

Studies on Fracture Behavior of Epoxy/DWNT Nanocomposites by Molecular Dynamics Simulation

Shahin Shadlou, Majid Reza Ayatollahi*, and Mahmoud Mehrdad Shokrieh

School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology,
P.O. Box: 16846-13114, Tehran, Iran

Received 30 January 2012, accepted 13 August 2012

ABSTRACT

The nanoscale fracture behavior of epoxy-based nanocomposites reinforced with double-walled carbon nanotube (DWNT) was investigated by molecular dynamics (MD) simulations technique. In order to prepare a nanocomposite model including polymer and DWNT, the exact atomic structure of epoxy was adopted as in previous experimental studies made by authors. Tersoff and Amber potential, which are well known potentials, were used for simulation of polymer and DWNT, respectively. Among different available methods to simulate the cross-linking process, a technique was adopted with closer similarity to what happens in real conditions. Therefore, when some especial atoms of monomer and hardener molecules were closer than a specific potential distance, the chemical bonds were created between them. To verify the prepared model, a pull-out simulation was carried out and the results were compared with those of previous studies. It was found that although a rather wide range for interface strength has been presented by different researchers and different techniques, the strength obtained in this study is in the middle of this range. In addition, the fracture energy obtained from the simulations for pure epoxy was compared with that of experimental results and good agreement was obtained. To evaluate the effect of nanocomposite structure at nanometer scale, DWNT was modeled in three different angles relative to the loading direction, including 0°, 45° and 90°. It was found that when DWNT is parallel with the loading direction (i.e. 90°) it has the least impact on the fracture energy. The maximum fracture energy was obtained when MWNT was at 45° relative to loading direction. These results were compared with the theories provided for conventional composites.

Keywords:

molecular dynamics,
carbon nanotubes,
epoxy,
fracture,
nanocomposite

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.ayat@iust.ac.ir

بررسی رفتار شکست نانوکامپوزیت اپوکسی - نانولوله کربنی دودیواره به کمک روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۴،
صفحه ۳۲۲-۳۱۵، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

شاهین شادلو، مجیدرضا آیت‌اللهی*، محمود مهرداد شکریه

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

دریافت: ۹۰/۱۱/۱۰، پذیرش: ۹۱/۵/۲۳

چکیده

در این مطالعه، رفتار شکست نانوکامپوزیت‌های پایه اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی دودیواره به روش دینامیک مولکولی بررسی شده است. برای آماده‌سازی مدل پلیمری، ساختار اتمی دقیق اپوکسی استفاده شده در مطالعات آزمایشگاهی و برای انجام شبیه‌سازی از پتانسیل‌های Tersoff و Amber در توصیف رفتار نانولوله کربن و اپوکسی استفاده شد. از میان روش‌های موجود برای شبیه‌سازی فرایند ایجاد پیوند عرضی، روشی به کار گرفته شد که به شرایط واقعی نزدیک‌تر باشد. بدین منظور همچنان که سامانه به شکل دینامیکی شبیه‌سازی می‌شد، اگر اتم‌های مشخصی از مولکول مونومر یا سخت‌کننده در فاصله معینی از یکدیگر قرار می‌گرفتند، بین آنها پیوند ایجاد می‌شد. انجام این کار برای اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های مختلف جداگانه انجام شد. سپس، برای راست‌آزمایی مدل آماده شده شبیه‌سازی بیرون‌کشیدن نانولوله کربنی انجام شد و نتایج به دست آمده با نتایج ارائه شده توسط پژوهشگران پیشین مقایسه شد. همچنین، انرژی شکست اپوکسی خالص حاصل از شبیه‌سازی با آنچه در شرایط آزمایشگاهی به دست آمد، مقایسه شد و مطابقت خوبی حاصل شد. به منظور بررسی اثر ساختار نانوکامپوزیت بر انرژی شکست آن، نانولوله‌های کربنی در سه راستای مختلف صفر، ۴۵ و ۹۰ درجه مدل شد. نتایج نشان داد، زمانی که نانولوله‌های کربنی در زاویه ۴۵ درجه قرار می‌گیرند، بیشترین مقدار انرژی شکست برای نانوکامپوزیت به دست می‌آید. تلاش شد تا این نتایج با معادله‌های ارائه شده برای کامپوزیت‌ها مقایسه شود.

واژه‌های کلیدی

دینامیک مولکولی،
نانولوله‌های کربنی،
اپوکسی،
شکست،
نانوکامپوزیت

مقدمه

روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی بسیار قدرتمند و جامع است که در مطالعه مواد مختلف از آن استفاده شده است [۴-۱]. مدل کردن تقویت‌کننده‌های نانومتری در محیط‌های پلیمری همواره به دلیل مشکلات مقیاسی و نیز زمان طولانی تحلیل پرچالش بوده است [۵]. مشکل خاص اپوکسی‌ها این است که ساختار آنها به شکل شبکه تار عنکبوتی است که مدل کردن آنها را به مراتب پیچیده‌تر از سایر پلیمرها می‌کند. پیچیدگی این ساختارها باعث شده است تا تعدادی از پژوهشگران فقط به کمک شبیه‌سازی اثر پارامترهای مختلف مانند نوع سخت‌کننده را بر رفتار اپوکسی‌ها بررسی کنند [۶]. همچنین، در برخی از مقالات سعی شده تا اثر روش‌های مختلف مدل‌سازی بر نتیجه بررسی شود [۷].

بررسی سازوکارهای شکست پلیمرها، که با اضافه کردن نانوذرات به آنها ایجاد می‌شود، در مقالات بسیار معدودی بررسی شده است. این موضوع می‌تواند ناشی از پیچیدگی‌های رخداد شکست در این مواد باشد. به عنوان مثال، Baljon و Robbins [۸] پدیده ترکچه‌زایی را در شکست پلیمرها به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی کرده‌اند. نتیجه این پژوهش نشان داد، اگر طول زنجیرهای پلیمری از طول مورد نیاز برای درهم پیچیدگی زنجیرها بیشتر باشد، پدیده ترکچه‌زایی اتفاق می‌افتد. این موضوع می‌تواند در تقویت چقرمگی شکست پلیمرهایی که در آنها ترکچه‌زایی اتفاق می‌افتد، بسیار مهم باشد چون با تقویت این پدیده، مقدار چقرمگی شکست ماده افزایش می‌یابد. نوری و ضیایی‌راد [۹] معیاری را برای ایجاد اولین حفره در پلیمرهای شیشه‌ای براساس تنش ارائه کرده‌اند.

در مطالعه دیگری Gersappe [۱۰] اثر نانوذرات کروی را بر سازوکار شکست پلیمرها بررسی کرده است. او در این پژوهش، اثر دمای انتقال شیشه‌ای را بر مقدار بازده نانوذرات به عنوان تقویت‌کننده مطالعه کرد. نتایج پژوهش وی نشان داد، زمانی که دمای پلیمر بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای آن باشد، این ذرات قابلیت تحرک زیادی دارند و در نتیجه سازوکاری که باعث افزایش انرژی شکست می‌شود به خوبی اتفاق می‌افتد. اما زمانی که دمای پلیمرها از این دما کمتر باشد، این ذرات قابلیت تحرک کمی دارند. بنابراین، بازده آنها برای افزایش انرژی شکست کم می‌شود. این نتایج در پژوهش Song و Chen [۱۱] نیز تأیید شد. در این مطالعه، رفتار شکست پلیمرهای تقویت‌شده با نانوذرات خاک‌کارس بررسی و مشخص شد، برای آن دسته از پلیمرهایی که دمای انتقال شیشه‌ای آنها از دمای محیط کمتر است، وجود این نانوذرات بسیار مؤثرتر از شرایطی است که دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر از دمای محیط بیشتر است. همچنین، در

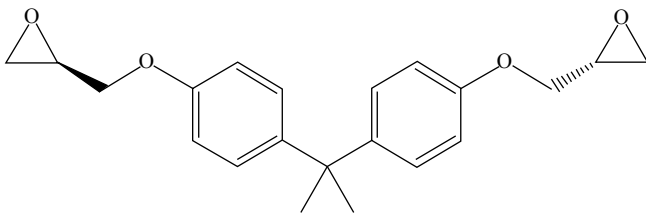
این مطالعه با افزایش درصد حجمی نانوذرات در داخل ماده مقدار چقرمگی شکست آن افزایش یافت. افزون بر این، اثر استحکام فصل مشترک نیز در این مطالعه بررسی و مشخص شد که این استحکام اثر زیادی بر بازده این نانوذرات دارد.

در تمام پژوهش‌هایی که در این مقاله به آنها اشاره شد، شکست پلیمرهای غیر شبکه‌ای بررسی شده است. اما، Grujicic و همکاران [۱۲] پلیمرهای شبکه‌ای را بررسی کرده‌اند. این پلیمرها رفتار شکننده‌تری نسبت به پلیمرهای غیر شبکه‌ای نشان می‌دهند. در این مطالعه نشان داده شد که با افزایش چگالی اتصالات عرضی هم رفتار ماده شکننده‌تر و هم چقرمگی آن افزایش می‌یابد.

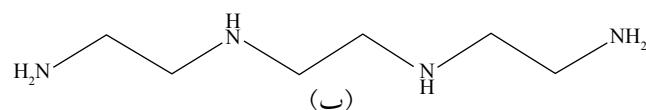
در این پژوهش تلاش شده است تا با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، رفتار و سازوکارهای شکست در نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربن بررسی شود. بدین منظور، نانولوله‌های دودیواره (DWNT) در سه جهت مختلف نسبت به راستای بارگذاری مدل شد تا اثر توزیع تصادفی این نانوذرات در محیط مشاهده شود. پیشنهادهایی برای روند نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی با استفاده از سازوکارهای شکست ارائه شد.

روش شبیه‌سازی

از نرم‌افزار LAMMPS [۱۳] برای شبیه‌سازی استفاده شد. پیش از آماده‌سازی محیط لازم است تا نوع ماده مدنظر معین شود. در انجام شبیه‌سازی از اپوکسی ML506 استفاده شد که اپوکسی از نوع بیس فنول A (۲،۲- بیس (۴- هیدروکسی فنیل) پروپان) است. ساختار مولکولی این رزین و همچنین سخت‌کننده استفاده شده یعنی TETA (تری‌اتیلن تترامین) در طرح ۱ نشان داده شده است. برای ایجاد پیوند شیمیایی میان مونومر و سخت‌کننده، ابتدا پیوند بین $\text{CH}_2\text{-O}$ در اپوکسید انتهایی مونومر و همچنین پیوند N-H یکی از اتم‌های نیتروژن سخت‌کننده به‌طور هم‌زمان شکسته می‌شود. این موضوع



(الف)



(ب)

طرح ۱- ساختار مولکول: (الف) اپوکسی و (ب) سخت‌کننده.

پروتون‌های آن است. از تابع پتانسیل Tersoff [۱۵] برای مدل کردن نانولوله کربنی استفاده شده است. همچنین، برای تعیین رفتار بین نانولوله و اپوکسی اطراف از معادله پتانسیل Lennard-Jones استفاده شد [۱۶]:

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

که در آن، r فاصله بین اتم‌ها و ضرایب این پتانسیل $\epsilon = 0.4742 \text{ kJ/mol}$ و $\sigma = 0.4280 \text{ nm}$ است [۱۷]. شایان ذکر است، تمام مراحل یاد شده در این بخش برای هر حالت از مدل‌سازی تکرار می‌شود. در این مطالعه شبیه‌سازی برای چهار حالت مختلف شامل یک حالت اپوکسی خالص و سه حالت نانوکامپوزیت با زوایای صفر، ۴۵ و ۹۰ درجه نانولوله کربنی انجام شد. شبیه‌سازی با شرایط تعداد ذرات، دما و فشار ثابت انجام و هر فرایند شبیه‌سازی در زمانی معادل ۲ نانوثانیه انجام شد.

نتایج و بحث

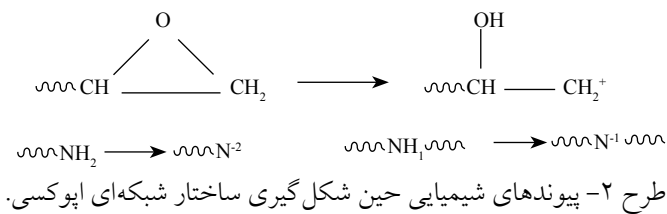
پیش از انجام آزمون‌های شکست، برای صحت‌گذاری مدل تهیه شده و همچنین تعیین استحکام فصل مشترک بین نانولوله و اپوکسی، شبیه‌سازی بیرون کشیدن (pull out) نانولوله انجام شد. برای انجام این شبیه‌سازی تعدادی از اتم‌های اپوکسی در یک انتها ثابت نگه داشته شدند و در طرف دیگر انتهای نانولوله کربنی به طرف خارج کشیده شد. انرژی این فصل مشترک از نیروهای واندروالسی و الکتروستاتیک در سامانه مولکولی ناشی می‌شود. به‌طور کلی این انرژی را می‌توان از تفاوت انرژی سامانه پیش از آزمون بیرون کشیدن و پس از آن به دست آورد.

$$E_{\text{pullout}} = E_2 - E_1 \quad (3)$$

برای تعیین استحکام فصل مشترک می‌توان از معادله (۴) استفاده کرد:

$$E_{\text{pullout}} = \int_0^L 2\pi r(L-x)\tau_i dx = \pi r\tau_i L^2 \Rightarrow \tau_i = \frac{E_{\text{pullout}}}{\pi r L^2} \quad (4)$$

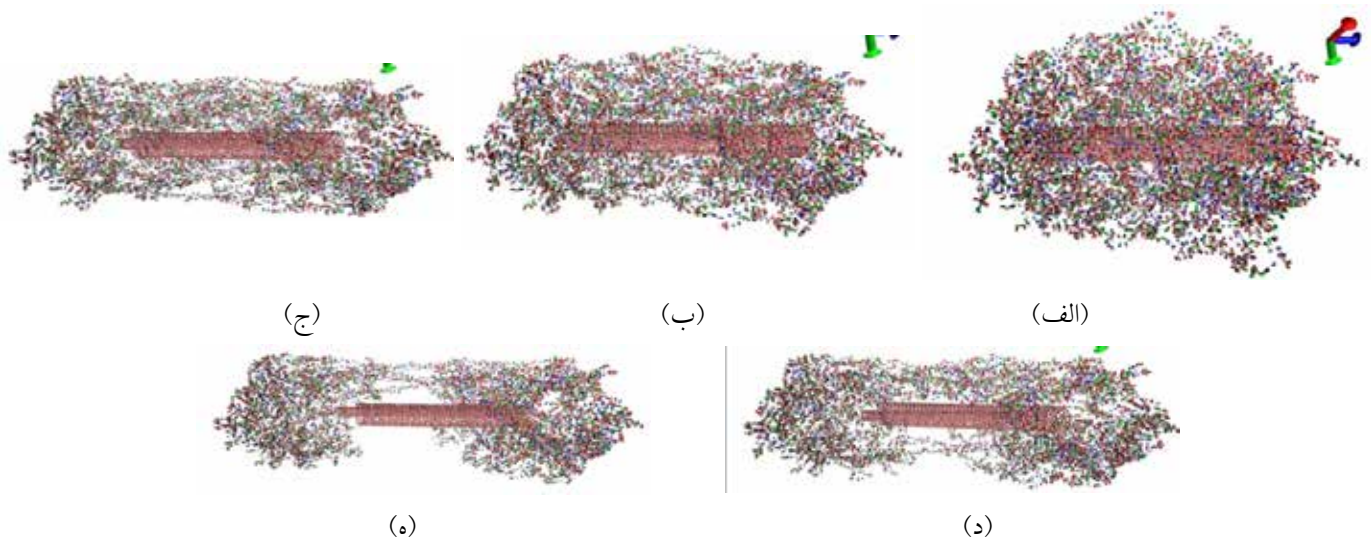
که در آن r شعاع و L طول نانولوله کربنی است. برای مسئله حاضر، مقدار این پارامترها با توجه به نتایج شبیه‌سازی برابر است با $r = 6.1 \text{ \AA}$ ، $E_{\text{pullout}} = 122 \text{ eV}$ و $L = 100 \text{ \AA}$ استحکام فصل مشترک 100 MPa به دست آمد. برای مقایسه این مقدار با داده‌های گزارش شده در مطالعات پیشین، این داده‌ها در جدول ۱



باعث می‌شود، CH_2^+ ایجاد شده در انتهای مونومر و N^{-2} و N^{-1} ‌های ایجاد شده در مولکول سخت‌کننده آماده تشکیل پیوند شوند. این موضوع در طرح ۲ نشان داده شده است. برای ایجاد محیط اولیه، ابتدا نمونه‌ای از هر مولکول در نرم‌افزار Materials studio رسم شد و به کمک ابزار موجود در این نرم‌افزار ساختار پایدار مولکول با حداقل انرژی پتانسیل ایجاد شد. بنابراین لازم بود تا مولکول‌های دو ماده به تعداد مدنظر تولید شوند. این مولکول‌ها باید با حفظ ساختار اولیه تولید شوند، ولی به‌طور تصادفی در فضای مدنظر توزیع شوند. همچنین، جهت آنها باید به شکل تصادفی در فضا متفاوت باشد. بدین منظور برنامه‌ای در نرم‌افزار MATLAB نوشته شد. پیش از انجام شبیه‌سازی لازم است تا تابع پتانسیل مدنظر برای سامانه مشخص شود. در این مطالعه، از تابع پتانسیل AMBER [۱۴] برای سامانه پلیمر استفاده شد. معادله استفاده شده در این پتانسیل به شکل معادله (۱) است:

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^2} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad (1)$$

جمله اول این معادله مربوط به اثر فاصله دو اتم است که پیوند شیمیایی دارند. در این جمله، r فاصله بین دو اتم و K_r و r_{eq} ثوابتی هستند که با توجه به نوع اتم مشخص می‌شوند. جمله دوم این معادله مربوط به زاویه بین سه اتم همسایه است که در آن θ زاویه و K_θ و θ_{eq} ثوابت هستند. جمله سوم مربوط به زاویه دوسطحی است که در واقع زاویه بین دو سطح است. با استفاده از زاویه دوسطحی بین سه پیوند شیمیایی متوالی، ساختار یک مولکول می‌تواند با دقت زیاد تعریف شود. این زاویه فقط برای حفظ فاصله بین اتم اول و چهارم است. سایر فاصله‌های بین اتم‌ها با استفاده از فاصله پیوند و زاویه بین آنها کنترل می‌شود. در این معادله V_n ، γ و n ثوابت هستند. جمله چهارم این معادله مربوط به نیروهای غیرپیوندی است که شامل نیروی‌های واندروالسی و الکتروستاتیک است. A_{ij} و B_{ij} در واقع فاصله تعادل نیروهای واندروالسی است. همچنین، نیروهای الکتروستاتیک ناشی از بارهای الکتریکی اتم‌هاست که از الکترون‌ها و پروتون‌ها حاصل می‌شود. q_i یعنی شارژ یک اتم، نشأت گرفته از تعداد الکترون‌ها و



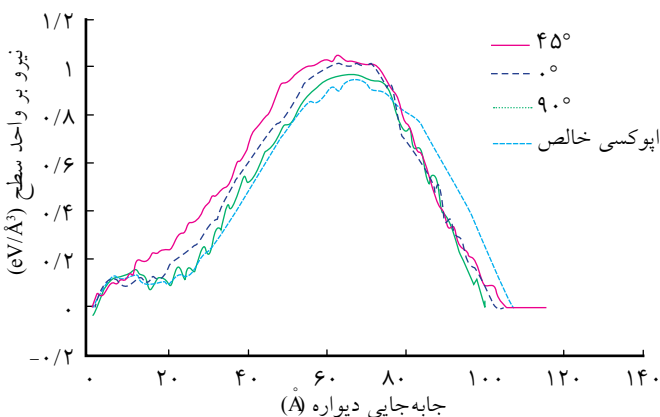
شکل ۱- تصاویری از شبیه‌سازی شکست نانوکامپوزیت با زاویه صفر درجه نسبت به بارگذاری (در ابتدا سامانه دچار گسیختگی شده و سپس نانولوله کربنی از داخل ماتریس خارج می‌شود).

نانوکامپوزیت در شکل ۱ نشان داده شده است. پس از انجام شبیه‌سازی مقدار نیرو در دیواره‌های انتهایی که برای اعمال جابه‌جایی استفاده شدند، اندازه‌گیری شد. مقدار این نیرو بر واحد سطح و بر حسب جابه‌جایی در شکل ۴ نشان داده شده است. برای تعیین مقدار انرژی شکست مساحت زیر نمودار در شکل ۲ محاسبه شد. برای اپوکسی خالص این مقدار برابر 731 J/m^2 است. این مقدار پیش از این به‌طور تجربی برابر 731 J/m^2 به‌دست آمده بود [۲۷]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقدار به‌دست آمده از شبیه‌سازی از مقدار تجربی بیشتر است. بیشتر بودن مقدار پیش‌بینی شده می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی باشد. یکی از این عوامل عیوبی است که در شرایط آزمایشگاهی در قطعه وجود دارد که عبارت‌اند از: وجود حباب در قطعه، خطا در مقدار مخلوط کردن

ارائه شده‌اند. نتایج این جدول شامل داده‌های تجربی و شبیه‌سازی است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بازه مقادیر گزارش شده برای استحکام فصل مشترک هم برای روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و هم روش‌های تجربی بسیار گسترده است. اما، مقدار به‌دست آمده در این مطالعه تقریباً در اواسط این بازه قرار دارد که نشان‌دهنده قابل قبول بودن نتایج است.

برای اجرای شبیه‌سازی شکست، اتم‌های دو انتهای سامانه پلیمری به شکل یک دیواره استفاده شدند و روی آنها جابه‌جایی اعمال شد تا کل سامانه زیر بار کششی قرار گیرد. جابه‌جایی اتم‌های انتهای سامانه با سرعت 1 \AA/s اعمال شد. تصاویری از شبیه‌سازی شکست برای

جدول ۱- مقدار استحکام فصل مشترک با استفاده از روش‌های مختلف.



شکل ۲- تغییرات نیرو بر واحد سطح بر حسب جابه‌جایی دیواره‌ها برای اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌ها با زوایای مختلف.

ردیف	روش تعیین	استحکام (MPa)	مرجع
۱	دینامیک مولکولی	۷۰	[۱۸]
۲	دینامیک مولکولی	۱۶۰	[۱۹]
۳	دینامیک مولکولی	۲۴۰-۳۰۰	[۲۰]
۴	تجربی (بیرون کشیدن نانولوله)	۱۰۰	[۲۱]
۵	تجربی (بیرون کشیدن نانولوله)	۲۰-۹۰	[۲۲]
۶	تجربی (بیرون کشیدن نانولوله)	۱۷۰	[۲۳]
۷	تجربی (بیرون کشیدن نانولوله)	۴۷	[۲۴]
۸	تجربی (بیرون کشیدن نانولوله)	۳۵-۶۳۷	[۲۵]
۹	تجربی (بررسی سطح شکست به کمک TEM)	۴۰-۴/۸	[۲۶]

شده در این مطالعه، با توجه به اینکه طول شبیه سازی شده برای نانولوله بسیار از طول بحرانی کمتر است، خروج نانولوله مشاهده می شود. در شرایطی که نانولوله در زاویه ۴۵ درجه قرار دارد، شرایط مشابه آنچه در شکل ۳ نشان داده شده است، اتفاق می افتد. در این حالت، الیاف به علت زاویه با نیروی وارد شده و همچنین صفحه ترک تحت خمش قرار می گیرد. Morton و Groves [۲۸] برای یک الیاف که با زاویه θ نسبت به بار اعمالی قرار دارد، با فرض رفتار کشسانی معادله (۵) را ارائه کرده اند:

$$M_{\max} = w \times q(a + q) - \frac{w}{2}q^2 \quad (5)$$

در این معادله، w خاصیت ماتریس است که می توان آن را از آزمون سختی محاسبه کرد یا معادل تنش تسلیم ماتریس در نظر گرفت، q طولی است که به وسیله ماتریس در کناره های ترک زیر فشار قرار می گیرد و a از معادله (۶) محاسبه می شود:

$$a = \frac{h}{2} \cos \theta + \frac{d}{2} \tan \theta \quad (6)$$

در این معادله، d قطر الیاف و h فاصله بین صفحات ترک است. برای محاسبه q می توان از معادله (۷) استفاده کرد:

$$\frac{EI\delta}{wa^4} = \frac{q}{3a} + \left(\frac{q}{a}\right)^2 + \frac{5}{6}\left(\frac{q}{a}\right)^3 + \frac{5}{24}\left(\frac{q}{a}\right)^4 \quad (7)$$

$$\delta = -\sin \theta \quad (8)$$

با استفاده از این معادله ها و با در نظر گرفتن $h = 1d$ مقدار ممان بیشینه محاسبه شده که در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان طور که ملاحظه می شود، مقدار گشتاور خمشی بیشینه ایجاد شده برابر 55 nN.nm خواهد بود که از گشتاور خمشی شکست نانولوله کربن یعنی 260 nN.nm که در مرجع [۲۹] گزارش شده است، کمتر است.

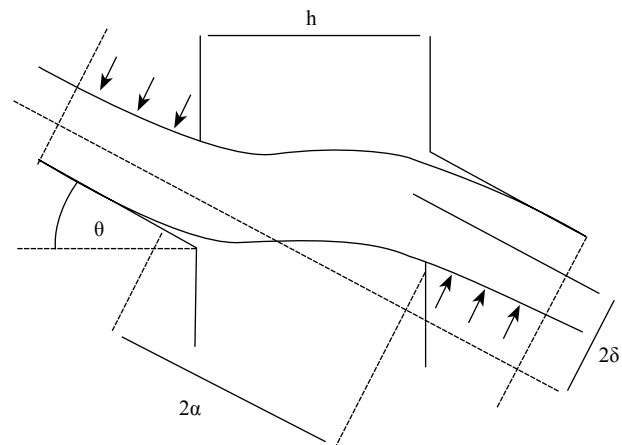
بر اساس این معادلات (در شرایطی که طولی از الیاف که در داخل ماتریس قرار دارد از مقدار q بیشتر باشد)، با توجه به پارامترهای خاص هر مسئله یک زاویه خاص وجود دارد که پس از آن به طور قطع الیاف دچار شکست می شود. با توجه به مشخصات نانولوله ها و اپوکسی استفاده شده در شرایط آزمایشگاهی در این پژوهش، این زاویه با استفاده از این معادلات برابر 33 درجه به دست آمد.

بر اساس آنچه بیان شد، می توان این پدیده را که انرژی شکست برای سامانه حاوی نانولوله با زاویه 45 درجه بیشترین مقدار را داشت

اپوکسی و سخت کننده و عدم وجود دمای مناسب محیطی (با توجه به اینکه این نوع ماده در دمای محیط پخت می شود). از دیگر عواملی که می تواند اثرگذار باشد، درصد پخت ماده است. درصد پخت در واقع بدین معناست که چند درصد از اتم های مونومر که آماده ایجاد پیوند با اتم های سخت کننده هستند، در این فرایند شرکت می کنند. در شبیه سازی انجام شده در این پژوهش مقدار 100% در نظر گرفته شده است. اما، این مقدار در واقعیت با توجه به شرایط پخت و سایر مسائل می تواند متغیر باشد.

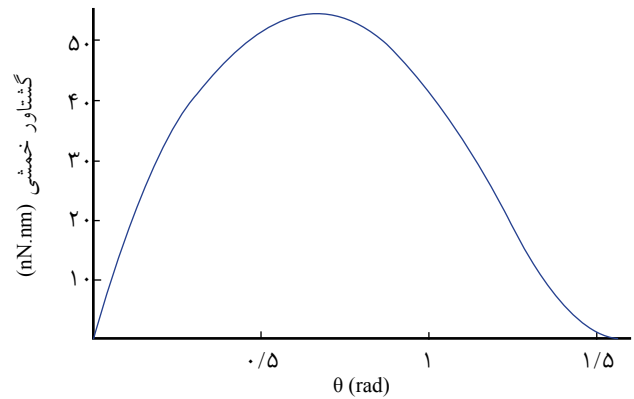
همان طور که در شکل ۲ ملاحظه می شود، مقدار انرژی در سامانه اپوکسی خالص از تمام حالت ها کمتر است. پس از آن نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله در حالت 90 درجه نسبت به بارگذاری قرار دارد. نانوکامپوزیت صفر و 45 درجه نیز به ترتیب در بخش های بعدی قرار گرفته اند. نکته قابل توجه اینکه مقدار انرژی دریافت شده در نانوکامپوزیت 45 درجه از صفر درجه بیشتر است. برای بررسی علت این پدیده مشاهده شده، لازم است تا عواملی که در افزایش انرژی سامانه مؤثرند، بررسی شوند.

در حالت صفر درجه با توجه به اینکه نانولوله کاملاً با بار هم راستاست، وجود نانولوله باعث به تأخیر افتادن در ایجاد حفره های ایجاد شده در سامانه می شود. سپس، مقدار انرژی اعمالی به سامانه با استحکام فصل مشترک نانولوله و اپوکسی برابر شده و باعث حرکت تدریجی نانولوله می شود. پس از آن، شکست در سامانه اتفاق می افتد که باعث خارج شدن نانولوله از داخل محیط پلیمر می شود. تذکر این نکته ضروری است که در زاویه صفر درجه همواره پدیده خروج نانولوله کربنی از سامانه ملاحظه نمی شود، بلکه ممکن است بسته به طول نانولوله کربنی که در داخل محیط پلیمری قرار دارد، شکست اتفاق بیفتد که به طول بحرانی الیاف بستگی دارد. در شبیه سازی انجام



شکل ۳- قرارگیری الیاف با زاویه نسبت به راستای صفحه ترک [۲۸].

نانوکامپوزیت‌های پایه اپوکسی تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی دودیواره بررسی شد. برای انجام شبیه‌سازی از پتانسیل‌های Tersoff و Amber به منظور توصیف رفتار نانولوله کربنی و اپوکسی استفاده شد. از میان روش‌های موجود برای شبیه‌سازی فرایند ایجاد اتصالات عرضی، روشی استفاده شد که به شرایط واقعی نزدیک‌تر باشد. بدین منظور، همچنان که سامانه به شکل دینامیکی شبیه‌سازی می‌شد، اگر اتم‌های مشخصی از مولکول مونومر یا سخت‌کننده در فاصله معینی از یکدیگر قرار می‌گرفتند، بین آنها پیوند ایجاد می‌شد. این کار برای اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های مختلف به‌طور جداگانه انجام شد. سپس، برای صحنه‌گذاری مدل ساخته‌شده شبیه‌سازی بیرون‌کشیدن نانولوله کربنی انجام شد که نتایج با آنچه قبلاً توسط سایر پژوهشگران گزارش شده بود، مطابقت خوبی نشان داد. در نهایت شبیه‌سازی شکست برای یک حالت اپوکسی خالص و سه حالت نانوکامپوزیت انجام شد، به گونه‌ای که نانولوله کربنی در زوایای مختلفی نسبت به بارگذاری قرار داشت. مقدار انرژی شکست به‌دست آمده برای اپوکسی خالص در حدود ۱۳٪ بیشتر از مقدار تجربی به‌دست آمد که می‌تواند ناشی از ایده‌آل بودن شرایط شبیه‌سازی باشد. در ادامه، مقدار افزایش انرژی شکست برای تمام نانوکامپوزیت‌ها محاسبه شد که بیشترین افزایش در زاویه ۴۵ درجه به‌دست آمد. با بررسی سازوکارهای مؤثر در شکست نانوکامپوزیت‌ها دلایلی برای این پدیده پیشنهاد شد.



شکل ۴- مقدار گشتاور خمشی بیشینه ایجاد شده در الیاف بر حسب زاویه قرارگیری نسبت به راستای بارگذاری.

تفسیر کرد. در این شرایط نانولوله کربنی از سامانه خارج می‌شود، بنابراین انرژی مربوط به بیرون آمدن را از سامانه دریافت می‌کند. علاوه بر آن، نانولوله کربنی دچار خمش نیز می‌شود که انرژی بیشتری از سامانه جذب می‌کند. همچنین، زاویه‌دار بودن نانولوله کربنی باعث لهیدگی موضعی ماتریس نیز می‌شود که همه این عوامل منجر به بیشتر شدن انرژی جذب‌شده از سامانه می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، شکست

مراجع

- Bourg I.C. and Sposito G., Molecular Dynamics Simulations of the Electrical Double Layer on Smectite Surfaces Contacting Concentrated Mixed Electrolyte (NaCl-CaCl₂) Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **360**, 701-715, 2011.
- Ghodrat M. and Montakhab A., Molecular Dynamics Simulation of a Relativistic Gas: Thermostatistical Properties, *Comput. Phys. Commun.*, **182**, 1909-1913, 2011.
- Kress J.D., Cohen J.S., Kilcrease D.P., Horner D.A., and Collins L.A., Orbital-free Molecular Dynamics Simulations of Transport Properties in Dense-plasma Uranium, *High Energ. Density Phys.*, **7**, 155-160, 2011.
- Matsumoto S., Takagi F., Shimada T., and Ito N., Molecular Dynamics Simulation of Ribosome Jam, *Comput. Phys. Commun.*, **182**, 1958-1960, 2011.
- Buryachenko V.A., Roy A., Lafdi K., Anderson K.L., and Chelapilla S., Multi-scale Mechanics of Nanocomposites Including Interface: Experimental and Numerical Investigation, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2435-2465, 2005.
- Alperstein D., Dodiuk H., and Kenig S., Computer Simulation of Curing and Toughening of Epoxy Systems, *Acta Polymerica*, **49**, 594-599, 1998.
- Komarov P.V., Chiu Y.T., Chen S.M., Khalatur P.G., and Reineker P., Highly Cross-linked Epoxy Resins: An Atomistic Molecular Dynamics Simulation Combined with a Mapping/Reverse Mapping Procedure, *Macromolecules*, **40**, 8104-8113, 2007.
- Baljon A.R.C. and Robbins M.O., Simulations of Crazing in Polymer Glasses: Effect of Chain Length and Surface Tension, *Macromolecules*, **34**, 4200-4209, 2001.
- Estevez R. and Long D., Probing and Characterizing the Early Stages of Cavitation in Glassy Polymers in Molecular Dynamics

- Simulations, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **19**, 2011, 045004
doi:10.1088/0965-0393/19/4/045004.
10. Gersappe D., Molecular Mechanisms of Failure in Polymer Nanocomposites, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 058301, 2002.
 11. Song M. and Chen L. Molecular Dynamics Simulation of the Fracture in Polymer-exfoliated Layered Silicate Nanocomposites, *Macromol. Theory Simul.*, **15**, 238-245, 2006.
 12. Panico M., Narayanan S., and Brinson L.C., Simulations of Tensile Failure in Glassy Polymers: Effect of cross-link Density, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, 2010, 055005
doi:10.1088/0965-0393/18/5/055005.
 13. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, <http://lammps.sandia.gov/index.html>.
 14. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I., Gould I.R., Merz Jr K.M., and Ferguson D.M., A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179-5197, 1995.
 15. Tersoff J., New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems, *Phys. Rev. B.*, **37**, 6991, 1988.
 16. Allen M.P. and Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.
 17. Binder K., *Monte Carlo and Molecular Dynamics in Polymer Sciences*, Oxford University, New York, 1995.
 18. Gou J., Computational and Experimental Study of Interfacial Bonding of Single-walled Nanotube Reinforced Composites, *Comput. Mater. Sci.*, **31**, 225-236, 2004.
 19. Liao K. and Li S., Interfacial Characteristics of a Carbon Nanotube-polystyrene Composite System, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4225-4227, 2001.
 20. Chowdhury S.C. and Okabe T., Computer Simulation of Carbon Nanotube Pull-out from Polymer by the Molecular Dynamics Method, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **38**, 747-754, 2007.
 21. Wagner H.D. and Vaia R.A., Nanocomposites: Issues at the Interface, *Mater. Today*, **7**, 38-42, 2004.
 22. Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., and Wagner H.D., Interfacial Fracture Energy Measurements for Multi-walled Carbon Nanotubes Pulled from a Polymer Matrix, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2283-2289, 2004.
 23. Manoharan M.P., Sharma A., Desai A.V., Haque M.A., Bakis C.E., and Wang K.W., The Interfacial Strength of Carbon Nanofiber Epoxy Composite Using Single Fiber Pull out Experiments, *Nanotechnology*, **20**, 2009, doi:10.1088/0957-4484/20/29/295701.
 24. Barber A.H., Cohen S.R., and Wagner H.D., Measurement of Carbon Nanotube-Polymer Interfacial Strength, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4140-4142, 2003.
 25. Cooper C.A., Cohen S.R., Barber A.H., and Wagner H.D., Detachment of Nanotubes from a Polymer Matrix, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3873-3875, 2002.
 26. Duncan R.K., Chen X.G., Bult J.B., Brinson L.C., and Schadler L.S., Measurement of the Critical Aspect Ratio and Interfacial Shear Strength in MWNT/Polymer Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 599-605, 2010.
 27. Ayatollahi M.R., Shadlou S., and Shokrieh M.M., Fracture Toughness of Epoxy/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposites under Bending and Shear Loading Conditions, *Mater. Design*, **32**, 2115-2124, 2011.
 28. Morton J. and Groves G.W. The Cracking of Composites Consisting of Discontinuous Ductile Fibres in a Brittle Matrix - Effect of Fibre Orientation, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1436-1445, 1974.
 29. Chang T. and Hou J., Molecular Dynamics Simulations on Buckling of Multiwalled Carbon Nanotubes under Bending, *J. Appl. Phys.*, **100**, 2006, doi.org/10.1063/1.2400096.