده در نمونه‌ها است. مقدار $G_{Initiation}$ و $G_{propagation}$ در نمونه P-Neat به ترتیب حدود 16.1% و 12.5% افزایش داشته است. نکته قابل توجه در نتایج به دست آمده اختلاف بین $G_{Initiation}$ و $G_{propagation}$ در نمونه‌های M6 و P-Neat است. در نمونه‌های M6 این اختلاف حدود 10.5% بوده است، در حالی که در نمونه‌های P-Neat این اختلاف حدود 11.7% بوده است. این اختلاف نشان می‌دهد ترک برای انتشار در نمونه‌هایی که حاوی کربن‌های پیرولیتیکی هستند به انرژی بیشتری احتیاج دارند (شکل 7-b). این امر را می‌توان به انرژی پیوندی قوی بین لایه‌های کربن‌های پیرولیتیکی نسبت داد [29]؛ اما دلیل افزایش کلی مقدار G_{Ic} در نمونه‌های حاوی نانولوله‌ها نسبت به نمونه‌های حاوی کربن‌های پیرولیتیکی برهم‌کنش مناسب‌تر نانولوله‌ها با زنجیرهای پلیمری نسبت به کربن‌های پیرولیتیکی به دلیل هندسه این ساختارهای کربنی است که در ادامه در مورد آن بیشتر بحث خواهد شد. در هر دو نمونه، وجود نانو ساختار درون الیاف نانو سبب می‌شود ترک برای شکست لیف نیروی بیشتری لازم داشته باشد و برای رشد، مسیر طولانی‌تری را طی نماید که در نتیجه آن، انرژی شکست افزایش می‌یابد.

در نمونه‌های M2Pc4 مقدار $G_{Initiation}$ و $G_{propagation}$ به ترتیب حدود 1140.45 و 1312.64 J/cm^2 محاسبه شد، این در حالی است که در نمونه‌های M4Pc2 این مقادیر به ترتیب حدود 1256.91 J/cm^2 و 1377.9 J/cm^2 به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد وجود نانولوله‌های کربنی در چقرمگی شکست چندلایه‌های کامپوزیتی نسبت به کربن‌های پیرولیتیکی اثربخشی بهتری دارند؛ اما اختلاف بین مقادیر $G_{Initiation}$ و $G_{propagation}$ در نمونه‌های M4Pc2 و M2Pc4 به ترتیب حدود 8.7% و 13.1% به دست آمد که این امر در تطابق با نتایج به دست آمده در نمونه‌های P-Neat و M6 است. وجود کربن پیرولیتیکی باعث می‌شود تا ترک برای انتشار به انرژی بیشتری احتیاج داشته باشد. "شکل 8" رابطه بین طول ترک و انرژی در سیستم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در آغاز ایجاد ترک مقدار نیرو در کمینه حالت است.

($G_{Initiation}$)، در طول‌های اولیه انتشار نیرو به‌صورت صعودی در نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه افزایش می‌یابد که این افزایش در نمونه‌های حاوی کربن‌های پیرولیتیکی نسبت به دیگر نمونه‌ها بیشتر است. به‌طور کلی سطح انرژی در نمونه‌هایی که حاوی نانولوله‌های کربنی هستند نسبت به دیگر نمونه‌ها بالاتر است که این نشان از برهم‌کنش قوی بین ذرات نانو و



شکل 5 ابعاد و نمونه‌های ساخته شده برای، (a) مود اول شکست، (b) مود دوم شکست
Fig. 5 Dimension of the samples prepared for a) Mode I fracture, b) Mode II fracture

به‌عنوان میان لایه چقرمگی شکست را افزایش دهد باید: 1- پیوند شیمیایی مناسبی با زمینه برقرار کند، 2- خود ماده انعطاف‌پذیری مناسبی داشته باشد و 3- مقاومت برشی بالایی داشته باشد. PVB و رزول واکنش شیمیایی مناسبی با هم دارند [26] و از طرفی مقدار کرنش در شکست این ماده حدود 110% گزارش شده است [27]، بنابراین این ماده می‌تواند چقرمه‌کننده مناسبی در چندلایه‌های کامپوزیتی باشد. از طرفی یکی از مهم‌ترین شاخص‌های موادی که به‌عنوان میان لایه استفاده می‌شوند ساختار فیزیکی میان لایه است. نانو وب‌های الکترورسی شده به‌صورت یک بستر متخلخل در تماس با رزین هستند که این امر باعث نفوذ مناسب رزین در ساختار نانو وب می‌شود. با بهبود سطح تماس دو ماده و یکنواختی توزیع پلیمر در رزین، ساختار زمینه توانایی بهتری برای مقاومت در برابر رشد ترک از خود نشان خواهد داد که این امر خود محملی برای تعویق شکست و متعاقب آن افزایش استحکام خمشی نمونه خواهد شد. در واقع توزیع مناسب پلیمر در رزین احتمال وجود PVB در مسیر ترک را افزایش می‌دهد. این امر باعث می‌شود تا مسیر ترک عوض شود (شکل 6) یا در برخی مواقع حتی نیروی ترک به‌طور کامل گرفته شده و انتشار آن متوقف شود [28]. با توجه به ویژگی‌های گفته شده از میان لایه‌های الکترورسی شده و محاسبات گزارش شده در جدول 3 و نمودار نیرو برحسب جابجایی در "شکل‌های 7-a، 7-b و 7-c" می‌توان دریافت که نمونه اصلاح شده با میان لایه الکترورسی شده PVB نسبت به نمونه خالص افت مدول داشته است، اما مقدار σ_{max} افزایش داشته است. مقدار $G_{Initiation}$ برای نمونه خالص و نمونه اصلاح شده با میان لایه به ترتیب برابر 443.82 و 710.5 J/cm^2 محاسبه شد و این بدان معنا است که وجود نانوالیاف PVB به‌عنوان میان لایه و نفوذ رزین بین نانوالیاف، باعث بهبود چسبندگی لایه‌ها شده و در نتیجه مقدار $G_{Initiation}$ افزایش یافته است. مقدار $G_{propagation}$ در نمونه خالص و نمونه اصلاح شده با نانو وب الکترورسی شده به ترتیب حدود 692.18 و 840.88 J/cm^2 محاسبه شد که این امر نشان می‌دهد ترک برای انتشار در نمونه اصلاح شده با میان لایه الکترورسی شده به انرژی بیشتری احتیاج داشته است.

وجود نانولوله‌ها در ساختار نانو وب و افزایش مدول PVB باعث شده تا در نمونه M6 مدول نسبت به نمونه P-Neat کاهش کمتری داشته باشد، همچنین باعث افزایش مقدار σ_{max} در نمونه شده است. مقدار $G_{Initiation}$ و $G_{propagation}$ در نمونه M6 نسبت به نمونه P-Neat به ترتیب حدود 20.3% و

جدول 3 نتایج به دست آمده حاصل از آزمون چقرمگی شکست مود اول

Table 3 The results of the Mode I fracture toughness test

نمونه	$G_{Initiation}$ (J/cm^2)	$G_{propagation}$ (J/cm^2)	G_{Ic} (J/cm^2)
Neat	443.8	692.1	669.6
P-Neat	710.5	840.8	775.6
M6	891.9	996.9	944.4
Pc6	847.2	960	903.6
M3Pc3	1188.2	1271.7	1230
M2Pc4	1140.4	1312.6	1226.5
M4Pc2	1256.9	1377.9	1317.4

زنجیرهای پلیمر دارد [30].

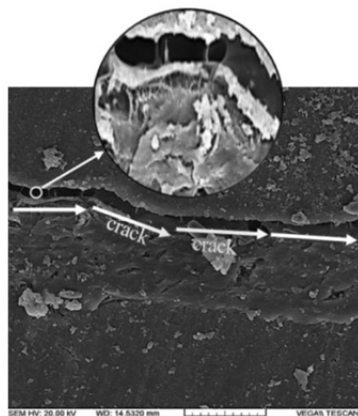
2-4- نتایج مود دوم شکست

همان‌طور که در "شکل 9" دیده می‌شود نمودارهای تنش- کرنش نمونه‌های تحت آزمون ENF رفتاری غیرخطی دارند. دلیل این امر عملکرد مکانیسم‌های مختلف چقرمگی، هنگام پیشرفت ترک در ساختار است. تغییر شکل‌های پلاستیک در نوک ترک نقش مهمی را به عنوان یکی از مکانیسم‌های اتلاف انرژی در شکست چندلایه‌های کامپوزیتی ایفا می‌کنند. دو فرآیند میکرومکانیکی اصلی مربوط به تغییر شکل پلاستیک ناحیه اطراف نوک ترک، تسلیم‌شدگی برشی¹ و کریزینگ² است [31]. از طرفی با افزودن میان لایه‌ها پلی‌زنی نانوالیاف و افزایش مدول نانو وب‌های الکترورسی شده به دلیل افزودن نانولوله‌های کربنی و کربن‌های پیرولیتیک است [32] که هریک نقش متفاوتی در چقرمگی شکست چندلایه‌های کامپوزیتی ایفا می‌کنند. در ادامه در مورد مکانیسم‌های چقرمگی و چگونگی انتشار ترک در ساختارهای کامپوزیتی بحث خواهد شد.

با توجه به نتایج به‌دست آمده از مود دوم شکست می‌توان دریافت که شکست در این حالت ترکیبی از برش و کشش است که باعث انتشار میکرو ترک‌ها می‌شوند. نمودار تنش برحسب کرنش (شکل 9) اثر وجود میان لایه الکترورسی شده پلی‌وینیل‌بوتیرال را بر چگونگی شکست چندلایه‌های کامپوزیتی نسبت به حالت خالص نشان می‌دهد. در نمونه اصلاح شده با میان لایه پلی‌وینیل‌بوتیرال، مقدار σ_{max} افزایش یافته است این در حالی است که مدول در این نمونه‌ها کاهش خاصی نداشته است. با توجه به جدول 4 می‌توان دریافت که مقدار G_{IIC} از 851.85 J/cm^2 در نمونه خالص به 988.48 J/cm^2 در نمونه اصلاح شده با میان لایه پلی‌وینیل‌بوتیرال افزایش داشته است. با توجه به ساختار متخلخل نانو وب الکترورسی شده هنگام پخت ترک با برخورد به نانوالیاف از مسیر خود منحرف می‌شود. در این حالت ترک برای پیش روی باید یک مسیر غیرخطی را در ساختار طی کند (شکل 6) به همین دلیل به انرژی بیشتری احتیاج خواهد داشت.

در دیگر حالت امکان دارد ترک با انحراف از مسیر خود به ليفی دیگر برخورد کند و دیگر پیشرفتی نداشته باشد [33]. این امر باعث می‌شود تا نمونه از سویی با عدم امکان گسترش ترک و وقوع شکست، کرنش در شکست بیشتری داشته باشد، و از سوی دیگر متوسط نیروی پیش برنده ترک در نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های الکترورسی شده افزایش یابد. افزایش نانولوله‌های کربنی به نانو وب‌های الکترورسی شده باعث بهبود خواص مکانیکی چندلایه‌های کامپوزیتی می‌شود. دلیل این امر برهمکنش نانولوله‌های کربنی با زنجیرهای پلیمر است. برهمکنش نانولوله‌ها با زنجیرهای پلیمر باعث می‌شود تا هنگام بارگذاری جابجایی و تحرک زنجیرهای پلیمر کاهش یابد [31]. علاوه بر این از آنجایی که نانولوله‌ها مدولی حدود 1200 GPa دارند هنگام رشد ترک کنترل‌کننده سختی ساختار خواهند بود؛ اما از طرفی PVB پلیمری منعطفی است که مقدار کرنش در شکست آن حدود 110% گزارش شده است، بنابراین ترک با عبور از نانولوله‌ها به ناحیه‌ای چقرمه خواهد رسید که همان‌طور که گفته شد به دلیل ساختار نانوالیاف از مسیر خود منحرف خواهد شد. با توجه به آنچه گفته شد افزایش حدود 52% متوسط نیروی پیش برنده ترک نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های PVB/CNT نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با نانوالیاف PVB منطقی خواهد بود. به‌طور کلی مدول بالای نانولوله‌های کربنی باعث کاهش

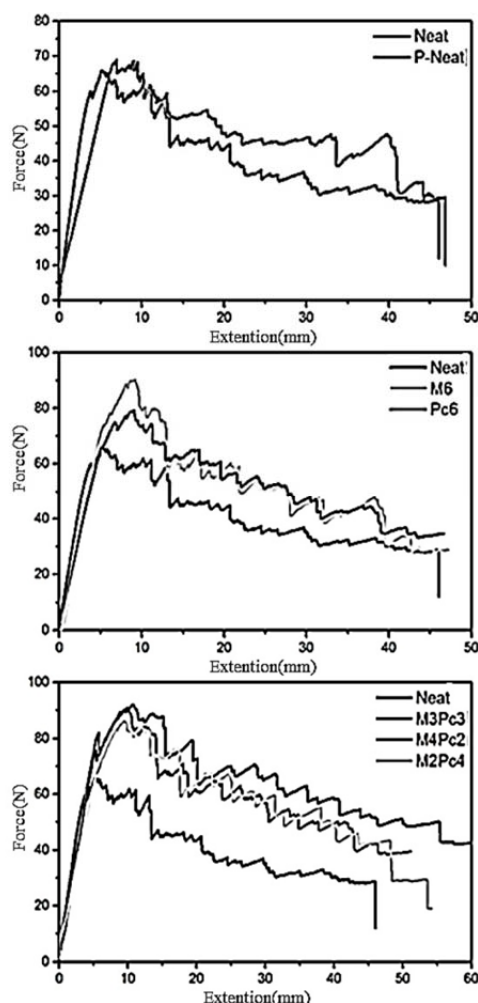
کرنش در شکست چندلایه‌های کامپوزیتی می‌شود. با توجه به "شکل 9" می‌توان به‌روشنی دریافت که کرنش در شکست نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های PVB/MWCNT نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های



شکل 6 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از انحراف مسیر ترک در نمونه‌های

اصلاح شده با میان لایه الکترورسی شده PVB

Fig. 6 SEM micrograph of the sample modified with electrospun PVB nanofiber, showing the crack deviation

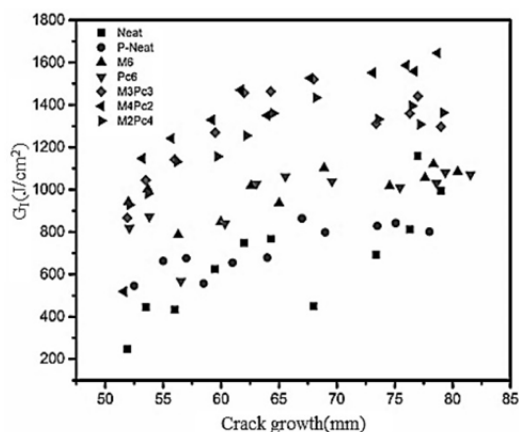


شکل 7 نمودار نیرو جابجایی در آزمون چقرمگی شکست مود اول

Fig. 7 Force-extension curves in Model fracture toughness test

¹ Shear yielding

² Crazeing

شکل 8 نمودار طول رشد ترک بر حسب G_{IC} Fig. 8 Crack Propagation length versus G_{IC} .

باشد. در نمونه M_4Pc_2 که نانولوله‌ها درصد وزنی بیشتری در سیستم داشته‌اند مدول به‌خوبی افزایش یافته است و مقدار σ_{max} نیز حدود 350MPa محاسبه شد. نتایج به‌دست‌آمده در این نمونه‌ها نشان می‌دهد که MWCNT به‌خوبی کنترل‌کننده سختی در نمونه بوده است. نمونه‌های M_2Pc_4 که مقدار بیشتری کربن‌های پیرولیتیکی داشته‌اند خواصی بین دو نمونه قبل از خود نشان داده‌اند؛ اما به‌طور کلی مقادیر G_{IC} در نمونه‌های M_4Pc_2 ، M_3Pc_3 و M_2Pc_4 به ترتیب حدود 1376.58، 1242.83 و 1266.31 J/cm² به دست آمد. این امر نشان می‌دهد که ترکیب درصد وزنی مساوی از دو ساختار کربنی در سیستم روی چقرمگی شکست چندلایه‌های کامپوزیتی اثر بهتری داشته است.

5- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر میان لایه‌های الکترورسی شده PVB/MWCNT/Pcy، PVB/MWCNT، PVB/MWCNT/Pcy و PVB/MWCNT بر چقرمگی شکست چندلایه‌های کامپوزیتی شیشه/فنولیک در مدهای اول و دوم بررسی شد. نتایج نشان داد که استفاده از میان لایه الکترورسی شده در بین لایه‌ها در ساختار چندلایه‌های کامپوزیتی به‌طور کلی مقادیر G_{IC} و G_{IIC} را افزایش می‌دهد، اما باعث کاهش مدول در نمونه‌ها می‌شود. افزودن نانولوله‌های کربنی و کربن‌های پیرولیتیکی شبیه به گرافن نه تنها باعث افزایش چقرمگی شکست نمونه‌ها در مود اول و دوم می‌شود بلکه در حالت بهینه باعث افزایش مدول می‌شود. در مود اول شکست نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی (M_6) نسبت به نمونه‌های Neat و P-Neat به ترتیب حدود 29٪ و 18٪ افزایش داشته است، این درحالی‌که است که این افزایش

جدول 4 نتایج به‌دست‌آمده حاصل از آزمون چقرمگی شکست مود دوم

Table 4 The results of the ModeII fracture toughness test

نمونه	G_{IIC} (J/cm ²)	متوسط نیروی پیش برنده ترک (MPa)	مدول (GPa)	σ_{max} (MPa)
Neat	851.85	108.47	25	282.65
P-Neat	988.46	100	16.2	301.31
M_6	1205.63	212	27	303.43
Pc_6	1012.99	200	25.5	299.30
M_3Pc_3	1376.58	185.5	17	331.65
M_2Pc_4	1266.31	276	28	333
M_4Pc_2	1242.83	241	31	350.45

الکترورسی شده PVB کاهش چشمگیری نداشته است که این امر را می‌توان با توجه به انعطاف بالای PVB در سیستم توجیه نمود.

در نمونه‌های اصلاح شده با Pcy/PVB نتایجی مشابه نمونه‌های MWCNT/PVB به‌دست آمد. از آنجایی که هر لایه گرافیتی پیروکربن به‌وسیله پیوندهای قوی کووالانسی به دیگر لایه‌ها متصل می‌شود. افزایش تعداد پیوندهای بین لایه‌ای باعث می‌شود لایه‌ها از حالت مسطح خارج شده و با افزایش تعداد پیوندهای قوی کووالانسی بین لایه‌ها، از ساختار گرافیت به ساختار الماس نزدیک شود [29]. چون لایه‌های گرافیتی به‌صورت صفحه‌ای و دوجبهی متبلور می‌شوند دارای خواص ناهمسانگردی هستند که خصوصیات این ماده را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [34]. از جمله مهم‌ترین عواملی که باید در استفاده از ساختارهای کربن پیرولیتیکی به‌منظور بهبود خواص مکانیکی در چندلایه‌های کامپوزیتی در نظر گرفته شود، توزیع مناسب این ساختارها در سیستم است.

همان‌طور که در "شکل 9" دیده می‌شود نیروی پیش برنده ترک در نمونه‌های اصلاح شده با Pcy/PVB تقریباً مشابه با نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های MWCNT/PVB است، با این تفاوت که در این نمونه‌ها نوسانات بیشتری دیده می‌شود. عدم توزیع مناسب کربن‌های پیرولیتیکی باعث می‌شود تا تنش در نقاطی که این ماده به‌خوبی توزیع نشده یا به‌صورت کلوخه قرار گرفته است، تمرکز داشته و ترک راحت‌تر رشد کند. با توجه به یکسان بودن شرایط فرآیند، عمده تفاوت نمونه‌های اصلاح شده با MWCNT/PVB مقایسه با نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های Pcy/PVB در ساختارهای کربنی افزوده شده به سیستم است. تجمع توده‌ای ساختارهای کربنی در نانو کامپوزیت‌های الکترورسی شده PVB، مثل جسم صلب عمل می‌کند و مانع از رشد ترک در مسیر مستقیم و باعث طولانی‌تر شدن رشد ترک می‌شود، در نتیجه در ترکیب درصد‌های بهینه باعث افزایش مقدار چقرمگی شکست می‌شود. اما با افزایش ترکیب درصد این ساختارها تجمع ساختارهای کربنی خود نیز باعث ایجاد تمرکز تنش شده و باعث تسهیل گسترش ترک می‌شود. در این تحقیق با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت که ترکیب درصد نانولوله‌های کربنی نسبت به کربن پیرولیتیکی مناسب‌تر بوده است و نانولوله‌ها توزیع مناسب‌تری در سیستم داشته‌اند.

از طرفی دیگر می‌توان گفت، از آنجایی که کربن‌های پیرولیتیکی ساختار صفحه‌ای دارند، نسبت به نانولوله‌ها مقدار برهمکنش کمتری با رزین‌های پلیمر دارند که این امر موجب می‌شود تا نمونه‌های حاوی افزودنی نانولوله خواص مکانیکی بهتری داشته باشند. به‌نحوی که در نمونه‌های اصلاح شده با میان لایه‌های Pcy/PVB مقدار متوسط نیروی پیش برنده ترک حدود 6٪ از نمونه‌های اصلاح‌شده با میان لایه‌های MWCNT/PVB بیشتر بود. اما از طرفی کرنش در شکست نمونه‌های حاوی کربن‌های پیرولیتیکی حدود 13٪ افزایش داشته است، درحالی‌که در نمونه‌های اصلاح‌شده با میان لایه‌های Pcy/PVB نسبت به نمونه‌های اصلاح‌شده با میان لایه‌های MWCNT/PVB حدود 1.3٪ کاهش داشته است.

برای بررسی بهتر اثر نانولوله‌های کربنی و کربن‌های پیرولیتیکی با توجه به جدول 4 نانوهایی با درصد‌های متفاوتی از این دو ساختار کربنی در بستر PVB رسیده شد. با توجه به "شکل 9" می‌توان دریافت که در نمونه M_3Pc_3 که هر دو ساختار کربنی با نسبت وزن‌های مساوی به سیستم افزوده شده‌اند، کرنش در شکست مناسبی نسبت به دیگر نمونه‌ها داشته است؛ اما نوسانات پیشرفت ترک در این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر بوده است که این امر می‌تواند به‌دلیل عدم توزیع مناسب ساختارهای کربنی در نانو وب

- Vol. 34, No. 11, pp. 907-914, 2015.
- [15] S. van der Heijden, Novel composite materials with tunable delamination resistance using functionalizable electrospun SBS fibers, *Composite Structures*, Vol. 159, No. 12, pp. 12–20, 2017.
- [16] M. Hojo, S. Matsuda, M. Tanaka, S. Ochiai, and A. Murakami, "Mode I delamination fatigue properties of interlayer-toughened CF/epoxy laminates," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 5, pp. 665–675, 2006.
- [17] H. Zhang, A. Bharti, Z. Li, S. Du, et al, Localized toughening of carbon/epoxy laminates using dissolvable thermoplastic interleaves and electrospun fibres, *Composite Part A Applied Science Manufacture*, Vol. 79, No. 7, pp. 116–126, 2015.
- [18] M. H. Pol, S. Kashi, Experimental investigation of the influence of adding nanotubes on Mode I interlaminar fracture toughness of laminated composites, *Modares Mechanical Engineering* Vol. 16, No. 3, pp. 193–201, 2016. (in persian فارسی)
- [19] M. HADI and A. EHSANI, "Anodized Edge-plane pyrolytic graphite for electroanalysis of pantoprazole in tablet dosage forms and human urine samples, *South African Journal of Chemistry*, Vol. 69, No. 2, pp. 79–87, 2016.
- [20] ASTM D-3531, Standard Test Method for Resin Flow of Carbon Fiber-Epoxy Prepreg, Vol. 99, No. Reapproved, pp. 9–11, 2014.
- [21] ASTM D-5528, Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, Vol. 1, No. Reapproved, pp. 1–12, 2010.
- [22] ASTM D-7905, Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, Vol. 1, No. Reapproved, pp. 1-18, 2014.
- [23] G. W. Beckermann, K. L. Pickering, Mode I and Mode II interlaminar fracture toughness of composite laminates interleaved with electrospun nanofibre veils, *Composite Part A Applied Science Manufacture*, Vol. 72, No. 3, pp. 11–21, 2015.
- [24] K. N. Shivakumar, R. Panduranga, J. Skujins, S. Miller, Assessment of mode-II fracture tests for unidirectional fiber reinforced composite laminates, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 34, No. 23, pp. 1905–1925, 2015.
- [25] H. Movahhedi Aleni, G. Liaghat, M. Pol, A. Afrouzian, An experimental investigation on mode-II interlaminar fracture toughness of nanosilica modified glass/epoxy fiber-reinforced laminates, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 3, pp. 283–290, 2015. (in persian فارسی)
- [26] K. E. Ger, in polymer chemistry (PVB), *Kurray data sheet*.
- [27] M. Hajian, M. R. Reisi, G. A. Koohmareh, A. R. Z. Jam, Preparation and characterization of polyvinylbutyral/Graphene nanocomposite, *Journal of Polymer Research*, Vol. 19, No. 10, pp. 79-87, 2012.
- [28] L. Daelemans, S. Van Der Heijden, I. De Baere, H. Rahier, et al Damage-Resistant Composites Using Electrospun Nanofibers: A Multiscale Analysis of the Toughening Mechanisms, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, No. 18, pp. 11806–11818, 2016.
- [29] M. Andrieu, Pyrocarbons, *Carbon*, vol. 40, No 10, pp. 7–24, 2002.
- [30] S. Hamer, Mode I and Mode II fracture energy of MWCNT reinforced nanofibrilmats interleaved carbon/epoxy laminates, *Composites Science and Technology*, vol. 90, No. 13, pp. 48–56, 2014.
- [31] A. J. Russell, C. Vos, Micromechanisms of Interlaminar Fracture and Fatigue, *Polymer Composites*, Vol. 8, No. 5, pp. 342-351, 1987.
- [32] F. Ghaemi, A. Ahmadian, R. Yunus, F. Ismail, et al, Effects of Thickness and Amount of Carbon Nanofiber Coated Carbon Fiber on Improving the Mechanical Properties of Nanocomposites, *Nanomaterials*, Vol. 6, No. 1, pp. 6-22, 2016.
- [33] S. van der Heijden, Interlaminar toughening of resin transfer molded laminates by electrospun polycaprolactone structures: Effect of the interleave morphology, *Composites Science and Technology*, Vol. 136, No. 6, pp. 10–17, 2016.
- [34] R. B. More, A. D. Haubold, J. C. Bokros, *Pyrolytic Carbon for Long-Term Medical Implants*, Third Edit, Vol. 3, No. 20. Elsevier, 2013.
- در نمونه‌های PC6 نسبت به نمونه‌های Neat و P-Neat به ترتیب حدود 26% و 14.1% افزایش یافته است. در همه نمونه‌های حاوی PCy مقدار اختلاف بین $G_{Initiation}$ و $G_{propagation}$ نسبت به نمونه‌های حاوی MWCNT بیشتر بوده است. در مود اول شکست نمونه M4PC2 با 49% افزایش در مقدار G_{Ic} نمونه بهینه شد. در مود دوم شکست استفاده از میان لایه الکترورسی شده PVB مقدار G_{IIC} را حدود 14% افزایش داده است. مقدار G_{IIC} برای نمونه M3PC3 حدود 1376.58 J/cm^2 محاسبه شد که این نمونه به‌عنوان نمونه بهینه در چقرمگی شکست مود دوم انتخاب شد. به‌طور کلی استفاده از میان لایه‌های الکترورسی شده PVB باعث بهبود خواص مکانیکی چندلایه‌های کامپوزیتی شیشه/فنولیک می‌شود و وجود نانولوله‌های کربنی و کربن‌های پیرولیتیکی که برهمکنش مناسبی با زنجیرهای پلیمر برقرار می‌کنند، این بهبود را ارتقا می‌بخشد.

6- مراجع

- [1] S. Sridharan, *Delamination Behaviour of Composites*, pp. 3-25, New York: Woodhead Publishing, 2008.
- [2] B. Harris, *Fatigue in composites*, pp. 173-189, New York: Woodhead Publishing, 2003.
- [3] M. Beheshty, A. Rezaoust, *Plastic reinforced (composites)*, pp. 25-50, Tehran: Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2012.
- [4] J.-K. Kim, W. Yiu, and C. Mai, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*, pp. 239-273, New York: Elsevier B.V., 1998.
- [5] C. Kassapoglou, *Modeling the Effect of Damage in Composite Structures: Simplified Approaches*, pp. 39-57, United Kingdom: John Wiley & Sons, 2015.
- [6] V. Dikshit, S. Bhudolia, S. Joshi, Multiscale Polymer Composites: A Review of the Interlaminar Fracture Toughness Improvement, *Fibers*, Vol. 5, No. 4, pp. 38-49, 2017.
- [7] J. W. He, M. Y. Hutchinson, Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 111, No. 5, pp. 270–78, 1989.
- [8] S. Ramakrishna, *An Introduction to Electrospinning And Nanofibers*, pp. 1-18, Singapore: World scientific publishing, 2005.
- [9] L. Daelemans, Bisphenol A based polyester binder as an effective interlaminar toughener, *Composite Part B Engineering*, Vol. 80, No. 5, pp. 145–153, 2015.
- [10] Y. A. Dzenis, D. H. Reneker, Delamination resistant composites prepared by small fiber reinforcement at ply interfaces, U. S. NO: WO1999062705A1, 1999.
- [11] P. Kheirkhah Barzoki, A. M. Rezaoust, M. Latifi, H. Saghaei, The experimental and numerical study on the effect of PVB nanofiber mat thickness on interlaminar fracture toughness of glass/phenolic composites, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 194, No. 5, pp. 145-153, 2018.
- [12] L. Liu, Y. M. Liang, G. Y. Xu, Response of mode II interlaminar fracture toughness of composite laminates with carbon nanotubes interlayer, *Proceedings of the International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*, Sanya, China, June 12-14, 2007.
- [13] R. Palazzetti, Flexural behavior of carbon and glass fiber composite laminates reinforced with Nylon 6,6 electrospun nanofibers, *Journal of composite materials*, Vol. 49, No. 27, pp. 3407–3413, 2015.
- [14] H. Saghaei, R. Palazzetti, A. Zucchelli, G. Minak, Influence of electrospun nanofibers on the interlaminar properties of unidirectional epoxy resin/glass fiber composite laminates, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*,