



## بررسی خواص مکانیکی پلیمر پلی اکسی متیل تقویت شده با نانولوله کربنی به کمک دینامیک مولکولی

اسماعیل زمین پیمان<sup>۱</sup>، مهناز شمشیرساز<sup>۲\*</sup>، پیمان ناییبی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین، قزوین، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشکده فن آوری نو، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشکده فیزیک، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۱۴

بازنگری: ۱۴۰۰/۰۱/۱۷

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۸

ارائه آنلاین: ۱۴۰۰/۰۱/۲۶

### کلمات کلیدی:

نانوکامپوزیت پلیمری

نانولوله کربنی

دینامیک مولکولی،

خواص مکانیکی

پلیمر پلی اکسی متیل

**خلاصه:** پلی اکسی متیلین به عنوان ترموپلاستیک یا پلاستیک گرما نرم علاوه بر استحکام مکانیکی قابل قبول، چگالی بسیار کمتری از فلزات دارد. از اینرو می‌تواند جایگزین خوبی برای فلزات غیر آهنی در صنعت باشد. در این تحقیق به منظور افزایش استحکام و بهبود خواص مکانیکی این پلیمر، از نانولوله‌های عامل دار شده کربنی استفاده شده است. روش‌های تجربی بررسی این دسته از مواد به دلیل هزینه‌بر بودن، با محدودیت‌هایی روبرو است. لذا استفاده از روش‌های شبیه‌سازی در مقیاس میکروسکوپی می‌تواند راهکار مناسبی در مطالعه خواص و رفتار نانو کامپوزیت‌ها باشد. در این تحقیق از روش دینامیک مولکولی برای شبیه‌سازی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلیمر پلی اکسی متیل که با نانولوله‌های کربنی تقویت شده است، استفاده می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی مشخص گردید که چگالی و خواص مکانیکی پلیمر خالص نظیر مدول یانگ، تنش تسلیم و بیشترین تنش با مقادیر تجربی توافق خوبی دارد. نتایج نشان داد که با افزایش دما استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت کاهش یافته. همچنین این خواص با تقویت پلیمر با نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با فلئوئور یا هیدروکسیل در یک ساختار نانوکامپوزیتی می‌تواند مدول یانگ را بین ۴۴/۳ تا ۴۴/۶ درصد و تنش تسلیم را بین ۲۰ تا ۸۰ درصد به ترتیب برای این دو گروه عاملی افزایش دهد.

### ۱- مقدمه

مولکولی یک روش مبتنی بر فیزیک کلاسیک است که با حل معادله دینامیک نیوتن برای هر ذره و بررسی تحول زمانی سیستم آن استوار است. در این روش نیروی وارد بر هر ذره از طریق پتانسیل‌های بین مولکولی و یا میدان نیروی متناسب با نوع اتم به دست می‌آید.

پلی اکسی متیلین<sup>۱</sup> به عنوان ترموپلاستیک یا پلاستیک گرما نرم از جمله پلاستیک‌های مهم در صنعت به شمار می‌رود. این ماده به دلیل خواصی که دارد می‌تواند جایگزین فلزات غیر آهنی شود. این ماده دارای مقاومت سایش بسیار زیادی است و استحکامی هم مانند فلزات دارد [۵-۶]. تحمل حرارتی بالا دارد و خواص الکتریکی و الاستیسیته خوبی دارد. از این رو در صنعت از این ماده در ساخت فنر، یاتاقان، حلقه زنجیرهای تسمه نقاله و هر قطعه‌ای که بخواهند جایگزین نمونه

بررسی رفتار و خصوصیات نانو ساختارها از طریق شبیه‌سازی، می‌تواند به ما در توسعه فن آوری نانو کمک کند و باعث شود پدیده‌هایی که به صورت تجربی قادر به درک آن‌ها نیستیم را در یک آزمایشگاه مجازی و بدون صرف هزینه‌های زیاد، مورد تجزیه و تحلیل قرار دهیم [۴-۱]. این روش‌های شبیه‌سازی می‌تواند با توجه به مقیاس مورد بررسی شامل روش‌های کلاسیکی از جمله روش دینامیک مولکولی تا روش‌های مکانیک کوانتومی نظیر روش تابعی چگالی باشد. با توجه به ساخت کامپیوترهای فوق سریع، روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تبدیل به ابزاری کارآمد برای بررسی خواص مکانیکی نانو ساختارها تبدیل شده است. شبیه‌سازی دینامیک

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: Mahnaz Shamsirsaz

1<sup>1</sup> Polyoxymethylene (POM)

حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس، از آدرس <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode> دیدن فرمائید.



عرضی شده با گوگرد/نانوسیلیکا با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداختند. اسلام و همکاران [۱۸] با روش دینامیک مولکولی، اثر افزودن نانولوله کربنی را در پلیمر پلی‌اکسی‌متیلن بررسی کرده. آن‌ها فقط یک نانولوله کربنی ساده بدون گروه عاملی، در کل جعبه شبیه‌سازی در نظر گرفته. نتایج آن‌ها نشان داده که با افزایش درصد وزنی نانولوله مقدار مدول یانگ کامپوزیت در جهت نانولوله افزایش یافته و با افزایش دما مقدار آن کم می‌شود. تمام مقالات گفته شده، نشان می‌دهند که نانولوله کربنی باعث استحکام شبکه پلیمر می‌شود. با توجه به اهمیت کاربردی پلیمر پلی‌اکسی‌متیلن و افزایش استحکام آن با نانولوله عامل‌دار، تحقیق و مقاله‌ای چه تجربی، چه نظری در این حوزه یافت نشد. این امر باعث شد که ما به بررسی خواص مکانیکی این کامپوزیت با روش دینامیک مولکولی بپردازیم. نتایج شبیه‌سازی این تحقیق شامل چند بخش می‌باشد. در ابتدا خواص مکانیکی پلیمر پلی‌اکسی‌متیل نظیر مدول یانگ و منحنی تنش-کرنش و مقایسه این خواص با مقادیر تجربی انجام می‌شود تا صحت شبیه‌سازی تأیید شود. همچنین اثر دما بر مقادیر کمیت‌های مکانیکی نقطه ذوب و گذار شیشه‌ای بررسی می‌شود. در انتها کامپوزیت این پلیمر با نانولوله‌ها شبیه‌سازی می‌گردد و اثر عامل‌دار کردن نانولوله‌ها، بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها بررسی می‌گردد. برای دستیابی به خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلیمر پلی‌اکسی‌متیل، نانولوله‌های کربنی با توزیع یکنواخت و جهت‌گیری تصادفی در زمینه تعبیه شدند.

## ۲- روش شبیه‌سازی

در این تحقیق شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به کمک نرم‌افزار لمپس [۱۹]<sup>۲</sup> و به کمک میدان نیروی سازگار با پلیمر<sup>۳</sup> برای بررسی خواص نانوکامپوزیت پلی‌اکسی‌متیل استفاده شد. این میدان نیرو که از جمله میدانهای نیروی سازگار محسوب می‌شود، اغلب برای مولکول‌هایی با پیوندهای کوالانسی مانند مواد آلی و پلیمرها به کار می‌روند [۲۰]. در حالت کلی، انرژی کل میدان نیرو شامل معادله‌های (۱) تا (۴) می‌باشد:

$$E_{total} = E_{valence} + E_{cross-term} + E_{non-bond} \quad (1)$$

2 LAMMPS  
3 Polymer Consistent Force field (PCFF)

فولادی یا برنجی استفاده می‌کنند.

در این مقاله علاوه بر بررسی خواص مکانیکی پلی‌اکسی‌متیل، به منظور افزایش استحکام خواص مکانیکی، کامپوزیت این ماده با نانولوله‌های کربنی<sup>۱</sup> مورد بررسی قرار گرفت و توسط روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی خواص مکانیکی آن محاسبه شد. نانولوله‌های کربنی یکی از نانوساختارهای بسیار مهم از خانواده کربن است که امروزه در صنعت بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷-۹]. خواص مکانیکی نانوساختارهای کربنی باعث شده است تا استفاده از کامپوزیت آن‌ها با مواد مختلف پلیمری، سبب بهبود خواص مکانیکی آن‌ها شود. استفاده از نانوساختارهای کربنی در کامپوزیت با پلیمرها، دسته جدیدی از مواد با نام نانوکامپوزیت‌های پلیمری را به وجود آورده است [۱۰-۱۳]. مطالعه نانوکامپوزیت‌ها به طور عمده به صورت تجربی انجام شده است و بنابراین روش شبیه‌سازی مولکولی می‌تواند در بررسی خواص این مواد و تعیین مشخصات آن‌ها بسیار مهم باشد.

مقالات متعددی به بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با نانوساختارهای کربنی از جمله نانولوله‌های کربنی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته‌اند که از آن جمله می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود. هان و الیوت [۱۴] با استفاده از روش دینامیک مولکولی، به بررسی مدول الاستیسیته محوری و جانبی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربنی پرداختند. آن‌ها نشان دادند که بارگذاری نانولوله‌های کربنی باعث تقویت خواص مکانیکی در جهت محور نانولوله‌های کربنی می‌شود. فرانکلند و همکاران [۱۵] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان دادند که ایجاد یک نانوکامپوزیت از نانولوله‌های کربنی باعث بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلیمری می‌شود. ژو و همکاران [۱۶] با استفاده از دینامیک مولکولی نشان دادند که نانوکامپوزیت مواد پلیمری با نانولوله‌های کربنی باعث افزایش مدول یانگ می‌شود. نایبی و زمین‌پیما [۸] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی تیوفن/گرافن را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها تأثیر عواملی مانند دما، میزان گرافن در زمینه پلیمری و وجود نقص در ساختار گرافن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل را مورد بررسی قرار دادند. پاولف و خالاتر [۱۷] به مطالعه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت لاستیک سیس ۱-و ۴-پل بیوتادی-ان اتصال

1 Carbon NanoTube (CNT)

در این معادله کمیت‌های  $b, \theta, \varphi, \chi$  و  $q$  نشان دهنده طول پیوند، زاویه خمشی، زاویه پیچشی، زاویه خارج از صفحه و بار است. مابقی کمیات مانند  $b, \theta, V_i, \varphi, K_\chi$  مقادیر ثابتی بوده که به جنس ماده بستگی دارند.

مهم‌ترین قسمت شبیه‌سازی، آماده‌سازی سیستم مناسب اولیه است. برای پلیمرها این مرحله بسیار دشوار می‌باشد چون باید پلیمرها در هم تنیده شوند تا نزدیک به چگالی تجربی برسیم. مراحل آماده‌سازی سیستم به این شکل بوده که در ابتدا ۱۰ زنجیره ۱۰۰ مونومری در چگالی بسیار کم ساخته شد. سپس در مرحله تراکم، سیستم در فشار ۱ گیگا پاسکال و دمای ۳۰۰ کلوین به مدت ۱ نانوثانیه تحت فشار قرار گرفت. سپس در مرحله گرمایش، سیستم در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۷۰۰ کلوین به مدت ۱ نانوثانیه قرار می‌گیرد. چرخه تراکم-گرمایش، پنج مرتبه تکرار شده و در آخر دمای سیستم از ۷۰۰ به ۳۰۰ کلوین در مدت ۱ نانوثانیه رسانده شده است و سپس به مدت ۱ نانوثانیه در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار یک اتمسفر به تعادل رسیده تا چگالی حاصل از شبیه‌سازی به چگالی تجربی نزدیک شود. گام زمانی ۱ فمتوثانیه بوده و برای کنترل دما و فشار از ترموستات و بارومتر نويز-هور استفاده شده است.

در مرحله اول شبیه‌سازی ساختار پلیمر و نانولوله‌ها بهینه‌سازی شد و سپس خواص مکانیکی آن در دماهای مختلف به دست آمده است. نتایج به دست آمده با نتایج تجربی مقایسه شد و پس از وصول صحت شبیه‌سازی، مرحله بعد که شامل محاسبه خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمر-نانولوله است، انجام گرفت. در این مرحله طول جعبه شبیه‌سازی با سرعت کشش ثابت ( $erate$ ) بر حسب معادله (۶):

$$L(t) = L_0[1 + erate * t] \quad (6)$$

افزایش یافته. عرض و ارتفاع جعبه در فشار ثابت یک اتمسفر تنظیم شده‌اند پس با افزایش طول کاهش می‌یابند. سپس نمودارهای تنش-کرنش حساب شده. نمودارهای تنش-کرنش اعوجاج بسیار زیادی دارند که در دینامیک مولکولی کاملاً طبیعی بوده و در مقالات بسیار زیادی دیده شده است. علت این بوده که تنش یک کمیت ماکروسکوپی است و شما تلاش می‌کنید که با دینامیک مولکولی میکروسکوپی، تنش را حساب کنید. برای کاستن این اعوجاج‌ها در

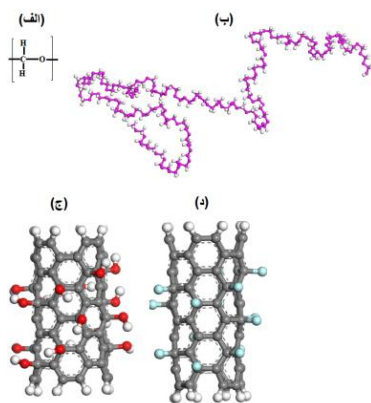
$$E_{valence} = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{oop} \quad (2)$$

$$E_{cross-term} = E_{bond-bond} + E_{angle-angle} + E_{bond-angle} + E_{end-bond-torsion} + E_{middle-bond-torsion} + E_{angle-torsion} + E_{angle-angle-torsion} \quad (3)$$

$$E_{non-bond} = E_{VDW} + E_{columb} \quad (4)$$

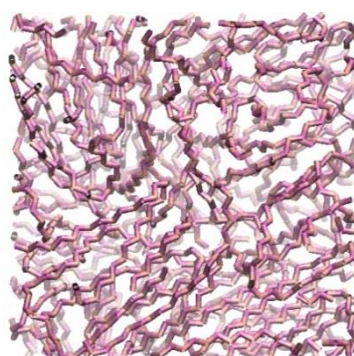
در این معادلات  $E_{valence}$  نشان دهنده پیوندهای کووالانسی بوده که خود از چهار قسمت  $E_{bond}$  (انرژی کششی)،  $E_{angle}$  (انرژی زاویه خمشی)،  $E_{torsion}$  (انرژی زاویه پیچش) و  $E_{oop}$  (انرژی زاویه خارج از صفحه) تشکیل شده است. قسمت  $E_{cross-term}$  نشان دهنده پتانسیل ممزوج است که شامل  $E_{bond-bond}$  (برهمکنش پیوندها)،  $E_{angle-angle}$  (برهمکنش زاویه‌های خمشی)،  $E_{bond-angle}$  (برهمکنش پیوند با زاویه خمشی)،  $E_{end-bond-torsion}$  (برهمکنش پیوند آخر با زاویه پیچش)،  $E_{middle-bond-torsion}$  (برهمکنش پیوند وسط با زاویه پیچش)،  $E_{angle-torsion}$  (برهمکنش زاویه خمشی با زاویه پیچش) و  $E_{non-bond}$  (برهمکنش دو زاویه خمشی با زاویه پیچش). قسمت  $E_{VDW}$  (پتانسیل واندروالسی) و  $E_{columb}$  (پتانسیل کولنی) بوده. برای قسمت‌های مختلف نیروی می‌توان از توابع مختلفی استفاده کرد. میدان نیروی سازگار با پلیمر از توابع معادله (۵) برای پتانسیل استفاده می‌کند:

$$E = \sum_{i=2}^4 k_i (b - b_0)^i + \sum_{i=2}^4 H_i (\theta - \theta_0)^i + \sum_{i=1}^3 V_i [1 - \cos(i\phi - \phi_0^i)] + \sum_{\chi} K_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_b \sum_{\phi} F_{b\phi} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_{b'} \sum_{\phi} F_{b'\phi} (b' - b'_0)[F_1 \cos(\phi) + F_2 \cos(2\phi) + F_3 \cos(3\phi)] + \sum_{\theta} \sum_{\phi} F_{\theta\phi} (\theta - \theta_0)[V_1 \cos(\phi) + V_2 \cos(2\phi) + V_3 \cos(3\phi)] + \sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos(\phi)(\theta - \theta_0) * (\theta' - \theta'_0) + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i>j} \epsilon_{ij} [2(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^9 - 3(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6]$$



شکل ۱. ساختارهای بکار رفته در شبیه‌سازی

Fig. 1. The structures are used in simulation



شکل ۲. شبکه پلیمری مورد استفاده متشکل از ۱۰ زنجیره ۱۰۰ مونومری

Fig. 2. Polymer network consist of 10 chains with 100 monomers

حالت تعادل سیستم می‌توان دمای سیستم را بسیار کم و یا تعداد ذرات را زیاد کرد. سیستم بی‌نظم پلیمری در حال کشش در حالت تعادل قرار ندارد پس اعوجاج‌ها بسیار زیاد می‌شود. این اعوجاج‌ها با روش رگرسیون محلی<sup>۱</sup> در نرم‌افزار متلب تا حدود زیادی اصلاح شده‌اند.

شکل ۲. شبکه پلیمری مورد استفاده متشکل از ۱۰ زنجیره ۱۰۰ مونومری

شکل ۱-الف استفاده شده است. همچنین شکل‌های ۱-ج و ۱-د نانولوله کربنی استفاده شده در نانوکامپوزیت را نشان می‌دهند. ۲۰ درصد اتمهای کربن با گروه هیدروکسیل<sup>۲</sup> (شکل ۱-ج) و گروه فلوئور<sup>۳</sup> (شکل ۱-د) عامل‌دار شده‌اند. طول نانو لوله

شکل ۳ نمودار چگالی شبکه پلیمری بر حسب دما را نشان می‌دهد. رنگ آبی نشان دهنده منحنی چگالی بر حسب دما از شبیه‌سازی بوده؛ به این منحنی آبی خطوط قرمزی برداشش کرده‌ایم. این خطوط قرمز دو شکستگی در دماهای ۲۴۳ و ۴۶۸ کلوین را نشان داده که اولی مربوط به دمای شیشه‌ای و دومی دمای ذوب می‌باشند. این دماها با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارند. مقدار تجربی دمای شیشه‌ای برای این پلیمر برابر با ۲۴۴ کلوین و دمای ذوب ۴۵۶ کلوین است [۲۱]. همچنین چگالی پلیمر  $r$  در دمای اتاق (۲۹۸ کلوین) در حدود  $1/26 \text{ g/cm}^3$  به دست آمده که با نتایج تجربی ( $1/25 \text{ g/cm}^3$ ) مطابقت خوبی دارد [۲۱]. این مطابقت با تجربه نشان می‌دهد که

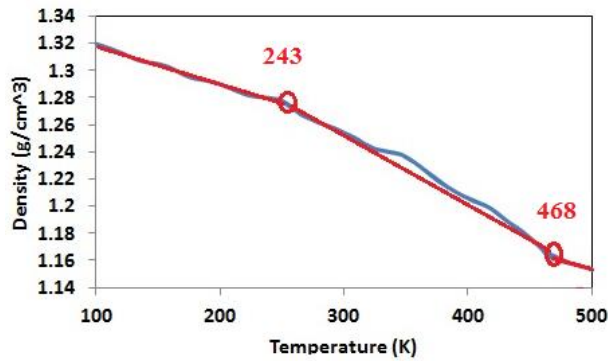
حالت تعادل سیستم می‌توان دمای سیستم را بسیار کم و یا تعداد ذرات را زیاد کرد. سیستم بی‌نظم پلیمری در حال کشش در حالت تعادل قرار ندارد پس اعوجاج‌ها بسیار زیاد می‌شود. این اعوجاج‌ها با روش رگرسیون محلی<sup>۱</sup> در نرم‌افزار متلب تا حدود زیادی اصلاح شده‌اند.

شکل ۳ نمودار چگالی شبکه پلیمری بر حسب دما را نشان می‌دهد. رنگ آبی نشان دهنده منحنی چگالی بر حسب دما از شبیه‌سازی بوده؛ به این منحنی آبی خطوط قرمزی برداشش کرده‌ایم. این خطوط قرمز دو شکستگی در دماهای ۲۴۳ و ۴۶۸ کلوین را نشان داده که اولی مربوط به دمای شیشه‌ای و دومی دمای ذوب می‌باشند. این دماها با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارند. مقدار تجربی دمای شیشه‌ای برای این پلیمر برابر با ۲۴۴ کلوین و دمای ذوب ۴۵۶ کلوین است [۲۱]. همچنین چگالی پلیمر  $r$  در دمای اتاق (۲۹۸ کلوین) در حدود  $1/26 \text{ g/cm}^3$  به دست آمده که با نتایج تجربی ( $1/25 \text{ g/cm}^3$ ) مطابقت خوبی دارد [۲۱]. این مطابقت با تجربه نشان می‌دهد که

### ۳- نتایج و بحث

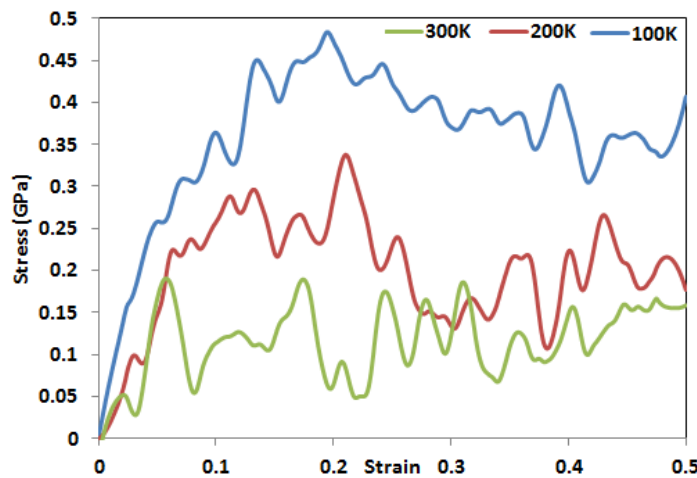
در مرحله اول، شبیه‌سازی پلیمر خالص انجام شد. برای شبیه‌سازی پلیمر پلی‌اکسی‌متیل از ۱۰۰ مونومر آن، مطابق شکل ۱-الف استفاده شده است که در شکل ۱-ب نشان داده شده است. همچنین شکل‌های ۱-ج و ۱-د نانولوله کربنی استفاده شده در نانوکامپوزیت را نشان می‌دهند. ۲۰ درصد اتمهای کربن با گروه هیدروکسیل<sup>۲</sup> (شکل ۱-ج) و گروه فلوئور<sup>۳</sup> (شکل ۱-د) عامل‌دار شده‌اند. طول نانو لوله

1 Local Regression  
2<sup>2</sup> Hydroxyl (-OH)  
3<sup>3</sup> Fluoro (-F)



شکل ۳. نمودار چگالی شبکه پلیمری بر حسب دما

Fig. 3. Density curve of polymer network as a function of temperature



شکل ۴. نمودار تنش-کرنش برای پلیمر خالص در ۳ دمای متفاوت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ کلوین با سرعت کشش  $10^9/s$

Fig. 4. Stress-strain curves of polymer at three different temperatures 100, 200 and 300 K at rate of  $10^9 s^{-1}$

جدول ۱. مدول یانگ، تنش تسلیم و بیشترین تنش برای پلیمر خالص بر حسب دما

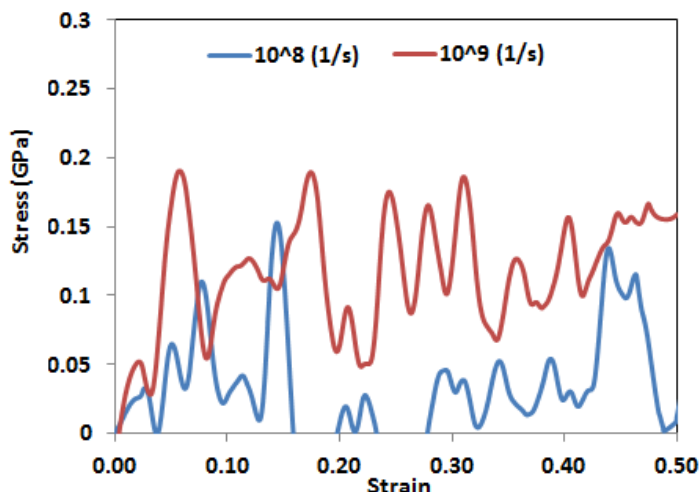
Table 1. Young's modulus, yield stress, and maximum stress of POM polymer as a function of temperature

| دما (کلوین) | مدول یانگ (گیگا پاسکال) | تنش تسلیم (گیگا پاسکال) | بیشترین تنش (گیگا پاسکال) |
|-------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| ۱۰۰         | ۶/۶۸                    | ۰/۱۶                    | ۰/۴۸                      |
| ۲۰۰         | ۳/۳۷                    | ۰/۱۰                    | ۰/۳۵                      |
| ۳۰۰         | ۳/۹۲                    | ۰/۰۵                    | ۰/۱۹                      |

در حالت ثابت یک اتمسفر ثابت مانده، در نتیجه با کشش، ابعاد عرضی سیستم کاهش یافته است. شکل ۴ نمودار تنش-کرنش را برای پلیمر در ۳ دمای متفاوت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ کلوین با سرعت کشش  $10^9/s$  نشان می‌دهد. در جدول ۱ اطلاعات به دست آمده از این نمودارها که شامل مدول یانگ، تنش تسلیم و بیشترین

روش شبیه‌سازی و انتخاب نیروها درست بوده است. در ادامه خواص مکانیکی پلیمر حساب شده و با تجربه مقایسه می‌شود.

پس از مرحله اول، سیستم وارد آزمون کشش می‌شود. در این مرحله طول سیستم تغییر می‌کند و تنش در راستای تغییر طول محاسبه می‌گردد. در راستای عمود بر کشش، فشار سیستم



شکل ۵. نمودار تنش-کرنش برای پلیمر خالص با دو سرعت کشش  $10^8$  و  $10^9$   $1/s$  در دمای  $300$  کلوین  
**Fig. 5. Stress-strain curves of polymer at two strain rates of  $10^8$  and  $10^9$   $s^{-1}$  at  $300$  K**

کریستالی دارند. از طرف دیگر محدودیت زمانی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی که در حد چند نانو ثانیه است سبب می‌شود تا سرعت کشش بسیار زیاد انتخاب شود. مثلاً در این شبیه‌سازی ما از سرعت  $10^9$   $1/s$  استفاده می‌کنیم در حالی که در عمل سرعت کشش بسیار کمتر بوده، در حد  $10^1$   $1/s$  می‌باشد. این سرعت بسیار بالای کشش در دینامیک مولکولی باعث شده که مدول یانگ و مابقی خواص مکانیکی بیشتر از مقادیر تجربی به دست آیند. به دلیل کوچکی دو عامل زمانی و ابعادی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، این دو می‌تواند در بعضی از شبیه‌سازی‌ها اثر یکدیگر را خنثی کرده و نتایج به دست آمده با نتایج تجربی همخوانی داشته باشد. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نتایج به دست آمده برای کمیت‌ها تا حدود زیادی با مقادیر تجربی سازگار بوده است حتی با وجود داشتن تفاوت در مقادیر، نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به خوبی روندها را در یک سیستم در اثر تغییر پارامترهایی نظیر فشار، دما و تنش نشان می‌دهد.

شکل ۵ نمودار تنش-کرنش را برای پلیمر خالص با دو سرعت کشش  $10^8$  و  $10^9$   $1/s$  در دمای  $300$  کلوین نشان می‌دهد. جدول ۲ اطلاعات به دست آمده از این نمودارها که شامل مدول یانگ، تنش تسلیم و بیشترین تنش است را نمایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که با کاهش سرعت کشش، مقادیر خواص مکانیکی به شدت کاهش یافته و از مقادیر تجربه دورتر شده‌اند که دلیل این امر همان محدودیت‌های زمانی و ابعادی دینامیک مولکولی می‌باشد.

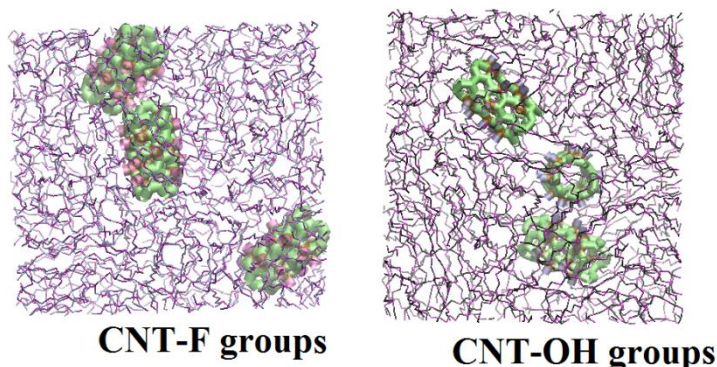
تنش است، نمایش داده شده است. در نمودار، تنش ابتدا افزایش یافته، به قسمت خطی این ناحیه، خطی برداشش کرده و شیب آن را حساب می‌کنیم که همان مدول یانگ است. سپس تنش به یک بیشینه‌ای رسیده و پس از آن کاهش یافته که به این نقطه تنش تسلیم گفته. سپس منحنی رفتار نوسانی نشان داده و در نقطه‌ای تنش بیشترین مقدار شده که آن را بیشترین تنش تعریف کرده. همانطور که دیده می‌شود با افزایش دما خواص مکانیکی ذکر شده کاهش می‌یابد که علت آن می‌تواند نرم شدن ماده با افزایش دما باشد. این رفتار به طور کیفی با مراجع قبلی همخوانی دارد [۲۲]. به لحاظ کمی، در دمای  $300$  کلوین، مقادیر تجربی مدول یانگ و تنش تسلیم به ترتیب برابر با  $3$  گیگا پاسکال و  $0.055$  گیگا پاسکال هستند که این مقادیر به دست آمده از شبیه‌سازی به تجربه نزدیک است [۲۳ و ۲۴]. با توجه به محدودیت زمانی و ابعادی که شبیه‌سازی دینامیک مولکولی دارد، تنها می‌توان تعداد محدودی از ذرات را در شبیه‌سازی در نظر گرفت که ابعادی در حدود نانومتر را تشکیل می‌دهند. اما در عمل، تعداد بسیار زیاد ذرات نمونه سبب می‌شود که در قسمتی از نمونه، ذرات رفتاری کریستالی و در قسمتی دیگر رفتاری شبیه آمورف داشته باشند. به دلیل این محدودیت ابعادی در شبیه‌سازی، معمولاً این دو فاز به صورت جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرند. در حالت آمورف کامل، مقدار مدول یانگ و مابقی خواص مکانیکی کمتر از مقادیر تجربی به دست می‌آیند و این امر می‌تواند به این دلیل باشد که در نمونه‌های واقعی، قسمت‌هایی از ذرات رفتار



جدول ۲. مدول یانگ، تنش تسلیم و بیشترین تنش برای پلیمر خالص در دو سرعت کشش متفاوت

Table 2. Young's modulus, yield stress and maximum stress of polymer at two strain rates

| تنش کشش<br>1/s  | مدول یانگ<br>(گیگا پاسکال) | تنش تسلیم<br>(گیگا پاسکال) | بیشترین تنش<br>(گیگا پاسکال) |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| ۱۰ <sup>۹</sup> | ۳/۹۲                       | ۰/۰۵                       | ۰/۱۹                         |
| ۱۰ <sup>۸</sup> | ۱/۵۴                       | ۰/۰۲                       | ۰/۱۵                         |



شکل ۶. ساختار به کار رفته در شبیه‌سازی کامپوزیت پلیمر پلی‌اکسی‌متیل با نانولوله کربنی  
Fig. 6. The structures are used in simulation of composite of POM and CNT

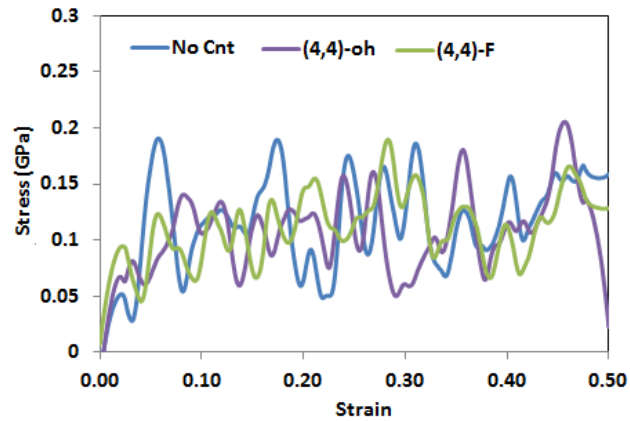
هیدروکسیل. به عبارتی هیبرید را به  $SP^2$  تبدیل کرد. در این مقاله از گروه‌های فلئور و هیدروکسیل استفاده شده چون الکترونگاتیوی بالای دارند و سطح نانولوله را بیشتر باردار می‌کنند. با کمک عامل‌ها سطح نانولوله دارای شاخک‌های بارداری می‌شود که با جاذبه قوی کولنی به پلیمر وصل می‌شوند. اگر از گروه عاملی استفاده نشود، فقط جاذبه بسیار ضعیف واندروالسی بین پلیمر و نانو لوله وجود خواهد داشت. عامل‌های فلئور و هیدروکسیل مطابق شکل‌های ۱-ج و ۱-د بر روی سطح نانولوله استفاده شده است.

شکل ۷ نتایج آزمون کشش برای کامپوزیت پلیمر با نانولوله‌های

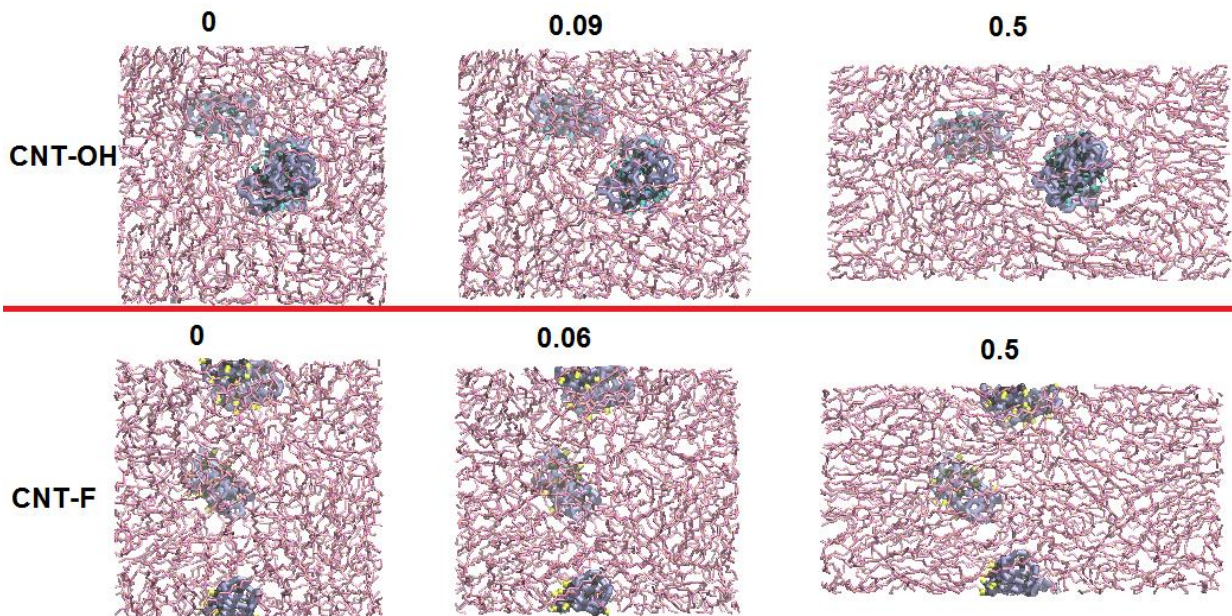
کربنی عامل‌دار شده و بدون نانولوله (پلیمر خالص) در دمای ۳۰۰ کلوین و سرعت  $10^9$  1/s را نشان می‌دهد. همچنین شکل ۸ تصاویر ساختارهای عامل‌دار شده در سه کرنش شروع، نقطه تسلیم و حداکثر کرنش را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از شکل ۷ که در جدول ۳ گردآوری شده است، نشان می‌دهد خواص پلیمر خالص در کنار نانولوله‌های عامل‌دار شده، به خوبی تقویت شده است. به عنوان مثال مدول یانگ از مقدار ۳/۹۲ گیگا پاسکال به بیش از ۵ گیگا پاسکال افزایش یافته است. همچنین این اثر تقویتی برای حالتی که نانو لوله‌ها

لذا بر اساس نزدیکی به نتایج تجربی خواص مکانیکی پلیمر، سرعت مناسب برای کشش حدود  $10^9$  1/s است. پس برای بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت نیز از این سرعت استفاده شد.

شکل ۶ ساختار به کار رفته در شبیه‌سازی کامپوزیت پلیمر پلی‌اکسی‌متیل با نانولوله کربنی عامل‌دار را نشان می‌دهد. در این شبیه‌سازی، کامپوزیت شامل ۲۰ زنجیره پلیمری که هر یک مت.شکل از ۱۰۰ مونومر هستند و سه نانولوله کربنی تک‌جداره که به صورت تصادفی در داخل زنجیره‌ها پخش شده‌اند. درصد وزنی نانولوله‌ها در حدود ۵٪ می‌باشد. در شکل ۶ برای دیده شدن نانو لوله کربنی در کامپوزیت، پلیمرها با خطوط نازکی مشخص شده‌اند. اگر بتوان بین پلیمر و نانو لوله کربنی یک جاذبه قوی ایجاد کرد می‌توان از استحکام نانولوله کربنی استفاده کرد و پلیمر را از طریق کامپوزیت تقویت کرد. برای ایجاد جاذبه می‌توان نانولوله را عامل‌دار کرد. اتم‌های نانولوله کربنی دارای هیبرید  $SP^2$  بوده و هر اتم کربن با سه اتم دیگر پیوند دارد که یکی از این پیوندها دوگانه است. می‌توان این پیوند دوگانه را شکست و به یک‌گانه تبدیل کرد و جای پیوند شکسته شده از گروه‌های عاملی زیادی استفاده کرد، مانند گروه عاملی فلئور یا



شکل ۷. نمودار تنش-کرنش برای کامپوزیت پلیمر با نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار شده و بدون نانولوله در دمای ۳۰۰ کلوین  
 Fig. 7. Stress-strain curves of composites with functionalized CNT and without CNT at temperatures 300 K



شکل ۸. تصاویر ساختارهای عامل‌دار شده در سه کرنش شروع، نقطه تسلیم و حداکثر کرنش  
 Fig. 8. The structures of functionalized CNT at initial, yield and maximum strain

جدول ۳. مدول یانگ، تنش تسلیم و بیشترین تنش برای کامپوزیت با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده و بدون نانولوله

Table 3. Young's modulus, yield stress and maximum stress composites with functionalized CNT and without CNT

| گروه عاملی    | مدول یانگ<br>(گیگا پاسکال) | تنش تسلیم<br>(گیگا پاسکال) | بیشترین تنش<br>(گیگا پاسکال) |
|---------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| بدون نانولوله | ۳/۹۲                       | ۰/۰۵                       | ۰/۱۹                         |
| هیدروکسیل     | ۵/۵۴                       | ۰/۰۶                       | ۰/۲۰                         |
| فلوئور        | ۵/۶۷                       | ۰/۰۹                       | ۰/۱۹                         |



### فهرست علائم

| علائم انگلیسی |                 |
|---------------|-----------------|
| A'            | آنگستروم        |
| $g/cm^3$      | گرم بر سانتیمتر |
| علائم یونانی  |                 |
| $\rho$        | چگالی، $g/cm^3$ |

### مراجع

- [1] Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites, *Progress in polymer science*, 33(2) (2008) 191-269.
- [2] C.P. Buckley, Elastic constants for an intercalated layered-silicate/polymer nanocomposite using the effective particle concept: A parametric study using numerical and analytical continuum approaches, *Computational Materials Science*, 44(4) (2009) 1332-1343.
- [3] D.-H. Kim, H.-S. Kim, Investigation of hygroscopic and mechanical properties of nanoclay/epoxy system: Molecular dynamics simulations and experiments, *Composites science and technology*, 101 (2014) 110-120.
- [4] E. Harkin-Jones, L. Figiel, P. Spencer, R. Abu-Zurayk, W. Al-Shabib, V. Chan, R. Rajeev, K. Soon, P. Buckley, J. Sweeney, Performance enhancement of polymer nanocomposites via multiscale modelling of processing and properties, *Plastics, rubber and composites*, 37(2-4) (2008) 113-123.
- [5] British Plastics Federation [BPF]. (retrieved 2012, April 03). A History of Plastics. Retrieved from British Plastics Federation - Plastipedia: [https://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics\\_history/default.aspx](https://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics_history/default.aspx)
- [6] P.C. Painter, M.M. Coleman, *Essentials of polymer science and engineering*, DEStech Publications, Inc, 2008.
- [7] H. Alkhateb, A. Al-Ostaz, A.-D. Cheng, Molecular dynamics simulations of graphite-vinylester nanocomposites and their constituents, *Carbon letters*, 11(4) (2010) 316-324.
- [8] P. Nayebi, E. Zaminpayma, A molecular dynamic

با گروه فلئوئر عامل دار شده است بیشتر از زمانی است که با گروه هیدروکسیل عامل دار شده است. دلیل این امر می تواند زیاد بودن خاصیت الکترونگاتیوی اتم فلئوئر نسبت به هیدروکسیل باشد. این الکترونگاتیوی زیاد باعث می شود ابر الکترونی در حالت فلئوئر بیشتر جابجا شود و مقدار بار الکتریکی روی نانولوله افزایش یابد در نتیجه جاذبه کولنی بین فلئوئر و پلیمر افزایش می یابد و باعث استحکام بیشتر بین اتم های فلئوئر و پلیمر می گردد. در حالتی که از گروه هیدروکسیل برای عامل دار کردن نانولوله ها استفاده شده، مقادیر مدول یانگ و تنش تسلیم به ترتیب حدود  $41/3\%$  و  $20\%$  افزایش داشته است این در حالی است که که گروه فلئوئر این مقادیر را به ترتیب  $44/6\%$  و  $80\%$  نسبت به حالت بدون عامل افزایش داده است. هر چند این عامل دار کردن اثر چندانی روی بیشینه تنش نشان نداده است و فقط محل آن را جابه جا کرده است.

### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی اکسی متیلن با نانولوله های کربنی از طریق شبیه سازی دینامیک مولکولی با میدان نیروی سازگار با پلیمر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج محاسبات برای پلیمر خالص نشان داد دمای شیشه ای و ذوب پلیمر به ترتیب  $243$  و  $468$  کلوین می باشند. نتایج محاسباتی دمای شیشه ای، دمای ذوب، چگالی و مدول یانگ پلیمر خالص با تجربه توافق خوبی نشان داده. همچنین اثر دما روی خواص مکانیکی پلیمر بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما استحکام مکانیکی کاهش یافته. در قسمت دیگری از مقاله به بررسی سرعت کشش پرداختیم و نشان دادیم سرعت مناسب برای کشش  $10^9$  s<sup>-1</sup> است. همچنین به منظور افزایش چسبندگی نانولوله ها با پلیمر، از گروه های عاملی فلئوئر و هیدروکسیل روی نانولوله استفاده شد. نتایج نشان داد وقتی نانولوله های کربنی با گروه های فلئوئر و هیدروکسیل عامل دار شوند بهبود خوبی در خواص مکانیکی ساختار بوجود می آورند. به عنوان نمونه مدول یانگ تا حدود  $44/6$  درصد برای گروه فلئوئر افزایش می یابد و تنش تسلیم بین  $80$  تا  $20$  درصد به ترتیب برای عامل های فلئوئر و هیدروکسیل افزایش دهد.

- the stress-strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites, *Materials Science and Engineering: A*, 447(1-2) (2007) 51-57.
- [17] A.S. Pavlov, P.G. Khalatur, Fully atomistic molecular dynamics simulation of nanosilica-filled crosslinked polybutadiene, *Chemical Physics Letters*, 653 (2016) 90-95.
- [18] K. Islam, S. Saha, A.K.M. Masud, Molecular dynamics simulation of the mechanical properties of CNT-polyoxymethylene composite with a reactive forcefield, *Molecular Simulation*, 46(5) (2020) 380-387.
- [19] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of computational physics*, 117(1) (1995) 1-19.
- [20] H. Sun, S.J. Mumby, J.R. Maple, A.T. Hagler, An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates, *Journal of the American Chemical Society*, 116(7) (1994) 2978-2987.
- [21] [www.polymerprocessing.com/polymers/POM.html](http://www.polymerprocessing.com/polymers/POM.html).
- [22] M.H. Ghajar, M. Mosavi, H. Ghattan Kashani, Molecular Dynamics Study of Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride Polymer by Tensile Test and Dynamic Mechanical Analysis, *Modares Mechanical Engineering*, 18(2) (2018) 95-102. (in Persian)
- [23] M. Soltanzadeh, F. Salari, K. Shelesh-Nezhad, R. Mohsenzadeh, Experimental Studies on Mechanical Properties and Thermal Behavior of Polyoxymethylene/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*, 27 (2014) 51-62. (in Persian)
- [24] M.H. Shir, F.M. Navid, Study of the Effect of Compatibilizer on the Mechanical Properties of POM/NBR Blend, *polymer science and technology journal*, 17(6) (2005) 329-337. (in Persian)
- simulation study of mechanical properties of graphene-polythiophene composite with Reax force field, *Physics Letters A*, 380(4) (2016) 628-633.
- [9] R.-E. Roussou, K. Karatasos, Graphene/poly (ethylene glycol) nanocomposites as studied by molecular dynamics simulations, *Materials & Design*, 97 (2016) 163-174.
- [10] F. Lin, Y. Xiang, H.-S. Shen, Temperature dependent mechanical properties of graphene reinforced polymer nanocomposites-a molecular dynamics simulation, *Composites Part B: Engineering*, 111 (2017) 261-269.
- [11] F. Jeyranpour, G.H. Alahyarizadeh, A. Minuchehr, The thermo-mechanical properties estimation of fullerene-reinforced resin epoxy composites by molecular dynamics simulation: A comparative study, *Polymer*, 88 (2016) 9-18.
- [12] A. Haque, M. Shamsuzzoha, F. Hussain, D. Dean, S2-glass/epoxy polymer nanocomposites: manufacturing, structures, thermal and mechanical properties, *Journal of Composite materials*, 37(20) (2003) 1821-1837.
- [13] S. Yang, F. Gao, J. Qu, A molecular dynamics study of tensile strength between a highly-crosslinked epoxy molding compound and a copper substrate, *Polymer*, 54(18) (2013) 5064-5074.
- [14] Y. Han, J. Elliott, Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites, *Computational Materials Science*, 39(2) (2007) 315-323.
- [15] S.J.V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner, M. Griebel, Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(12) (2002) 3046-3048.
- [16] R. Zhu, E. Pan, A.K. Roy, Molecular dynamics study of

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

*E. Zaminpayma, M. Shamshirsaz, P. Nayebi, Investigation on Mechanical Properties of Polyoxymethylene Reinforced by Carbon Nanotube Using Molecular Dynamics, Amirkabir J. Mech Eng., 53(8) (2021) 4691-4700.*

DOI: [10.22060/mej.2021.19094.6947](https://doi.org/10.22060/mej.2021.19094.6947)

