

Száltartalom hatása szénnanocső tartalmú hibridkompozitok tulajdonságaira

Szakács József¹ doktorandusz, Wilde József¹ MSc hallgató, Mészáros László^{1,2} egyetemi docens

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

²MTA-BME Kompozittechnológia Kutatócsoport

Jelen kutatásban bazalt és szénszál alapú, szénnanocsövet tartalmazó hibrid kompozitokat vizsgáltunk. A vizsgálatok célja a szál és a szénnanocső-tartalom hatásának feltárása volt a hibrid kompozitok mechanikai tulajdonságaira. A kompozitok folyóképességének vizsgálata alapján elmondható, hogy a növekvő száltartalom hatására csökkenő folyóképesség segítheti a feldolgozás során az aggregátumok felbontását. A növekvő száltartalomnak köszönhetően, a nanorészecskék szilárdság növelő hatása megjelenik, amely a javuló részecske eloszlásnak tudható be, melyet pásztázó elektronmikroszkópi vizsgálatokkal támasztottunk alá.

BEVEZETÉS

Napjainkra a polimer mátrixú kompozitok alkalmazása széles körben elterjedt, és piacuk növekedése a jövőben is várható. Mindez a kompozitok fajlagos tömegére vonatkozó jó szilárdságának köszönhető, ami lehetővé teszi nagy teherviselő képességű, azonban könnyű szerkezetek létrehozását. A térhálós mátrixú kompozitok mellett a hőre lágyuló kompozitok alkalmazása is töretlen lendülettel növekszik, azok könnyű reprodukálhatóságának eredményeképpen, amelyet a fröccsöntés elterjedése biztosított számukra [1, 2].

Az iparban a szintetikus szálak a legelterjedtebbek, azon belül is az üvegszál a legnépszerűbb, ami főleg kedvező árának köszönhető. Az üvegszál vetélytársa lehet a bazaltszál, amely közel azonos szilárdsági tulajdonságokkal rendelkezik, mint az üvegszál, azonban magasabb termikus és vegyi stabilitás jellemzi. A növekvő mérnöki igények miatt, az üvegszál bizonyos területeken már felváltotta a szénszál, amely alapvetően a jobb szilárdságának tulajdonítható, az igazi piaci áttörés azonban még várat magára, mivel a szénszálnak egyelőre jelentősen magasabb az ára [3–5].

A hagyományos szálak mellett, a technológiai fejlődésnek köszönhetően, felfedezték a nanorészecskéket, amelyek akár erősítőanyagként is funkcionálhatnak egy kompozitban [6, 7]. A nanorészecskék közül a legnagyobb népszerűségnek napjainkban a grafén és a szénnanocső örvend. Ennek oka, hogy kimagasló mechanikai tulajdonsággal rendelkeznek, mindemellett hő és elektromos vezetőképességük is figyelemre méltó [6–10]. Alkalmazásukkal a polimer kompozit szilárdsági tulajdonságai is hatékonyan növelhetőek [11, 12], de ezek az eredmények még messze elmaradnak a várakozástól. Ennek egyik oka a nanokompozitok nehéz előállíthatósága, hiszen a nanorészecskék nagy aggregálódási hajlammal rendelkeznek. Nem megfelelő eloszlás esetén pedig nem tudják hatékonyan kifejteni a tulajdonságmódosító hatásukat. A legjobb részecs-

ke-eloszlást biztosító eljárások, mint például a részecskék felületkezelése, majd monomerben ultrahanggal segített elosztatása és az ezt követő polimerizáció, nehezen ültethető át az ipari méretű termelésbe [13]. A nyíróerőkön alapuló eljárások pedig önmagukban nem mutatnak egyelőre kielégítő eredményeket. A megfelelő elosztatás mellett, a nanokompozitok tulajdonságaira jelentős befolyással van az erősítőanyag és a mátrix közötti kapcsolat. Ennek javítása történhet a már korábban említett felületkezeléssel, mely során különböző funkció csoportokkal látják el az adott részecskét, így kialakítva az erősebb kapcsolatot az erősítőanyag és a mátrix között. Fontos mérlegelni, hogy szükséges-e ez az eljárás, mivel a részecskék nagy felülete miatt elméletileg a létrejövő másodlagos kötések is elégségesek lehetnek a megfelelő kapcsolat kialakításához, ráadásul a funkcionálizálás során megbontjuk az erősítőanyag szerkezetét, amely a korábban említett kiváló tulajdonságok romlásához vezet [14, 15].

A nanorészecskék és szálak együttes alkalmazása új lehetőségeket nyitott a kompozitok fejlesztése területén, és együttes alkalmazásukkal úgynevezett hibrid kompozitokat hozhatunk létre, ahol a hibridizáció célja a kompozit szilárdsági tulajdonságainak növelése, vagy egyéb funkcionális tulajdonságokkal történő felruházása [16]. Hőre lágyuló mátrix esetén, a feldolgozás során a jelenlévő szálak nagyobb nyírást eredményeznek az ömledéken belül [17, 18], ez segítheti a részecskék jobb elosztatását, elősegítve egy olyan rendszer létrejöttét, ahol a nanorészecskék kifejthetik pozitív hatásukat.

A nanorészecskék szilárdságnövelő hatásának a hibrid kompozitokban több oka is lehet. Egyfelől a részecskék jelentős hatással lehetnek a mátrix szerkezetére, például a részben kristályos polimerek kristályos felépítésére, amely természetesen hatással van az egész anyag szilárdságára is. A nanorészecske, mint már szó volt róla, erősítőanyagként is viselkedhet, azaz felveszi a kompozit terhelését, ezzel növelve annak

szilárdságát, és lassíthatja a kompozitban a repedésterjedést [19], valamint, bizonyos feltevések szerint, homogenizálják a rendszerben ébredő feszültséget, ezzel pedig növelhetik a kompozitok ellenállóképességét a mechanikai terhelésekkel szemben [20, 21]. A nanorészecskék hatással lehetnek a mikroszál-mátrix kapcsolatra is. Ha megjelennek a határfázisban, akkor segíthetik a terhelésátadást a mikroméretű szálak és a mátrix között, ezzel növelve a kompozit rétegek közötti nyírószilárdságát. Ez a jelenség hasonló nanorészecske és szál esetén (üvegszál, rétegszilikát), spontán létrejöhet a kompozit előállításában [22–24].

Mindezek alapján megállapítható, hagyományos szálát és nanorészecskét egyaránt tartalmazó kompozitok létrehozásával érdemes foglalkozni. Jelen kutatásunk célja, hogy bemutassuk a különböző szálak (bazalt és szénszál) és a szénnanocső tartalmának hatását a kompozitok mechanikai tulajdonságaira, valamint feltárjuk a száltartalom hatását a részecskék eloszlására. Célunk továbbá, hogy következtetni tudjunk arra az erősítőanyag tartalomra, amely alkalmazása célszerű lehet ilyen anyagok előállításánál.

ALAPANYAGOK, ELŐÁLLÍTÁSI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Mátrixanyagként az A. SCHULMAN GMBH által gyártott poliamid 6 homopolimert használtuk (*SHULAMID 6 MV 13 F*) (PA6). Sűrűsége $1,13 \text{ g/cm}^3$ (szobahőmérsékleten), MFI értéke $14,7 \text{ g/10 perc}$ ($2,16 \text{ kg}$, 230°C).

A szálerősítéshez bazalt- és szénszálát alkalmaztunk, az utóbbi esetén a ZOLTEK ZRT. által gyártott *Panex 35 Chopped Pellet 95* típusú szénszálát (CF) használtuk. A szálak átlagos kiindulási hossza 6 mm , átlagos átmérőjük pedig $8,3 \pm 1,0 \mu\text{m}$ volt. A bazaltszállal (BF) erősített kompozitoknál az ukrán KAMENNY VEK LTD. által gyártott *BCS 13.6. KV02* típusú szálát használtuk fel. A szálak folytonos szálhúzás technológiával gyártott, vágott szálak voltak. Átlagos kiindulási hosszuk 6 mm , a névleges átmérőjük pedig $15,6 \pm 1,9 \mu\text{m}$ volt.

A kutatáshoz alkalmazott szénnanocsövet az NANOCYL S.A. állította elő. A NANOCYL NC7000 típusú szénnanocső (CNT) átlagos átmérője $9,5 \text{ nm}$, hossza pedig $1,5 \mu\text{m}$ volt. Az anyag széntisztasága legalább 90% . A szénnanocsővek felülete kezeltlen, nem tartalmaznak oldalcsoportokat.

A felhasznált poliamid 6-ot a feldolgozás előtt 80°C -on 4 óra n keresztül szárítottuk, majd a megfelelő mennyiségű anyagok összemérését követően azok keverése zárt edényben mechanikusan történt, az ülepedés megelőzésére, anyagkimérés előtt, minden esetben újrakeverés történt. Az előállított keverékek kompaundálása LABTECH *Scientific LTE 26-44* típusú ikercsigás extruderben történt, a csigák hossz/átmérő aránya 44 , a forgási sebessége $25/\text{perc}$ volt. A zónák hőmérsékletei rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé) $225\text{--}230\text{--}230\text{--}235\text{--}240\text{--}240\text{--}245\text{--}245\text{--}250\text{--}250^\circ\text{C}$ voltak. Az előállított alapanyag megnevezése és összetétele a 1. táblázatban látható.

A kompaundokból fröccsöntéssel állítottuk elő a $4 \times 10 \text{ mm}$ -es névleges keresztmetszetű próbatesteket, amelyek megfeleltek az MSZ EN ISO 527-2-1A szabványnak. Ugyanúgy, ahogy

1. táblázat.

Elkészült kompozitok összetétele

Anyag	Bazaltszál tartalom [tömeg%]	Szénszál tartalom [tömeg%]	Szénnanocső tartalom [tömeg%]
PA6	0	0	0,0
PA6/0,5 CNT	0	0	0,5
PA6/1 CNT	0	0	1,0
PA6/10 BF	10	0	0,0
PA6/10 BF/0,5 CNT	10	0	0,5
PA6/10 BF/1 CNT	10	0	1,0
PA6/20 BF	20	0	0,0
PA6/20 BF/0,5 CNT	20	0	0,5
PA6/20 BF/1 CNT	20	0	1,0
PA6/30 BF	30	0	0,0
PA6/30 BF/0,5 CNT	30	0	0,5
PA6/30 BF/1 CNT	30	0	1,0
PA6/10 CF	0	10	0,0
PA6/10 CF/0,5 CNT	0	10	0,5
PA6/10 CF/1 CNT	0	10	1,0
PA6/20 CF	0	20	0,0
PA6/20 CF/0,5 CNT	0	20	0,5
PA6/20 CF/1 CNT	0	20	1,0
PA6/30 CF	0	30	0,0
PA6/30 CF/0,5 CNT	0	30	0,5
PA6/30 CF/1 CNT	0	30	1,0

az extrudálásnál, a fröccsöntés előtt is az anyagokat 80°C -on 4 óra n keresztül szárítottuk. A fröccsöntést ARBURG *Allrounder Advance 370S 700-290* fröccsöntő géppel végeztük. A fröccsaggregát zónáinak hőmérséklete a behúzó zónától rendre $255\text{--}260\text{--}265\text{--}270\text{--}275^\circ\text{C}$ voltak. A szerszámhőmérséklet 80°C , a fröccsnyomás pedig 800 bar volt.

A folyási mutatószámot (MFI) CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérelt kapilláris plasztométer segítségével mértük az MSZ EN ISO 1133-as szabványnak megfelelően. A kapilláris hossza $L = 8 \text{ mm}$, sugara $r = 1,0475 \text{ mm}$, a dugattyú átmérője pedig $d = 9 \text{ mm}$ volt. A vizsgálatokat 260°C -on végeztük. Az alkalmazott súly $2,61 \text{ kg}$ volt.

A szakítóvizsgálatokhoz ZWICK *Z020* típusú univerzális terhelőgépet használtunk az MSZ EN ISO 527-2:2012 szabványnak megfelelően. A próbatesteket a vizsgálatok előtt, a fröccsöntést követően, vákuumexikátorban szárítottuk. A vizsgálatok 5 mm/perc szakítási sebességgel történtek. A méret minden esetben legalább 5 próbatesten végeztük el.

A mechanikai vizsgálat során létrejött töretfelületeket JEOL *JSM 6380LA* pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével elemeztük. A vizsgálat előtt a minták felületét vékony aranyréteggel vontuk be a JEOL *JFC-1200* aranyozó berendezés segítségével.

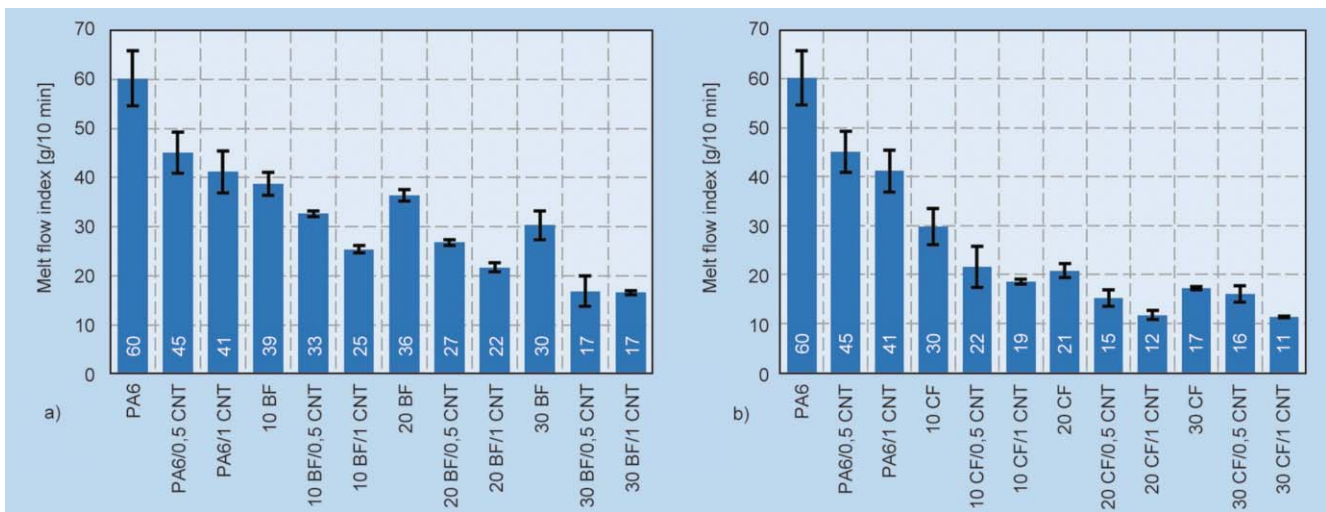
EREDMÉNYEK

Először az előállított kompozitok folyóképességét határoztuk meg az extrúziót követően. Az MFI vizsgálat alapján következtetni lehet a feldolgozás során az ömledékben fellépő nyíróerők

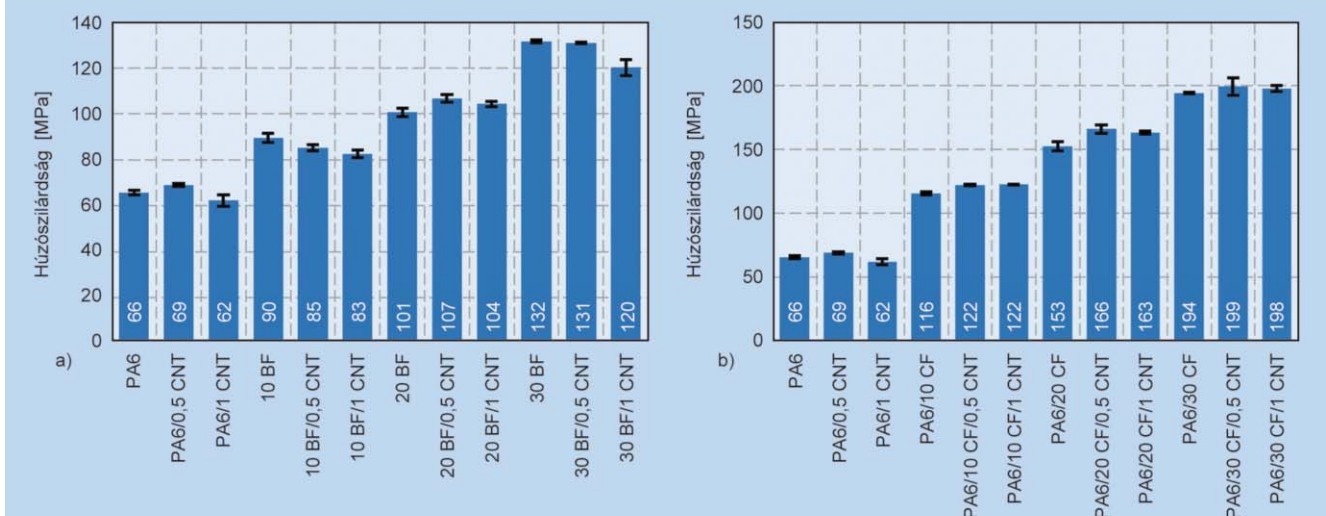
nagyására, amely két szempontból fontos. Egyfelől, a növekvő nyírás a szálak tördelődéséhez vezet, amely természetesen hatással van a létrejött kompozit szilárdságára. Másfelől, a feldolgozás során fellépő nyíróerők hatására megkezdődhet a nanorészecske aggregátumok felbomlása, amely eredményesebb lehet nagyobb nyírások esetén, így a jobban eloszlott részecskék kifejthetik szilárdságnövelő hatásukat. Mind bazalt-, mind szénszál esetén elmondható, hogy a növekvő szál-tartalom hatására a MFI értéke jelentősen csökkent (1. ábra). 30 tömeg% bazaltszál esetén ez az érték a felére, míg 30 tömeg% szénszál alkalmazásakor a harmadára csökkent. Belátható tehát, hogy a szénszál MFI-re gyakorolt hatása jelentősebb. Ez a szálak sűrűségkülönbségének is köszönhető, hiszen 30 tömeg% bazaltszál 15,3 térfogat%-nak, míg a 30 tömeg% szénszál 21,1 térfogat%-nak felel meg. Azaz, térfogatilag több szál van jelen szénszál alkalmazásakor az ömledékben, amely a kompozitok folyóképességét jobban csökkenti. Elmondható továbbá, hogy a szénszálak nagyobb felülettel rendelkeznek (kiindulási szálhosszal számolva a szénszálak 719 l/d aránnyal ren-

delkeznek, míg a bazaltszálak csak 385-el), ezáltal az ömledékkel is nagyobb felületen alakítanak ki kapcsolatot, így nehezítve a láncok elmozdulását a feldolgozás során. Nanokompozitok esetén is a folyóképesség csökkenése figyelhető meg a nanocsövek hatására, és a növekvő CNT tartalom további csökkenést eredményez az MFI-ben. Ez a hatás a hibrid kompozitok esetén is fennáll, azaz a nanorészecske hozzáadása a rendszerhez tovább csökkentette a kompozit MFI-jét, azaz növelte az ömledék látszólagos viszkozitását. A csökkenő MFI alapján elmondható, hogy az erősítőanyagok hozzáadásának hatására növekedett az ömledékben fellépő nyírás, amely segíthette a nanorészecskék jobb eloszlását.

A MFI vizsgálatok után a kompozitok húzóvizsgálata következett. Kis mennyiségű nanorészecske hozzáadásának köszönhetően, a kompozit szilárdsága kismértékű növekedést mutatott, majd az erősítőanyag további növelésének hatására csökkenni kezdett, és a felhasznált mátrix értéke alá esett (2. ábra). Jelen esetben ez a nem megfelelő eloszlással magyarázható, hiszen magasabb CNT tartalomnál több aggregátum le-



1. ábra. Szénnanocsövet tartalmazó nanokompozitok és bazaltszál (a), illetve szénszál (b) tartalmú kompozitok folyási mutatószáma



2. ábra. Szénnanocsövet tartalmazó nanokompozitok és bazaltszál (a), illetve szénszál (b) tartalmú kompozitok húzószilárdsága

hetett a kompozitban, amely már csökkentette a kompozit szilárdságát. A szálal erősítőanyagot tartalmazó kompozitok esetén a varakozásoknak megfelelően növekedett a húzószilárdság értéke, amely az erősítőanyag tartalom növelés hatására tovább nőtt. A maximális húzószilárdság értéke bazaltszálal kompozit esetén 132 MPa volt (2a. ábra), míg a szénszálal esetében a húzószilárdság 194 MPa-t ért el (2b. ábra) 30 tömeg% erősítőanyaggal. Belátható, hogy a nagyobb szilárdság elérése érdekében a szénszál alkalmazása előnyös, köszönhető ez a szálal nagyobb szilárdságának, kapcsolódó felületének és nagyobb térfogatarányának is. A hibridek vizsgálata során már nem ilyen egyértelműek a tendenciák. Bazaltszálal kompozitok vizsgálatakor kis száltartalomnál a nanorészecske tartalom növelésével csökkenő szilárdsági értékeket figyeltünk meg, 20 tömeg% szál hozzáadásakor növekedett a kompozit szilárdsága, míg 30 tömeg% száltartalom esetén már újra visszaesés volt tapasztalható. Kis száltartalomnál feltehetőleg nem megfelelő a részecskék eloszlása, nagyobb száltartalomnál ez javult, így képesek voltak a nanorészecskék kifejteni szilárdságnövelő hatásukat. A legmagasabb száltartalomnál pedig már megindulhatott a nagyobb mértékű száltördelődés, amely kompenzálhatta a nanorészecskék hatását.

Szénszálal alkalmazásakor már minden száltartalomnál megfigyelhető a CNT által okozott szilárdság növelés. A legjelentősebb növekedést 20 tömeg% szénszál és 0,5 tömeg% CNT-t tartalmazó kompozitnál tapasztaltuk. Nagyobb száltartalomnál már a korábban ismertett nagyobb száltördelődés negatív irányú kompenzáló hatása jelenhetett meg. Növekvő szénnanocső tartalomnál itt is visszaesés figyelhető meg a szilárdságban.

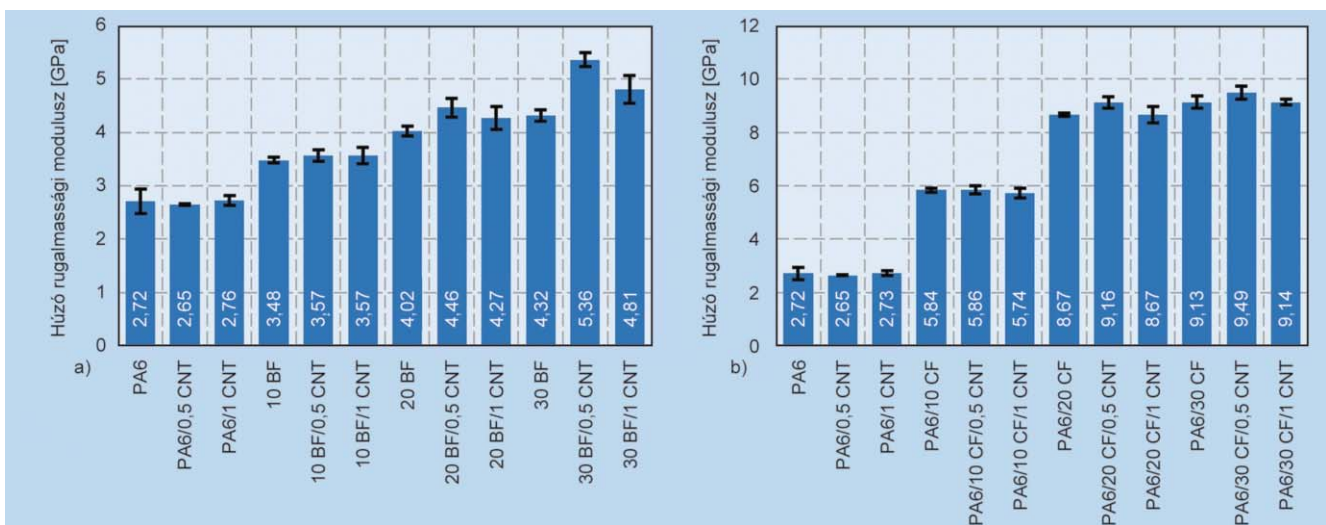
A nanorészecskék önmagukban alkalmazva a modulusz értékekre nem voltak jelentős hatással (3. ábra). Általánosságban elmondható, hogy a nanorészecskékkel való hibridizáció során a kompozitok modulusza változó mértékben, de növekedett. Jelen esetben is megfigyelhető volt, hogy a 0,5 tömeg% fölötti szénnanocső tartalom már visszaesést eredményez, te-

hát jelen feldolgozási paraméterek mellett nem érdemes a kompozitokban nagymennyiségű nanorészecske alkalmazása. A kompozitok vizsgálata előtt a próbatesteket szárítottuk a nem egyenletes nedvességfelvétel elkerülése érdekében, ezért a próbatestek kivétel nélkül ridegen mentek tönkre, a szálal alkalmazásának köszönhetően. A kompozitok szakadási nyúlásának értéke 2,5% körül ingadozott, a szénnanocső ebben jelentős változást nem eredményezett, a szálal hatása volt a domináns.

A szakítás során létrejött töretfelületek vizsgálata is megtörtént. A vizsgálat célja a tönkremenetel jellegének, a szál és a mátrix kapcsolatának, valamint az eloszlottság minőségének meghatározása volt. A nanokompozitok vizsgálatakor már utalást tettünk arra, hogy feltehetőleg nem volt megfelelő az eloszlás. Ezt a páasztázó elektronmikroszkópi felvételek alá is támasztották, a felületen nagyméretű aggregátumok voltak megfigyelhetőek (4a. ábra). Minden esetben a tönkremenetel kiindulópontja egy ilyen aggregátum volt. Nagyobb nagyításban vizsgálva a töretfelületet látható, hogy ezek az aggregátumok részben átitatódtak a mátrixszálal (4b. ábra), ennek ellenére ezeknek a területeknek a mechanikai tulajdonságai annyira különböznek az azt körülvevő területekétől, hogy nem tudják kifejteni pozitív hatásukat, hi-bahelyként viselkednek.

A kompozitok töretfelületét vizsgálva elmondható, hogy a szál és a mátrix kapcsolata megfelelő volt, hiszen ez a kapcsolat a tönkremenetel során is fennmaradt. Szálkihúzóadás is megfigyelhető a töretfelületeken, amely rövidszálal kompozitok esetén jellemző, hiszen a szálal egy része bizonyosan a kritikus szálhossz alatt található. A kihúzóódott szálal mellett azonban szálszakadás jelei is láthatók voltak (5. ábra).

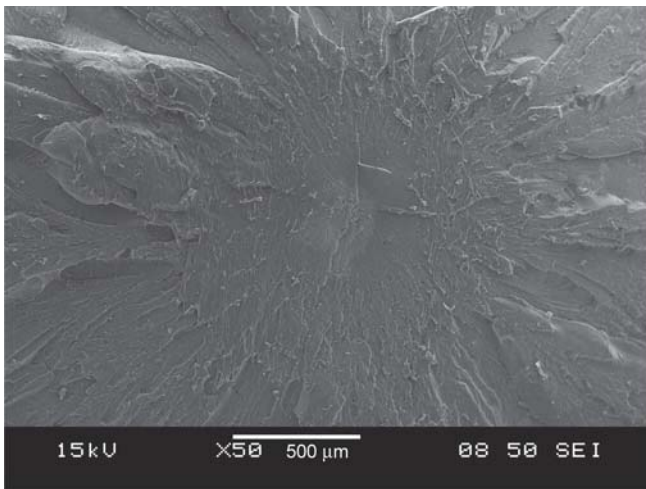
A hibrid kompozitokat vizsgálva az eloszlás minősége változó volt. A 10 tömeg% szálat tartalmazó kompozitokban aggregátumokat fedeztünk fel, ezek mérete azonban jellemzően kisebb volt, mint amit a nanokompozitokban tapasztaltunk (6a. ábra). Nagyobb száltartalmaknál (20 és 30 tömeg%)



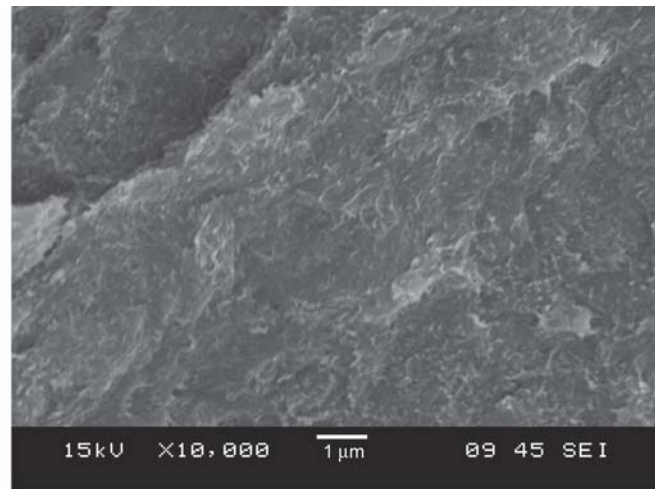
3. ábra. Szénnanocsövet tartalmazó nanokompozitok és bazaltszál (a), illetve szénszál (b) tartalmú kompozitok húzó rugalmassági modulusza

már nem voltak ilyen aggregátumokat a felületeken (6b. ábra). Nagyobb nagyításokon vizsgálva a felületeket jól eloszlott részecskéket lehetett megfigyelni (6c. és 6d. ábra). Ezek alap-

ján elmondható, hogy a növekvő száltartalom hatására javult a részecskék eloszlása. A jelenlévő szálak az aggregátumokkal ütközve az ömledékben segítették azok felbontását. A javuló

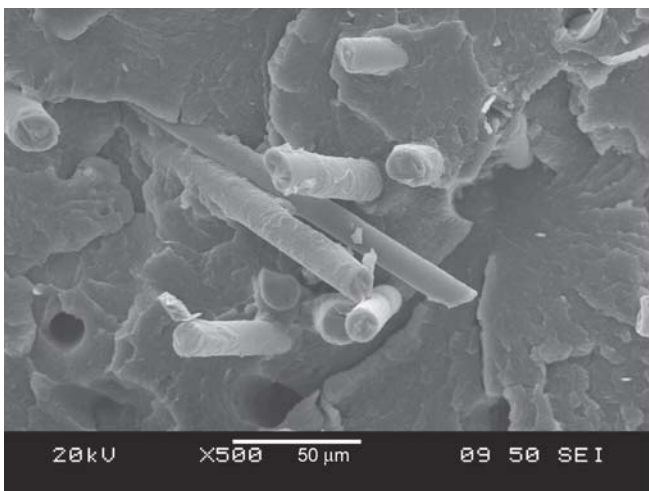


a)

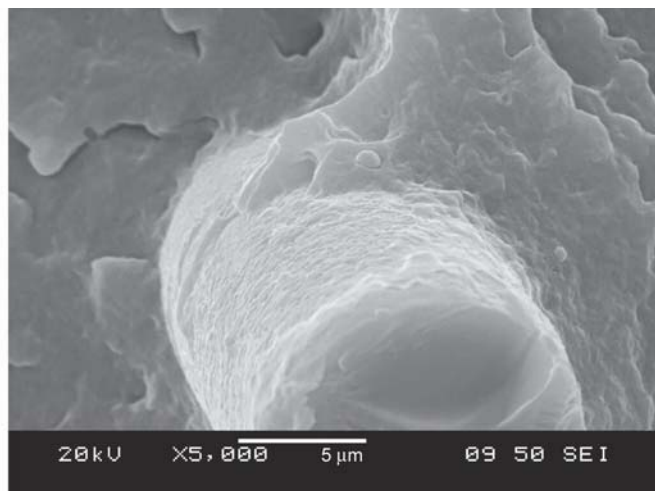


b)

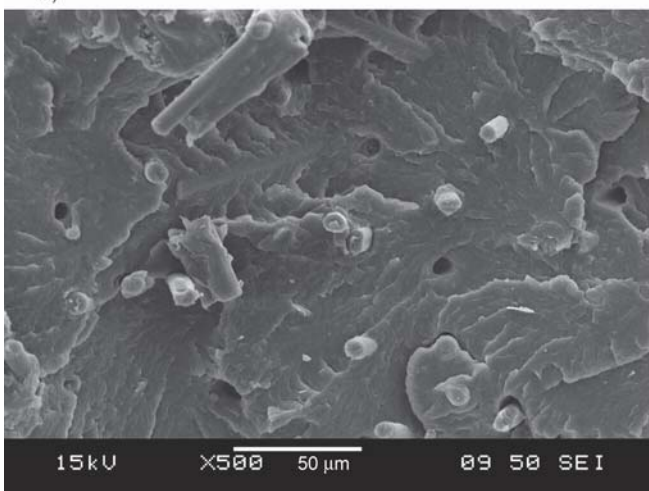
4. ábra. Szakítás során létrejött töretfelületek: a) és b) PA6/0,5CNT



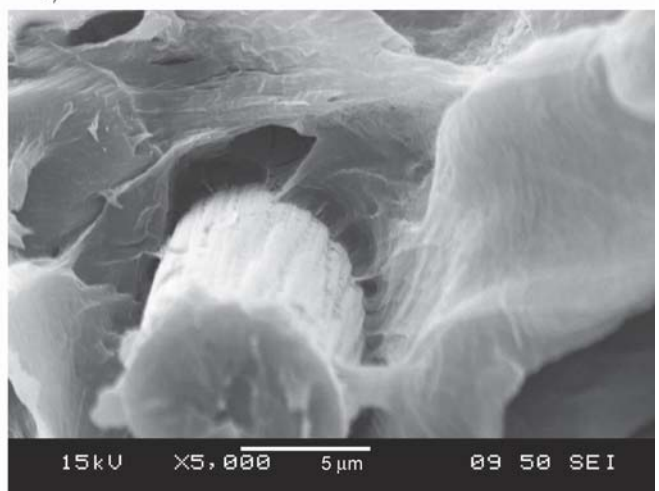
a)



b)

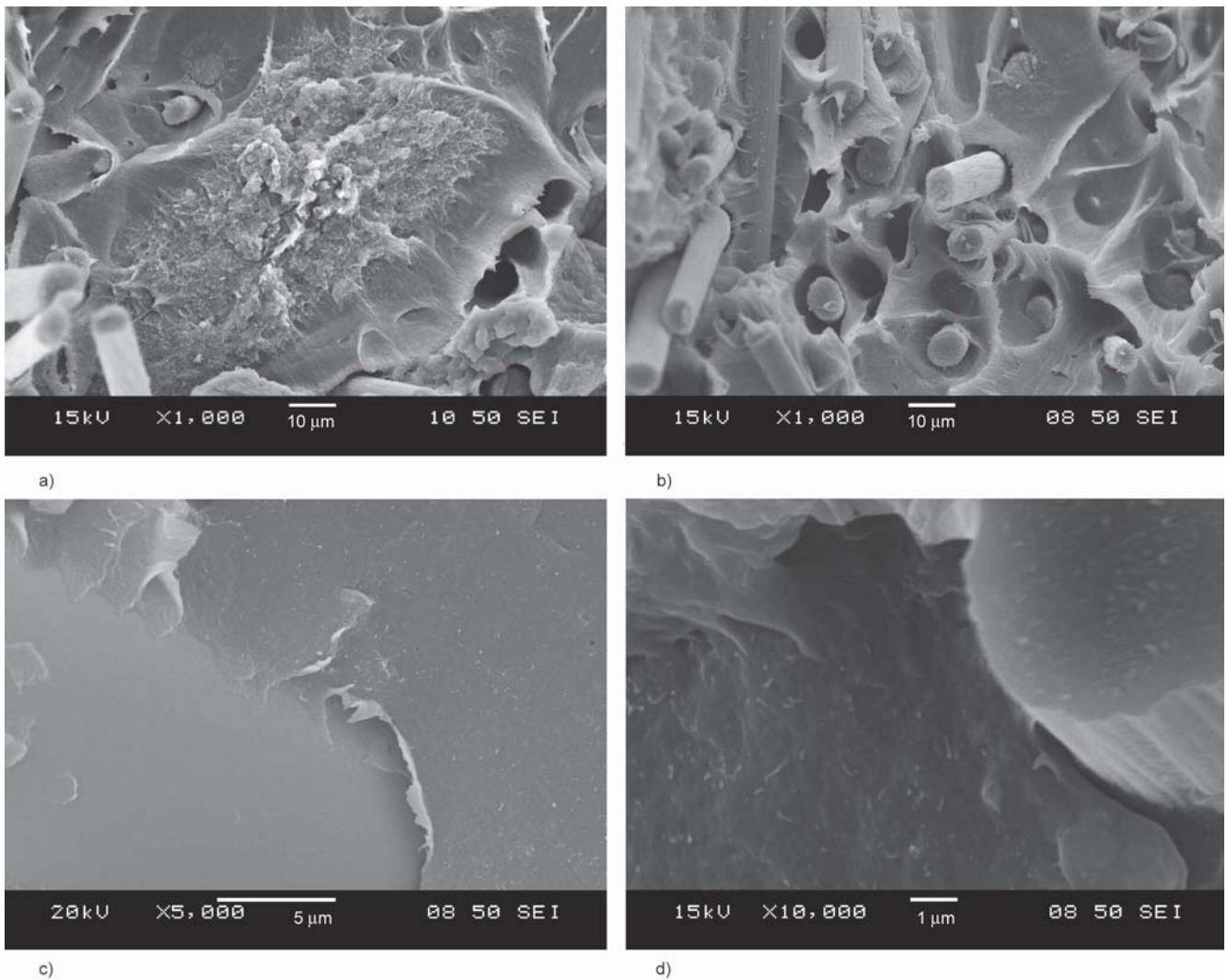


c)



d)

5. ábra. Szakítás során létrejött töretfelületek: a) és b) PA6/10BF; c) és d) PA6/10CF



6. ábra. Szakítás során létrejött töretfelületek: a) PA6/10CF/0,5CNT; b) PA6/30CF/0,5CNT; c) PA6/30BF/0,5CNT; d) PA6/30CF/0,5CNT

eloszlás pedig a mechanikai tulajdonságok növekedését eredményezte.

ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen kutatás során szénnanocső, bazaltszál, valamint szénszál tartalmú kompozitokat és hibrid kompozitokat állítottunk elő. Vizsgáltuk az erősítőanyag tartalom hatását a kompozitok folyási mutatószámára. Elmondható, hogy a növekvő száltartalom hatására ez az érték jelentősen, míg a nanorészecske hozzáadás hatására ennél is tovább csökkent. A csökkenő folyóképesség hatására a feldolgozás során növekszik az anyagban fellépő nyírás, amely segíti a jobb részecske eloszlást, melyet a töretfelületek pásztázó elektronmikroszkóppal való vizsgálatával támasztottunk alá. A javuló eloszlás hatására növekedett a hibrid kompozitok szilárdsága, melynek mértéke már kisebb volt 30 tömeg% erősítőanyag tartalom esetén, amely az esetleges nagyobb száltördelődéssel magyarázható. Bemutattuk, hogy 0,5 tömeg% fölé növelve a CNT tartalmat minden esetben a mechanikai tulajdonságok csökkenése volt megfigyelhető, ezek alapján a jelen előállítási módszerekkel nem érdemes e fölé emelni a CNT tartalmat.

A publikációt megalapozó kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásában zajlott. A kutatás eszközbeszerzése az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA PD105564) által biztosított forrásból valósult meg. A cikk a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Búzási, Lné: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2012-ben, Műanyag és Gumi, 50, 241–249 (2013).
- [2] Búzási, Lné: Magyarország műanyagipara 2015-ben, Polimer, 2, 200–209 (2016).
- [3] Rosato, D. V.; Rosato, D. V.: Reinforced plastics handbook, 3rd edition, Elsevier, Oxford, 2004.
- [4] Fiore, V.; Scalici, T.; Di Bella, G.; Valenza, A.: A review on basalt fibre and its composites, Compos. Part B Eng., 74, 74–94 (2015).
- [5] Witten, E.; Thomas, M.; Michael, K.: Composites market report 2015, Ind. Verstärkte Kunststoffe, 1–44 (2015).

- [6] Friedrich, K.: Polymer composites from nano- to macro-scale, Springer-Verlag, New York, 2005.
- [7] Liu, W-W.; Chai, S-P.; Mohamed, A. R.; Hashim, U.: Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1171–1185 (2014).
- [8] Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S.: Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.*, 56, 1178–1271 (2011).
- [9] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J.: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321, 385–388 (2008).
- [10] Yu, M.: Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, 287, 637–640 (2000).
- [11] Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z. Z.; Koratkar, N.: Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content, *ACS Nano*, 3, 3884–3890 (2009).
- [12] Chen, G. X.; Kim, H. S.; Park, B. H.; Yoon, J. S.: Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites, *Polymer*, 47, 4760–4767 (2006).
- [13] Ma, P. C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J. K.: Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 41, 1345–1367 (2010).
- [14] Rahmat, M.; Hubert, P.: Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review, *Compos. Sci. Technol.*, 72, 72–84 (2011).
- [15] Francisco, S.: Chemical bonding of polymer on carbon nanotube, (2001).
- [16] Mészáros, L.; Turcsán, T.: Development and mechanical properties of carbon fibre reinforced ep/ve hybrid composite systems, *Period. Polytech. Mech. Eng.*, 58, 127–133 (2014).
- [17] Nair, K. C. M.; Kumar, R. P.; Thomas, S.; Schit, S. C.; Ramamurthy, K.: Rheological behavior of short sisal fiber-reinforced polystyrene composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 31, 1231–1240 (2000).
- [18] Binding, D. M.: Capillary and contraction flow of long (glass) fibre filled polypropylene, *Compos. Manuf.*, 2, 243–252 (1991).
- [19] Ghadami, F.; Dadfar, M. R.; Kazazi, M.: Hot-cured epoxy-nanoparticulate-filled nanocomposites: Fracture toughness behavior, *Eng. Fract. Mech.*, 162, 193–200 (2016).
- [20] Zhang, Z. Q.; Liu, B.; Huang, Y.; Hwang, K. C.; Gao, H.: Mechanical properties of unidirectional nanocomposites with non-uniformly or randomly staggered platelet distribution, *J. Mech. Phys. Solids*, 58, 1646–1660 (2010).
- [21] Liu, G.; Ji, B.; Hwang, K. C.; Khoo, B. C.: Analytical solutions of the displacement and stress fields of the nanocomposite structure of biological materials, *Compos. Sci. Technol.*, 71, 1190–1195 (2011).
- [22] Kornmann, X.; Rees, M.; Thomann, Y.; Necola, A.; Barbezat, M.; Thomann, R.: Epoxy-layered silicate nanocomposites as matrix in glass fibre-reinforced composites, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 2259–2268 (2005).
- [23] Haque, A.; Shamsuzzoha, M.; Hussain, F.; Dean, D.: S2-glass/epoxy polymer nanocomposites: Manufacturing, Structures, Thermal and Mechanical Properties, *J. Compos. Mater.*, 37, 1821–1837 (2003).
- [24] Yang, X.; Wang, Z.; Xu, M.; Zhao, R.; Liu, X.: Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet, *Mater. Des.*, 44, 74–80 (2013).