http://mme.modares.ac.ir

مجله علمی پژوهشی

مهندسی مکانیک مدرس

اسفند ۱۳۹۲، دوره ۱۳ شماره ۱۲ ص‌ص ۲۵-۳۵

مقاله پژوهشی کامل
تاریخ دریافت ۹۲/۲/۳۱
تاریخ پذیرش ۹۲/٤/۶
ارائه در سایت ۹۲/۹/۳۰

مدل‌سازی سفتی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی با توزیع تصادفی گرافن و با استفاده از مدل ترکیبی دینامیک‌مولکولی-مایکرومکانیک

محمود مهرداد شکریه[۱*]، زهرا شکریه[۲]، سید مجید هاشمیان‌زاده[۳]

۱- استاد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران
۳- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران
* تهران، صندوق پستی ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶، shokrieh@iust.ac.ir

چکیده- در این پژوهش با ترکیب روش‌های دینامیک مولکولی و مایکرومکانیک، مدلی جدید برای مدل‌سازی سفتی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی با توزیع تصادفی ارایه گردید. به دلیل محدودیت نرم‌افزار دینامیک مولکولی، قابلیت مدل‌سازی نانوکامپوزیت با ابعاد واقعی صفحه گرافن وجود ندارد. بدین منظور چندین ساختار مختلف المان حجمی معرف حاوی تک‌لایه گرافن با مساحت دلخواه، محصور در محیط اپوکسی در نرم‌افزار مدل شده و سفتی طولی، عرضی و در جهت ضخامت المان حجمی معرف نانوکامپوزیت محاسبه شد. سپس با برازش منحنی سفتی بر حسب ابعاد نانوذره، سفتی المان حجمی معرف حاوی گرافن با ابعاد واقعی پیش‌بینی شد. برای لحاظ کردن تأثیر توزیع تصادفی صفحات گرافن درون پلیمر بر روی سفتی نانوکامپوزیت، از روابط مایکرومکانیک استفاده گردید. روش فوق، مدل ترکیبی دینامیک‌مولکولی-مایکرومکانیک نامیده شده است. برای اعتبارسنجی مدل، آزمایش انجام شد. نتایج مدل ارایه شده جدید، تطابق مناسب با نتایج آزمایشگاهی دارد.

کلیدواژگان: سفتی، گرافن، نانوکامپوزیت، دینامیک‌مولکولی، مایکرومکانیک، روش آزمایشی.

Modeling of stiffness of graphene/epoxy nanocomposites with randomly distributed graphene using a combined molecular dynamics-micromechanics method

M. M. Shokrieh[1*], Z. Shokrieh[2], S. M. Hashemianzadeh[3]

1-Prof., School of Mech. Eng., Iran Univ. of Sci. and Tech., Tehran, Iran
2- MSc Student, School of Mech. Eng., Iran Univ. of Sci. and Tech., Tehran, Iran
3- Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Iran Univ. of Sci. and Tech., Tehran, Iran
* P.O.B. 16846-13114, Tehran, Iran. shokrieh@iust.ac.ir

Abstract- By combining the molecular dynamics and micromechanics methods, a new approach is presented. The molecular dynamics method is used to model the stiffness of the graphene/epoxy nanocomposites containing one layer of nano graphene embedded in epoxy resin. Three representative volume elements (RVE) are selected and the longitudinal, transverse and normal stiffnessesof RVEs with arbitrary graphene size are simulated. The best curve is fitted to each stiffness diagram and stiffnesses of the RVE in three directions with true graphene size are investigated. In order to consider the effect of randomly graphene sheets distribution in epoxy resin, micromechanical approach is used. Finally, the stiffness of the nanocomposites with randomly distributed graphene is calculated. An experimental program is conducted. The result of the modeling is well agreed with the experimental data.

Keywords: Stiffness, Graphene, Nanocomposites, Molecular Dynamics, Micromechanics, Experimental Method.

Archive of SID

www.SID.ir

۱- مقدمه

توسعه دانش مواد و سازه های کامپوزیت در کنار پیدایش شاخه جدیدی از علوم بنیادی به نام نانوفناوری، منجر به خلق نسل نوینی از مواد کامپوزیت شده است که به نام نانوکامپوزیت‌ها شناخته می‌شوند. به طور کلی، یک ماده نانوکامپوزیت، ساختاری است که فاصله‌های تکرار شونده بین فازهای مختلف تشکیل دهنده، در سطح نانو باشد [۱]. گرافن به عنوان یک تقویت کننده نانویی، به دلیل خواص مکانیکی، انتقال الکترون و مساحت وسیع سطح به موضوع جذابی برای محققین تبدیل شده است. وقتی مقادیر کمی از این صفحات نازک کربنی بطور مناسب با پلیمری ترکیب شوند، می‌توانند خواص فیزیکی پلیمر را بطور فزاینده‌ای بهبود دهند [۲].

یکی از روش‌هایی که برای پیش‌بینی خواص نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، شیوه مدل‌سازی چند مقیاسی تصادفی می‌باشد. شکریه و رفیعی [۳] با استفاده از این مفهوم، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربن و رزین را بررسی کرده‌اند. آن‌ها با استفاده از المان تیر برای پیوندهای کربن-کربن نانولوله، استفاده از فنرهای غیر خطی برای پیوندهای واندروالس در فاز واسط نانولوله و رزین و در نظر گرفتن محیط رزین به صورت محیط پیوسته به پیش‌بینی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پرداختند و توانستند تأثیر توزیع تصادفی طول‌های مختلف نانولوله، جهت تصادفی نانولوله‌ها و میزان انحنا در نانولوله را بصورت تصادفی در مدل‌سازی اعمال کنند. در مدل‌سازی این محققان، محیط رزین بصورت یک محیط پیوسته در نظر گفته شده است.

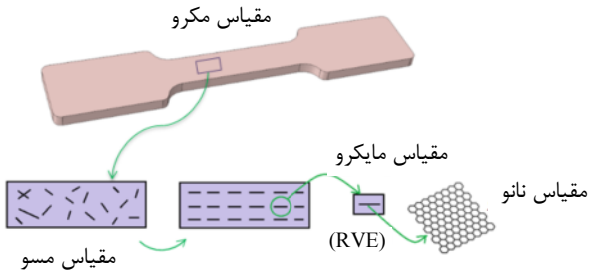
برای در نظر گرفتن رزین بصورت یک محیط گسسته باید به سراغ روش‌های مدل‌سازی اتمی رفت. استفاده از مدل‌سازی اتمی به منظور شناسایی رفتارهای محلی و موضعی در مقیاس نانو برای نانوکامپوزیت‌ها ضروری و غیر قابل اجتناب است. معذلک با توجه به محدویت‌های موجود در امکانات سخت‌افزارها، روش مدلسازی‌ها به تعداد بسیار کم اتم‌ها محدود می‌شود و توانایی رویارویی با شبکه حاوی تعداد بیشماری از اتمها را ندارد. به همین دلیل، اکثر تحقیقات انجام شده بر اساس استفاده از روش مدل‌سازی اتمی، بر روی مدل‌سازی گرافن یا پلیمر به شکل منفرد صورت گرفته است، مثلاً گائو و همکارش [۴] خواص مکانیکی از جمله سفتیتک‌لایه گرافن را تحت بارگذاری کششی و فشاری توسط دینامیک‌مولکولی کوانتومی بدست آورده‌اند. یان و همکارانش [۵] به تأثیر عیوب بر روی استحکام شکست گرافن توسط دینامیک‌مولکولی پرداخته‌اند. ادگارد و همکارانش [۶] به مدل‌سازی مولکولی پلیمر اپوکسی پرداخته و خواص مکانیکی از جمله سفتی و مدول برشی را با توجه به درصد زنجیره‌ای شدن پلیمر بدست آورده‌اند. بعضی از تحقیقات نیز برروی کامپوزیت هایحاویصفحات گرافن صورتگرفته است. اواستی و همکارانش [۷] رفتار بین وجهی یک لایه گرافن و پلیمر را توسط دینامیک مولکولی گزارش کرده‌اند. رحمان و همکارش [۸] توسط دینامیک‌مولکولی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی را شبیه‌سازی کرده و استحکام و سفتی نانوکامپوزیت را بدست آوردند. این محققان برای پیش‌بینی سفتی نانوکامپوزیت، تعداد لایه‌های گرافن را تا سه عدد افزایش داده‌اند. به علت محدودیتی که ذکر شد، مدل‌سازی‌های انجام شده در تحقیقات این محققان به یک صفحه گرافن با طول محدود (نه واقعی) به همراه رزین اطراف آن معطوف شده است. لذا مدل‌های فوق نمی‌توانند محیط مادی کامل را شبیه‌سازی نمایند و باید به دنبال راه‌حلی برای استخراج نتایج نمونه کامل بود.

در تحقیق حاضر به شبیه‌سازی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی پرداخته شده و با در نظر گرفته مفهوم المان حجمی معرف، سفتی نانوکامپوزیت توسط ترکیب روش‌های دینامیک مولکولی و مایکرومکانیک، مدل‌سازی شده است. در نهایت برای اعتبارسنجی نتایج حاصل از مدل‌سازی، آزمایش صورت گرفته و بین این دو مقایسه صورت گرفته است. نتایج مقایسه فوق حاکی از موفقیت مدل ارایه شده در این تحقیق می‌باشد.

۲- فلسفه مدل‌سازی

مدل ارایه شده در این تحقیق ترکیبی از روش‌های دینامیک مولکولی و مایکرومکانیک می‌باشد. شکل ۱ چگونگی گذار از مقیاس مکرو به مسو، میکرو و رسیدن به مقیاس نانو را نمایش می‌دهد. برای بدست آوردن سفتی نانوکامپوزیت، نقطه شروع مدلسازی در مقیاس نانو می‌باشد و برای رسیدن به خواص نمونه در مقیاس مکرو باید خلاف جهت فلش‌ها در شکل ۱ را طی کرد. در مقیاس نانو برهم کنش بین اتمی، وضعیت پیوند اتمی، قطر، طول و آرایش پیکربندی صفحه گرافن مدنظر است.

Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۱ نمایش شماتیک مدل‌سازی در سطوح مختلف

خروجی مقیاس مذکور، خواص مکانیکی صفحه گرافن به صورت منفرد خواهد بود. در مقیاس مایکرو صفحه گرافن به همراه رزین احاطه کننده آن و برهم کنش بین این دو محیط مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در این مقیاس کیفیت پیوند در فاز واسط بین صفحه گرافن و رزین اطراف مورد توجه قرار می‌گیرد که این پدیده روی انتقال بار از محیط رزین به صفحه گرافن تأثیرگذار است. چندین ساختار مختلف المان حجمی معرف[1] حاوی تک‌لایه گرافن محصور در محیط اپوکسی در نرم‌افزار مدل شده و سفتی طولی، عرضی و در جهت ضخامت المان حجمی معرف نانوکامپوزیت بدست آورده شده است. در سطح مسو نحوه توزیع صفحات گرافن درون محیط پلیمری مورد توجه قرار گرفته و در انتها به وسیله روابط مایکرومکانیک در فضای مکرو، سفتی نانوکامپوزیت با توزیع تصادفی گرافن بدست آورده می‌شود.

۳- مقدمات مدل‌سازی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک تکنیک مدل‌سازی عددی برای مطالعه رفتار مولکولی یک ماده می‌باشد که در نهایت می‌توان خواص توده ماده را در ابعاد بزرگ بدست آورد [۹،۱۰]. مرحله اول در فرایند مدل‌سازی ایجاد ساختار اتمی، مولکول مورد نظر می‌باشد. این شامل تعریف دقیقی از نوع المان، بار جزئی اتم‌ها، پیوندهای ارتباط دهنده اتم‌ها، مکان اتم‌ها و شرایط مرزی آن‌ها می‌باشد. ابتدایی‌ترین واحد در یک مدل اتمی کامل، یک اتم می‌باشد که حرکت آن طی بازه‌های زمانی شبیه‌سازی محاسبه می‌شود. مشخص کردن میدان نیرویی[2] (پتانسیل)، برای تعریف نحوه برهمکنش اتم‌ها و مولکول‌ها، بسیار مهم است. با وجود میدان های نیرویی مختلف از جمله: CVFF[3]، CHARMM[4]، COMPASS[5] و PCFF[6]، میدان نیرویی باید انتخاب شود که تمام برهمکنش‌های پیوندی و غیرپیوندی (پیوندهای یونی، پیوندهای کووالانس، پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای فلزی، برهم‌کنش‌های کلمبیک و نیروهای واندروالس) را در نظر بگیرد.

برای محاسبات دینامیک مولکولی[7] لازم است که سیستم اتمی ساخته شده به سطح مجاز انرژی برسد. به این منظور با اختصاص مقادیر اولیه به سیستم، انرژی آن باید حداقل شود. با مشخص بودن موقعیت‌های اولیه همه اتم‌ها، می‌توان انرژی پتانسیل کلی سیستم، U را بدست آورد. این انرژی برابر مجموع انرژی تمام اتم‌ها که توسط میدان نیرویی مشخص می‌شود، می‌باشد. سپس U با تغییر دادن موقعیت اتم‌ها، کمینه می‌شود. در تئوری، این انرژی کمینه، که بیانگر سطح تعادل ترمودینامیکی است، بهترین نحوه چیدمان اتم‌ها برای انجام عملیات روی سیستم می‌باشد.

شبیه‌سازی دینامیک‌مولکولی طبق قانون دوم نیوتن مکانیک کلاسیک، بر برهم‌کنش نیروها در میان اتم‌ها تکیه دارد. نیروی F_i که بر اتم i اثر می‌کند، بصورت رابطه (۱) بیان می‌شود [۱۱].

$$F_i = m_i a_i \qquad (۱)$$

که در این رابطه m_i جرم اتم و a_i شتاب اتم می‌باشد. F_i شامل تمام برهم‌کنش‌های اتم‌های مجاور می‌باشد و طبق رابطه (۲) تعریف می‌شود.

$$F_i = \sum_{j=1,2,\ldots,n;j\neq i} \left(\frac{-\partial U}{\partial r_{ij}}\right) \qquad (۲)$$

در رابطه (۲) r_{ij} فاصله بین اتم i و j است و n تعداد اتم‌های مجاور اتم i می‌باشد. وقتی F_i محاسبه شد، شتاب اتم i بدست می‌آید و با داشتن شتاب از طریق روش انتگرال‌گیری عددی، می‌توان سرعت و موقعیت اتم را در آن بازه زمانی بدست آورد. به دلیل این که محاسبه نیروی برهم‌کنش اتم‌ها بصورت تحلیلی غیر قابل حل است، انتگرال‌گیری‌های عددی با رویکرد اختلاف محدود برای هر نمو بازه زمانی انجام می‌شود. یک روش نسبتاً ساده، الگوریتم ورلت[8]، می‌باشد. این الگوریتم برای

1. Representative Volume Element (RVE)
2. Force Field

3. Consistent Valance Force Field
4. Chemistry at Harvard Molecular Mechanics
5. Condensed-Phase Optimized Molecular Potentialsfor Atomistic Simulation Studies
6. Polymer Consistent Force Field
7. Molecular Dynamics
8. Verlet Algorithm

Archive of SID
www.SID.ir

تخمین موقعیت و شتاب اتم‌ها توسط بسط مرتبه اول سری تیلور بکار می‌رود. توسط این الگوریتم، دینامیک حرکت (برای موقعیت و سرعت) برای تمام اتم‌ها را می‌توان بصورت تکراری بدست آورد. پس از به تعادل رسیدن سیستم، سیستم آماده انجام عملیات برای محاسبه خواص مکانیکی می‌شود. در این تحقیق برای شبیه‌سازی دینامیک‌مولکولی، از نرم‌افزار متریال استودیو[1] [۱۲] استفاده شده است.

۴- محاسبه خواص مکانیکی

از شبیه‌سازی دینامیک‌مولکولی می‌توان برای محاسبه خواص مکانیکی یک سیستم، از جمله سفتی استفاده نمود. روش کار به این صورت است که ابتدا با اعمال مقدار کوچکی کرنش (۰/۰۰۱) به سلول، ساختار دچار تغییر می‌شود. این در حالی است که بطور هم‌زمان دیگر کرنش‌ها صفر نگه داشته می‌شوند. سپس سیستم ناپایدار به شرایط تعادل رسانده می‌شود. وقتی سیستم به تعادل رسید، تنش متناظر با آن توسط تئوری ویریال [۱۳] محاسبه شده و ماتریس سفتی C_{ij} سیستم بصورت مشتق تنش نسبت به کرنش متناظر بدست می‌آید.

$$C_{ij} = \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta\varepsilon_j} \qquad (۳)$$

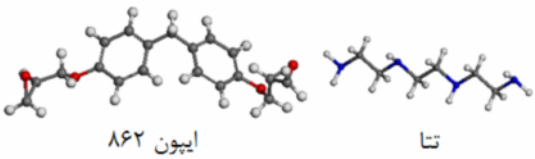
در این معادله مؤلفه‌های σ_{ij} از طریق رابطه (۴) محاسبه می‌شود.

$$\sigma = -\frac{1}{V_0}\left(\sum_{i<j} r_{ij} f_{ij}^{\mathrm{T}}\right) \qquad (۴)$$

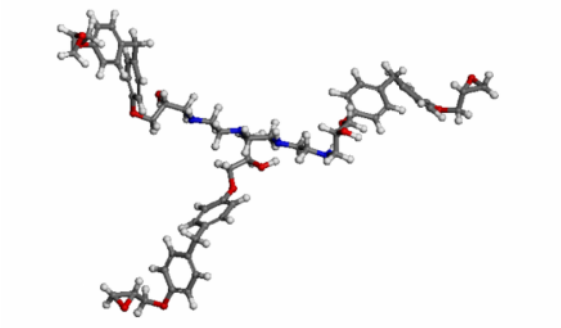
در معادله (۴) r_{ij} و f_{ij} به ترتیب بیانگر فاصله اتمی و نیروی برهم‌کنش متناظر بین هر دو اتمی که در فاصله شعاع انقطاع قرار دارند، می‌باشند. V_0 بیانگر حجم کل المان حجمی معرف می‌باشد. لازم به ذکر است که در این معادله، به دلیل این که مدل در دمای صفر کلوین شبیه‌سازی شده است، از تأثیرات دما بر روی محاسبه تنش صرف‌نظر شده است [۱۴].

۵- مدل‌سازی المان حجمی معرف کامپوزیت گرافن/پلیمر

برای مدل‌سازی المان حجمی معرف ابتدا لازم است که ساختار صفحه گرافن و پلیمر در نرم‌افزار ایجاد شود. صفحه گرافن تشکیل شده از اتم‌های کربن که هریک با سه پیوند کوالانس به طول ۱/۴۲ انگستروم با هم ارتباط برقرار کرده و اتم‌های مرزی توسط هیدروژن قطع شده‌اند. پلیمر اپوکسی مدل‌سازی شده شامل ایپون۸۶۲[2] و عامل پخت تتا[3] می‌باشد. ساختار ایپون ۸۶۲ و عامل پخت تتا در شکل ۲ رسم شده است. مونومر ایپون۸۶۲ دارای دو قسمت انفعالی است. همچنین عامل پخت تتا دارای چهار قسمت انفعالی می‌باشد. در حین فرایند اتصال عرضی[4] اگر مونومرهای اپوکسی و عامل پخت تتا در فاصله مناسبی نسبت بهم قرار گیرند ممکن است بین قسمت انفعالی اپوکسی ایپون۸۶۲ و عامل پخت تتا پیوندهای جدیدی برقرار شود. که در نهایت منجر به تشکیل یک مولکول اپوکسی می‌شود. این فاصله مناسب معمولاً بین ۴ تا ۱۰ انگستروم می‌باشد [۸]. شکل ۳ نشان دهنده یک مولکول پلیمر اپوکسی متصل شده می‌باشد. پس از مدل‌سازی لایه گرافن در سطح نانو، مدل‌سازی در سطح مایکرو مدنظر قرار می‌گیرد. در این سطح گرافن به همراه پلیمر اطراف آن به عنوان یک کامپوزیت مورد بررسی قرار خواهد گرفت. بدین منظور باید المان حجمی معرف متناظر با این سطح را در نظر گرفته شود. المان حجمی معرف (RVE) شامل مساحت مشخصی از صفحه گرافن و پلیمر اطراف آن می‌باشد.



شکل ۲ ساختار اتمی مولکول اپوکسی ایپون ۸۶۲ و مولکول تتا



شکل ۳ ساختار اتمی مولکول اپوکسی متصل شده

1. Material Studio

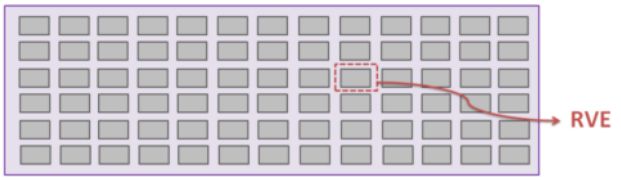
2. Epon862
3. Teta (Triethylenetetramine) Curing Agent
4. Cross Linking

Archive of SID
www.SID.ir

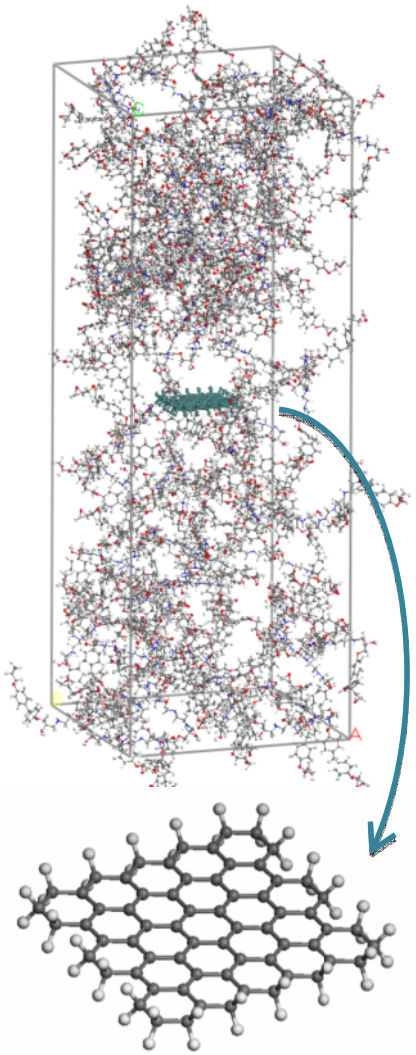
گرافن آزمایش شده در این تحقیق دارای طول، عرض و ضخامت به ترتیب ۱۰ میکرومتر، ۱۰ میکرومتر و ۸ نانومتر می‌باشد. درصد وزنی پرکننده در نمونه‌های آزمایشگاهی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی معادل ۱٪ است. شکل ۴ نمایش دهنده المان حجمی معرف (یا واحدهای تکرار شونده حاوی یک لایه گرافن و پلیمر اطراف آن) در درون نمونه توده‌ای می‌باشد. این شکل با فرض هم سو بودن لایه‌های گرافن در پلیمر می‌باشد.

با توجه به این که طول پیوند کربن-کربن ۰/۱۴۲ نانومتر است، مدل کردن المان حجمی معرف حاوی صفحه گرافنی به طول و عرض ۱۰ میکرون در نرم‌افزار دینامیک مولکولی غیر ممکن است. زیرا برای مدل‌سازی گرافن تنها، بطور تقریبی فقط در راستای طول المان حجمی معرف ، ۷۰۴۲۲ اتم کربن باید ایجاد شود. با احتساب اتم‌های کربن در راستای عرض و ضخامت، مدل کردن المان حجمی معرف به این ابعاد، به علت تعداد بسیار زیاد اتم‌ها دارای حجم محاسبات بسیار بالایی بوده و شبیه‌سازی آن توسط کامپیوتر غیر ممکن می‌شود، پس باید به دنبال راه‌حل دیگری بود. برای رفع این مشکل در مدل‌سازی، تک لایه گرافن درون المان حجمی معرف با ابعاد دلخواه اختیار شده است. این المان حجمی معرف در نرم‌افزار مدل‌سازی شده و سفتی آن بدست آورده شده است. سپس مساحت تک لایه گرافن چندین بار تغییر داده شده و سفتی المان‌های حجمی معرف با ابعاد جدید توسط نرم‌افزار محاسبه گشته است. لازم به ذکر است که در تمامی المان‌های حجمی معرف درصد وزنی پرکننده[1] (wt%) مساوی می‌باشد. با مشخص شدن تأثیر مساحت تک لایه گرافن بر روی سفتی المان حجمی معرف، سفتی المان حجمی معرف با ابعاد واقعی صفحه گرافن پیش‌بینی شده است. برای مدل کردن المان حجمی معرف از شرایط مرزی متناوب استفاده شده است. شکل ۵ المان‌های حجمی معرف حاوی تک‌لایه گرافن محصور در محیط اپوکسی را نمایش می‌دهد.

در جدول ۱ می‌توان انواع المان‌های حجمی معرف مدل‌سازی شده، در نرم‌افزار دینامیک‌مولکولی را مشاهده کرد. میانگین فاصله گرافن-اپوکسی کمتر از ۳ انگستروم و شعاع انقطاع برابر ۱۰ انگستروم در نظر گرفته شده است.



شکل ۴ انتخاب المان حجمی معرف از نمونه توده‌ای



شکل ۵ المان حجمی معرف حاوی تک لایه گرافن محصور در محیط اپوکسی

این جدول بیانگر تغییر ابعاد المان حجمی معرف و تعداد مولکول اپوکسی موجود در المان حجمی معرف نسبت به تغییر ابعاد صفحه گرافن می‌باشد. در تمامی مدل‌ها چگالی سیستم بین ۰/۹ تا ۱/۱ گرم بر سانتی متر مکعب نگاه داشته شده است.

1. Filler Content

www.SID.ir

جدول ۱ مشخصات سلول شبیه‌سازی

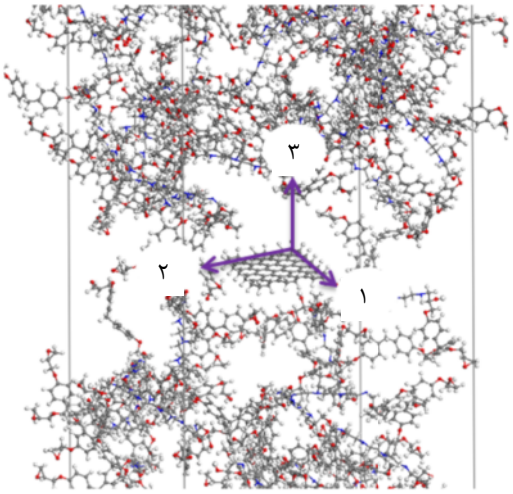
ساختار	مساحت صفحه گرافن (A^2)	اندازه سلول شبیه‌سازی(A^3)	تعداد مولکول اپوکسی	تعداد اتم‌های سلول شبیه‌سازی
۱	۸/۴۴×۸/۵۱	۳۰×۳۰×۶۶/۵	۳۳	۵۲۳۷
۲	۶/۰۵×۲۱/۲۲	۲۷/۵۵×۴۲/۷۲×۹۱	۵۹	۹۳۶۱
۳	۱۲/۷۰×۱۳/۴۳	۳۵×۳۵ ×۱۱۵	۷۶	۱۲۰۴۲

در مدل‌سازی از میدان نیرویی کامپس [۱۰،۹] استفاده شده است. در فرایند شبیه‌سازی بعد از حداقل کردن انرژی سیستم، برای دست‌یابی به ساختار مولکولی پایدار برای نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی، سیستم به ترتیب تحت شرایط NVT (بیانگر ثابت‌بودن تعداد اتم‌ها، حجم و دما در فرایند شبیه‌سازی) و NPT (بیانگر ثابت‌بودن تعداد اتم‌ها، فشار و دما در فرایند شبیه‌سازی) قرار داده شده است.

سیستم تحت شرایط NVT در دمای ۱۵۰۰ کلوین برای ۸۰ پیکوثانیه قرار داده شده است. این کار به منظور اعمال انرژی جنبشی کافی به اتم‌های مولکول‌ها برای رسیدن به ساختار همگن المان حجمی معرف می‌باشد. فرایند NPT در فشار صفر اتمسفر برای رسیدن المان حجمی معرف به شرایط مرزی بدون بار[1] قرار داده شده است. به دلیل این که میدان نیرویی کامپس برای مواد آلی و غیر آلی در دمای صفر کلوین صادق است، دمای فرایند NPT در صفر درجه کلوین در نظر گرفته شده است. دو مرحله برای کاهش دما در فرایند NPT وجود دارد. در مرحله اول، دما در ۳۰۰ درجه کلوین برای ۶۰ پیکوثانیه قرار داده شده و در مرحله بعد دما در صفر درجه کلوین برای ۸۰ پیکوثانیه قرار داده می‌شود. پس از دست‌یابی به یک سیستم در حال تعادل، سیستم پایدار شده تحت انجام عملیات برای محاسبه خواص مکانیکی قرار می‌گیرد.

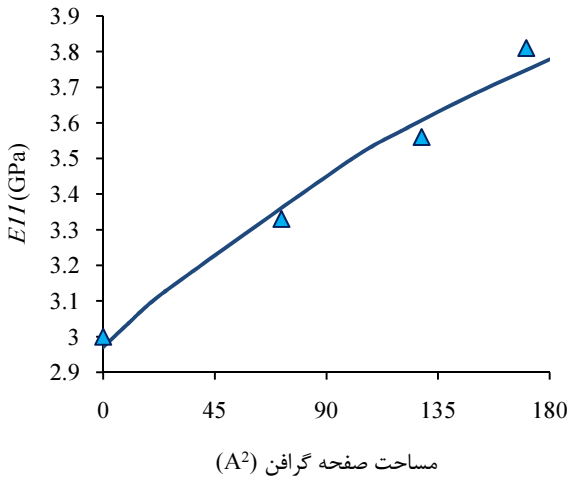
۶- نتایج مدل‌سازی المان‌های حجمی معرف کامپوزیت گرافن/پلیمر

در این تحقیق چندین ساختار مختلف برای المان حجمی معرف حاوی تک‌لایه گرافن محصور در محیط اپوکسی در قسمت مدل‌سازی بررسی شد. برای همه ساختارها مدول‌های یانگ در راستای طول (E_{11})، عرض (E_{22}) و ضخامت (E_{33}) بدست آورده شده است. راستاهای ۱، ۲ و ۳ در شکل ۶ مشخص شده‌اند.



شکل ۶ راستاهای ۱، ۲ و ۳ در المان حجمی معرف

در نمودارهای شکل‌های ۷ تا ۹ به ترتیب می‌توان مقادیر E_{11}، E_{22} و E_{33} را بر حسب مساحت صفحه گرافن محصور در المان حجمی معرف را مشاهده کرد. این مقادیر با علامت مثلث نشان داده شده‌اند. بهترین منحنی برازش این نقاط، در هر نمودار رسم شده است.

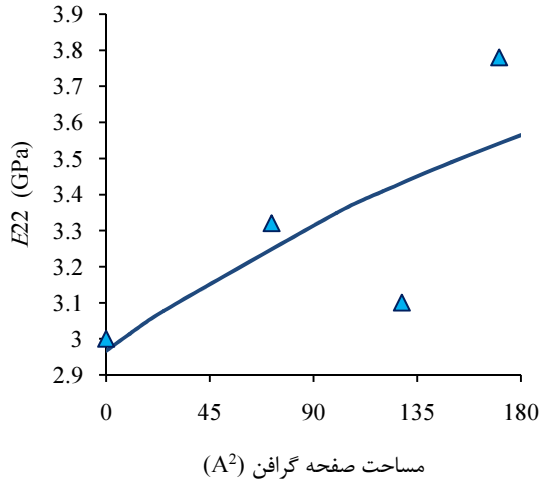


شکل ۷ نمودار سفتی در راستای ۱ بر حسب مساحت صفحه گرافن

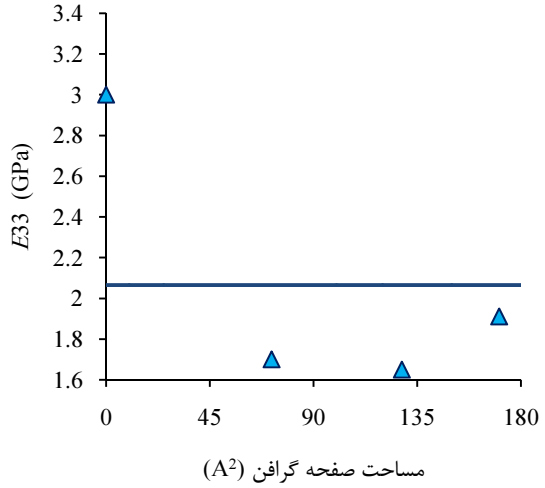
در نمودارهای شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود که مقدار E_{11} و E_{22} با افزایش مساحت تک لایه گرافن افزایش می‌یابد. معادله منحنی برازش این دو نمودار در روابط (۵) و (۶) مشخص شده است.

1. Traction-Free

www.SID.ir



شکل ۸ نمودار سفتی در راستای ۲ بر حسب مساحت صفحه گرافن



شکل ۹ نمودار سفتی در راستای ۳ بر حسب مساحت صفحه گرافن

$$E_{11} = \frac{5.369x + 1054}{x + 354.9} \qquad (۵)$$

$$E_{22} = \frac{4.984x + 1268}{x + 427.5} \qquad (۶)$$

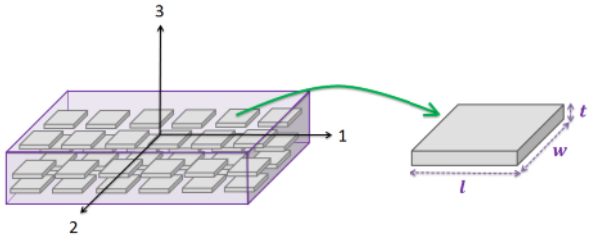
که در این روابط x مساحت صفحه گرافن می‌باشد. برای برازش منحنی در نمودار E33 بر حسب مساحت تک لایه گرافن، از یک خط استفاده شده زیرا مقدار E_{33} متأثر از مساحت صفحه گرافن نیست. حال برای بدست آوردن سفتی المان حجمی معرف با ابعاد واقعی صفحه گرافن، از روابط تئوری بهره گرفته می‌شود. با استفاده از معادلات هالپین و تسای [۱۵-۱۷] و نتایج پژوهش‌های فوی [۱۸]، آدامز و دونر [۱۹] که روابطی را برای سفتی کامپوزیت‌های تقویت شده با پرکننده‌های مستطیلی شکل ارائه داده‌اند، می‌توان معادلات سفتی را در سه جهت ۱، ۲ و ۳ برای کامپوزیت حاوی صفحات گرافن طبق روابط (۷تا ۹) ارایه نمود.

$$E_{11} = E_m \frac{1 + 2\left(\frac{\frac{w+l}{2}}{t}\right)\left(\frac{E_f - E_m}{E_f + 2\left(\frac{\frac{w+l}{2}}{t}\right)E_m}\right)V_f}{1 - \left(\frac{E_f - E_m}{E_f + 2\left(\frac{\frac{w+l}{2}}{t}\right)E_m}\right)V_f} \qquad (۷)$$

$$E_{22} = E_m \frac{1 + 2\left(\frac{\frac{w+l}{2}}{t}\right)\left(\frac{E_f - E_m}{E_f + 2\left(\frac{\frac{w+l}{2}}{t}\right)E_m}\right)V_f}{1 - \left(\frac{E_f - E_m}{E_f + 2\left(\frac{\frac{w+l}{2}}{t}\right)E_m}\right)V_f} \qquad (۸)$$

$$E_{33} = E_m \frac{1 + 2\left(\frac{E_f - E_m}{E_f + 2E_m}\right)V_f}{1 - \left(\frac{E_f - E_m}{E_f + 2E_m}\right)V_f} \qquad (۹)$$

که در این معادلات l، w و t به ترتیب طول، عرض و ضخامت پرکننده گرافن می‌باشد. E_f و E_m بیانگر سفتی پرکننده، سفتی ماتریس و V_f درصد حجمی پرکننده می‌باشد. در این روابط فرض شده که صفحات گرافن بصورت هم‌سو درون پلیمر توزیع شده‌اند. این فرض در ادامه اصلاح شده و صفحات گرافن بصورت تصادفی درون پلیمر توزیع خواهد شد. شکل ۱۰ محورهای مختصات را در کامپوزیت حاوی صفحات گرافن همسو نشان می‌دهد.



شکل ۱۰ محورهای مختصات در کامپوزیت حاوی صفحات گرافن هم‌سو

www.SID.ir

همان طور که ذکر شد، ضخامت گرافن آزمایش شده در این تحقیق ۸ نانومتر می‌باشد. گرافنی با این ضخامت، حدوداً دارای ۲۳ لایه گرافن روی هم چیده شده می‌باشد. در روابط (۷و۸) نسبت ترم $(l+w)/t$ برای اندازه واقعی گرافن برابر ۲۵۰۰ (۸ نانومتر/۲۰میکرون) می‌باشد. در مدل‌سازی به دلیل محدودیت در زیاد شدن تعداد اتم‌ها، یک لایه گرافن مدل شده است. این به آن معنی است که ضخامت لایه گرافن برابر ۳/۴ انگستروم قرار داده شده است و برای دست‌یابی به مقدار ۲۵۰۰ برای نسبت $(l+w)/t$ باید صفحه گرافنی به مساحت ۱۸۰۶۲۵۰۰ انگستروم مربع در نرم‌افزار مدل شود ولی به دلیل محدودیت نرم‌افزار دینامیک‌مولکولی، نمی‌توان سلول واحدی با لایه گرافنی به این مساحت مدل‌سازی کرد. برای این منظور از معادله منحنی‌های برازش شده در نمودارهای شکل‌های ۷ تا ۹ استفاده شده و مقدار سفتی المان حجمی معرف با اندازه واقعی صفحه گرافن بدست آمده است. این مقادیر در جدول ۲ ارایه شده‌اند.

حال با داشتن سفتی المان معرف حجمی با ابعاد واقعی صفحه گرافن در سه راستای ۱، ۲ و ۳ باید به دنبال روشی بود که بتواند توزیع تصادفی صفحات گرافن درون پلیمر را در محاسبات لحاظ کند. بدین منظور از روابط مایکرومکانیک استفاده می‌شود.

۷- مدل‌سازی سفتی نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر با توزیع تصادفی صفحات گرافن با استفاده از مدل ترکیبی دینامیک‌مولکولی-مایکرومکانیک

بعد از پیش‌بینی مقادیر سفتی در سه راستای ۱، ۲ و ۳ برای المان معرف حجمی با ابعاد واقعی صفحه گرافن توسط نرم‌افزار دینامیک‌مولکولی، نوبت به محاسبه سفتی نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر با توزیع تصادفی صفحات گرافن می‌رسد. در سطح مسو، مدل از منظر جهت‌گیری صفحات گرافن بررسی می‌شود.

جدول ۲ مقادیر سفتی المان حجمی معرف با ابعاد واقعی صفحه گرافن

E_{11} (GPa)	E_{22} (GPa)	E_{33} (GPa)
۵/۳۶	۴/۹۸	۲/۰۶

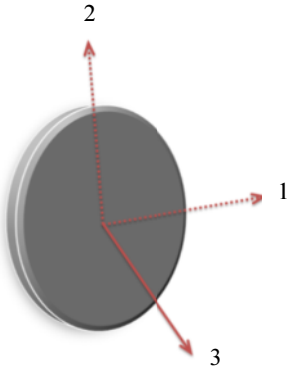
استفاده از مدل‌سازی دینامیک‌مولکولی هرچند می‌تواند اطلاعات مفیدی در خصوص برهم‌کنش بین صفحه گرافن و محیط اطراف و پدیده انتقال بار از بستر پلیمری به صفحه گرافن فراهم سازد؛ ولی در سطح مسو که با توده‌ای از صفحات گرافن با توزیع تصادفی مواجه هستیم، نمی‌تواند کارامد باشد. با مرور پژوهش‌های پیشین [۷،۵،۴] معلوم می‌شود که شبیه‌سازی‌های مبتنی بر مدل‌سازی اتمی یا دینامیک‌مولکولی یا به حالت صفحه گرافن منفرد محدود شده و یا المان حجمی مورد مطالعه توسط آن‌ها تنها شامل یک صفحه گرافن محصور در پلیمر بوده است. رحمان و همکارش [۸] برای مدل‌سازی سفتی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی، یک لایه گرافن را در محیط پلیمر قرار داده و مدول یانگ بالک آن را برای درصدهای وزنی گرافن (۱، ۳ و ۵ درصد) گزارش کرده‌اند. به علت کلوخگی صفحات گرافن و افت خواص مکانیکی از جمله سفتی، امکان آزمایش نمونه‌های نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی در درصد وزنی‌های بالای یک درصد وجود ندارد و نمی‌توان نتایج سفتی حاصل از مدل‌سازی این محققان در درصد وزنی‌های ۳ و ۵ درصد را با نتایج آزمایش مقایسه کرد. ولی مقایسه نتایج ارایه شده توسط آنها برای سفتی نانوکامپوزیت در ۱ درصد وزنی با نتایج آزمایشگاهی اختلاف زیادی (۶۰ درصد) را نتیجه می‌دهد. بدین منظور در این تحقیق، برای اولین بار مدل ترکیبی دینامیک مولکولی- مایکرومکانیک ارایه شده است. در این مدل بعد از پیدا کردن سفتی المان حجمی معرف حاوی تک لایه گرافن/پلیمر توسط دینامیک مولکولی، از روابط مایکرومکانیک برای پیدا کردن خواص نانوکامپوزیت با توزیع تصادفی صفحات گرافن استفاده شده است. وان و همکارانش [۲۰] رابطه (۱۰) را برای استخراج سفتی کامپوزیت حاوی پرکننده ریز صفحه دیسکی شکل[1] که بطور تصادفی در فضای سه بعدی در داخل ماتریس پراکنده شده، ارایه کرده‌اند. شکل ۱۱ ریز صفحه دیسکی شکل را نمایش می‌دهد.

با استفاده از رابطه (۱۰) و مقادیر موجود در جدول ۲ می‌توان سفتی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی را با توزیع تصادفی صفحات گرافن درون پلیمر بدست آورد. در نهایت مدل ترکیبی دینامیک مولکولی-مایکرومکانیک سفتی معادل ۳/۵۸ گیگاپاسکال را برای نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی در یک درصد

1. Disk-Like Platelet

www.SID.ir
Archive of SID

وزنی پرکننده با توزیع تصادفی صفحات گرافن درون پلیمر گزارش می‌کند.



شکل ۱۱ محورهای مختصات در ریز صفحه دیسکی شکل

$$E_{\text{random-3D}}^{\text{Platelets}} = 0.49E_{11} + 0.51E_{33} \quad (۱۰)$$

برای اعتبارسنجی این مقدار سفتی برای نانوکامپوزیت، در این تحقیق نمونه‌های نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی با ۱ درصد وزنی گرافن ساخته شده و تحت آزمایش کشش تک محوری قرار گرفته و سفتی آن بدست آورده شده است. در قسمت بعد جزئیات ساخت و آزماش نمونه‌های نانوکامپوزیت تشریح گشته است.

۸- ساخت نمونه‌های آزمایشگاهی و انجام آزمایشات

صفحات گرافن تهیه شده در این تحقیق دارای طول و عرضی در حدود ۱۰ میکرون و ضخامت ۸ نانومتر می‌باشند. از رزین ایپون۸۶۲ به عنوان زمینه استفاده شده است. مراحل تهیه نمونه‌های نانو کامپوزیت به این صورت است که پس از توزین رزین و پرکننده مورد نیاز بر حسب یک درصد وزنی گرافن در درون بشر، ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه با دستگاه همزن مکانیکی هم خورده تا پراکندگی قابل قبولی از پرکننده درون زمینه حاصل شود. با استفاده از دستگاه آلتراسونیک با توان و فرکانس به ترتیب ۲۰۰ وات و ۱۲ کیلوهرتز به مدت ۳۰ دقیقه برای جداسازی نانوذرات و پخش بهتر آنها استفاده شده است. سپس، محتوی بشر به مدت حداقل ۱۵ دقیقه درون محفظه خلأ (فشار ۱ میلی بار) قرار گرفته تا حباب‌های به دام افتاده در درون رزین، از بین بروند. پس از افزودن مقدار وزنی مورد نیاز از سخت کننده به بشر حاوی زمینه و پرکننده، به آرامی به مدت حداکثر ۵ دقیقه و با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه با همزن مکانیکی هم زده می‌شود. بعد از اتمام فرایند همزدن مکانیکی محتوای بشر به درون محفظه خلأ منتقل شده تا حباب‌های بوجود آمده در درون زمینه، به سبب همزدن مکانیکی، از بین بروند. پس از اتمام فرایند خلأ، محتوای بشر به درون قالب‌ها انتقال داده شده تا در حین پخت به شکل قالب درآیند. پس از اتمام فرایند پخت، جهت تکمیل و به حداکثر رساندن پیوندهای عرضی، فرایند باز پخت[1] به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد اعمال شده است. نهایتاً نمونه‌ها پس از سمباده‌زنی به ضخامت استاندارد رسیده و نواقص سطحی (از جمله حباب‌های سطحی، چین و چروک‌های سطحی ناشی از انقباض[2] رزین حین فرایند پخت و باز پخت) از بین برده شده و برای آزمایش کشش و اندازه‌گیری سفتی آماده شده‌اند. سرعت بارگذاری نمونه‌های کشش، مطابق استاندارد ASTM D638، ۲ میلی‌متر بر دقیقه در نظر گرفته شده است. در شکل ۱۲ نمونه‌های نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی با یک درصد وزنی گرافن قبل و بعد از آزمایش کشش تک محوری نمایش داده شده‌اند.

بعد از انجام آزمایش کشش تک محوره بر روی نمونه‌های نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی، سفتی نمونه‌ها محاسبه شده و در شکل ۱۳ مشخص شده است. در این شکل مقدار متوسط نتایج سفتی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی از طریق آزمایش (۳/۴۱ گیگاپاسکال) با مقدار سفتی بدست آمده از مدل دینامیک مولکولی-مایکرومکانیک (۳/۵۸ گیگاپاسکال) رسم شده است. خطای نتایج بدست آمده از مدل نسبت به آزمایش حدود ۵ درصد می‌باشد. این نتیجه، نشان دهنده موفقیت مدل روش ارایه شده در این تحقیق در پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی می‌باشد.

۹- خلاصه و نتیجه‌گیری

در این تحقیق با ارتباط برقرار کردن بین دو شاخه مهندسی مکانیک و شیمی و با استفاده از مدل ترکیبی دینامیک مولکولی-مایکرومکانیک، سفتی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی بدست آورده شده است.

1. Post Cure
2. Shrinkage

www.SID.ir
Archive of SID

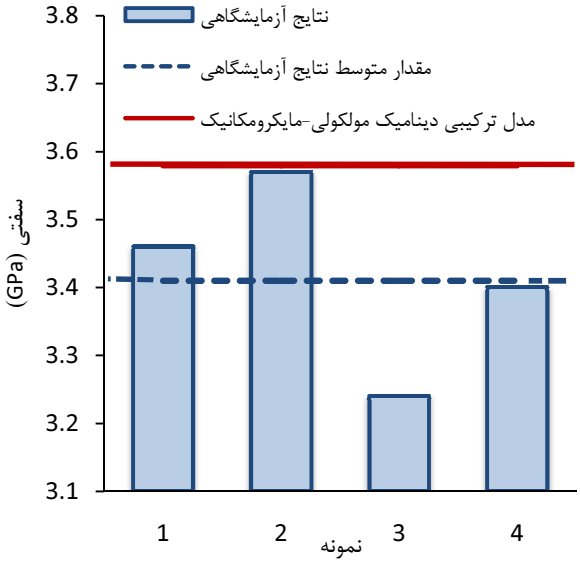


الف- قبل از آزمایش



ب- بعد از آزمایش

شکل ۱۲ نمونه‌های نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی



شکل ۱۳ نمودار مقایسه نتایج سفتی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی حاصل از آزمایش و مدل‌سازی در یک درصد وزنی پرکننده

در اکثر پژوهش‌های پیشین، مدل‌سازی تک‌لایه گرافن یا پلیمر بطور مجزا صورت گرفته است. لذا در این تحقیق نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی مدل‌سازی شده و تأثیر توزیع تصادفی صفحات گرافن دردون پلیمر بر روی سفتی نانوکامپوزیت در نظر گرفته شده است. هدف از پژوهش حاضر، مدل‌سازی تحلیلی و عددی سفتی نانوکامپوزیت‌های گرافن/اپوکسی با توزیع تصادفی می‌باشد. بدین منظور با ترکیب روش‌های دینامیک‌مولکولی و مایکرومکانیک، مدلی جدید ارایه شد. برای بدست آوردن سفتی نانوکامپوزیت، به ترتیب فضاهای مکرو، مسو، مایکرو و نانو مورد توجه قرار گرفتند. در این تحقیق با گذار از این مقیاس‌ها و در نظر گرفتن شرایط مربوط به هریک، مدل‌سازی نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی صورت گرفته است. چندین ساختار مختلف المان حجمی معرف حاوی تک‌لایه گرافن با مساحت دلخواه محصور در محیط اپوکسی در نرم‌افزار مدل شد و سفتی طولی، عرضی و در جهت ضخامت المان حجمی معرف نانوکامپوزیت بدست آورده شد. سپس با برازش منحنی‌های سفتی بر حسب مساحت، سفتی طولی، عرضی و در جهت ضخامت المان حجمی معرف نانوکامپوزیت با ابعاد واقعی صفحه گرافن پیش‌بینی شد. در نهایت با استفاده از روابط مایکرومکانیک تأثیر توزیع تصادفی صفحات گرافن درون محیط پلیمری بر روی نتایج اعمال شد. با ترکیب روش‌های دینامیک‌مولکولی و مایکرومکانیک، مدلی جدید ارایه و سفتی نانوکامپوزیت با توزیع تصادفی گرافن بدست آورده شد. برای اعتبارسنجی نتایج حاصل از مدل‌سازی، نمونه‌های نانوکامپوزیت گرافن/اپوکسی ساخته شد و تحت آزمایش کشش تک محوره قرار گرفتند. مشاهده شد که سفتی بدست آمده از نتایج آزمایش تطابق معقولی با سفتی گزارش شده توسط مدل ترکیبی دینامیک‌مولکولی-مایکرومکانیک دارد.

۱۰- مراجع

[1] Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V., *Nanocomposites Science and Technology*, Wiley-VCH., 2003.

[2] Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W., "Graphene/Polymer Nanocomposites", *Macromolecules*, Vol. 43, No. 16, 2010, pp. 6515-6530.

[3] Shokrieh M. M., Rafiee R., "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.

[4] Gao Y., Hao P., "Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading", *Physica E*, Vol. 41, No. 8, 2009, pp.

Archive of SID

www.SID.ir

1561–1566.

[5] Wang M. C., Yan C., Ma L., Hu N., Chen M. W., "Effect of defects on fracture strength of graphene sheets", *Computational Materials Science*, Vol. 54, 2012, pp. 236-239.

[6] Bandyopadhyay A., Valavala P. K., Clancy Th. C., Wise K. E., Odegard G. M., "Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties", *Polymer*, Vol. 52, No. 11, 2011, pp. 2445-2452.

[7] Awasthi A. P., Lagoudas D. C., HammerandD. C., "Modeling of graphene–polymer interfacial mechanical behavior using molecular dynamics", *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng*, Vol. 17, No. 1, 2009, (37pp).

[8] Rahman R., Haque A., 2011, *Molecular Dynamics Simulation of Cross-linked Graphene–Epoxy Nanocomposites*, Condensed Matter, Materials Science-Physics, Computational Physics, arXiv:1108.2826v2.

[9] Allen M. P., "Introduction to molecular dynamics simulation", *Comput. Soft Matter*, Vol. 23, No. 5, 2004, pp. 1-28.

[10] Buehler M. J., *Atomistic Modeling of Materials Failure*, Springer, New York, 2008.

[11] Lau D., Lam R. H. W., "Atomistic prediction of nanomaterials: Introduction to molecular dynamics simulation and a case study of graphene wettability", *IEEE Nanotechnology Magazine*, Vol. 6, No. 1, 2012, pp. 8-13.

[12] Accelrys Inc., Material Studio, Copyright 2001-2007.

[13] Allen M. P., Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford. 1987.

[14] Tsai J. L., Tzeng S. H., "Characterizing Mechanical Properties of Particulate Nanocomposites Using Micromechanical Approach", *Journal of Composite Materials*, Vol. 42, No. 22, 2008, pp. 2345-2361.

[15] Halpin J. C., "Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites", *J Compos Mater*, Vol. 3, 1969, pp. 742-4.

[16] Halpin J. C., Kardos J. L., "The Halpin-Tsai equations: a review", *PolymEngSci*, Vol. 16, No. 5, 1976, pp. 344-52.

[17] Ashton J. E., Halpin J. C., Petit P. H., "Primer on composite materials: analysis", *Techomic Press*, 1969.

[18] Foye R. L., "An Evaluation of Various Engineering Estimates of the Transverse Properties of Unidirectional Composites", *SAMPE*, Vol. 10, 1966, pp. G-31.

[19] Adams D., Doner D., "Transverse Normal Loading of a Unidirectional Composite", *J. Compos Mater*; Vol. 1, No. 4, 1967, pp. 152-164.

[20] Van Es M., Xiqiao F., Van T., Van der Giessen E., *Comparing polymer-clay nanocomposites with conventional composites using composite modeling*, In: Al-Malaika S., Golovoy A.W., Editors. Specially polymer additives: principles and applications. CA Malden, MA: Blackwell Science, Chapter 21, 2001.

Archive of SID

www.SID.ir