

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۲۹۹۹۷

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی نساجی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی پلیمر

عنوان:

مطالعه نظری و تجربی بر روی رفتار و خواص  
نانوکامپوزیت های پلیمری بر پایه کربن نانو تیوب/ABS

اساتید راهنما:

دکتر حسین نازک دست

دکتر محمدجواد صراف شیرازی

استاد مشاور:

دکتر میلاد مهران پور

نام دانشجو:

مسعود شادمند

۱۳۸۸ / ۷ / ۱

استاد راهنما: دکتر حسین نازک دست  
دکتر محمدجواد صراف شیرازی

اسفند ۱۳۸۷

۱۲۶۹۶۷

تقدیم بہ

پدر و مادر عزیز

و

محمد مہربان



جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی آقای/خانم: مشعود شادمند دانشجوی کارشناسی ارشد  
رشته/گرایش: پلیمر

تحت عنوان: مطالعه نظری و تجربی بر روی رفتار و خواص نانو کامپوزیت های پلیمری بر پایه کربن نانو تیوب ABS

و تعداد واحد: ۹ در تاریخ: ۸۷/۱۲/۱۵ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.  
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۸/۵ به حروف هجری و  
و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاءنام و نام خانوادگیعنوان

دکتر حسین نازکدست

استاد/استادان راهنما:

دکتر محمد جواد صراف شیرازی

دکتر میلاد مهران پور

استاد/استادان مشاور:

دکتر سید منصور بیدکی

متخصص و صاحب نظر داخلی:

دکتر نسرين شيخ

متخصص و صاحب نظر خارجی:

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)

نام و نام خانوادگی: دکتر سید محمد زاهدی

امضاء:

## چکیده

نانو کامپوزیت‌ها پلیمری گستره وسیعی از کاربردهای امیدوار کننده را ارائه می‌دهد که به دلیل ویژگی‌های شاخص آن است. و از تقویت ذرات نانو به وجود می‌آید. اگرچه، پیشرفت بیشتر چنین مواد نانو بستگی به فهم اساسی ساختارها و رفتارهای سلسله مراتبی آنها دارد همینطور نیازمند مدلسازی چند مقیاسی و استراتژی‌های شبیه سازی است تا اتصال یکپارچه در میان مقیاس‌های متعدد طول و زمان فراهم شود. در این تحقیق، ابتدا برخی از شیوه‌های اماری را بررسی می‌کنیم که برای نانو کامپوزیت‌های پلیمری به کار رفته اند و از مقیاس مولکولی (دینامیک‌های مولکول، مونت کارلو)، میکرو مقیاس (دینامیک‌های براونی، دینامیک ذره اتلاقی، شبکه بلتزن، شیوه وابسته به زمان گیتر برگ - لادو، شیوه تئوری کاربرد دانسیته دینامیک) تا مزو مقیاس و ماکرو مقیاس مورد توجه واقع شده است (میکرو مکانیک‌ها، پیوستار معادل، شیوه‌های خود مشابه، شیوه عنصر محدود) سپس به طور جزء به جزء کاربردهای، مختلفشان در نانو کامپوزیت‌ها پلیمری بررسی می‌شود که شامل ترمودینامیک‌ها، سینماتیک (حرکت شناسی) ساختار، ساختار مولکولی و دینامیک، مورفولوژی، رفتارها و رفتار فرآیندی و ویژگی‌های مکانیکی است. ضمناً، اهمیت استراتژی‌های شبیه سازی چند مقیاسی را در فهم و توانایی پیش گویی نانو کامپوزیت‌های پلیمری را مورد توجه قرار می‌دهیم و در پایان با استفاده از روابط تحلیلی و مدل سازی عددی و مقایسه آن با نتایج تجربی گامی در جهت درک اساسی تاثیرات انتخاب و حالت موجی قرار گرفتن نانوتیوب‌ها در بستر و اتصال و عدم اتصال بین بستر پلیمری و نانو ذرات برداشته و نتایج آن گزارش می‌شود که در زمینه بیشتری را در آینده فراهم می‌سازد.

کلمات اصلی: نانو ترکیبات پلیمر، چند مقیاس، شبیه سازی، نانو ساختار، نانو ذرات

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: کلیات
۲	۱-۱-۱- مقدمه .....
۳	۲-۱- تکنیک‌های مدلسازی و شبیه سازی .....
۳	۱-۲-۱- شیوه‌های مقیاس مولکولی .....
۳	۱-۱-۲-۱- Molecular Dynamic مولکولی .....
۵	۲-۱-۲-۱- مونت کارلو .....
۵	۳-۱- شیوه‌های میکرو مقیاس .....
۶	۱-۳-۱- دینامیک بروانی .....
۶	۲-۳-۱- دینامیک ذرات اتلاقی .....
۷	۳-۳-۱- شبکه بولترنن .....
۷	۴-۳-۱- شیوه گینز برگ لاندو وابسته به زمان .....
۸	۵-۳-۱- شیوه دینامیک DFT .....
۹	۴-۱- شیوه‌های فرومقیاس و ماکرومقیاس .....
۹	۱-۴-۱- میکرومکانیک‌ها .....
۱۰	۱-۱-۴-۱- مفاهیم اصلی .....
۱۱	۲-۱-۴-۱- مدل هالپین - تسای .....
۱۲	۲-۴-۱- مدل موری - تاناکا .....
۱۲	۳-۴-۱- شیوه‌های هم ارز - پیوسته و روش خودمشابه .....
۱۵	۴-۴-۱- شیوه المان محدود .....
	فصل دوم: مروری بر مطالعات
۱۸	۱-۲- ترمودینامیک نانو کامپوزیت‌ها .....
۲۱	۲-۲- سنتیک‌های نانو کامپوزیت‌ها .....
۲۳	۳-۲- ساختار مولکولی نانو کامپوزیت و خواص دینامیک .....
۲۷	۴-۲- مورفولوژی نانو کامپوزیت .....
۲۷	۱-۴-۲- نانو کامپوزیت‌های هوموپلیمر .....
۲۸	۲-۴-۲- نانو کامپوزیت‌های کوپلیمر بلوک .....
۳۸	۵-۲- رفتار فرآیندی و رئولوژیکی نانو کامپوزیت .....
۴۱	۶-۲- ویژگیهای مکانیکی نانو کامپوزیت .....
۴۲	۱-۶-۲- مدل‌های مولکولی .....

۴۸	..... مدل‌های پیوسته
۵۴	..... مدل‌های هم‌ارز پیوسته و خود مشابه
۵۷	..... استراتژی‌های چندمقیاس برای مدلسازی نانوکامپوزیت‌های پلیمر
۵۷	..... چالش‌ها
۵۸	..... شیوه‌های هم‌زمان و متوالی
۵۹	..... حالت تحقیق رایج

#### فصل سوم: مدل‌سازی عددی و بخش عملی

۶۸	..... ۱-۳ معرفی روش اجزای محدود
۷۰	..... ۲-۳ معرفی نرم‌افزار ABAQUS
۷۱	..... ۳-۳ تعیین معادلات حاکم بر رفتار یک المان
۷۱	..... ۱-۳-۳ روش حداقل انرژی پتانسیل
۷۳	..... ۴-۳ مدل‌سازی اجزای محدود با استفاده از ABAQUS /CAE
۷۴	..... ۵-۳ مدل‌سازی میکرومکانیکی نانوکامپوزیت ABS/کربن نانوتیوب
۷۶	..... ۶-۳ نتایج حاصل از مدل‌سازی عددی
۷۸	..... ۷-۳ تهیه نانوکامپوزیت ABS/کربن نانوتیوب
۷۸	..... ۱-۷-۳ تهیه نانوکامپوزیت به روش محلولی
۷۹	..... ۱-۱-۷-۳ مرحله اول: اختلاط محلولی پلیمر و کربن نانوتیوب
۷۹	..... ۲-۱-۷-۳ مرحله دوم: اختلاط مذاب نانوکامپوزیت حاصل از مرحله اول
۸۰	..... ۸-۳ آزمون‌ها و تعیین مشخصات نمونه‌ها
۸۰	..... ۱-۸-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی
۸۰	..... ۲-۸-۳ آزمون کشش (Tensile test)
۸۰	..... ۳-۸-۳ نتایج تجربی
۸۱	..... ۱-۳-۸-۳ مورفولوژی و ریزساختار نانوکامپوزیت کربن نانوتیوب/ABS
۸۳	..... ۲-۳-۸-۳ آزمون کشش
۸۳	..... ۹-۳ چالش‌ها

#### فصل چهارم: نتایج

۸۸	..... ۱-۴ نتایج حاصل از مدل‌سازی با در نظر گرفتن پیوندنخوردگی‌ها
۹۰	..... ۲-۴ مقایسه نتایج با مدل‌سازی مولکولی
۹۱	..... ۳-۴ اظهارات نهایی
۹۳	..... منابع و مآخذ

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) شیوه‌های مدل‌سازی و شبیه‌سازی مولکولی معمولاً برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری ..... ۴
- شکل (۲-۱) المان‌های حجم‌نمایشگر مولکولی، مدل‌های هم‌ارز - پیوسته و هم‌ارز خریا ..... ۱۳
- شکل (۳-۱) مقیاس‌های خود‌مشابه (سمت چپ) و تعداد نانوتیوب کربن تک دیواره ..... ۱۴
- شکل (۴-۱) مراحل مهم در شیوه‌المان محدود ..... ۱۶
- جدول (۱-۲) بررسی‌های شبیه‌سازی درباره ترمودینامیک نانوکامپوزیت‌های پلیمر ..... ۱۹
- شکل (۱-۲) تصویر صفحه رس پیوند خورده با زنجیره‌های نوع A، که در ماتریس لاملار متشکل از کوپلیمرهای بلوک AB تشکیل شده است. [۶۳] ..... ۲۰
- شکل (۲-۲) انرژی‌های اتصال ..... ۲۰
- شکل (۳-۲) طرح شبیه‌سازی MD در فرایند جا گرفتن (intercalate) ..... ۲۱
- جدول (۲-۲) بررسی‌های شبیه‌سازی درباره سینماتیک تشکیل نانو کامپوزیت پلیمر ..... ۲۲
- شکل (۴-۲) مورفولوژی مخلوط ..... ۲۳
- شکل (۵-۲) تصاویری از رس ..... ۲۴
- شکل (۶-۲) مدل‌های سیستم‌های پلیمر تقویت شده با نانو ذره ..... ۲۵
- شکل (۷-۲) معرفی طرح ۲D مدل نانوکامپوزیت پلیمر ۳D با سلول واحد شبکه ..... ۲۶
- شکل (۸-۲) تصویر اسوپرسل ۳۵۰۸۴۰ اتم ..... ۲۶
- شکل (۹-۲) مورفولوژی‌های تعادلی ترکیبات CNT - PMMA ..... ۲۹
- شکل (۱۰-۲) شبیه‌سازی CHC و اثر ذرات پر کننده درباره جداسازی فاز ترکیبی پلیمر در ترکیب اصلی. [29] ..... ۳۰
- شکل (۱۱-۲) مورفولوژی مرحله آخر ..... ۳۱
- شکل (۱۲-۲) ساختارهای بیان شده را از شبیه‌سازی CNT ..... ۳۵
- شکل (۱۳-۲) دیاگرام فاز برای کروی‌های منتشر شده ..... ۳۶
- شکل (۱۴-۲) مورفولوژی سیستم ترکیبی نانو میله / پلیمر ..... ۳۶
- شکل (۱۵-۲) مقدار بحرانی عامل جداسازی ..... ۳۷
- شکل (۱۶-۲) ویسکوزیته ماتریس پلیمر نرمال شده ..... ۳۹
- شکل (۱۷-۲) مدول‌های برشی دینامیک برای سیستم کامپوزیت ..... ۴۰
- شکل (۱۸-۲) کار نرمال شده شکست ..... ۴۳
- شکل (۱۹-۲) تصویرهایی از تاب خوردگی نانوتیوب کربن تک دیواره ..... ۴۴
- شکل (۲۰-۲) تصاویری از شبیه‌سازی‌های کشیده شدن تیوب تکی از کامپوزیت ..... ۴۴
- شکل (۲۱-۲) رابطه تنش - کرنش طولی کامپوزیت. ..... ۴۵



- شکل (۲۲-۲) منحنی‌های تنش- کرنش عرضی ..... ۴۶
- شکل (۲۳-۲) بارگذاری کششی کامپوزیت PE آمورفی - نانوتیوب ..... ۴۶
- شکل (۲۴-۲) تنش در برابر کرنش برای پلی اتیلن آمورف و کامپوزیت نانوتیوب ..... ۴۶
- شکل (۲۵-۲) پیچیدگیهای پلی (فنیل استیلن) (PPA) حول نانوتیوب کربن تک دیواره ..... ۴۷
- شکل (۲۶-۲) تکامل انرژی برهم کنشی برای پلیمر - نانوتیوب کربن ..... ۴۸
- شکل (۲۷-۲) اثر نسبت طول به قطر پرکننده بر روی مدول‌ها ..... ۵۰
- شکل (۲۸-۲) مدول یانگ نانو کامپوزیت اپوکسی - رس ..... ۵۱
- شکل (۲۹-۲) مدول یانگ نانو کامپوزیت اپوکسی - رس ..... ۵۱
- شکل (۳۰-۲) طراحی فرایند استفاده شده برای تشخیص فصل مشترک ..... ۵۵
- شکل (۳۱-۲) مدول یانگ (a) و برش (b) برای چهار سیستم کامپوزیت ..... ۵۶
- شکل (۳۲-۲) مدول‌های محوری یانگ ..... ۵۶

مخفف‌ها : BD : دینامیک‌های براونی، BEM : روش المان مرزی، CDM : روش دینامیک سلول، CHC : کاهن - هیلارد - کوک CNT : نانو تیوب کربن، DFT : تئوری تابع چگالی، DPD : دینامیک ذره اتلاقی و FEM : شیوه المان محدود، LB : شبکه بولتزمن، MC : مونت کارلو، MD : دینامیک‌های مولکولی، MM : مکانیک مولکولی، NMR : تشدید مغناطیسی هسته‌ای، ODT : انتقال فاز منظم - نامنظم، PCL : پلی کاپرولاکتین، PMMA : پلی متیل متاکریلات، RVE : المان حجم نمونه، SCF روش خودسازگار، SWCN : نانو تیوب کربن تک دیواره، TDGL : وابسته به زمان گینز دارد.

#### فهرست اسامی

A : تنسور تمرکز کرنش کامپوزیت پلیمری      Ai : منطقه بر هم کنش فصل مشترک  
a : شتاب اتم      B : تنسور تمرکز کنش - غلظت کامپوزیت پلیمری  
C : تنسور سختی کامپوزیت پلیمر      Cf : تانسور سختی لاستیک فیبر موثر در کامپوزیت پلیمری  
E : مدول‌های کلی کامپوزیت پلیمر      E<sub>11</sub> : مدول‌های طولی کامپوزیت پلیمری  
E<sub>22</sub> : مدول‌های عرضی کامپوزیت پلیمر      Ef : مدول‌های پر کننده (فیلر) در کامپوزیت پلیمر  
E<sub>m</sub> : مدول‌های ماتریس در کامپوزیت پلیمر  
e<sub>i</sub> : سرعت محلی ذره در شیوه ماشین خودکار شبکه گاز یا بردار سرعت شبکه در شیوه شبکه بلتزن  
F<sub>ij</sub><sup>c</sup> : نیرو ذره j که بر روی ذره اعمال می کند .  
f<sub>ij</sub><sup>d</sup> : نیروی اتلاقی ذره i که بر ذره j اعمال می کند.  
F<sub>ij</sub><sup>f</sup> : فشارهای تصادفی ذره j که بر ذره i عمل می کند  
f<sub>i</sub><sup>σ</sup> (a, t) : تابع انتشار توزیع ذرات جزء σ با سرعت e<sub>i</sub> در راستای سیر i در شبکه x و زمان t  
Fi (x, t) : تابع توزیع تعادلی ذرات جزء σ  
G<sub>ij</sub> : تنسور چرخش زنجیره  
H : همیلتونی همراه با ساختار  
ΔH : تغییر ساختار همیلتونی یا انرژی آزاد  
h, h<sub>0</sub> : جدا سازی صفحه و رسی نهایی و اولیه  
K<sub>B</sub> : ثابت بلتزن      M : تحرک میدان پارامتر ترتیبی      M<sub>p</sub> : حرکت ذره  
Mi : جرم اتم      ni (x, t) : متغیر حرفه ای ذره با مسیر i در فاصله X و زمان t  
p<sub>2</sub><sup>g</sup> : میانگین جهت گیری قطعه      p<sub>i</sub> : اندازه حرکت ذره  
P<sub>ij</sub> : احتمال پذیری ترکیب پلیمر      T : حرارت      U : پتانسیل بر هم کنش متقابل  
ΔU : تغییر انرژی پتانسیل -      u<sub>gl</sub>(Φ) : انرژی آزاد گینز برگ - لاندو  
U<sub>CDM</sub> : انرژی آزاد محاسبه شده در شیوه دینامیکی سلول  
U<sub>k</sub> : انرژی سینماتیک در مدل المان محدود  
U<sub>v</sub> : انرژی پتانسیل هوک در مدل المان محدود  
U<sup>m</sup> : کل انرژی پتانسیل مدل مولکولی  
U<sup>t</sup> : کل انرژی پتانسیل مدل خرپا  
U<sup>r</sup>, U<sup>θ</sup>, U<sup>udiv</sup> : انرژی‌های همراه با کشش پیوند کووالانس، خمش زاویه پیوند و کنش متقابل و اندروالس به ترتیب u<sup>a</sup>, u<sup>b</sup>, u<sup>c</sup> انرژی‌های همراه با المان خرپا که کشش پیوند کووالانس، خمش زاویه پیوند و واکنش متقابل و اندروالس را به ترتیب نشان می دهد.

u : جا به جایی در مدل المان محدود

$V(r)$  : تابع پتانسیل

$V_f$  : حجم پرکننده در کامپوزیت پلیمر

$V_m$  : حجم ماتریس در ترکیب پلیمر

$\gamma$  : ضریب اصطکاک

$\gamma_i$  : انرژی خمش فصل مشترک

$\bar{\epsilon}$  کرنش میانگین حجم کامپوزیت پلیمر

$\bar{\epsilon}_f$  کرنش میانگین حجم پرکننده در کامپوزیت پلیمر

$\bar{\epsilon}_m$  کرنش میانگین حجم ماتریس در کامپوزیت پلیمر

$\epsilon^f$  تانسور کرنش بی نهایت کوچک آکندگر در ترکیب پلیمر

$\epsilon^m$  تانسورهای کرنش بی نهایت کوچک در کامپوزیت پلیمر

$\bar{\epsilon}^f$  عبارت نویز تصادفی با میانگین صفر

$\bar{\epsilon}^m(r, t)$  عبارت نویز گرمایی با میانگین صفر

$\eta$  نویز سفید گاتوسی

$\epsilon^f$  پارامتر کشش متقابل آنتالپی

$V_f$  : ترکیب درصد حجمی پرکننده در ترکیب پلیمر

$U_m$  ترکیب درصد حجمی ماتریس در ترکیب پلیمر

$\vec{V}$  سرعت اتم

$\bar{\epsilon}$  تعداد تصادفی بین شماره‌های ۰ و ۱ که برای تشخیص پذیرش یا رد ساختار جدید است.

$\bar{\epsilon}^f$  پارامتر شکل که بستگی به هندسه پرکننده (فیبر) و جهت بارگذاری دارد.

$\rho_{mam}$  حداکثر تنش در راستای دامنه نویز محور تیوب

$\sigma$  تنش میانگین حجم کامپوزیت پلیمر

$\sigma$  دامنه پارازیت

$\bar{\sigma}_m$  تنش میانگین حجم ماتریس در کامپوزیت پلیمر

$\bar{\sigma}^f$  کل تنش پرکننده در کامپوزیت پلیمر

$\bar{\sigma}^m$  کل تنش ماتریس در کامپوزیت پلیمر

$Z^\sigma = \lambda^\sigma / \Delta t$  برخورد - زمان استراحت بدون بعد مولفه  $\sigma$  جریان

$\Phi$  پارامتر مرتبه (ترتیب)  $\Phi_s$  میزان پارامتر مرتبه در سطح ذره

$\chi$  تقارن کوپلیمر دو بلوکه عملکرد برخورد  $W_c$  تابع وزن برای نیروی محافظه کارانه

$W_d$  تابع وزن برای نیروی اتلافی  $W_r$  تابع وزن برای نیروی تصادفی

فصل اول:

کلیات

مواد پلیمری که با نانو ذرات تقویت شده اند (مثل نانو کرولی، نانوتیوب و صفحه‌های رسی) اخیراً توجه خاصی را در جوامع علمی و صنعتی دریافت کرده اند که به دلیل ویژگیهای گسترده و استثنائی آنها می باشد. اگرچه، از نقطه نظر تجربی، چالش زیادی برای مشخص کردن ساختار و ساختن فرآورده نانو ترکیبات پلیمر وجود دارد. پیشرفت چنین موادی هنوز به طور وسیعی تجربی است و پیشرفت بهتری برای کنترل ویژگیهای آنها تاکنون حاصل نشده است. بنابراین مدلسازی و شبیه سازی کامپیوتری نقش رو به رشدی در پیش گویی و طراحی ویژگیهای مواد و هدایت چنین کارهای آزمایشگاهی مثل سنتز یا مشخص سازی را ایفا می کند. برای نانو کامپوزیت‌های پلیمری، مدلسازی و شبیه سازی کامپیوتری مخصوصاً در تعیین مطالب اصلی زیر مفید هستند :

(۱) ترمو دینامیک‌ها و سینماتیک‌های ساختار نانو ترکیبات پلیمر  
 (۲) ویژگیهای سلسله مراتبی ساختار و دینامیک نانو کامپوزیت پلیمر که گستره آنها از مقیاس مولکولی، میکرو مقیاس و مقیاس ماکرو است. خصوصاً ساختارهای مولکولی و دینامیک آنها در فصل مشترک بین نانو ذرات و ماتریس پلیمری می باشد.  
 (۳) وابستگی رفتار رئولوژی نانو کامپوزیت‌های پلیمری که برای بهینه سازی شرایط فرآیند مفید است.

(۴) مولکولی مکانیسم‌های تقویت کننده نانو ذرات در نانو کامپوزیت‌های پلیمری  
 در این جا، بحث درباره کاربرد تکنیک‌های مدلسازی و شبیه سازی برای نانو کامپوزیت‌های پلیمری است و شامل موضوع وسیعی از روش‌ها و اصول‌ها در مقیاس‌های مختلف طول و زمان و ابعاد زیادی از نانو ترکیبات پلیمر مورد بررسی قرار می گیرد.

این پایان نامه طبق موارد زیر سازماندهی می شود. در بخش دوم، به وضوح شیوه‌های محاسبه ای و آماری معرفی می گردد که تاکنون برای سیستم‌های نانو کامپوزیت پلیمر استفاده شده اند و به سه نوع تقسیم می شوند : شیوه‌های مقیاس مولکولی (دینامیک مولکولی (MD) مونت کارلو (MC)) شیوه‌های میکرو مقیاس (مثل دینامیک براونی (BD) و دینامیک ذرات اتلاقی (DPD) شبکه بولتزمن LB ، شیوه وابسته به زمان گینز برگ - لانو، شیوه تئوری تابع چگالی دینامیک (DFT)) و شیوه‌های مزو و ماکرو مقیاس (مثل میکرومکانیک‌ها، تعادل مستمر، شیوه‌های خود مشابه، شیوه المان محدود (FEM))

هدف ما فراهم کردن توصیف جز به جز هر شیوه نیست بلکه اصول اساسی آن، قدرت‌ها و ضعف‌های آن می‌باشد همچنین تابع‌های پتانسیل نیز فراهم می شود که در فصل اول به آن می‌پردازیم.

در بخش دوم، ما کاربردهای همین شیوه‌های مدل‌سازی و شبیه‌سازی را در چند بعد خاص از نانو کامپوزیت پلیمری به شرح داده خواهد شد که شامل ترمودینامیک و سینیتیک ساختار، ساختار مولکولی و دینامیکی، مور فولوژی (عملکردهای فازی) رفتارهای فرآیندی و رئولوژی و خواص مکانیکی می‌باشد.

در بخش ۲ و ۳، اهمیت استراتژی‌های چند مقیاس در مدل‌سازی و شبیه‌سازی در درک و پیشگویی ساختار و عملکردهای سلسله مراتبی موثر است بیان می‌شود که از پلیمر و ذرات نانو همراه با ویژگیهای مشاهده شده در مقیاس‌های متعدد به وجود آمده‌اند و کاربردهای کنونی برخی از شیوه‌های چند مقیاسی را در نانو ترکیب پلیمر مورد بحث قرار می‌دهیم و با انجام مدل‌سازی عددی به روش المان‌های محدود به کمک نرم افزار ABAQUS در بررسی و تحلیل رفتار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بر پایه ABS / carbon nanotube می‌پردازیم و مدل‌های تحلیلی را با انجام آزمایشات تجربی و اعمال فرضیات موجی بودن شکل قرار گیری نانوتیوب و عدم اتصال مناسب بین ماتریس و پر کننده در مدل عددی به چالش می‌کشیم.

## ۱-۲- تکنیک‌های مدل‌سازی و شبیه‌سازی

### ۱-۲-۱- شیوه‌های مقیاس مولکولی

شیوه‌های مدل‌سازی و شبیه‌سازی در سطح مولکولی معمولاً اتم‌ها، مولکول‌ها یا ترکیبی از آنها را استفاده می‌کنند که مثل یک واحد اصلی مورد توجه قرار می‌گیرد. معروفترین شیوه‌ها شامل مکانیک مولکولی (MM)، شبیه‌سازی MD و MC می‌باشد مدل‌سازی نانو کامپوزیت پلیمر در این مقیاس غالباً به سمت ترمودینامیک و سنتیک ساختار، ساختار مولکولی و کنش‌های متقابل هدایت می‌شود. نمودار شکل ۱ معادله حرکت را برای هر شیوه و ویژگیهای خاص پیش بینی شده را از هر کدام توصیف می‌کند. در این جا دو شیوه مقیاس مولکولی را که استفاده گسترده ای دارد : MD , MC معرفی می‌شود.

### ۱-۱-۲-۱- دینامیک مولکولی Molecular Dynamic

MD یک تکنیک شبیه‌سازی کامپیوتری است که باعث پیش گویی تکامل زمانی سیستم ذرات (مثل اتم‌ها و مولکول‌ها و گرانول و غیره) بر هم کنشگر می‌شود و ویژگیهای فیزیکی مربوطه را تخمین می‌زند. مخصوصاً چنین اطلاعاتی به عنوان شرایط اتمی سرعت‌ها و نیروها به وجود می‌آیند که از آن ویژگیهای ماکروسکوپی (مثل فشار، انرژی، ظرفیتهای گرمایی) می‌توانند

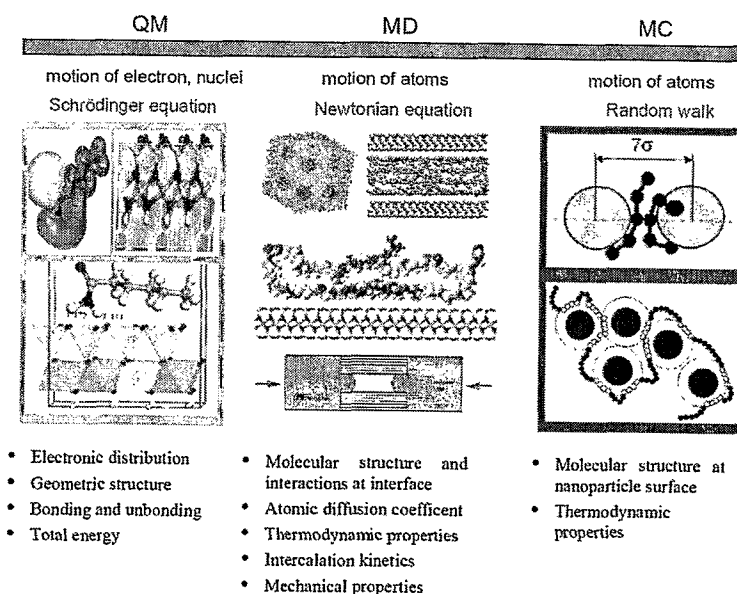
به وسیله مکانیک آماری به دست آیند شبیه سازی MD معمولا شامل سه عضو تشکیل دهنده می‌باشد.

- (۱) گروه شرایط اولیه (مثل موقعیتهای اولیه و سرعت کلیه ذرات در سیستم).
- (۲) پتانسیل‌های برهم کنشگر که نیروهای بین کلیه ذرات را بیان می‌کند.
- (۳) تکامل سیستم در زمان به وسیله حل گروهی از معادلات نیوتونی کلاسیک حرکت برای کلیه ذرات در سیستم.

معادله حرکت معمولا این گونه ارائه می‌شود :

$$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (1-1)$$

جائیکه  $\vec{F}_i$  نیروی عمل کننده بر روی اتم  $i$  ام یا ذره در زمان  $T$  است و که از گرادیان منفی پتانسیل تعاملی  $U$  بدست می‌آید  $m_i$  جرم اتمی و  $r_i$  موقعیت اتمی است. یک شبیه سازی فیزیکی شامل انتخاب کامل پتانسیل‌های تعاملی، انتگرال عددی، شرایط مرزی دوره ای و کنترل فشار و حرارت می‌باشد تا به صورت فیزیکی از مجموعه‌های آماری ترمودینامیک معنادار تقلید کند.



شکل (۱-۱) شیوه‌های مدل‌سازی و شبیه سازی مولکولی معمولا برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری [۱۶-۱۱] پتانسیل برهم کنش همراه با پارامترهایشان مثل میدان نیرو به طور جزء به جزء توصیف می‌کند که چگونه ذرات در یک سیستم با یکدیگر کنش متقابل دارند مثلا چگونگی انرژی پتانسیل سیستم بستگی به تناسب ذرات دارد. چنین میدان نیرویی ممکن است با شیوه کوانتوم (از ابتدا) شیوه آزمایشی (لنارد - جونز، موریس، بورن - مایر) یا شیوه آزمایشی - کوانتومی (مدل

اتم جایگزین، مدل چسب، پتانسیل ترتیب پیوند) به دست می آید. معیار برای انتخاب میدان نیرو شامل دقت، جایجایی پذیری و سرعت محاسبه است پتانسیل بر هم کنش ممکن است شامل تعداد عبارتهای تعامل غیر پیوندی و پیوندی باشد.

با به کار بردن MD در کامپوزیت پلیمری به ما اجازه می دهد تا درباره تاثیرات پرکننده در ساختار پلیمر و دینامیک در مجاورت فصل مشترک پلیمر - پرکننده را بررسی می کنیم و همچنین تاثیرات کنش متقابل پلیمر - پرکننده را روی ویژگیهای مواد بازبینی کنیم. در بخش ۳-۳ بحث خواهد شد.

### ۱-۲-۱-۲- مونت کارلو<sup>۱</sup>

تکنیک MC که متروپولیس هم نامیده می شود یک شیوه تصادفی است که از اعداد تصادفی استفاده می کند تا جمعیت نمونه سیستم به وجود آید و از آن می توان ویژگیهای مورد نظر را محاسبه کرد شبیه سازی MC معمولا شامل سه مرحله خاص است در مرحله اول، مسئله فیزیکی تحت بررسی به مدل آماری یا احتمالی آنالوگ ترجمه می شود. در مرحله دوم، مدل احتمالی به وسیله آزمایش نمونه سازی تصادفی عددی حل می شود و در مرحله سوم، اطلاعات بدست آمده با استفاده از شیوههای آماری تحلیل می شوند. MC فقط اطلاعات را درباره ویژگیهای تعادل فراهم می سازد (مثل انرژی آزاد و تعادل فاز) و متفاوت از MD است که ویژگیهای تعادل را مثل ویژگیهای نامتعادل ارائه می دهد در تخمین آماری NVT با N اتم، آرایه جدیدی به وسیله حرکت سینماتیک یک اتم از موقعیت  $j \rightarrow i$  فرض می شود. به دلیل چنین حرکت اتمی، می توان تغییر در سیستم  $\Delta H$  همیلتونی را محاسبه کند.

$$\Delta H = H(j) - H(i), \quad (2-1)$$

در نانو کامپوزیت پلیمر شیوههای MC استفاده شده اند تا ساختار مولکولی در سطح نانو ذره بررسی شود و تاثیرات عوامل متعدد ارزیابی شوند.

### ۱-۳- شیوههای میکرو مقیاس

هدف مدلسازی و شبیه سازی در میکرو مقیاس، اتصال شیوههای مولکولی و شیوههای پیوسته و جلوگیری از معیوب شدن آنهاست مخصوصا در سیستمهای نانو ذره - پلیمر بررسی تکامل تدریجی ساختار (دینامیک جداسازی فاز) شامل توصیف جریان توده (مثل رفتار هیدرودینامیک) و بر هم کنش بین اجزای پلیمر و نانو ذره می باشد که عمل هیدرودینامیک

<sup>1</sup> - Monte Carlo (MC)



نسبتاً مستقیم است تا با شیوه‌های پیوسته کنترل شود اما عملکرد توسط شیوه‌های تبدیل اتمی بسیار دشوار و گران است. به طور خلاصه بر هم کنش بین اجزا می‌تواند در سطح اتمی آزمایش شود اما معمولاً برای کار در سطح پیوسته مستقیم نیستند. بنابراین شیوه‌های شبیه سازی متعددی برای بررسی ساختار میکروسکوپی و جداسازی فازی نانو کامپوزیت پلیمری ارزیابی و گسترش یافته اند که شامل BD، DPD، LB، تئوری گینز برگ - لاندو وابسته به زمان (TDGL)، و دینامیک DFT می‌باشند در این شیوه‌ها، سیستم پلیمر معمولاً با توصیف میدان یا ذرات میکروسکوپی عمل می‌کنند که جزئیات مولکولی را به طور مطلق تشکیل می‌دهند بنابراین قادر خواهند بود پدیده‌هایی را روی مقیاس‌های طول و زمان شبیه سازی کنند که اکنون در دسترس شیوه‌های قدیمی MD نمی‌باشند.

### ۱-۳-۱- دینامیک بروانی<sup>۱</sup>

شبیه سازی BD مشابه به شبیه سازی‌های MD است اگرچه، تخمین‌های جدید را معرفی می‌کند که به فرد اجازه می‌دهد تا شبیه سازی را بر روی مقیاس زمانی میکرو ثانیه اجرا کند از آنجا که شبیه سازی MD تاکنون با چند نانو ثانیه شناسایی شده است، در BD، توصیف آشکار مولکول‌های حلال استفاده شده در MD با توصیف حلال پیوسته ضمنی جایگزین شده است. به علاوه از حرکت‌های درون مولکولی غفلت شده و باعث شده که مراحل زمانی گسترده تری نسبت به MD به وجود آید. بنابراین BD مخصوصاً برای سیستم‌هایی مفید است که فاصله زیادی بین مقیاس زمانی به وجود آید تا حرکت اجزای مختلف کنترل شود.

### ۱-۳-۲- دینامیک ذرات اتلاقی

DPD از ابتدا توسط هوگربرگ و کولمن پیشرفت کرد که هم می‌تواند سیال‌های نیوتونی و غیر نیوتونی را شبیه سازی کند شامل ذوب کامپوزیت پلیمر روی مقیاس‌های زمان و طول میکروسکوپی است. مثل MD، BD، DPD، یک شیوه بر اساس ذره است اگرچه واحد اصلی آن یک اتم تنها یا مولکول نیست بلکه تجمع مولکول‌هاست (مثل ذره).

ذرات DPD به وسیله جرم شان  $M_i$ ، موقعیت  $R_i$  و تکانه حرکتی  $P_i$  تعریف می‌شوند. نیروی بر هم کنش بین دو ذره DPD به عنوان  $i, j$  به وسیله مجموع  $F_{ij}^c$  ذخیره،  $F_{ij}^D$  اتلاقی و نیروهای تصادفی  $F_{ij}^R$  توصیف می‌شود.

چون نیروها دو جهتی هستند و تکانه حرکت ذخیره است، عملکرد میکروسکوپی مستقیماً با هیدرودینامیک نویر - استاکس هماهنگ می‌شود اگرچه انرژی به دلیل وجود عبارت‌های فشار

<sup>1</sup> - Brownian Dynamic

تصادفی و اتلاقی پایدار نمی شود و مشابه با فشارها در BD است اما نتایج حرکت براونی را در مقیاس‌های بزرگتر طول هماهنگ می سازد، DPD نسبت به MD چندین برتری دارد مثلاً رفتار هیدرودینامیک با چندین ذره دورتر نسبت به ذرات مورد نیاز در شبیه سازی MD که به دلیل داشتن سایز ذره بزرگتر و به علاوه شکل‌های نیروها که باعث مراحل زمانی گسترده تر نسبت به MD می شود.

### ۱-۳-۳- شبکه بولترن

LB شیوه دیگر میکرو مقیاس است که برای عملکرد مناسب دینامیک محلول پلیمر مناسب است. اخیراً از این روش استفاده می شود تا درباره جدا شدن فاز سیالات دو قسمتی در وجود ذرات جامد بررسی شود شیوه LB از ماشین خودکار گاز به وجود می آید که به عنوان دینامیک مولکولی ساختگی و ساده ساخته شده و در آن سرعت ذرات، زمان و فضا همگی مجزا هستند. ماشین خودکار گاز شامل شبکه منظم با ماندگاری ذرات روی گره می باشد.

ویژگی عمده شیوه LB، قرار دادن متغیرات کار ذره  $n_i$  (متغیر پذیری بولین) به وسیله تابع انتشار تک ذره (تغییر پذیری حقیقی)  $f_i = \langle n_i \rangle$  و چشم پوشی از حرکت ذرات به طور تکی و همبستگی ذره - ذره در معادله سینماتیک می باشد جاییکه  $\langle \rangle$  میانگین تخمین آماری را نشان می دهد چندین شیوه وجود دارد تا معادله LB از مدل سرعت مجزا یا معادله سینماتیک بولترن بدست آید و یا معادلات نوویر- استاکس از معادله LB مشتق شود.

مزیت مهم شیوه LB این است که تعامل‌های فیزیکی میکروسکوپی ذرات جریان می توانند با مدل عددی به راحتی تلفیق شوند. در مقایسه با معادلات نوویر - استاکس، شیوه‌های LB می‌تواند بر هم کنش‌های میان ذرات جریان را کنترل کند و مکانیسم میکرومقیاس عملکرد هیدرودینامیک را به وجود آورد و فاصله بین سطح مولکولی و سطوح میکروسکوپی را به هم متصل می کند اگرچه عیب اصلی آن این است که ضمانتی وجود ندارد که به صورت عددی ثابت شود و ممکن است باعث نتایج غیر منطقی از نظر فیزیکی شود (به عنوان مثال در نمونه با میزان نیروی زیاد یا قدرت بر هم کنش درون ذره بالا)

### ۱-۳-۴- شیوه گینز برگ لاندو وابسته به زمان

TDGL یک شیوه میکرو مقیاس برای شبیه سازی حرکت ساختاری جداسازی فاز در مخلوط‌های پلیمر و کوپلیمرهای بلوک است و بر اساس معادله نفوذ غیر خطی کان- هیلارد- کوک (CHC) برای مخلوط دو فازی می باشد و تحت شیوه‌های واکنش- نفوذ و میدان فاز قرار می‌گیرد در شیوه TDGL، تابع انرژی آزاد برای مدل سازی کاهش یک دفعه‌ای دما کوچک

می‌شود، حرکت ساختاری وابسته به زمان نتیجه گیری شده مخلوط پلیمر می‌تواند با حل مسئله TDGL / CHC برای وابستگی زمان تراکم مخلوط محلی بررسی شود.

گلوتر و همکارانش درباره این شیوه در کامپوزیت پلیمر و سیستم‌های پلیمر پر شده ذره بحث کردند و آن را به کار بردند.

برای ساده سازی TDGL، اونو و همکارانش شیوه دینامیک سلول را (CDM) پیشنهاد کردند که از معادل TDGL گسسته مشتق شده بود.

این مدل سینماتیک رشد مدل TDGL را به وجود می‌آورد و نشان می‌دهد که چنین کمیت‌هایی در برابر شکل دقیق پتانسیل در عبارت انرژی آزاد توده حساس نیستند TDGL و CDM اخیراً استفاده شده اند تا جداسازی فاز نانوکامپوزیت‌های پلیمر و ترکیبات پلیمر در حضور نانو ذرات مورد بررسی قرار گیرد.

### ۱-۳-۵- شیوه دینامیک DFT

شیوه دینامیک DFT معمولاً استفاده می‌شود تا عملکرد دینامیک سیستم‌های پلیمر مدل سازی شود و در گروه نرم افزار مزودین TM از اکسیلیز اجرا شده است. DFT عملکرد سیالات پلیمر را با ترکیب آمارهای شیوه میانگین گوسی با مدل TDGL برای تکامل تدریجی زمان پارامترهای مرتبه پایستار را مدلسازی می‌کند. اگرچه، برخلاف شیوه‌های گسترده انرژی آزاد پدیده شناسی سنتی که در شیوه TDGL بکار می‌رفت انرژی آزاد در سطح خاصی مختصر سازی نشده، انتگرال مسیر کامل پلیمر کامل به صورت عددی جایگزین می‌شود. در رابطه با محاسبه موفق تر، این شیوه باعث می‌شود اطلاعات تخصصی تری درباره سیستم پلیمر خاص ماورای پارامتر و حرکت‌های فلوری-هاگینز به دست آید که به علاوه ویسکوالاستیسیته که در شیوه‌های TDGL شامل نمی‌شد در سطح زنجیره‌های گوسی شامل می‌شود. شیوه مشابه DFT توسط دوی و همکارانش گسترش یافت و پایه ای برای نرم افزار برای فصول مشترک سخت افزار و نرم افزار تشکیل می‌دهد سوشی یکی از مجموعه ابزار آلات مدلسازی مولکولی و مزو مقیاس (OCTA) نامیده می‌شود) برای شبیه سازی مواد پلیمر ارائه کرده است [۴۰].

چکیده شیوه دینامیک DFT این است که توزیع تشکیل واحد از پروفایل دانسیته بدون تعادل به دست می‌آید که به وسیله کوپله سازی پتانسیل خارجی و همیلتونی انجام می‌شود. وقتی چنین توزیعی شناسایی می‌شود انرژی آزاد به وسیله ترمودینامیک‌های آماری استاندارد محاسبه می‌شود نیروی محرک برای نفوذ از گرادیان فضایی اولین مشتق تابع انرژی آزاد با توجه به دانسیته بدست می‌آید.

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta U[\phi(r,t)]}{\delta \phi(r,t)} - \Gamma [\phi(r,t) - \lambda] + \xi(r,t), \quad (3-1)$$

$$Ri = Mp(fi - \frac{\partial U(\phi)}{\partial Ri}) + \eta i, \quad (4-1)$$

## ۴-۱- شیوه‌های فرومقیاس و ماکرومقیاس

علی‌رغم اهمیت درک ساختار مولکولی و طبیعت مواد، عملکرد آنها باید با توجه به دیدگاه‌های مختلف آنها هماهنگ شود که می‌تواند در مقیاس‌های متفاوت وجود داشته باشد. معمولاً عملکرد میکروسکوپی مشاهده شده با نادیده گرفتن ساختار اتمی و مولکولی مجزا تعریف می‌شود و تصور می‌شود که مواد به طور پیوسته در حجم شان توزیع شده‌اند. مواد پیوسته تصور می‌شود که دانسیته میانگین داشته باشند و می‌توانند موضوعی برای نیروهای بدنه مثل نیروهای سطح و جاذبه باشند.

گفته می‌شود شیوه‌های ماکرومقیاس از قوانین اساسی پیروی می‌کند (۱) پیوستگی که از قانون بقای جرم به وجود می‌آید (۲) تعادل که از مومنتوم و قانون دوم نیوتن مشتق شده و (۳) گشتاور حاصل از اصل حرکت مومنتوم (۴) بقای انرژی بر اساس قانون اول ترمودینامیک و (۵) بقای انرژی بر اساس قانون دوم ترمودینامیک. این پایه‌ای اساسی برای مدل پیوسته فراهم می‌سازد و باید با جفت سازی معادلات ترکیبی مناسب و معادلات حالت و کلیه معادلات لازم برای حل مسئله پیوسته فراهم شود. شیوه پیوسته مربوط به تغییر شکل متوسط - پیوسته در نیروهای خارجی عمل‌کننده بر واسطه می‌باشد و باعث تنش و کرنش داخلی می‌شود. شیوه‌های الگوریتمی از عبارتهای تحلیلی به شکل بسته ساده تا میکرومکانیک‌ها و محاسبات مکانیک‌های ساختار پیچیده بر اساس تئوری شل (shell) و بیم (Beam) می‌باشند. در این بخش برخی از شیوه‌های پیوسته را معرفی می‌کنیم که در نانو کامپوزیت‌های پلیمر استفاده شده‌اند و شامل مدل‌های میکرومکانیک (مثل مدل هالپین - تسای<sup>۱</sup>، مدل موری - تاناکا<sup>۲</sup>) مدل هم‌ارز و پیوسته<sup>۳</sup> - مدل خود سازگار<sup>۴</sup> و تحلیل المان محدود<sup>۵</sup> می‌باشد.

### ۴-۱-۱- میکرومکانیک‌ها

چون فرض یکنواختی در مکانیک‌های پیوسته در سطح میکرو مقیاس حفظ نمی‌شود از شیوه‌های میکرومکانیک استفاده می‌شود تا مقدار پی در پی همراه با یک المان بی نهایت کوچک

<sup>1</sup> - Halpin - Tsai

<sup>2</sup> - Mori - Tanaka

<sup>3</sup> - equivalent - continuum

<sup>4</sup> - selfconsistent - mode

<sup>5</sup> - finint elemt analyse