

Molecular Dynamics Study on the Effect of Silicon Carbide Nanoparticles on Mechanical and Thermal Properties of an Araldite Epoxy Resin

Samaneh Faraji¹, Ghasem Alahyarizadeh^{1*}, Abdol Hamid Minucmehr¹,
Mahdi Aghaei¹, and Behroz Arab²

1. Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Beheshti University, Postal Code 1983969411, Tehran, Iran
2. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Postal Code 1777613651, Tehran, Iran

Received: 5 September 2018, accepted: 11 June 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Epoxy resins are thermoset polymers with extensive industrial applications. Their superior properties have attracted great attention in different fields. Having the potential to provide enhanced strength-to-weight and stiffness-to-weight ratios, reinforced polymers are superior to unreinforced ones. Using nanoparticles as reinforcement in a polymer can improve toughness, aging resistance, strength and fracture of the composites.

Methods: Molecular dynamics method was used to study the effects of silicon carbide (SiC) nanoparticles on the mechanical and thermal properties of the Araldite LY 5052/ Aradur HY 5052 epoxy resin. Different simulation phases, including the minimization, equilibration, curing, and calculation of mechanical properties were carried out by NPT and NVT ensembles, based on the COMPASS II force field.

Findings: The simulation results indicated that the mechanical properties of the epoxy resin system at 300 K were not only in good agreement with other experimental and theoretical properties, but also they produced greater accuracy than the previous work by COMPASS force field. The results also indicated that the addition of SiC reinforcement to the epoxy resin system improved the mechanical properties such as strength and hardness as well as the thermal properties of the system while its density increased slightly. They showed that the optimum mechanical properties were related to low concentration of SiC nanoparticles. In epoxy resin with a higher nanoparticles percentage, by increasing the weight percentage, an agglomeration phenomenon occurred, porosity increased, and consequently the mechanical and thermal properties decreased. The effect of particle size on the mechanical and thermal properties of the epoxy resin system also showed that by increasing the particle size, the mechanical and thermal properties of the system were reduced. SiC nanoparticles with 3 different nanoparticle geometries were added to the epoxy resin system. The results showed that, due to a higher surface-to-volume ratio (0.6 1/cm), the epoxy resin system with the spherical reinforcement presented higher mechanical properties than the cylindrical (0.5 1/cm) and planar (0.26 1/cm) reinforcements.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: g_alahyarizadeh@yahoo.com

Please cite this article using:

Faraji S., Alahyarizadeh Gh., Minucmehr A.H., Aghaei M., and Arab B., Molecular Dynamics Study on the Effects of Silicon Carbide Nanoparticles on Mechanical and Thermal Properties of an Araldite Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 211-224, 2019.

Keywords:

Araldite LY 5052/Aradur HY
5052 epoxy resin,
silicon carbide
nanoparticles,
reinforcement,
mechanical and thermal
properties,
molecular dynamics simula-
tion

بررسی اثر نانوذرات سیلیکون کربید بر خواص مکانیکی و گرمایی رزین اپوکسی آردایت با روش دینامیک مولکولی

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۳،

صفحه ۲۲۴-۲۱۱، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1660

سمانه فرجی^۱، قاسم اله یاری زاده^{۱*}، عبدالحمید مینوچهر^۱، مهدی آقایی^۱، بهروز عرب^۲

۱- تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، کد پستی ۱۹۸۳۹۶۹۴۱۱

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مکانیک، کد پستی ۱۷۷۷۶۱۳۶۵۱

دریافت: ۱۳۹۷/۶/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۲۱

چکیده

فرضیه: رزین‌های اپوکسی، پلیمرهای گرماسخت با کاربردهای صنعتی گسترده هستند. ویژگی‌های برجسته این رزین‌ها در حوزه‌های مختلف توجه زیادی را جلب کرده است. ویژگی‌هایی از قبیل نسبت استحکام و سفتی به وزن زیاد، به برتری پلیمرهای تقویت‌شده نسبت به نمونه‌های تقویت‌نشده، منجر شده است. استفاده از نانوذرات به‌عنوان تقویت‌کننده در پلیمر موجب بهبود خواصی از قبیل چقرمگی، مقاومت در برابر پیری، استحکام و شکست کامپوزیت‌ها می‌شود. روش‌ها: در این پژوهش، اثر افزودن نانوذرات سرامیکی سیلیکون کربید بر خواص مکانیکی و گرمایی سامانه رزین اپوکسی آردایت LY 5052 و آردور HY 5052 با استفاده از روش دینامیک مولکولی مطالعه شد. مراحل مختلف شبیه‌سازی از مرحله کمینه‌کردن، متعادل‌سازی، پخت و محاسبات خواص مکانیکی به‌کمک هنگرد دما و فشار ثابت و هنگرد دما و حجم ثابت بر اساس میدان نیروی COMPASS II انجام شد.

یافته‌ها: نتایج شبیه‌سازی خواص مکانیکی سامانه رزین اپوکسی در دمای K ۳۰۰ افزون بر تطابق نسبتاً خوب با مراجع تجربی و نظری، بر دقت بیشتر میدان نیروی استفاده‌شده در این پژوهش (COMPASS II) نسبت به کار پیشین (COMPASS) دلالت دارد. همچنین نتایج حاکی از این است، اضافه‌کردن تقویت‌کننده سیلیکون کربید به سامانه رزین اپوکسی، افزون بر افزایش نسبی چگالی، در بهبود خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی و نیز خواص گرمایی سامانه مؤثر است. خواص مکانیکی بهینه سامانه نیز مربوط به درصد‌های کم نانوذرات سیلیکون کربید است. در نمونه‌هایی با درصد وزنی بیشتر، با افزایش درصد وزنی، پدیده کلوخگی تشدید شد. در نتیجه، درصد تخلخل افزایش یافت و موجب کاهش خواص مکانیکی و گرمایی سامانه شد. همچنین، بررسی نقش اندازه ذرات بر خواص مکانیکی و گرمایی سامانه نشان داد، با افزایش اندازه ذرات خواص مکانیکی و گرمایی سامانه کاهش می‌یابد. نانوذرات سیلیکون کربید با سه شکل هندسی متفاوت نیز به سامانه رزین اپوکسی افزوده شد. نتایج نشان داد، خواص مکانیکی سامانه اپوکسی دارای تقویت‌کننده کروی، به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم ($0/6 \text{ cm}^{-1}$) زیادتر نسبت به حالت استوانه‌ای ($0/5 \text{ cm}^{-1}$) و صفحه‌ای ($0/26 \text{ cm}^{-1}$) بیشتر است.

واژه‌های کلیدی

رزین اپوکسی آردایت LY 5052،

آردور HY 5052،

نانوذرات سرامیکی سیلیکون کربید،

تقویت‌کننده،

خواص مکانیکی و گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

g_alahyarizadeh@yahoo.com

مقدمه

رزین‌های اپوکسی گرماسخت از رایج‌ترین گروه‌های پلیمری هستند که از واکنش‌های پلیمرشدن مونومرهای اپوکسی و عامل پخت تشکیل می‌شوند و دارای ساختارهای سه‌بعدی یا خطی هستند. رزین‌های اپوکسی قابلیت سفت‌شدن در برابر گرما را دارند [۱]. تعداد گروه‌های عاملی مونومرها، نسبت مولی آغازگر به مونومر و نیز دما، از عوامل تعیین‌کننده ساختار نهایی پلیمر به‌شمار می‌آیند. از میان عوامل بیان‌شده، تعداد گروه‌های عاملی مونومرها، مشخص‌کننده ساختار نهایی خطی یا شبکه‌ای پلیمر است. این عامل تعیین‌کننده خواص مکانیکی مطلوب و نامطلوب ماده نیز به‌شمار می‌رود [۲]. رزین‌های اپوکسی گرماسخت به دلیل داشتن قابلیت‌های مختلف از جمله خواص مکانیکی زیاد، پایداری گرمایی عالی و فراورش‌پذیری خوب، به‌طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند. این رزین‌ها در حوزه‌های صنعتی مختلف از جمله مواد کامپوزیتی، هوافضا، ساخت تجهیزات، خودروسازی، چسب و رنگ و الکترونیک کاربرد دارند [۳-۵].

آرالدایت‌ها (araldites) از مهم‌ترین رزین‌های اپوکسی رایج در صنعت هستند. از پرمصرف‌ترین رزین‌های اپوکسی آرالدایت، سامانه متشکل از رزین آرالدایت LY 5052 و سخت‌کننده HY 5052 است که خواص مکانیکی بسیار زیادی دارد [۶]. رزین آرالدایت LY 5052 از دو جزء بوتان‌دی‌ال دی‌گلیسیدیل اتر و اپوکسی فنول نووالاک تشکیل شده است [۷،۸]. بوتان‌دی‌ال دی‌گلیسیدیل با ساختاری حلقوی دارای خواص مطلوبی از جمله استحکام، مقاومت به خوردگی، شیمیایی و گرمایی زیاد و غیره است. نووالاک از گروه رزین‌های گلیسیدیل اتر است و به دلیل وزن مولکولی و قابلیت ایجاد اتصالات عرضی زیاد، محدوده گسترده‌ای از مایعات با گرانیروی زیاد تا جامدات را دربرمی‌گیرد. سخت‌کننده HY 5052 نیز از دو جزء ایزوفورن دی‌آمین (IPDA) و سیکلوالیفاتیک دی‌آمین تشکیل شده است [۷،۸]. هر دو این جزء آروماتیک و دارای گروه آمینی هستند و در ساختار آن‌ها دو گروه آمینی (NH_2) وجود دارد که هر یک قابلیت واکنش با دو گروه اپوکسی را دارد.

شکندگی رزین‌های اپوکسی از پارامترهای محدودکننده کاربرد آن‌ها پس از پخت است [۹]. بنابراین، برای کاهش چقرمگی و شکندگی این رزین‌ها، مواد دیگری با نام تقویت‌کننده یا پرکننده به ماتریس‌های پلیمری اضافه می‌شوند. تقویت‌کننده‌ها و پرکننده‌ها مواد شیمیایی بی‌اثری هستند که با اضافه‌شدن به ماتریس پلیمر، باعث بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی مواد و کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌شوند [۱۰،۱۱]. امروزه در صنایع پلیمری از مواد مختلف از قبیل نانولوله‌های کربن، گرافن و نانوذرات فلزی و سرامیکی به‌عنوان

تقویت‌کننده استفاده می‌شود. با افزودن مقدار اندکی از نانولوله کربن، گرافن و نانوذرات فلزی و سرامیکی چون آلومینیم اکسید و سیلیکون کربید به پلیمرها به‌عنوان فاز تقویت‌کننده، خواص مکانیکی آن‌ها به مقدار شایان توجهی بهبود می‌یابد [۱۲،۱۳].

امروزه برای اطلاع از خواص کامپوزیت‌ها و مواد مختلف و بررسی ساختار و رفتار آن‌ها، آزمون‌های متعدد و مختلفی به‌کار گرفته می‌شود. اما، به دلیل صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌های پژوهش و کاهش تعداد آزمون‌های لازم، از شبیه‌سازی رایانه‌ای نیز در کنار کارهای تجربی استفاده می‌شود. در حال حاضر با پیشرفت فناوری رایانه‌ها، شبیه‌سازی‌هایی انجام می‌شود که در آن‌ها محاسبه خواص مواد به ساختار ذرات تشکیل‌دهنده آن‌ها وابسته است. اساس کار این نرم‌افزارها بر پایه حل معادلات کلاسیک و کوانتومی مولکولی و اتمی است. نرم‌افزارهای بر پایه دینامیک مولکولی اکنون نقش مهمی در تعیین خواص و ویژگی‌های مواد ایفا می‌کنند.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی این امکان را فراهم می‌آورد که رفتار پلیمرها به‌طور کیفی در مقیاس مولکولی مطالعه شده و تحلیل عمیق‌تری از پدیده‌های مختلف فیزیکی حاصل شود. تلاش‌های انجام‌شده بر پایه شبیه‌سازی به دلیل کاهش هزینه‌های ساخت مواد، کاهش و صرفه‌جویی در زمان و ارائه اطلاعات مفید بدون انجام آزمون‌های متعدد و پرهزینه، شبیه‌سازی مولکولی را به‌عنوان روش مناسبی در طراحی سامانه‌های پلیمری و چسب‌ها معرفی کرده است. نرم‌افزارهای شبیه‌ساز موجود در حوزه پلیمر و کامپوزیت‌ها، برای کاربردهای متعددی از جمله دست‌یابی به خواص مکانیکی و گرمایی مواد کامپوزیتی استفاده می‌شوند.

با توجه به اهمیت روزافزون پلیمرها و مواد کامپوزیتی، تاکنون مطالعات بسیاری در این زمینه با روش شبیه‌سازی یا به‌طور تجربی انجام شده است. Meguid و همکاران [۱۱] با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اثر نانولوله‌های کربن را بر مدول کشسانی کامپوزیت‌های اپوکسی بررسی کردند. نتایج شبیه‌سازی آن‌ها نشان داد، افزودن نانولوله‌های کربن موجب افزایش مدول کشسانی و خواص مکانیکی می‌شود. Hamaekers و Griebel [۱۴] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی خواص کشسانی شامل مدول یانگ و ضریب پواسون کامپوزیت پلی‌اتیلن تقویت‌شده با نانولوله کربن را بررسی کردند. Kochetov و همکاران [۱۵] سامانه کامپوزیتی شامل رزین آرالدایت CY231 و سخت‌کننده آرادور HY925 را به‌طور تجربی ساختند. سپس، آن‌ها خواص گرمایی و الکتریکی این سامانه اپوکسی را با استفاده از تقویت‌کننده‌هایی چون آلومینیم اکسید و سیلیکون دی‌اکسید افزایش دادند.

نشده‌ای در این حوزه معرفی شود. بر اساس اطلاعات نویسندگان، تاکنون هیچ مطالعه‌ای درباره افزودن نانوذرات فلزی و سرامیکی به سامانه آرالدایت مدنظر انجام نشده است. بنابراین در پژوهش حاضر، اثر افزودن نانوذرات سرامیکی سیلیکون کریید بر خواص مکانیکی و گرمایی سامانه رزین اپوکسی آرالدایت LY 5052 و آرادور HY 5052 مطالعه شد. برای این کار، ابتدا نمونه اولیه رزین اپوکسی انتخاب و با نرم‌افزار شبیه‌سازی شد. سپس، خواص مکانیکی و گرمایی آن بررسی شد. در ادامه، با افزودن نانوذرات سیلیکون کریید به سامانه رزین اپوکسی اثر این ماده بر خواص مکانیکی و گرمایی این سامانه و نیز درصد نانوذرات و شکل ظاهری از جمله ساختار و ابعاد آن نیز بررسی شد.

تجربی

روش محاسبات

در پژوهش حاضر از روش محاسباتی بر پایه دینامیک مولکولی برای شبیه‌سازی استفاده شده است. دینامیک مولکولی از روش‌های شبیه‌سازی پیشگام است که اولین بار Alder و Wright و سپس رحمان در سال‌های ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰ آن را برای نشان‌دادن دینامیک مایعات به‌کار گرفتند. به دلیل پیشرفت‌های زیادی که در زمینه برنامه‌نویسی و شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای، در سال‌های اخیر انجام شده است، دینامیک مولکولی به ابزاری ارزشمند برای شبیه‌سازی به‌ویژه در حوزه‌های فیزیک و شیمی تبدیل شده است. از حدود سال ۱۹۷۰ تاکنون دینامیک مولکولی به‌طور گسترده برای مطالعه ساختار و دینامیک درشت‌مولکول‌هایی مانند پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها به‌کار گرفته می‌شود [۱۹]. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی انجام‌شده در این پژوهش با نرم‌افزار Materials Studio انجام شد. این نرم‌افزار Materials Studio توسط شرکت Accelrys توسعه یافته است. سه محصول اصلی این نرم‌افزار برای شبیه‌سازی درشت‌مولکول‌هایی شبیه پلیمرها، ماژول سازنده جسم بی‌شکل (amorphous builder)، دیسکاور (discover) و کامپس هستند. برای اعمال هر نوع عملیات شبیه‌سازی در دینامیک مولکولی، به پتانسیل بین‌اتمی برای برقراری نیروی بین اتم‌ها نیاز است. برای سامانه‌های پلیمری، میدان‌های نیروی متفاوتی وجود دارد که معروف‌ترین آن‌ها COMPASS II، Dreiding، COMPASS و PCFF هستند. به دلیل دقت زیاد و هم‌خوانی بیشتر نتایج میدان نیروی COMPASS II با داده‌های تجربی، در پژوهش حاضر از این میدان نیرو استفاده شده است.

واحدی و همکاران [۱۶] به‌طور تجربی اثر نانولوله‌های کربن چنددیواره را بر خواص مکانیکی و الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی مطالعه کردند. نتایج نشان داد، استحکام کششی و مدول پیچشی در مقدار ۰/۱٪ وزنی دارای بیشترین مقدار است و در ۰/۲۵٪ وزنی از نانولوله کربن، مدول کششی افزایش و کرنش کاهش می‌یابد. همچنین آن‌ها نشان دادند، پراکنش صحیح نانولوله‌های کربن در رزین اپوکسی در خواص مکانیکی کامپوزیت مؤثر است [۱۵]. Lu و همکاران [۱۷] با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) تقویت‌شده با فولرن را در غلظت و اندازه‌های مختلف بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، با افزودن این تقویت‌کننده‌ها، مدول کشسانی کامپوزیت‌های مزبور بهبود می‌یابد. صالحیان و همکاران [۹] با افزودن تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) به‌عنوان پرکننده تقویت‌کننده با مقادیر مختلف وزنی (۱، ۲/۵ و ۵٪) به رزین وینیل استر، خواص مکانیکی آن را بهبود دادند.

در پژوهشی، اثر نانوذرات سیلیکون کریید با مقادیر مختلف وزنی، بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری بررسی شد. نتایج نشان داد، افزودن نانوذرات سیلیکون کریید به کامپوزیت پلیمری، موجب افزایش استحکام می‌شود [۱۸]. Lin و همکاران [۱۰] اثر الیاف کربن و نانوذرات زیرکونیم اکسید را بر کامپوزیت پلی‌اتراترکتون (PEEK) مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند، این دو تقویت‌کننده خواص مکانیکی و کششی کامپوزیت را بهبود می‌دهند. جیران‌پور و همکاران [۱۹] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی گزارش کردند، خواص مکانیکی (مدول‌های یانگ، توده، برشی و غیره) و گرمایی رزین LY 5052 و سخت‌کننده HY 5052 با اضافه‌کردن فولرن در دو مقدار وزنی بهتر می‌شود. Arash و همکاران [۲۰] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیکی، اثر نانولوله‌های کربن را بر خواص مکانیکی و مدول کشسانی کامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) مطالعه کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، افزودن نانولوله کربن باعث بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود.

رزین اپوکسی آرالدایت LY 5052 و سخت‌کننده HY 5052 از ترکیبات پلیمری بسیار مهم برای صنعت هسته‌ای در ساخت بدنه روتورهای مرکزگریز به‌شمار می‌آیند. تاکنون مطالعات تجربی و نظری اندکی در زمینه آرالدایت LY 5052 و سخت‌کننده HY 5052 انجام شده است. تنها پژوهش انجام‌شده در این زمینه مربوط به جیران‌پور و همکاران [۱۹] بوده که تقویت خواص این پلیمرها را با افزودن گرافن به سامانه رزین اپوکسی بررسی کرده‌اند. بنابراین، بررسی امکان تقویت خواص این رزین‌های اپوکسی با استفاده از سایر نانوذرات از جمله نانوذرات فلزی و سرامیکی می‌تواند به‌عنوان کار جدید و ارائه

سخت‌کننده و تشکیل زنجیر آن‌ها انجام می‌شود. در این مرحله باید دقت شود، پیوندهای ایجادشده در فاصله شکستن مناسب ایجاد شوند که معمولاً از ۵ Å تا ۱۰ Å در نظر گرفته می‌شود. فاصله‌های شکست کوتاه به اتصالات عرضی کمتر منجر می‌شوند. اگرچه فواصل شکست بلند به تشکیل اتصالات عرضی بیشتری منجر می‌شوند، با وجود این، ساختار ایجادشده ساختار پرتشی بوده که متعادل‌سازی آن مشکل و زمان‌بر است. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، در فرایند پلیمرشدن که از اتصال اتم‌های کربن و نیتروژن حاصل می‌شود، اتم‌ها برای تشکیل پیوند کووالانسی، زیر نیروی جاذبه یکدیگر در فاصله حدود چهار برابر طول پیوند C-N قرار می‌گیرند.

پس از ایجاد اتصالات عرضی، دوباره یک مرحله کمینه‌سازی انرژی روی سامانه انجام می‌شود. پخت از مراحل دیگر مهم در شبیه‌سازی پلیمرهاست. این مرحله با استفاده از متعادل‌سازی سامانه با هنگرد دما و حجم ثابت (NVT) انجام می‌شود. دمای به‌کار رفته در این مرحله همان دمای پخت رزین است. پس از مرحله پخت، مرحله متعادل‌سازی با عنوان متعادل‌سازی نهایی با هنگرد دما و فشار ثابت روی سامانه انجام می‌شود. سپس، خواص مدنظر محاسبه می‌شود. خواص محاسبه‌شده در این پژوهش چگالی، خواص مکانیکی شامل مدول‌های یانگ، برشی و توده، ضریب پواسون و خواص گرمایی همچون دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) بودند.

چگالی

چگالی، خروجی مهمی در دما و فشار ثابت است و داده‌برداری از آن در هنگرد دما و فشار ثابت انجام می‌گیرد. این پارامتر از تقسیم کردن کل اتم‌ها به حجم متوسط سلول محاسبه می‌شود.

خواص مکانیکی

در دینامیک مولکولی سه روش ایستا، پویا و نوسانی برای محاسبه خواص مکانیکی وجود دارد. در این پژوهش، از روش ایستا برای محاسبه خواص مکانیکی استفاده شد. معمولاً برای مواد مختلف، در ناحیه کشسانی، تنش و کرنش با قانون Hook به هم مرتبط می‌شوند و ضرایب کشسان با تانسور تنش ارائه می‌شوند. با توجه به مقارن بودن تانسورهای تنش، کرنش و سفتی، تعداد اجزای مستقل تانسور از ۸۱ به ۲۱ کاهش می‌یابد. با بازنویسی قانون Hook، معادله (۲) به‌دست می‌آید:

$$E_{ij} = \frac{\sigma_i}{\epsilon_j} \quad (2)$$

در این معادله، $i, j = 1, 2, 3$ و بردار تنش و کرنش شش‌بعدی هستند و C_{ij} ماتریس سختی 6×6 است. در دینامیک مولکولی پیش از محاسبه

میدان نیروی COMPASS II نسخه جدید میدان نیروی COMPASS است. شکل توابع میدان نیروی COMPASS شبیه میدان‌های نیروی PCFF، CFF و CFF91 است. شکل تابع پتانسیل این میدان نیرو به شکل زیر است [۲۳-۱۸،۲۱]:

$$E = \sum_{\text{bond}} [K_{b2}(b-b_0)^2 + K_{b3}(b-b_0)^3 + K_{b4}(b-b_0)^4] + \sum_{\text{angle}} [K_{a2}(\phi-\phi_0)^2 + K_{a3}(\phi-\phi_0)^3 + K_{a4}(\phi-\phi_0)^4] + \sum_{\text{torsion}} [K_{t1}(1-\cos\phi) + K_{t2}(1-\cos 2\phi) + K_{t3}(1-\cos 3\phi)] + \sum_{\text{OOPA}} K_x(x-x_0)^2 + \sum_{\text{bond/bond}} K_{bb}(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{\text{bond/angle}} K_{ba}(b-b_0)(\phi-\phi_0) + \sum_{\text{angle/angle}} K_{aa}(\phi-\phi_0)(\phi'-\phi'_0) + \sum_{\text{bond/torsion}} (b-b_0)[K_{bt1}\cos\phi + K_{bt2}\cos 2\phi + K_{bt3}\cos 3\phi] + \sum_{\text{angle/torsion}} (\phi-\phi_0)[K_{at1}\cos\phi + K_{at2}\cos 2\phi + K_{at3}\cos 3\phi] + \sum_{\text{angle/torsion/angle}} k(\phi-\phi_0)(\phi'-\phi'_0)(\phi-\phi_0) + \sum_{\text{nonbond}} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 \right] + \frac{q_i q_j}{4 \epsilon_0 \epsilon_{ij}} \quad (1)$$

نحوه شبیه‌سازی سامانه رزین اپوکسی با نرم‌افزار Materials Studio بدین ترتیب است که ابتدا ساختار مولکول‌ها و مونومرهای مدنظر تولید شده و پس از آن با در نظر گرفتن تعداد مشخصی از مونومرها و مولکول‌های لازم، سلول دارای رزین اپوکسی با ماژول سلول بی‌شکل ساخته می‌شود. سپس برای کمینه‌کردن مقدار انرژی، سامانه ایجادشده در کمینه‌سازی انرژی قرار می‌گیرد. پس از این مرحله، سامانه به‌وسیله هنگرد دما و فشار ثابت (NPT) به تعادل می‌رسد. این مرحله نیز بخشی از فرایند دینامیک مولکولی به‌شمار می‌آید. از مراحل مهم در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پلیمرها، ایجاد اتصالات عرضی است. در این مرحله با شکستن پیوند اکسیژن-کربن در حلقه اپوکسی و پیوندزنی کربن مربوط با نیتروژن موجود در سخت‌کننده، کار اتصال رزین به

$$G = \mu \quad (9)$$

$$v = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (10)$$

دمای انتقال شیشه‌ای

از پارامترهای مهم گرمایی پلیمرها دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) است. در این دما، پلیمر از حالت ترد و شکننده به حالت کشسانی تبدیل می‌شود. برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای، از محاسبه مقدار چگالی در دماهای مختلف استفاده می‌شود. در این حالت، نمودار دما برحسب چگالی رسم می‌شود. به‌طور معمول پیش از دمای انتقال شیشه‌ای و پس از آن، شیب نمودار باید مقدار ثابتی باشد. بنابراین، T_g دمایی است که در آن شیب نمودار تغییر می‌کند [۲۴، ۲۵].

نتایج و بحث

خواص مکانیکی و گرمایی سامانه آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ اولیه

شکل ۱، ساختار رزین آرالدایت LY 5052 و سخت‌کننده آرادور HY 5052 استفاده‌شده در پژوهش حاضر را نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌تر نیز گفته شد، آرالدایت LY 5052 از دو جزء اپوکسی فنول نووالاک و بوتان‌دی‌ال دی‌گلیسیدیل اتر تشکیل شده است.

خواص، سامانه در کمینه‌سازی انرژی قرار می‌گیرد تا اطمینان حاصل شود که محاسبات برای ساختار پایدار انجام شده است. اجزای تانسور تنش به روش زیر محاسبه می‌شود:

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{v} \sum_k [m^k (U_i^k U_j^k) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} (r_i^{kl}) r_j^{kl}] \quad (3)$$

ثابت‌های مکانیکی با استفاده از مشتق اول تنش به کرنش به‌دست می‌آیند و ثابت‌های Lamé با استفاده از معادله‌های زیر به‌دست می‌آیند [۶]:

$$\sim \frac{1}{3} (C_{12} + C_{23} + C_{13}) \lambda = \frac{1}{6} (C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + \quad (4)$$

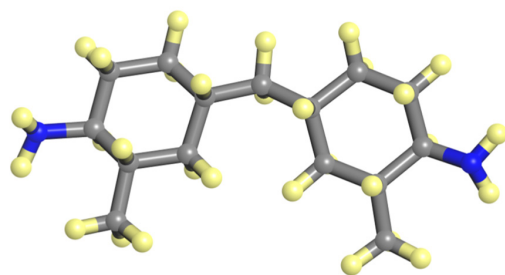
$$\mu = \frac{1}{3} (C_{44} + C_{45} + C_{66}) \quad (5)$$

$$\lambda + 2\mu = \frac{1}{3} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) \quad (6)$$

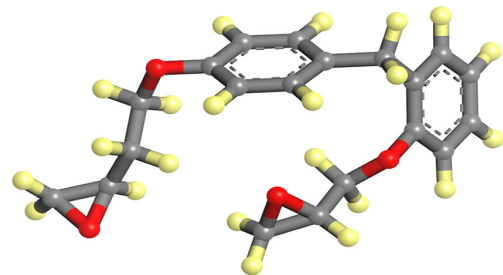
خواص مهم ماده از قبیل مدول‌های یانگ، توده و برشی و ضریب پواسون نیز با استفاده از معادله‌های زیر محاسبه می‌شوند [۶، ۲۲]:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (7)$$

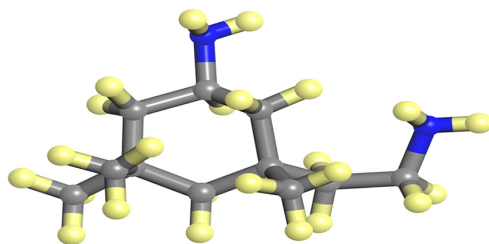
$$K = \lambda + \frac{2}{3} \mu \quad (8)$$



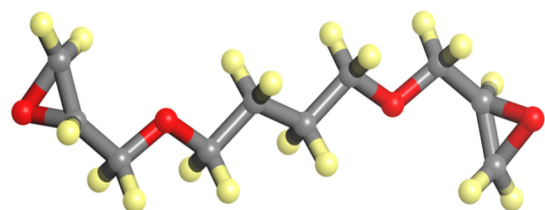
Cycloaliphatic diamine



Epoxy phenol novalok



IPDA



Butanediol diglycidyl ether

شکل ۱- ساختار مولکولی اجزای سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲.

Fig. 1. The molecular structure of the components of Araldite/Aradur 5052 epoxy resin system.

جدول ۱- تعداد و درصد وزنی هر یک از اجزای سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ بررسی شده در این پژوهش.

Table 1. Number and weight percentage of each component of Araldite/Aradur 5052 epoxy resin system.

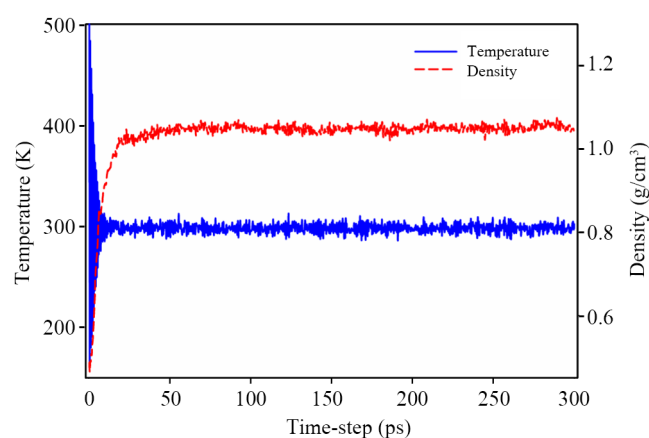
Molecule	No. of molecule in cell	Molecular weight (g/mol)	Weight percentage
Epoxy phenol novalok	26	7488	43.25
Butanediol diglycidyl ether	16	3232	18.67
IPDA	22	3740	21.59
Cycloaliphatic diamine	12	2856	16.49

زمانی ۳۰۰ ps در نظر گرفته شده است. همان طور که در شکل دیده می شود، سامانه تقریباً پس از ۲۰ گام زمانی به حالت تعادل رسیده است و امکان نمونه برداری از آن برای به دست آوردن خواص مختلف وجود دارد.

در جدول ۲ خواص مکانیکی سامانه در نظر گرفته شده رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ در دمای ۳۰۰ K به همراه نتایج مراجع مختلف تجربی و نظری موجود، مقایسه شده است. همان طور که دیده می شود، نتایج حاصل تطابق خوبی با مراجع تجربی و نظری نشان می دهند. تفاوت نتایج شبیه سازی با مرجع نظری، که از کارهای پیشین همین گروه بوده است، بیشتر به دلیل استفاده از دو میدان نیروی مختلف است که دقت بیشتر میدان نیروی استفاده شده در این پژوهش (COMPASS II) را نسبت به کار پیشین (COMPASS) تأیید می کند. شایان ذکر است، تعداد مراجع در این باره بسیار کم بوده و مراجع موجود بیشتر شامل اطلاعات حاصل از آزمون هاست. نمودار دمای انتقال شیشه ای سامانه رزین اپوکسی

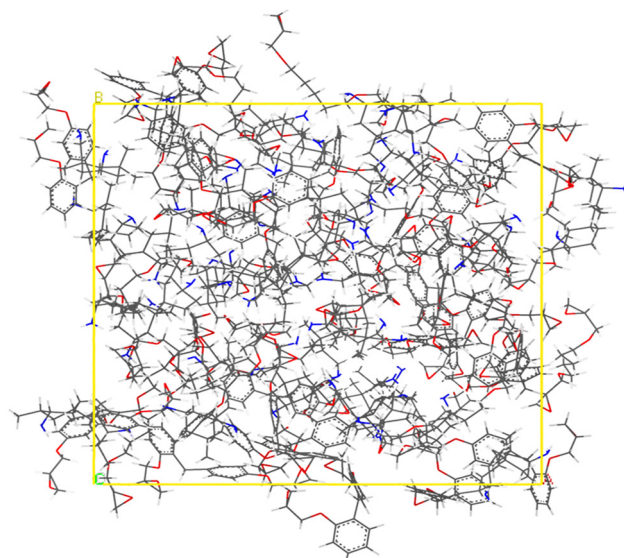
سخت کننده HY 5052 نیز از دو جزء سیکلوآلیفاتیک دی آمین و ایزوفورن دی آمین یا IPDA تشکیل شده است. تعداد و درصد وزنی هر یک از اجزای سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ بررسی شده در این پژوهش در جدول ۱ نشان داده شده است. نسبت استوکیومتری رزین اپوکسی و سخت کننده بر اساس مرجع ۸ شامل ۴۰-۱۵٪ وزنی بوتان دی ال دی گلیسیدیل، ۷۰-۴۰٪ وزنی فنول نووالاک برای رزین آرالدایت LY 5052 و ۶۰-۳۰٪ وزنی IPDA و ۶۰-۳۰٪ وزنی سیکلوآلیفاتیک دی آمین برای سخت کننده آرادور HY 5052 انتخاب شده است.

شکل ۲ سلول ایجاد شده از سامانه آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ با تعداد و درصد وزنی اشاره شده در جدول ۱ را نشان می دهد. این سامانه پس از ایجاد اتصالات عرضی برای انجام مرحله پخت تحت هنگرد دما و حجم ثابت (NVT) و برای متعادل سازی تحت هنگرد دما و فشار ثابت قرار می گیرد. شکل ۳ نمودار دما و چگالی سامانه آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ را در حالت تعادل نشان می دهد. در این تعادل گام



شکل ۳- چگالی سامانه آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ به عنوان تابعی از دما در شرایط تعادل.

Fig. 3. Density of Araldite/Aradur 5052 system as a function of temperature in equilibrium condition.



شکل ۲- سلول شبیه سازی آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲.

Fig. 2. Araldite/Aradur 5052 simulation cell.

جدول ۲- خواص مکانیکی سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ در دمای ۳۰۰ K.

Table 2. Mechanical properties of Araldite/Aradur 5052 epoxy resin system at 300 K.

Mechanical properties	Young's Modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Poisson's ratio	Density (g/cm ³)
Simulation result	3.36	1.21	4.89	0.32	1.08
Experimental refrence [27]	3.2-3.9	-	-	0.35	1.09
Theoretical refrence [26]	4.73	1.77	4.32	0.33	1.12

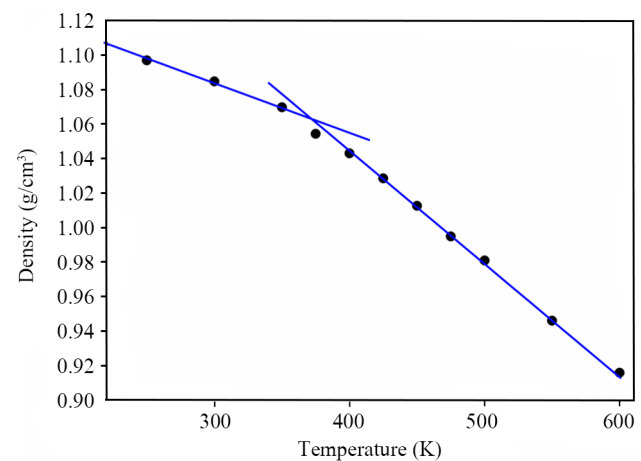
دارد. دو نوع از رایج‌ترین ساختارهای بلوری سیلیکون کریبید شامل مکعبی و شش‌گوشه است. چگالی این ماده $3/21 \text{ g/cm}^3$ است. سیلیکون کریبید بدون تغییرات فیزیکی و شیمیایی شایان توجه، تا دمای 1000°C را تحمل می‌کند. این ماده از واکنش حالت جامد بین ماسه سنگ (سیلیکون دی‌اکسید) و کک نفتی (کربن) در دمای بسیار زیاد در کوره قوس الکتریکی تولید و سنتز می‌شود. در پژوهش حاضر، اثر افزودن نانوذرات سرامیکی سیلیکون کریبید به عنوان تقویت‌کننده در سامانه رزین اپوکسی بر خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت‌ها مطالعه شده است. جدول ۳، درصد وزنی اجزای رزین، سخت‌کننده و نانوذرات سیلیکون کریبید را در شعاع 3 \AA در سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور-سیلیکون کریبید نشان می‌دهد.

جدول ۴ خواص مکانیکی و گرمایی سامانه‌های رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور-سیلیکون کریبید با شعاع 3 \AA ، درصدهای وزنی مختلف و ۶۰٪ اتصالات عرضی را در دمای ۳۰۰ K نشان می‌دهد. نتایج شبیه‌سازی بر این نکته دلالت دارد که اضافه‌شدن تقویت‌کننده سرامیکی سیلیکون کریبید به سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور افزون بر افزایش نسبی چگالی، بر بهبود خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی و نیز خواص گرمایی سامانه مؤثر است. بیشترین مقدار مدول یانگ و مدول حجمی مربوط به نمونه ۲، یعنی مقدار ۹/۶۱٪ وزنی سیلیکون کریبید و بیشترین مقدار مدول برشی و کمترین چگالی مربوط به نمونه ۱، با مقدار ۴/۵٪ وزنی سیلیکون کریبید است. بدین معنی که بیشترین خواص مکانیکی سامانه مربوط به درصدهای کم نانوذرات سیلیکون کریبید است. همچنین نتایج شبیه‌سازی نشان داد، در نمونه‌های با مقادیر وزنی بیشتر سیلیکون کریبید با افزایش درصد وزنی، پدیده کلوخگی تشدید می‌شود. در نتیجه، درصد تخلخل افزایش می‌یابد و باعث کاهش خواص مکانیکی و گرمایی سامانه می‌شود [۲۷]. این مطلب را می‌توان چنین نیز بیان کرد، با افزایش مقدار وزنی تقویت‌کننده، خواص مکانیکی بهبود می‌یابد. اما، این افزایش تا حد معینی است و با ازدیاد بیشتر مقدار تقویت‌کننده، خواص مکانیکی به دلیل اشباع‌شدن تقویت‌کننده در سامانه، تضعیف

آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲ در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، دمای انتقال شیشه‌ای این سامانه در محدوده ۳۷۰-۳۹۰ K است. مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های نظری (۴۲۰ K) [۲۵] و نتایج تجربی (۴۰۰ K) [۲۶] نشان داد، دمای انتقال شیشه‌ای به‌دست آمده نسبتاً خوبی با مقادیر تجربی دارد.

اثر ذرات سیلیکون کریبید بر خواص مکانیکی و گرمایی رزین‌های اپوکسی

همان‌طور که در بخش مقدمه بیان شد، نانوذرات سرامیکی سیلیکون کریبید از تقویت‌کننده‌هایی است که برای افزایش خواص مکانیکی، گرمایی و بهینه‌سازی کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. سیلیکون کریبید ماده‌ای سرامیکی غیراکسیدی است که کاربردهای صنعتی گسترده دارد. خواص منحصر به‌فرد سیلیکون کریبید مانند سختی، پایداری شیمیایی و گرمایی، دمای ذوب زیاد، مقاومت در برابر اکسایش و سایش باعث شده است تا امروزه توجه بسیار ویژه‌ای به این ماده سرامیکی جلب شود. سیلیکون کریبید ساختارهای بلوری مختلفی



شکل ۴- دمای انتقال شیشه‌ای سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور ۵۰۵۲

Fig. 4. Glass transition temperature of Araldite/Aradur 5052 epoxy resin system.

جدول ۳- درصد وزنی اجزای سامانه رزین، سخت کننده و نانوذرات SiC به عنوان عامل تقویت کننده.

Table 3. The weight percentage of resin system components, hardener and SiC nanoparticles as a reinforcing agent.

Number of sample	Silicon carbide (wt%)	Cycloaliphatic diamine (wt%)	IPDA (wt%)	Buthanediol diglycidyl ether (wt%)	Novalac (wt%)
1	4.5	15.75	20.63	17.83	41.29
2	9.61	14.91	19.52	16.87	39.04
3	15.04	14.01	18.35	15.86	36.74
4	19.84	13.22	17.32	14.96	34.66

یافته است. در درصدهای وزنی بیشتر، مدول حجمی نیز کاهش یافته است. بنابراین می توان نتیجه گرفت، در درصدهای وزنی کمتر سامانه کامپوزیت ایجاد شده بیشترین خواص مکانیکی دارد. بدین دلیل که نانوذرات سیلیکون کریید اضافی در سامانه به حالت توده باقی می ماند و بنابراین از بهبود خواص جلوگیری می کنند [۲۷، ۲۸].

اثر شعاع نانوذرات سیلیکون کریید

نتایج بخش پیشین، اثر مثبت افزودن نانوذرات سرامیکی سیلیکون کریید را بر خواص مکانیکی و دمای انتقال شیشه ای سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور-کریید سیلیکون نشان داد. شعاع نانوخوشه ها یا نانوذرات سرامیکی سیلیکون کریید پارامتر مهم دیگری است که می تواند بر خواص یاد شده اثر بگذارد. در این بخش، اثر افزودن سیلیکون کریید با دو شعاع مختلف ۵ Å و ۷ Å در مقادیر وزنی متفاوت به سامانه اپوکسی آرالدایت-آرادور بر خواص مکانیکی و گرمایی آن بررسی شده است. جدول ۵، درصد اجزای مختلف سامانه های اپوکسی آرالدایت-آرادور-کریید سیلیکون با شعاعها و درصدهای وزنی مختلف را نشان می دهد.

می شود. مقدار ضریب پواسون نیز در مقادیر وزنی کمتر، نسبت به درصدهای وزنی بیشتر، کمتر است و این پارامتر نیز همانند سایر پارامترها با افزایش درصد وزنی تقویت کننده از مقداری معین افزایش یافته (تضعیف شده) است.

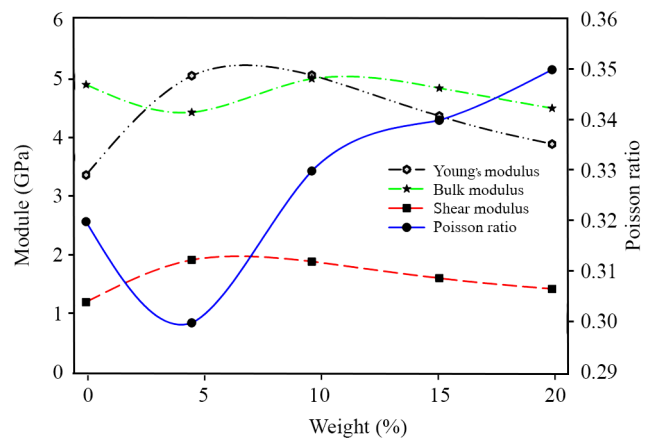
مطابق داده های جدول ۴، افزودن نانوذرات سیلیکون کریید تا مقادیر وزنی ۴/۵ و ۹/۶۱ تا حدودی باعث افزایش دمای انتقال شیشه ای شده است. اما در مقادیر بیشتر اثر چشمگیری بر مقدار دمای انتقال شیشه ای سامانه ندارد. بیشترین مقدار دمای انتقال شیشه ای به سامانه رزین اپوکسی دارای ۴/۵٪ وزنی نانوخوشه های سیلیکون کریید مربوط است. خواص مکانیکی سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور-سیلیکون کریید با شعاع ۳ Å با مقادیر وزنی مختلف و ۶۰٪ اتصالات عرضی در دمای ۳۰۰ K در شکل ۵ با هم مقایسه شده اند. براساس نتایج این شکل می توان استنباط کرد، سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور-سیلیکون کریید که شامل درصد وزنی سیلیکون کریید کمتری است، مدولهای یانگ و برشی بیشتر و ضریب پواسون کمتری نسبت به درصدهای زیادتر دارد. اما مدول حجمی در مقادیر وزنی ۴/۵٪ ابتدا کاهش و سپس در مقدار ۹/۶۱٪ وزنی افزایش

جدول ۴- خواص مکانیکی و گرمایی سامانه های رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور-سیلیکون کریید با شعاع ۳ Å و درصدهای وزنی مختلف نانوذرات SiC.

Table 4. Mechanical and thermal properties of Araldite/Aradur/SiC epoxy resin systems with radius of 3.0 Å and different weight percentages of SiC nanoparticles.

Number of sample	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Shear Modulus (GPa)	Poisson's ratio	T _g (K)
0	1.081	3.36	4.89	1.21	0.32	370-390
1	1.10	5.04	4.42	1.92	0.3	520-525
2	1.11	5.05	4.99	1.89	0.33	450-460
3	1.13	4.36	4.83	1.61	0.34	390-400
4	1.14	3.88	4.49	1.43	0.35	380-390

آرادور- سیلیکون کریبید با نانوذرات سیلیکون کریبید با شعاع‌های ۵ و ۷ Å و مقادیر وزنی مختلف درج شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد، بیشترین مقدار مدول‌های یانگ، برشی و حجمی و کمترین چگالی مربوط به نمونه ۱ دارای ۷/۲٪ وزنی سیلیکون کریبید با شعاع ۵ Å است. همان‌طور که در بخش پیشین بررسی شد، با افزایش مقدار وزنی تقویت‌کننده سیلیکون کریبید از مقداری معین، تخلخل سامانه زیاد شده و باعث کاهش خواص مکانیکی می‌شود. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نقش اندازه ذرات را در خواص مکانیکی و گرمایی سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور نشان می‌دهد. می‌توان دریافت، با افزایش اندازه ذرات خواص مکانیکی و گرمایی سامانه پلیمری مدنظر کاهش می‌یابد که نشانگر نقش ذرات کوچک‌تر در افزایش خواص مکانیکی است. همچنین از این نتایج چنین استنباط می‌شود، ذرات تقویت‌کننده با کاهش اندازه، توزیع نایک‌نواخت‌تری یافته و سطح ویژه ذرات افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده و ریزتر شدن، خواص مکانیکی و استحکام‌دهی آن‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین، ذرات ریزتر استحکام‌دهی بیشتری نسبت به ذرات بزرگ‌تر ایجاد می‌کنند [۲۹]. دو عامل آثار سطحی و کوانتومی



شکل ۵- خواص مکانیکی سامانه‌های رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور- سیلیکون کریبید با شعاع ۳ Å و مقادیر وزنی مختلف نانوذرات SiC. Fig. 5. Mechanical properties of Araldite/Aradur/SiC epoxy resin systems with radius of 3.0 Å and different weight percentages of SiC nanoparticles.

در جدول ۶ خواص مکانیکی و گرمایی سامانه اپوکسی آرالدایت-

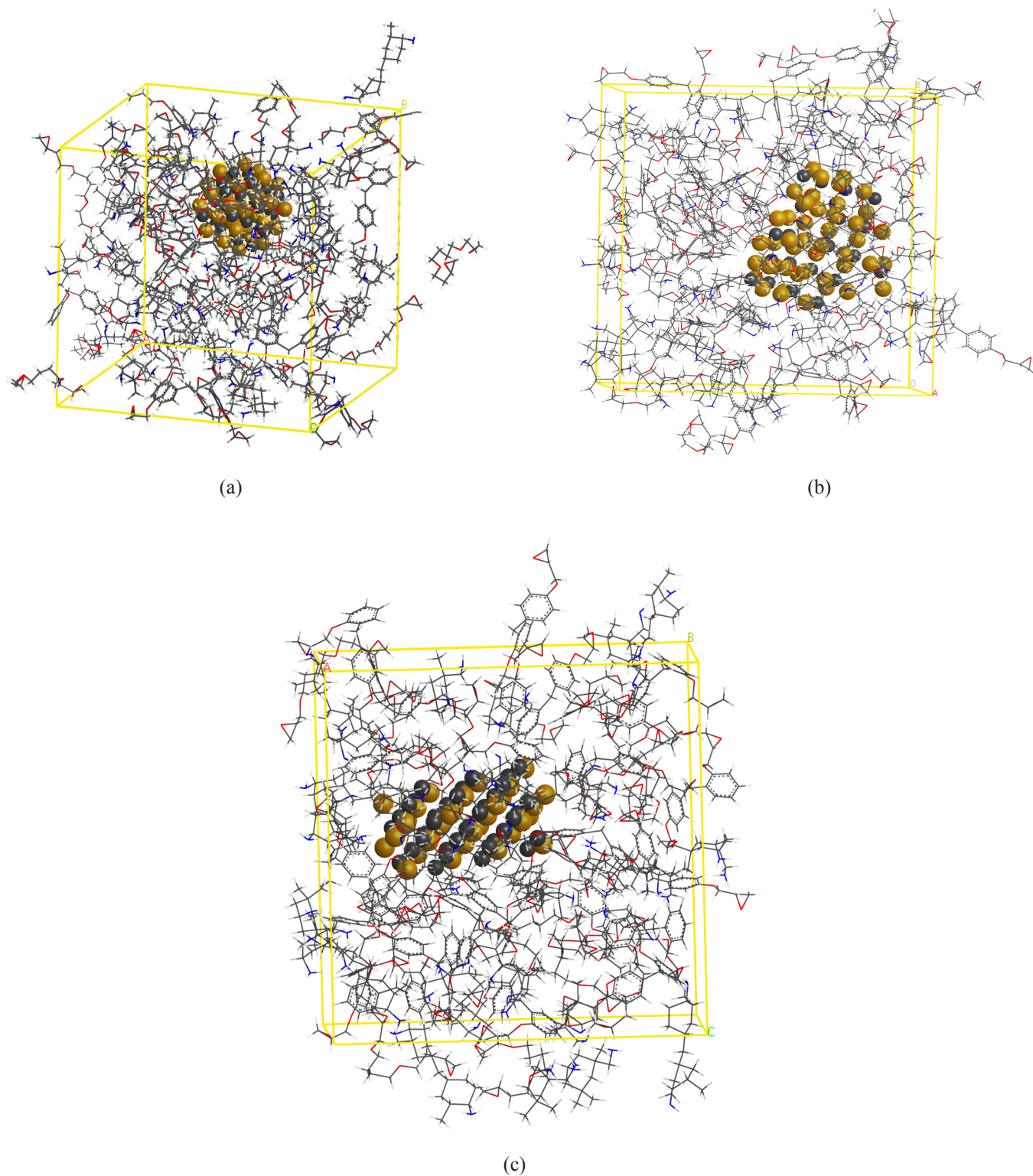
جدول ۵- درصد اجزای سامانه‌های رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور- سیلیکون کریبید با شعاع‌ها و درصدهای وزنی مختلف نانوذرات SiC. Table. 5. The weight percentage of the components of Araldite/Aradur/SiC epoxy resin systems with different radius and weight percentages of SiC nanoparticles.

Number of sample	Silicon carbide (wt%)	Cycloaliphatic diamine (wt%)	IPDA (wt%)	Buthanediol diglycidyl ether (wt%)	Novalac (wt%)
1	7.2	15.32	20.04	17.32	40.12
2	13.43	14.28	18.69	16.17	37.43
3	18.8	13.37	17.52	15.14	35.08
4	14.3	14.14	18.51	16.0	37.05

جدول ۶- خواص مکانیکی و گرمایی سامانه‌های رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور- SiC با شعاع‌های متفاوت ۵ و ۷ Å و درصدهای وزنی مختلف نانوذرات سیلیکون کریبید.

Table 6. Mechanical and thermal properties of Araldite/Aradur/SiC nanoparticles epoxy resin systems with different radius of 5.0 and 7.0 Å and different weight percentages of silicon carbide nanoparticles.

Number of sample	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Poisson's Ratio	Glass transition temperature (K)
1	1.13	4.54	4.38	1.71	0.32	440-450
2	1.15	3.90	3.15	1.508	0.29	410-415
3	1.17	3.766	3.86	1.407	0.33	450-460
4	1.16	3.604	4.10	1.33	0.35	380-390



شکل ۶- سامانه‌های رزین اپوکسی تقویت‌شده آرادایت-آرادور-SiC با سه شکل مختلف از نانوذرات سیلیکون کربید: (a) کروی، (b) استوانه‌ای و (c) صفحه‌ای.

Fig. 6. Reinforced Araldite/Aradur/SiC epoxy resin systems with three different shapes of silicon carbide nanoparticles: (a) spherical, (b) cylindrical, and (c) planar.

مکانیکی و گرمایی سامانه رزین اپوکسی در مقایسه با نانوذرات با شعاع بزرگتر و درصد وزنی یکسان دارد. این نکته گواه آن است که سطح ویژه مجموعه نانوذرات با شعاع کوچکتر بیشتر و اثرگذاری آن‌ها امکان‌پذیرتر است. ایجاد و افزودن نانوذرات سیلیکون کریبید با شکل‌های متفاوت که به نسبت سطح به حجم متفاوتی منجر می‌شود، می‌تواند در خواص مکانیکی و گرمایی نسبت به حالت قبل تغییر ایجاد کند. در این بخش، اثر افزودن نانوخوشه‌های سیلیکون کریبید با مقادیر وزنی یکسان ۷/۲٪ و شکل‌های متفاوت، در سه شکل کروی (شعاع ۵ Å)، استوانه‌ای (شعاع ۴ Å و طول ۱۴/۱ Å) و صفحه‌ای (شعاع ۷/۵ Å و طول ۲/۵ Å) بررسی شده است. شکل ۶ سامانه اپوکسی آرادایت-آرادور و تقویت‌کننده سیلیکون کریبید را در این سه شکل نشان می‌دهد. در جدول ۷ مقادیر وزنی نانوذرات سیلیکون کریبید در هر سه شکل و سایر اجزای رزین و سخت‌کننده سامانه نانوکامپوزیت ایجاد شده آرادایت-آرادور-سیلیکون کریبید آمده است.

در جدول ۸، خواص مکانیکی و گرمایی سامانه اپوکسی آرادایت-آرادور-SiC با نانوذرات سیلیکون کریبید با مقادیر وزنی یکسان ۷/۲٪ با شکل‌های متفاوت کروی، استوانه‌ای و صفحه‌ای مقایسه شده است. با توجه به اینکه در هر سه شکل درصد وزنی اجزای رزین، سخت‌کننده و تقویت‌کننده یکسان است، نقش شکل ساختار که نسبت سطح به حجم نشانگر آن است، بر خواص مکانیکی و گرمایی پررنگ‌تر می‌شود. از آنجا که نسبت سطح به حجم ساختارهای مختلف تقویت‌کننده متفاوت بوده، خواص مکانیکی سامانه تولیدشده نیز متفاوت است. در این حالت می‌توان دید، خواص مکانیکی سامانه اپوکسی آرادایت-آرادور دارای تقویت‌کننده کروی نسبت به سایر ساختارها بیشتر است. این مهم بدین دلیل است که در این حالت نسبت سطح به حجم (S/V) کره برابر ۰/۶، نسبت به مقدار سطح به حجم استوانه ۰/۵ و نیز صفحه ۰/۲۶ بیشتر است. وجود نانوذرات تقویت‌کننده با بیشترین مقدار نسبت سطح به حجم، بیشترین اثر را بر بهبود خواص مکانیکی سامانه کامپوزیتی دارد [۳۰]. همچنین نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد، تغییر شکل نانوخوشه‌های ذرات سیلیکون کریبید نقش بسیار نامحسوسی در دمای انتقال شیشه‌ای سامانه کامپوزیت تولیدشده دارد.

موجب می‌شوند تا مواد نانوساختار رفتاری متفاوت با مواد دارای ابعاد معمولی داشته باشند. این دو عامل موجب می‌شوند تا واکنش‌پذیری شیمیایی، خواص مکانیکی و الکتریکی آن‌ها تحت تاثیر قرار گیرند. با کوچک‌تر شدن ابعاد ذرات، نسبت سطح به حجم آن‌ها افزایش می‌یابد (اثر سطحی). هرچه ابعاد کوچک‌تر باشد، این نسبت افزایش بیشتری می‌یابد. با افزایش سطح، تعداد اتم‌های قرارگرفته روی سطح، بیشتر می‌شود. واکنش‌پذیری این اتم‌ها، به دلیل اینکه با تعداد اتم‌های کمتری در ارتباط هستند، بیشتر است. از سویی، با کوچک شدن ماده در واقع، اتم‌های آن کاهش می‌یابد. با جدا شدن اتم از ماده، تراز انرژی مربوط به آن نیز از ساختار نواری جدا می‌شود. با کوچک شدن و رسیدن به ابعاد نانو، گسستگی نوارهای انرژی و تبدیل شدن به تراز انرژی اتفاق می‌افتد (اثر کوانتومی). بر اساس این مدل‌ها و بر خلاف آن چیزی که به نظر می‌رسد، واکنش‌پذیری نانوذرات به اندازه آن‌ها ارتباط ندارد، بلکه با افزایش سطح، پیوندهای شکسته شده افزایش می‌یابد. بنابراین، واکنش‌پذیری و خواص مکانیکی به تعداد الکترون‌ها وابسته است. نانوذرات نیز مانند اتم‌ها رفتار می‌کنند، یعنی اگر تراز انرژی آخر خالی باشد، واکنش‌پذیری و در نهایت خواص مکانیکی افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده برای دمای شیشه‌ای نشان می‌دهد، دمای انتقال شیشه‌ای سامانه دارای نانوذرات سیلیکون کریبید نسبت به سامانه بدون آن تا حدودی افزایش یافته است. همچنین، سامانه دارای تقویت‌کننده با شعاع کوچک‌تر، نسبت به سامانه دارای شعاع تقویت‌کننده بزرگ‌تر، T_g بیشتری دارد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی دوباره بر نقش اندازه ذرات بر خواص گرمایی سامانه رزین اپوکسی آرادایت-آرادور تأکید دارند. در این حالت نیز با افزایش اندازه ذرات، دمای انتقال شیشه‌ای سامانه پلیمری مدنظر کاهش می‌یابد که نقش ذرات کوچک‌تر در افزایش خواص گرمایی را نشان می‌دهد.

اثر شکل نانوذرات سیلیکون کریبید

تاکنون نتایج شبیه‌سازی بر این نکته دلالت داشته است که افزودن نانوذرات با شعاع کوچک‌تر، اثر مثبت بیشتری بر بهبود خواص

جدول ۷- درصد وزنی نانوذرات سیلیکون کریبید در سه شکل کروی، استوانه‌ای و صفحه‌ای، سایر اجزای سامانه رزین و سخت‌کننده.

Table. 7. The weight percentage of silicon carbide nanoparticles in three shape of spherical, cylindrical and planar, other resin system components and hardener.

Number of sample	Silicon carbide (wt%)	Cycloaliphatic diamine (wt%)	IPDA (wt%)	Buthanediol diglycidyl ether (wt%)	Novalac (wt%)
3	7.2	15.32	20.04	17.32	40.12

جدول ۸- خواص مکانیکی و گرمایی سامانه‌های رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور- SiC با نانوذرات سیلیکون کربید در سه شکل مختلف کروی، استوانه‌ای و صفحه‌ای.

Table 8. Mechanical and thermal properties of Araldite/Aradur/SiC epoxy resin systems with three different shape of silicon carbide nanoparticles, spherical, cylindrical and planar.

Type of sample	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Poisson's ratio	T _g (K)
Sphere	1.13	4.54	4.38	1.719	0.32	430
Cylinder	1.12	4.306	4.296	1.615	0.33	427
Planar	1.12	3.658	2.579	1.447	0.26	427

نتیجه‌گیری

گرمایی دارند. همچنین، اثر شعاع نانوذرات بر خواص مکانیکی و گرمایی سامانه مدنظر بررسی شد. نتایج شبیه‌سازی دلالت بر این دارد که با افزایش شعاع نانوذرات و در نتیجه کاهش سطح مشترک مؤثر بین ماتریس و تقویت‌کننده خواص تا حدودی ضعیف می‌شوند. بر اساس این نتایج، در نهایت شکل ساختاری نانوذرات به‌عنوان پارامتر کلیدی و اثرگذار بر خواص مکانیکی و گرمایی سامانه رزین اپوکسی بررسی شد. نانوذرات سیلیکون کربید به سه شکل ساختاری مختلف کروی، استوانه‌ای و صفحه‌ای با مقادیر وزنی یکسان در نظر گرفته شدند. نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان داد، نانوذراتی که نسبت سطح به حجم بیشتری دارند، بر بهبود خواص مکانیکی اثرگذارتر هستند، درحالی که شکل ذرات اثر چندانی بر خواص گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای سامانه ندارد.

در این پژوهش، با استفاده از روش دینامیک مولکولی خواص مکانیکی (مدول‌های یانگ، حجمی، برشی و ضریب پواسون) و گرمایی (دمای انتقال شیشه‌ای) سامانه رزین اپوکسی آرالدایت-آرادور بررسی و با نتایج و داده‌های تجربی و نظری مقایسه شد. تمام شبیه‌سازی‌های انجام‌شده بر اساس میدان نیروی COMPASS II انجام شد. نتایج شبیه‌سازی هم‌خوانی خوب خواص محاسبه‌شده با داده‌های تجربی را نشان می‌دهند. افزون بر این، برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی سامانه رزین اپوکسی از تقویت‌کننده سیلیکون کربید کروی در مقادیر وزنی مختلف استفاده شد. نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان داد، درصد‌های وزنی کمتر ذرات تقویت‌کننده اثر بیشتری بر بهبود خواص مکانیکی و

مراجع

- Wanga Z., Lv Q., Chen S., Li C., Sun S., and Hu S., Glass Transition Investigations on Highly Crosslinked Epoxy Resins by Molecular Dynamics Simulations, *J. Molecul. Simulat.*, **41**, 37-41, 2015.
- Arab B. and Shokuhfar A., Molecular Dynamics Simulation of Cross-Linked Epoxy Polymers: The Effect of Force Field on the Estimation of Properties, *J. Nano-Electron. Phys.*, **5**, 2013. DOI: org/10.1080/08927022.2014.998213
- Manjunatha G., Rajesh S., Raji G., and Kumara N., Influence of Post Heat Treatment Temperatures on Wear Properties of MWCNTs Reinforced Epoxy Composites, *Am. J. Mater. Sci.*, **5**, 183-187, 2015.
- Wang J., Xue Z., Li Y., Li G., Wang Y., Zhong W.H., and Yang X., Sergistically Effects of Copolymer and Core-Shell Particles for Toughening Epoxy, *J. Polym.*, **140**, 39-46, 2018.
- Park H., Kim B., Choi J., and Cho M., Influences of the Molecular Structures of Curing Agents on the Inelastic-Deformation Mechanisms in Highly Crosslinked Epoxy Polymers, *J. Polym.*, **136**, 128-142, 2018.
- Hinkley J. and Clancy T., Molecular Modeling of Calculation of Mechanical Properties of Epoxies with Moisture Ingress, *J. Polym.*, **50**, 2736-2742, 2009.
- Company N., Available: <http://www.nedform.com/magento/en/araldite-ly-5052-aradur-5052.html>, 1999.
- Ge Z., Zhang W., Huang C., and Luo Y., Study on Epoxy Resin Toughened by Epoxidized Hydroxy-Terminated Polybutadiene,

- J. Mater. Sci.*, **11**, 2018.
9. Salehian H. and Jenabali Jahromi S.A., Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Mechanical Properties of Vinyl Ester-Based Nanocomposites, *J. Compos. Mater.*, **49**, 2365-2373, 2014.
 10. Lin G., Xie G., Sui G., and Yang R., Hybrid of Nanoparticles with Carbon Fibers on the Mechanical and Wear Properties of Polymer Composites, *Compos., Part B: Eng.*, **43**, 44-49, 2012.
 11. Alian A.R., Kundalwal S.I., and Meguid S.A., Multiscale Modeling of Carbon Nanotube Epoxy Composites, *J. Polym.*, **70**, 149-160, 2015.
 12. Morshedean J., Abbassi-sourki F., Latifi M., and Maheri H., Polyolefin Elastomer Nanocomposites Reinforcements with Nanosilicon Carbide and Nanoclay Particles., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 43-55, 2018.
 13. Soltani S., Naderi G., Ghoreishy M.H.R., Shokrzadeh A., and Razmjoo F., Mechanical and Morphological Properties of Short Nylon Fibers and Carbon Nanotubes Reinforced NR/SBR Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 345-357, 2018.
 14. Griebel M. and Hamaekers J., Molecular Dynamics Simulations of the Elastic Moduli of Polymer–Carbon Nanotube Composites, *Comput. Method. Appl. Mech. Eng.*, **193**, 1773-1788, 2004.
 15. Kochetov R., Andritsch T., Morshuis P.H.F., and Smit O.J., Thermal and Electrical Behaviour of Epoxy-Based Microcomposites Filled with Al₂O₃ and SiO₂ Particles, *IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, San Diego, USA, 6-9 June, 2010.
 16. Vahedi F., Shahverdi H.R., and Shokrieh M.M., and Esmkhani M., Effects of Carbon Nanotube Content on the Mechanical and Electrical Properties of Epoxy-Based Composites, *New Carbon Mater.*, **29**, 419-425, 2014.
 17. Lu C.T. and Weerasinghe A., Maroudas Dimitrios and Ramasubramaniam Ashwin., A Comparison of the Elastic Properties of Graphene- and Fullerene-Reinforced Polymer Composites: The Role of Filler Morphology and Size, *Sci. Rep.*, 2016. DOI: 10.1038/srep31735
 18. Amal N. and Eman N., Study on Mechanical Properties of Epoxy Polymer Reinforced with NanoSiC Particles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **1**, 89-93, 2013.
 19. Jeyranpour F., Alahyarizadeh G., and Minucheer H., The Thermo-mechanical Properties Estimation of Fullerene-Reinforced Resin Epoxy Composites by Molecular Dynamics Simulation- A Comparative Study, *J. Polym.*, **88**, 9-18, 2016.
 20. Arash B., Wang Q., and Varadan V.K., Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polymer Composites, *Sci. Rep.*, **4**, 6479, 2014.
 21. Meller J., Molecular Dynamics, *Encyclopedia of Life Science*, 2001.
 22. Sun H., Jin Z., Yang C., Akkermans R.L., Robertson S.H., Spenley N.A., Miller S., and Todd S.M., COMPASS II: Extended Coverage for Polymer and Drug-Like Molecule Databases, *J. Mol. Model*, 2016. DOI:10.1007/s00894-016-2909-0
 23. Frigione M., Maffezzoli A., Finocchiaro P., and Failla S., Cure Kinetics and Properties of Epoxy Resins Containing a Phosphorous-Based Flame Retardant, *Adv. Polym. Technol.*, **22**, 329-342, 2003.
 24. Berrahou N., Mokaddem A., Doumi B., Hiadsi S., Beldjoudi N., and Boutaous A., Investigation by Molecular Dynamics Simulation of the Glass Transition Temperature and Elastic Properties of Amorphous Polymers PMMA, PMAAM and PMMA Co PMAAM Copolymers, *Polym. Bull.*, 2017. DOI: 10.1007/s00289-016-1637-z
 25. Tack J.L., Thermodynamic and Mechanical Properties of EPON 862 with Curing Agent DETDA by Molecular Simulation, *J. Mol. Graph. Model.*, **26**, 1269-1275, 2008.
 26. Jeyranpour F., Simulation and Optimization of Carbon-Epoxy Composites by Molecular Dynamics for Nuclear Applications Huntsman, Shahid Beheshti University, Tehran, February 2016.
 27. Nasiri. Z. and Mashhady M., Investigation of Simultaneous Effect of Nano and Micron Silicon Carbide on Microstructural Properties and Mechanical Behaviour of Composite with Zirconium Diboride Matrix Reinforced by Aluminum Nitride, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, 2016.
 28. Mo Y., Zhang H., and Xu J., Molecular Dynamic Simulation of the Mechanical Properties of PI/SiO₂ Nanocomposite Based on Materials Studio, *J. Chem. Pharm. Res.*, **6**, 1534-1539, 2014.
 29. Baharvandi.H., Nasiri.Z., Saeidi M., and Maheri H., Effect of Reinforced Particle Size and Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of Composite with Al-Al₂O₃ Matrix Produced by Vortex Casting, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, 2012.
 30. Cui W., Shen Z., Yang J., Wub S., and Baic M., Influence of Nanoparticle Properties on the Thermal Conductivity of Nanofluids by Molecular Dynamics Simulation, *RSC Adv.*, **4**, 55580, 2014.