

## بررسی خواص مکانیکی پلی وینیل پیرولیدون تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مدل‌سازی المان محدود

سعید روحی<sup>۱\*</sup>، یونس علیزاده<sup>۲</sup>، رضا انصاری<sup>۳</sup>

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۴/۰۶	در این مقاله با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، خواص مکانیکی پلی وینیل پیرولیدون تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی تک جداره مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر قطر و کایرالیته نانولوله بر مدول الاستیک نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله‌های کربنی مطالعه می‌شود. نشان داده می‌شود که پلیمرهای تقویت‌شده با نانولوله‌های زیگزاگ از نانولوله‌های آرمچیر، دارای مدول یانگ طولی بزرگ‌تری هستند. به عنوان نمونه، استفاده از نانولوله‌های (۵ و ۵) و (۰ و ۹) که دارای قطرهای تقریباً برابر هستند، برای تقویت ماتریس پلیمری با درصد حجمی ۱۰٪ به ترتیب منجر به مدول‌های ۷۸/۴۳ و ۸۱/۵۵ گیگاپاسکال برای نانوکامپوزیت حاصل خواهد شد. به علاوه، افزایش قطر بر مدول یانگ طولی، تأثیر معکوس خواهد داشت. در نهایت با توجه به عدم توانایی مدل‌های المان محدود موجود در بررسی خواص مکانیکی پلیمرهای متشکل از اتم‌هایی به غیر از کربن، یک مدل المان محدود بر پایه‌ی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ارائه می‌شود. نتایج به دست آمده با استفاده از این مدل، با دقت قابل قبولی به نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نزدیک است. به علاوه، ضریب همبستگی قطر و مدول یانگ حاصل از روش دینامیک مولکولی برابر با ۰/۸۳۷۵- و ضریب همبستگی قطر و مدول یانگ حاصل از روش المان محدود، ۰/۸۷۸۱- به دست می‌آید.
پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۵/۳۱	
<b>واژگان کلیدی:</b> نانوکامپوزیت، پلی وینیل پیرولیدون، نانولوله‌های کربنی تک جداره، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، روش المان محدود، خواص مکانیکی.	

### ۱- مقدمه

با توجه به کاربردهای قابل توجه نانولوله‌های کربنی در تقویت ماتریس‌های پلیمری، کارهای تحقیقاتی زیادی بر این زمینه متمرکز شده است. اگرچه برای بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نانولوله / پلیمر از برخی از روش‌های تجربی استفاده شده است [۵-۱]، با این حال، با توجه به تنوع عوامل مؤثر بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی، رویکردهای نظری در بررسی رفتار مکانیکی آنها اهمیت زیادی دارد. رویکردهای نظری مورد استفاده در این زمینه عبارتند از شبیه‌سازی‌های اتمی (مانند شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی)، روش‌های میکرومکانیک (مانند قانون مخلوط‌ها، موری - تاناکا و هالپین - تسای) و روش‌های المان محدود. یکی از روش‌های مهم مورد استفاده در بررسی خواص مواد

در مقیاس مولکولی، روش دینامیک مولکولی می‌باشد. با توجه به اینکه در این مقیاس، قوانین کلاسیک محیط پیوسته، چندان قابل استفاده نیستند، استفاده از این روش که قادر است به توصیف خواص ماده بر اساس خواص اتم‌ها بپردازد، اهمیت صد چندان می‌یابد. در روش دینامیک مولکولی، با در نظر گرفتن برهم‌کنش کلیه اتم‌های موجود در سیستم، خواص مواد به صورت آماری محاسبه می‌گردد. بر این اساس، با استفاده از روش دینامیک مولکولی می‌توان خواص مکانیکی، گرمایی و ... مواد را محاسبه نمود. به علاوه، می‌توان به بررسی جریان سیالات در مقیاس مولکولی پرداخت.

فرانکلند و همکاران [۶] با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی به بررسی اثر تقویت پلی‌اتیلن با نانولوله‌های کربنی تک‌جداره‌ی بلند و کوتاه بر روی خواص

۲. دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳. دانشیار، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان

\* پست الکترونیک نویسنده مسئول: s\_rouhi@iaul.ac.ir

۱. استادیار، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد لنگرود، دانشگاه آزاد اسلامی، لنگرود، ایران

کوچک تری است. با این حال، مدول یانگ عرضی و مدول برشی عرضی و طولی پلیمرهای تقویت شده با نانولوله های معیوب، بزرگ تر هستند.

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های نانولوله ی کربنی / پلی (وینیلیدن فلوراید) توسط بوهلن و بولتون [۱۴] مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج آن ها، مدول بالک و برشی پلی (وینیلیدن فلوراید) با تقویت به وسیله ی نانولوله های کربنی تک جداره تغییر چندانی نخواهد داشت. با این حال، با اضافه کردن نانولوله های کربنی تک جداره ی عامل دار، خواص مکانیکی پلیمر به میزان قابل توجهی بهبود می یابد. به علاوه، روش المان محدود نیز به طور گسترده توسط محققان مختلف برای بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های نانولوله / پلیمر مورد استفاده قرار می گیرد. لی و چو [۱۵] با استفاده از یک روش چند مقیاسی مبتنی بر المان محدود، به بررسی رفتار فشاری نانوکامپوزیت های تقویت شده با نانولوله های کربنی تک جداره پرداختند. برای مدل سازی نانولوله، از روش المان محدود اتمی، برای مدل سازی پلیمر از روش المان محدود پیوسته و برای شبیه سازی برهم کنش بین اتم های نانولوله و پلیمر از المان های خرپا استفاده شد.

جورجانتزینوس و همکاران [۱۷ و ۱۶] از فنرهای غیرخطی برای مدل سازی نانولوله های کربنی تک جداره استفاده نمودند. همچنین، ماتریس پلیمری به صورت محیط پیوسته مدل شده و المان های فنر با سفتی های متغیر برای مدلسازی برهم کنش های موجود در سطح مشترک نانولوله و پلیمر مورد استفاده قرار گرفت.

شکریه و رفیعی [۱۹ و ۱۸] از یک روش المان محدود سه بعدی برای محاسبه ی مدول های طولی، عرضی و برشی نانوکامپوزیت ها استفاده کردند. آنها با مقایسه نتایج حاصل از مدل المان محدود با نتایج قانون مخلوطها، به این نتیجه رسیدند که قانون مخلوطها نمی تواند خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها را به دقت پیش بینی کند. بنابراین، مدل الیاف معادل را برای غلبه بر این مشکل ارائه نمودند.

منطقه گذار از مدل سازی اتمی به مدلسازی پیوسته توسط ورنیک و مگنید [۲۰] مورد بحث قرار گرفت. آنها هم چنین با در نظر گرفتن یک المان حجمی نماینده ی غیر خطی متشکل از نانولوله های کربنی تک جداره، ماتریس پلیمری و فصل مشترک نانولوله / پلیمر، از یک تکنیک مدل سازی چند مقیاسی اتمی - پیوسته برای مطالعه ی رفتار مکانیکی

مکانیکی نانوکامپوزیت های نانولوله / پلی اتیلن پرداختند. بر اساس مشاهدات آنها نانولوله های بلند، باعث افزایش قابل توجه سفتی نانوکامپوزیت ها در مقایسه با پلی اتیلن خالص می شوند. با این حال، هیچ افزایش قابل توجهی برای نانولوله های کوتاه مشاهده نشد.

هان و الیوت [۷] با استفاده از شبیه سازی های دینامیک مولکولی به مطالعه ی پلی متیل متاکریلات و پلی (ام - فنیلن - وینیلن) - کو - [۲ و ۵- دی اکتوکسی - پی - فنیلن (وینیلن)] تقویت شده با نانولوله های کربنی تک جداره پرداختند. نتایج آنها نیز نشان دهنده ی افزایش قابل توجهی در خواص مکانیکی پلیمرهای تقویت شده با نانولوله های کربنی بود. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های نانولوله / اپون ۸۶۲ توسط زو و همکاران [۸] مورد بررسی قرار گرفت. آنها نشان دادند که تقویت اپون ۸۸۲ با نانولوله های کربنی تک جداره ی بلند و کوتاه می تواند مدول یانگ پلیمر را به ترتیب در حدود ۱۰۰٪ و ۲۰٪ بهبود بخشد.

موکاشی و همکاران [۹] با استفاده از شبیه سازی های دینامیک مولکولی، پلی اتیلن آمورف و کریستالی تقویت شده با نانولوله های کربنی تک جداره را مدل کردند. بر اساس نتایج آنها، تقویت پلی اتیلن کریستالی با نانولوله های کربنی منجر به بهبود متوسط خواص مکانیکی پلیمر می شود. با این حال، برای پلی اتیلن آمورف، آنها افزایش قابل توجهی را مشاهده کردند. شبیه سازی های دینامیک مولکولی توسط تسای و همکاران [۱۰] برای بررسی فاصله ی غیر پیوندی و انرژی غیر پیوندی بین نانولوله های کربنی تک جداره و ماتریس پلی امید استفاده شد. به علاوه آنها به منظور برآورد خواص الاستیک نانوکامپوزیت نانولوله / پلی امید، یک مدل میکرومکانیکی سه فاز را به کار بستند. یانگ و همکاران [۱۱] بر اساس شبیه سازی های دینامیک مولکولی و میکرومکانیک پیوسته، یک روش چند مقیاسی را برای مطالعه ی رفتار الاستیک نانوکامپوزیت های نانولوله / پلی پروپیلن ارائه کردند. آنها همچنین از یک مدل چند مقیاسی برای بررسی رفتار الاستوپلاستیک نانوکامپوزیت های نانولوله / پلی پروپیلن استفاده نمودند [۱۲]. علاوه بر این، آنها شبیه سازی های دینامیک مولکولی را به منظور بررسی اثر نقص های تاور - استون - والز بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها به کار بستند [۱۳]. بر اساس نتایج آنها، پلی پروپیلن تقویت شده با نانولوله های معیوب در مقایسه با نانولوله های بی عیب دارای مدول یانگ طولی

نانولوله‌های کربنی تک‌جداره‌ی آرمچير و زيگزاگ با قطر مختلف به عنوان فاز تقويت‌کننده می‌باشند که مشخصات آنها نیز در جدول ۲ دیده می‌شود. لازم به ذکر است که طول نانولوله‌های آرمچير و زيگزاگ به ترتيب ۶۷/۸۷ و ۶۸/۱۶ آنگستروم می‌باشد.

جدول ۱: ویژگی‌های پلی وینیل پیرولیدون استفاده شده

تعداد واحد تکراری	تعداد اتم
۱۱	۱۸۹

جدول ۲: ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی تک‌جداره‌ی استفاده شده

آرمچير	کابریلیتی	(۵ و ۵)	(۸ و ۸)
	قطر (Å)	۶,۷۸	۱۰,۸۵
تعداد اتم	۵۶۰	۸۹۶	
زيگزاگ	کابریلیتی	(۹ و ۰)	(۱۴ و ۰)
	قطر (Å)	۷,۰۵	۱۰,۹۶
	تعداد اتم	۵۷۶	۸۹۶

جدول ۳: اندازه‌ی سلول‌های واحد

درصد حجمی	کابریلیتی نانولوله	اندازه‌های هندسی سلول واحد (Å)	
		Y = Z	X
%۱۰	(۵ و ۵)	۶۸/۸۷	۲۸/۵۲۹۴
	(۹ و ۰)	۶۸/۱۶	۲۹/۲۸۶۱
	(۸ و ۸)	۶۸/۸۷	۳۹/۹۳۵۶
	(۱۴ و ۰)	۶۸/۱۶	۴۰/۲۴۳۸
%۱۵	(۵ و ۵)	۶۸/۸۷	۲۳/۲۹۴۲

جدول ۴: جزئیات سلول‌های واحد

درصد حجمی	کابریلیتی نانولوله	تعداد زنجیره‌ها	چگالی ( $g/cm^3$ )
%۱۰	(۵ و ۵)	۳۰	۱/۲۹
	(۹ و ۰)	۳۱	۱/۲۹
	(۸ و ۸)	۶۱	۱/۲۹
	(۱۴ و ۰)	۶۱	۱/۲۹
%۱۵	(۵ و ۵)	۱۹	۱/۳۳۵

برای تولید سلول واحد، اولین گام قرار گرفتن نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در مرکز یک مکعب مستطیل است. سپس، زنجیره‌های پلیمری به صورت تصادفی حول نانولوله

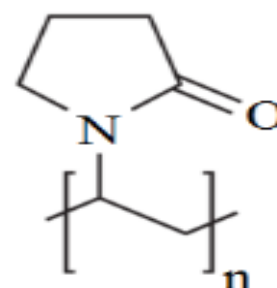
نانوکامپوزیت‌های نانولوله / پلیمر استفاده کردند [۲۱]. یک مدل المان محدود کاملاً اتمی توسط مگناید و همکاران [۲۲] برای مطالعه‌ی رفتار اپوکسی تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی تک‌جداره استفاده شد. با استفاده از المان حجمی نماینده‌ی همگن‌شده در یک تحلیل میکرو مکانیکی، آنها، خواص مؤثر اپوکسی تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی تک‌جداره را پیش‌بینی نمودند. همچنین خواص سطح مشترک نانوکامپوزیت‌های نانولوله / پلیمر با شبیه سازی بیرون کشیدن نانولوله بررسی شد [۲۳].

در کار حاضر، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، خواص مکانیکی پلی وینیل پیرولیدون تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر ساختار اتمی و قطر نانولوله بر مدول‌های برشی و عمودی ماتریس پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار می‌گیرد. به علاوه، بر پایه‌ی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، یک مدل المان محدود ارائه می‌شود که در آن ناپیوستگی‌های فصل مشترک نانولوله / پلیمر در نظر گرفته می‌شود. مزیت این روش نسبت به سایر روش‌های المان محدود این است که با استفاده از آن می‌توان رفتار کلیه‌ی ماتریس‌های پلیمری را بررسی کرد، در حالی که در سایر مدل‌های المان محدود گذشته، تنها پلیمرهای متشکل از اتم‌های کربن و هیدروژن قابل مدل‌سازی بودند.

## ۲- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

### ۲-۱- ساخت سلول واحد

پلی وینیل پیرولیدون به عنوان ماتریس پلیمری مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل (۱) واحد تکراری این زنجیره‌ی پلیمری نشان داده شده است. زنجیره‌های پلیمری با تعداد اتم برابر استفاده می‌شوند.



شکل ۱: واحد تکراری زنجیره‌های پلی وینیل پیرولیدون مورد استفاده به عنوان ماتریس پلیمری [۲۴]

در جدول ۱ مشخصات این زنجیره ارائه شده است. به علاوه،

مولکول ثابت، حجم ثابت و دمای ثابت) به سلول های واحد اعمال شود. این مرحله به مدت ۵۰ps با گام زمانی ۱fs و تحت دمای ۳۰۰K انجام می گیرد. برای انتگرال گیری از معادلات حرکت، الگوریتم سرعت - ولت مورد استفاده قرار می گیرد. در مرحله ی بعد، شرط NPT (تعداد ثابت مولکول، فشار ثابت و دمای ثابت) به سلول واحد اعمال می شود. برای این منظور، فشار و دمای سیستم به ترتیب ۱atm و ۳۰۰K در نظر گرفته می شوند. شرط NPT به مدت ۱۰۰ps با گام زمانی ۱fs انجام می شود.

### ۳- مدل سازی المان محدود

#### ۳-۱- مدل سازی نانولوله های کربنی تک جداره

نانولوله های کربنی تک جداره را می توان به صورت ساختارهای قاب فضایی تلقی کرد، به طوری که رفتارشان توسط روش های مکانیک کلاسیک قابل توصیف باشد. به این منظور یک مدل المان محدود سه بعدی شامل المان های تیر برای باندها و جرم های متمرکز برای اتم های کربن استفاده می شود. خواص الاستیک این تیرها به وسیله معادل قرار دادن مکانیک مولکولی و مکانیک سازه های تعیین می گردد. مقادیر زیر برای المان های تیر مورد استفاده قرار می گیرند [۲۵]:

$$\begin{aligned} d &= 1.466 \text{ \AA} \\ G &= 8.701 \times 10^{-9} \text{ N/\AA}^2 \\ E &= 5.488 \times 10^{-8} \text{ N/\AA}^2 \end{aligned} \quad (1)$$

که  $E$ ،  $G$  و  $d$  به ترتیب مدول یانگ، مدول برشی و قطر المان های تیر می باشند.

#### ۳-۲- مدل سازی ماتریس

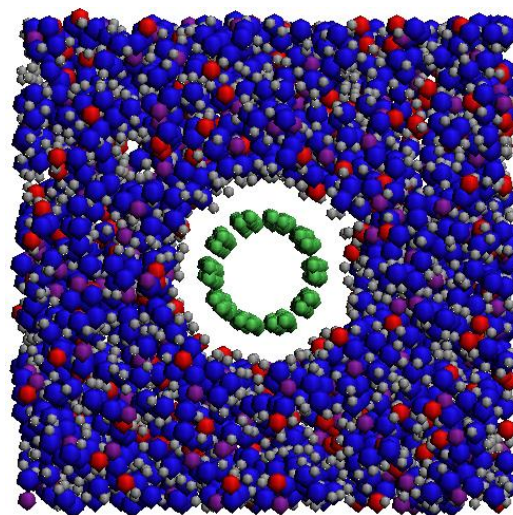
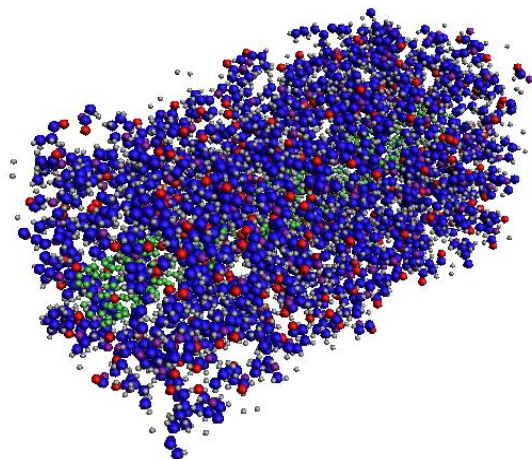
از آنجا که تعداد اتم های زنجیره های پلیمری در مقایسه با نانولوله های کربنی بسیار بیشتر می باشد، شبیه سازی زنجیره های پلیمری با استفاده از مدل سازی المان محدود اتمی به حجم بسیار گسترده تری از محاسبات نیاز دارد. از طرفی، از آنجا که زنجیره های پلیمری در ماتریس پلیمری به شدت متراکم می باشند، می توان ماتریس را به صورت یک محیط پیوسته در نظر گرفت.

#### ۳-۳- مدل سازی سطح مشترک

به منظور بررسی کامل خواص مکانیکی کامپوزیت های تقویت شده با نانولوله های کربنی، درک کامل ماهیت انتقال

پخش می شوند. چگالی نانولوله  $2.1 \text{ g/cm}^3$  بوده و چگالی ماتریس پلیمری  $1.20 \text{ g/cm}^3$  می باشد. اندازه ی سلول های واحد در جدول ۳ و جزئیات آنها در جدول ۴ ارائه شده است.

محور نانولوله ها در جهت  $x$  در نظر گرفته شده است. بنابراین، اندازه ی سلول های واحد در جهت  $x$  برابر با طول نانولوله ها است. ساختار نانولوله های کربنی تک جداره بدون نقص در نظر گرفته شده است. علاوه بر این، از آنجا که سلول های واحد نماینده ی سلولی به طول بی نهایت می باشد، ظرفیت اتم های کربن واقع در انتهای نانولوله ها با اتم های هیدروژن پر نمی شود. در شکل (۲) طرح کلی سلول واحد نانولوله / پلیمر نشان داده شده است. رنگ های آبی، سفید، قرمز و بنفش به ترتیب برای نشان دادن اتم های کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن استفاده شده است.

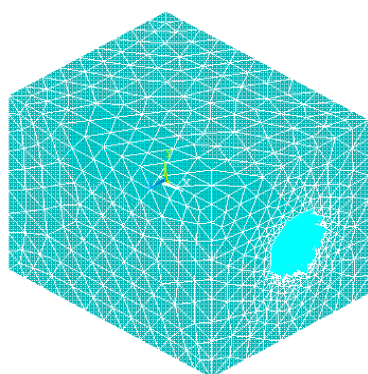


شکل ۲: سلول واحد پلی وینیل پیرولیدون / نانولوله

#### ۲-۲- متعادل سازی

پس از به حداقل رساندن انرژی، شرط NVT (تعداد

با استفاده از مختصات اتم‌های آن مدل‌سازی شده و پیوندهای بین اتم‌های نانولوله با استفاده از روش المان محدود اتمی شبیه‌سازی می‌شود. در مرحله‌ی بعد ماتریس پلیمری به صورت پیوسته مدل‌سازی می‌شود. برای مدل‌سازی سطح داخلی آن که احاطه‌کننده‌ی نانولوله است، ابتدا نزدیک‌ترین اتم‌ها به سطح نانولوله را پیدا کرده و با اتصال آنها به هم یک سطح نامنظم تشکیل می‌دهیم. با این کار در واقع، تأثیر شکل‌گیری نامنظم ماتریس پلیمری حول نانولوله‌ی کربنی را وارد مدل المان محدود نموده‌ایم. نمای نهایی سلول واحد مدل‌سازی شده به روش المان محدود در شکل (۳) نشان داده شده است.



سلول واحد



سطح داخلی ماتریس پلیمری

شکل ۳: مدل المان محدود سلول واحد

برای مدل‌سازی ماتریس پلیمری از المان سه بعدی SOLID285 استفاده شده است [۲۷]. این المان برای مدل‌سازی مش‌های غیرمنظم مناسب است. شکل المان با چهار گره تعریف شده که در هر گره سه درجه‌ی آزادی انتقالی در سه جهت x، y و z وجود دارد. از المان BEAM188 برای مدل‌سازی المان‌های تیر ساختار نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود. این المان که برای تحلیل تیرهای نازک تا نسبتاً ضخیم مناسب است، بر اساس تئوری تیر تیموشنکو عمل کرده و در آن اثرات تغییر شکل برشی در نظر گرفته می‌شود. المان BEAM188 یک

بار در سطح مشترک بین نانوله و ماتریس ضروری است. به طور کلی، سطح مشترک را می‌توان به صورت منطقه‌ای تعریف کرد که دو قسمت مجزا با پاسخ‌های ساختاری مختلف را جدا می‌کند. بسته به مسئله‌ی موجود و مقیاس طولی، سطح مشترک را می‌توان به صورت یک سیستم پیوسته و یا گسسته مدل‌سازی کرد. از آنجا که در اینجا با ابعاد نانو سر و کار داریم و همچنین برای مدل‌سازی نانولوله‌های کربنی از روش مدل‌سازی المان محدود اتمی استفاده می‌شود، به نظر می‌رسد که مدل‌سازی سطح مشترک به صورت گسسته، مناسب‌ترین روش مدل‌سازی باشد.

برهم‌کنش بین اتم‌های سطح داخلی ماتریس پلیمری و اتم‌های نانولوله با استفاده از پتانسیل ون‌دروالس توصیف می‌شود. به این منظور تابع پتانسیل لنارد جونز ۶-۱۲ مورد استفاده قرار می‌گیرد که به صورت رابطه (۲) بیان می‌شود:

$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (2)$$

که در آن  $R$  فاصله بین اتمی بوده و  $\epsilon$  و  $\sigma$  پارامترهای لنارد - جونز می‌باشند که به نوع اتم‌های دارای برهم‌کنش ون‌دروالس بستگی دارند. اگر  $R_1$  فاصله اولیه بین اتم‌های ماتریس پلیمری و نانولوله‌ی کربنی باشد، برای تعریف برهم‌کنش در سطح مشترک بین اتم‌های ماتریس و پلیمر با استفاده از روش المان محدود می‌توان از المان‌های فنر استفاده کرد. برای به دست آوردن سفتی این فنرها از معادله‌ی (۲) نسبت به  $R_1$  مشتق می‌گیریم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$k_{vdw} = \frac{d^2U(R_1)}{dR_1^2} = 24\epsilon \left( 26 \frac{\sigma^{12}}{R_1^{14}} - 7 \frac{\sigma^6}{R_1^8} \right) \quad (3)$$

با توجه به این که در کار حاضر، زنجیره‌های پلیمری از اتم‌های مختلفی تشکیل شده‌اند، با توجه به نوع اتم سطح داخلی ماتریس پلیمری، ثابت فنریت بین این اتم و اتم کربن نانولوله، تعریف می‌شود [۲۶]. المان‌های فنر تنها بین اتم‌هایی قرار می‌گیرند که فاصله‌ی بین آنها از  $\frac{5}{2}\sigma$  کمتر باشد.

#### ۴- نتایج

برای مدل‌سازی نانولوله، موقعیت اتم‌ها از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استخراج می‌شود. سپس ساختار نانولوله

دوم به انرژی پتانسیل حاصل از اعمال تغییر شکل مربوط می شود که در آن  $F_i^{\alpha\beta}$  و  $r_j^{\alpha\beta}$  به ترتیب مؤلفه های  $i$ ام نیروی بین اتم های  $\alpha$  و  $\beta$  و مؤلفه های  $j$ ام فاصله بین آنهاست. محور نانولوله بر محور  $x$  منطبق شده و کرنش واقعی با نرخ  $\frac{10^8}{s}$  به سلول واحد اعمال می گردد. آزمون کشش تک محوره در جهت طولی صورت می گیرد. منحنی-های تنش - کرنش تا کرنش مهندسی ۳٪ رسم و شیب منحنی به عنوان مدول سلول های واحد در نظر گرفته شده است.

برخی از نوسانات در منحنی تنش و کرنش مشاهده شده است. بنابراین، برای به دست آوردن مدول الاستیک نانوکامپوزیت ها، از تقریب حداقل مربعات منحنی های تنش و کرنش استفاده می شود. برای شبیه سازی شرایط آزمون واقعی، تست کشش تحت ترموستات NPT انجام می گیرد. فشار جهت های عمود بر بارگزاری در مقدار ۱ atm کنترل می شود. دما در این حالت برابر با ۳۰۰ K است. پس از متعادل سازی سلول واحد در هر گام بارگزاری، تنش و ویرال محاسبه می شود.

در شکل (۵)، منحنی های تنش - کرنش به دست آمده از آزمون کشش در راستای محور نانولوله ترسیم شده است. درصد حجمی برابر با ۱۰٪ در نظر گرفته شده است. در این شکل، اثر قطر و کاپالیته بر نمودار تنش - کرنش مورد بررسی قرار گرفته است. همان طور که انتظار می رود، تقویت ماتریس های پلیمری با نانولوله های کربنی باعث افزایش قابل توجه مقاومت در راستای طولی خواهد شد. با توجه به این شکل ها مشخص است که برای تست کشش در راستای طولی، نمونه های تقویت شده با نانولوله های زیگزاگ، نسبت به سلول های واحد حاوی نانولوله های آرمچیر، مقاومت بیشتری از خود نشان می دهند. به علاوه، هم برای نمونه های تقویت شده با نانولوله های آرمچیر و هم زیگزاگ، باعث کاهش شیب نمودار خواهد شد.

به منظور بررسی اثر درصد حجمی بر روی منحنی تنش - کرنش پلیمرهای تقویت شده با نانولوله های کربنی تک جداره، سلول های واحد با دو درصد حجمی مختلف (۱۰٪ و ۱۵٪) در نظر گرفته شده است. کلیه موارد با یک نانولوله ی آرمچیر (۵ و ۵) تقویت شده اند. نتایج حاصل از تست را می توان در شکل (۶) مشاهده کرد. همان طور که دیده می شود، برای تنش تک کششی تک محوره در امتداد

المان خطی دو گره می باشد که در سه بعد دارای شش درجه ی آزادی در هر گره می باشد. این درجات آزادی به ترتیب عبارتند از سه انتقال در سه جهت  $x$ ،  $y$  و  $z$  و سه چرخش حول این سه محور [۲۷]. برای مدلسازی المان های فتر نماینده ی برهم کنش های ون دروالس بین اتم های سطح داخلی ماتریس پلیمری و اتم های نانولوله از المان COMBIN14 استفاده می شود. این المان دارای توانایی مدل سازی فتر طولی و یا پیچشی در یک، دو و یا سه بعد می باشد. حالت طولی، یک المان محوری کششی - فشاری با سه درجه آزادی در هر گره (انتقال در سه جهت  $x$ ،  $y$  و  $z$ ) است [۲۷].

برای به دست آوردن مدول یانگ طولی، کلیه ی درجات آزادی گرہ های واقع بر یک طرف سلول واحد مقید شده و به طرف دیگر جابجایی معادل با ۳٪ کرنش اعمال می شود. پس از انجام تحلیل، با تقسیم مجموع نیروهای به وجود آمده بر روی گرہ های تکیه گاهی بر مساحت سطح مقطع، مدول یانگ محاسبه خواهد شد.

#### ۴-۱- توزیع اتمی پلیمر

توزیع اتم پلیمری در یازده مکان متمایز در امتداد طول سلول واحد به دست آمده است. در هر موقعیت، در مختصات زاویه ای مختلف، نزدیک ترین اتم به سطح نانولوله یافت می شود و مختصات شعاعی آنها در شکل (۴) نشان داده شده است.

با توجه به این شکل ها، می توان نتیجه گرفت که اتم های پلیمر در اطراف نانولوله ها ترتیب یکسانی ندارند.

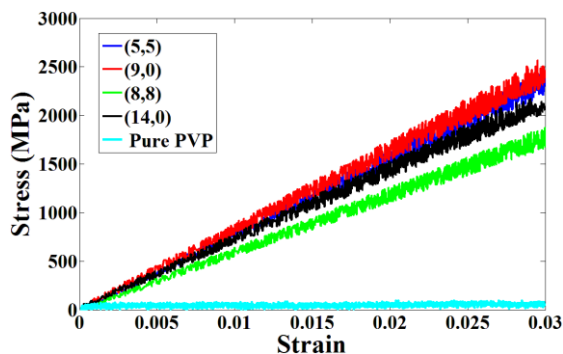
#### ۴-۲- منحنی تنش و کرنش

هنگامی که حالت تعادل به دست آمد، برای به دست آوردن منحنی های تنش - کرنش، سلول های واحد تحت بارگزاری قرار می گیرند. مؤلفه های تنش با استفاده از تئوری ویرال به دست می آید. با توجه به این تئوری، تنش ها به صورت رابطه (۴) محاسبه می شوند:

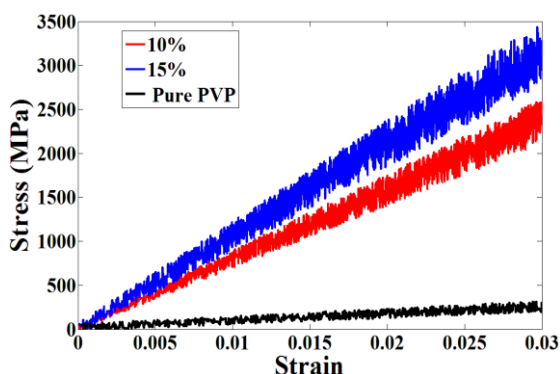
$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left( M^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right) \quad (4)$$

که در آن  $V = \sum_{\alpha} V^{\alpha}$  حجم سلول واحد و  $V^{\alpha}$  حجم اتم است. جمله ی اول داخل پرانتز مرتبط با انرژی جنبشی بوده و در آن  $M^{\alpha}$ ،  $v_i^{\alpha}$  و  $v_j^{\alpha}$  که به ترتیب جرم و مؤلفه های  $i$  و  $j$  سرعت اتم  $\alpha$  می باشند. همچنین، جمله ی





شکل ۵: اثر کایرالیتهی نانولوله بر منحنی تنش - کرنش طولی پلی وینیل پیرولیدون / نانولوله کربنی (درصد حجمی ۱۰٪)



شکل ۶: اثر درصد حجمی بر منحنی تنش - کرنش طولی پلی وینیل پیرولیدون / نانولوله کربنی (۵ و ۵)

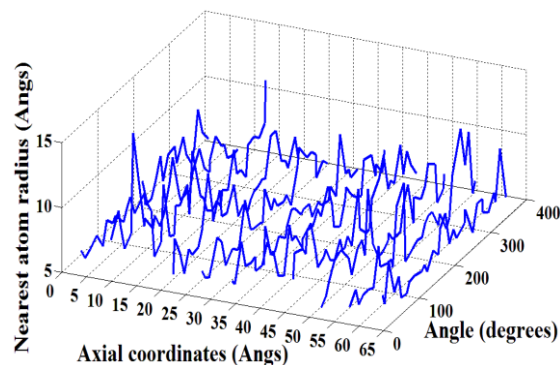
جدول ۵: خواص الاستیک نانوکامپوزیت پلی وینیل پیرولیدون / نانولوله

درصد	کایرالیتهی نانولوله	المان محدود	دینامیک مولکولی	درصد خطا
۱۰٪	(۵ و ۵)	۷۱/۶۳	۷۸/۴۳	۸٪/۱۶۷
	(۹ و ۰)	۷۶/۹۵	۸۱/۵۵	۵٪/۱۶۴
	(۸ و ۸)	۵۳/۳۸	۵۹/۰۱	۹٪/۱۵۴
	(۱۴ و ۰)	۶۳/۱۹	۷۱/۳۵	۱۱٪/۴۴
۱۵٪	(۵ و ۵)	۹۵/۸۱	۱۰۴/۸۰	۸٪/۱۵۸
پلیمر خالص	---	---	۲/۲۶	---

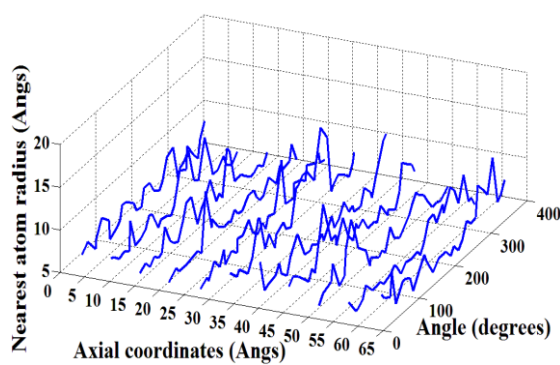
### ۴-۳- خواص الاستیک

خواص الاستیک محاسبه شدهی پلیمر تقویت شده با نانولوله‌های کربنی تک‌جاره با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مدل المان محدود در جدول ۳ ارائه شده‌اند. با توجه به این جدول می‌توان نتیجه گرفت که مدول یانگ طولی پلیمرهای تقویت شده با نانولوله در مقایسه با پلیمر خالص، افزایش قابل توجهی دارد به علاوه، با مقایسه‌ی نتایج مربوط به پلیمرهای تقویت شده با نانولوله‌های آرمچیر (۵ و ۵) با درصد‌های حجمی مختلف

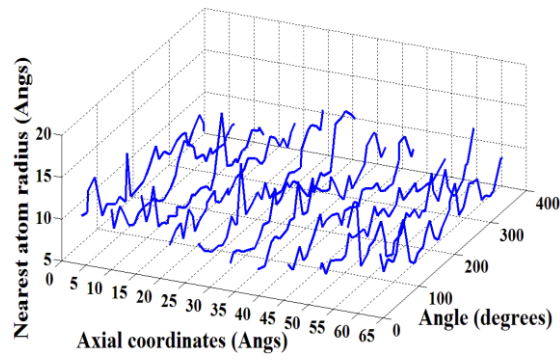
محور نانولوله، افزایش درصد حجمی باعث افزایش شیب نمودار تنش - کرنش سلول واحد خواهد شد.



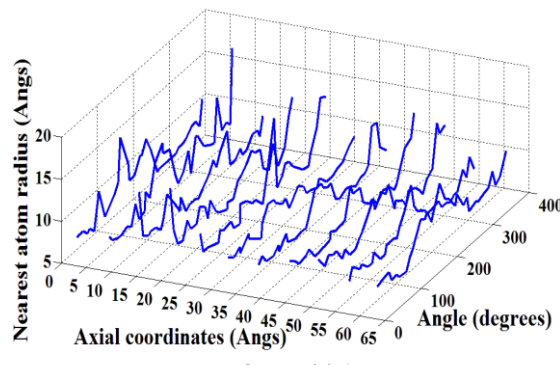
نانولوله (۵ و ۵)



نانولوله (۹ و ۰)



نانولوله (۸ و ۸)



نانولوله (۱۴ و ۰)

شکل ۴: توزیع اتمی ماتریس پلی وینیل پیرولیدون در مقابل فاصله‌ی شعاعی از سطح نانولوله برای درصد حجمی ۱۰٪

مولکولی پیش‌بینی می‌کند.

### ۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، یک روش المان محدود که توانایی مدل‌سازی ناهمواری‌های فصل مشترک نانولوله / پلیمر را دارد، ارائه شد. مزیت دیگر این روش، قابلیت مدل‌سازی کلیه ماتریس‌های پلیمری متشکل از اتم‌های مختلف است. با استفاده از این دو روش، خواص مکانیکی ماتریس پلی وینیل پیرولیدون تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی تک جداره در برابر بارگذاری کششی در راستای طولی بررسی شد. مشاهده شد که مدل المان محدود ارائه شده توانایی آن را دارد که نتایج روش دینامیک مولکولی را با دقت قابل قبولی پیش‌بینی کند. با مقایسه‌ی ضرایب همبستگی مدل‌های محاسبه شده از دو روش به قطر نانولوله‌ی مورد استفاده برای تقویت ماتریس پلیمری، تفاوتی در حدود ۴/۸۵٪ بین دو ضریب همبستگی به دست آمد. نشان داده شد که افزودن نانولوله‌های کربنی به ماتریس‌های پلیمری باعث تقویت قابل توجه خواص مکانیکی خواهد شد. به علاوه با بررسی اثر ساختار اتمی بر مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها دیده شد که در قطر برابر، نانولوله‌های زیگزاگ از نانولوله‌های آرمچیر بهبود بیشتری را در مدول الاستیسیته ایجاد می‌کنند. همچنین، افزایش درصد حجمی نانولوله در ماتریس پلیمری، باعث افزایش مدول یانگ نانولوله خواهد شد.

می‌توان نتیجه گرفت که افزایش درصد حجمی نانولوله باعث افزایش مدول یانگ طولی خواهد شد.

با توجه به این جدول، ضریب همبستگی قطر و مدول یانگ حاصل از روش دینامیک مولکولی برابر با ۰/۸۳۷۵- می‌باشد. همچنین، ضریب همبستگی قطر و مدول یانگ حاصل از روش المان محدود، ۰/۸۷۸۱- به دست می‌آید. همان گونه که مشاهده می‌شود، در هر دو مورد، همبستگی منفی نزدیک به ۱- به دست می‌آید. به علاوه، اختلاف ضرایب همبستگی در حدود ۴/۸۵٪ می‌باشد که ناچیز است.

همان‌طور که دیده می‌شود، اثر نانولوله‌های زیگزاگ در تقویت مدول یانگ طولی ماتریس‌های پلیمری از نانولوله‌های آرمچیر با قطر مشابه برجسته‌تر است. همچنین افزایش قطر منجر به کاهش فاصله‌ی بین نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاگ می‌گردد. در نتیجه، با افزایش قطر، اثر ساختار اتمی بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها کاهش خواهد یافت. یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی قطر نانولوله‌های کربنی تک جداره است. همان‌طور که در جدول دیده می‌شود، سلول‌های واحد تقویت‌شده با نانولوله‌های با قطرهای بزرگتر، مدول یانگ طولی کوچک‌تری را اختیار می‌کنند.

به علاوه مشاهده می‌شود، مدل استفاده شده می‌تواند با دقت قابل قبولی نتایج به دست‌آمده با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را پیش‌بینی کند. نکته‌ی جالب توجه این است که در کلیه‌ی موارد مدل المان محدود، نتایج را کمتر از روش شبیه‌سازی دینامیک

### ۶- مراجع

- [1] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, "Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness", *Advanced Materials*, Vol. 12, No. 10, 2000, pp. 750-753.
- [2] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young, "Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites", *Chemistry of Materials*, Vol. 12, No. 4, 2000, pp. 1049-1052.
- [3] R. Haggenueller, H. H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, "Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods", *Chemical Physics Letters*, Vol. 330, No. 3-4, 2000, pp. 219-225.
- [4] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites", *Applied Physics Letters*, Vol. 76, 2000, pp. 2868-2870.
- [5] M.S. Shaffer, A.H. Windle, "Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composites", *Advanced Materials*, Vol. 11, No. 11, 1999, pp. 937-941.
- [6] S.J.V. Frankland, V.M. Harik, G.M. Odegard, D.W. Brenner, T.S. Gates, "The stress-strain behavior of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation", *Composites Science and*



- Technology, Vol. 63, No. 11, 2003, pp. 1655-1661.
- [7] Y. Han, J. Elliott, "Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites", *Computational Materials Science*, Vol. 39, No. 2, 2007, pp. 315-323.
- [8] R. Zhu, E. Pan, A.K. Roy, "Molecular dynamics study of the stress-strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 447, No. 1-2, 2007, pp. 51-57.
- [9] V.V. Mokashi, D. Qian, Y. Liu, "A study on the tensile response and fracture in carbon nanotube-based composites using molecular mechanics", *Composites science and technology*, Vol. 67, No. 3-4, 2007, pp. 530-540.
- [10] J.L. Tsai, S.H. Tzeng, Y.T. Chiu, "Characterizing elastic properties of carbon nanotubes/polyimide nanocomposites using multi-scale simulation", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 41, No. 1, 2010, pp. 106-115.
- [11] S. Yang, S. Yu, W. Kyoung, D.S. Han, M. Cho, "Multiscale modeling of size-dependent elastic properties of carbon nanotube/polymer nanocomposites with interfacial imperfections", *Polymer*, Vol. 53, No. 2, 2012, pp. 623-633.
- [12] S. Yang, S. Yu, J. Ryu, J.M. Cho, W. Kyoung, D.S. Han, M. Cho, "Nonlinear multiscale modeling approach to characterize elastoplastic behavior of CNT/polymer nanocomposites considering the interphase and interfacial imperfection", *International Journal of Plasticity*, Vol.41, 2013, pp. 124-146.
- [13] S. Yang, S. Yu, M. Cho, "Influence of Thrower-Stone-Wales defects on the interfacial properties of carbon nanotube/polypropylene composites by a molecular dynamics approach", *Carbon*, Vol.55, 2013, pp. 133-143.
- [14] M. Bohlén, K. Bolton, "Molecular dynamics studies of the influence of single wall carbon nanotubes on the mechanical properties of Poly (vinylidene fluoride)", *Computational Materials Science*, Vol. 68, 2013, pp. 73-80.
- [15] C. Li, T.W. Chou, "Multiscale modeling of compressive behavior of carbon nanotube/polymer composites", *Composites science and technology*, Vol. 66, No. 14, 2006, pp. 2409-2414.
- [16] S.K. Georgantzinos, G.I. Giannopoulos, N.K. Anifantis, "Investigation of stress-strain behavior of single walled carbon nanotube/rubber composites by a multi-scale finite element method", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol. 52, No. 3, 2009, pp. 158-164.
- [17] G.I. Giannopoulos, S.K. Georgantzinos, N.K. Anifantis, "A semi-continuum finite element approach to evaluate the Young's modulus of single-walled carbon nanotube reinforced composites", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 41, No. 8, 2010, pp. 594-601.
- [18] M.M. Shokrieh, R. Rafiee, "On the tensile behavior of an embedded carbon nanotube in polymer matrix with non-bonded interphase region", *Composite Structures*, Vol. 92, No. 3, 2010, pp. 647-652.
- [19] M.M. Shokrieh, R. Rafiee, "Investigation of nanotube length effect on the reinforcement efficiency in carbon nanotube based composites", *Composite Structures*, Vol. 92, No. 10, 2010, pp. 2415-2420.
- [20] J.M. Wernik, S.A. Meguid, "Coupling atomistics and continuum in solids: status, prospects, and challenges", *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, Vol. 5, 2009, pp. 79-110.
- [21] J.M. Wernik, S.A. Meguid, "Multiscale modeling of the nonlinear response of nano-reinforced polymers", *ActaMechanica*, Vol. 217, No. 1-2, 2011, pp. 1-16.
- [22] S.A. Meguid, J.M. Wernik, Z.Q. Cheng, "Atomistic-based continuum representation of the effective properties of nano-reinforced epoxies", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 47, No. 13, 2010, pp. 1723-1736.
- [23] J.M. Wernik, B.J. Cornwell-Mott, S.A. Meguid, "Determination of the interfacial properties of carbon nanotube reinforced polymer composites using atomistic-based continuum model", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 49, No. 13, 2012, pp. 1852-1863.
- [24] M. Valero, B. Esteban, R. Peláez, and L.J. Rodríguez, "Naproxen: hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin: polyvinylpyrrolidone ternary complex formation", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Vol. 48, No. 3-4, 2004, pp. 157-163.
- [25] R. Ansari, S. Rouhi, "Atomistic finite element model for axial buckling of single-walled carbon nanotubes", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 43, No. 1, 2010, pp. 58-69.
- [26] M.P. Allen, D.J. Tildesley, "Computer simulation of liquids" Oxford university press, 1989.
- [27] ANSYS Inc. Theory manual. SAS IP Inc.