

# شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی

حسین خدارحمی<sup>۲</sup>

گروه مهندسی مکانیک  
دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی  
دانشگاه جامع امام حسین (ع)

سید عباس وزیری<sup>۲</sup>

گروه مهندسی شیمی  
دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی  
دانشگاه جامع امام حسین (ع)

بهروز عرب<sup>۱</sup>

گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی  
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال  
باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان  
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۷)

## چکیده

نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به دلیل برخورداری از خواص مکانیکی مطلوب، مورد توجه ویژه مراکز پژوهشی و صنعتی قرار گرفته و مطالعات گسترده‌ای در رابطه با توسعه این مواد و بهبود خواص آن‌ها صورت گرفته است. بسیاری از این تحقیقات به بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر روی خواص این نانوکامپوزیت‌ها پرداخته‌اند. در این میان، استفاده از روش‌های تجربی با محدودیت‌هایی نظیر مشکلات ساخت و هزینه‌های فراوان مواجه بوده و به همین دلیل شاهد گسترش روز افزون استفاده از روش‌های شبیه‌سازی مقیاس مولکولی در مطالعه خواص و رفتار این مواد هستیم. در این تحقیق، از روش دینامیک مولکولی و میدان نیروی پی‌سی‌اف‌اف برای محاسبه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربنی تک‌جداره استفاده شده است. برای این منظور، پلیمر اپوکسی به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف و بهره‌مندی از خواص مکانیکی مناسب به عنوان زمینه در نظر گرفته شد. از آنجایی که اپوکسی از پلیمرهای دو جزئی و گرماسخت محسوب می‌شود، یک روش پلیمریزاسیون چهار مرحله‌ای به کمک دینامیک مولکولی برای ایجاد اتصالات عرضی بین مونومرها به کار گرفته شد. در مرحله بعدی، پلیمر اپوکسی و نانولوله‌های کربنی برای مدل‌سازی نانوکامپوزیت‌های پلیمری با کسرهای وزنی ۱ تا ۵ درصد مورد استفاده قرار گرفته و در نهایت ضرایب الاستیک نانوکامپوزت شامل مدول یانگ و مدول برشی به روش کرنش- ثابت محاسبه شد. نتایج شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی حاکی از بهبود خواص مکانیکی پلیمر اپوکسی در اثر اضافه نمودن نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت زمینه پلیمری، نانولوله کربنی، دینامیک مولکولی، خواص مکانیکی

## Molecular Dynamics Simulation of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Nanocomposites

B. Arab

Department of Mechanical Engineering  
Tehran North Branch, Islamic Azad University  
Young Researchers and Elites Club  
Tehran North Branch, Islamic Azad University

S. A. Vaziri and H. Khodarahmi

Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Imam Hossein University

(Received: 07/April/2015; Accepted: 16/January/2017)

### Abstract

Carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites have attracted great attention from research centers, due to their enhanced mechanical properties, and many studies have been performed for development of such materials. Many experimental and theoretical studies have investigated the effect of different parameters on the properties of these materials. However, there are some limitations associated with experimental methods, such as fabrication problems and high levels of costs. Hence, molecular simulations are growingly applied for study of properties and behavior of polymer/CNT nanocomposites. In this study, the molecular dynamics method was used to calculate the mechanical properties of CNT-reinforced epoxy nanocomposites. Since epoxy is a two-component thermoset polymer, the molecular dynamics method was utilized to create cross links between the monomers. Thereafter, cross-linked epoxy polymer and carbon nanotubes were used to construct the nanocomposite with containing 1-5 wt.% of CNTs. Finally, elastic constants of nanocomposite including Young's and shear moduli were calculated using the constant-strain method. The results of simulations revealed that the mechanical properties of CNT-reinforced epoxy polymer were improved in comparison to those of pure polymer.

**Keywords:** Polymer nanocomposite, Carbon nanotube, Molecular dynamics, Mechanical properties.

۱- استادیار (نویسنده پاسخگو): b.arab@iau-tnb.ac.ir

۲- استادیار: avaziri@ihu.ac.ir

۳- دانشیار: hossein\_khodarahmi@yahoo.com

## ۱- مقدمه

برای به دست آوردن خواص مکانیکی مواد دو روش اصلی وجود دارد؛ تست تجربی و شبیه سازی ماده در مقیاس های پایین تر. در گذشته، به دلیل محدودیت امکانات سخت افزاری و روش های شبیه سازی مورد اطمینان در مقیاس های مولکولی و مزو، عمدتاً از روش های تجربی برای استخراج خواص ماده استفاده می شد. این موضوع محققان را با محدودیت هایی مواجه می کرد؛ اول اینکه انجام تست های تجربی نیاز به تجهیزات آزمایشگاهی نسبتاً پیشرفته و گران قیمت دارد. دوم این که برای انجام تست، باید نمونه ای از ماده مورد نظر با شرایط خاص مطابق استانداردهای موجود ساخته شود که این امر پرهزینه و زمان بر می باشد. محدودیت دیگر را می توان این گونه عنوان کرد که در بسیاری از موارد هدف از تحقیقات، امکان سنجی استفاده از مواد در شرایط مختلف است و اینجاست که اهمیت روش های پیشگویانه آشکار می شود. چرا که ساخت نمونه های آزمایشگاهی با ترکیبات مختلف و فراهم نمودن شرایط مختلف برای انجام تست های تجربی بر روی آن ها، امکان پذیر نمی باشد. این مشکل در مورد مواد جدیدی نظیر نانوکامپوزیت ها بسیار ملموس می باشد. به منظور رفع این محدودیت ها، می توان از مدل سازی و شبیه سازی در مقیاس های طولی و زمانی پایین تر (مولکولی و مزو) بهره برد. چرا که بسیاری از مسائل موجود در علوم مهندسی، با مقیاس های طولی و زمانی مختلف سر و کار دارند. فرآیندهایی که در یک مقیاس معین رخ می دهند، رفتار سیستم را در طیف وسیعی از مقیاس های بالاتر تحت تأثیر قرار می دهند. اتم ها بعنوان کوچکترین اجزاء سازنده مواد، نقطه آغاز این حلقه بوده و نحوه چیدمان و برهم کنش های آن ها در مقیاس نانو، خواص و رفتار مواد را در مقیاس ماکرو تعیین می کنند. این همان چیزی است که امروزه تحت عنوان روابط ساختار- خواص یا ساختار- رفتار در علوم مهندسی مواد و مکانیک شناخته شده و با توجه به اهمیت فوق العاده ای که دارد، زمینه های مطالعاتی جدید و گسترده ای را در ابعاد تجربی و تئوری به وجود آورده است. از دیدگاه تئوری، روش های مدل سازی و شبیه سازی قدرتمندی در مقیاس های طولی و زمانی مختلف توسعه یافته اند. یکی از مهمترین تفاوت های موجود بین این روش ها این است که معمولاً پدیده های مربوط به مقیاس های طولی و زمانی پایین تر نیازمند یک توصیف دقیق بوده که از لحاظ محاسباتی پرهزینه می باشند. در حالی-

که برای پدیده های مربوط به مقیاس های بالاتر، از بسیاری از جزئیات صرف نظر شده و هزینه محاسباتی به شدت کاهش می یابد [۱]. نکته مهم در رابطه با مدل سازی و شبیه سازی مواد و فرآیندهای مختلف، انتخاب مقیاس طولی و زمانی مناسب می باشد. اخیراً قابلیت برقراری ارتباط موازی<sup>۱</sup> یا ترتیبی<sup>۲</sup> بین اغلب روش های تک مقیاسی فراهم شده است. به این معنا که می توان از خروجی یک مدل در یک مقیاس پایین تر بعنوان ورودی مدل دیگر در مقیاس بالاتر استفاده نمود. در حالت موازی، تمام پدیده های موجود در یک سیستم به طور همزمان توسط مدل های اختصاص یافته به مقیاس های مختلف شبیه سازی شده و نتایج آن ها به صورت برخط<sup>۳</sup> بین یکدیگر رد و بدل می شود. اما در حالت ترتیبی، فرآیند مذکور بصورت همزمان نبوده و با اتمام شبیه سازی در یک مقیاس، خروجی مربوط به آن مقیاس به عنوان ورودی در مقیاس بالاتر مورد استفاده قرار گرفته و شبیه سازی در مقیاس بالاتر آغاز می شود. به این ترتیب، شبیه سازی های مربوط به مقیاس های مختلف یکی پس از دیگری کامل شده و نتایج آن ها مورد استفاده و تحلیل قرار می گیرند. این شیوه نوظهور، یعنی استفاده از روش های تک مقیاسی مختلف در کنار یکدیگر (بصورت موازی یا ترتیبی) برای توصیف کامل یک سیستم، تحت عنوان روش چند مقیاسی<sup>۴</sup> شناخته شده و به شدت در حال گسترش است.

یکی از مهمترین روش های تک مقیاسی مورد استفاده برای شبیه سازی مواد و فرآیندهای مختلف در مقیاس اتمی، روش دینامیک مولکولی می باشد. اخیراً این روش در شبیه سازی رفتار و خواص مختلف نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با نانولوله های کربنی بکار گرفته شده است. هان<sup>۵</sup> و الیوت<sup>۶</sup> [۲]، با استفاده از روش دینامیک مولکولی، به بررسی مدول الاستیسیته محوری و جانبی کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با نانولوله های کربنی پرداختند. در روش ارائه شده توسط این گروه، از کمینه سازی انرژی، برای محاسبه مدول الاستیسیته استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که

1- Parallel  
2- Sequential  
3- Online  
4- Multi-Scale Method  
5- Han  
6- Elliott

و همکارانش [۵] شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را بر روی نانوکامپوزیت حاوی دسته‌ای منظم از نانولوله‌های تک جداره، انجام دادند. آن‌ها نشان دادند که عملکرد مؤثر نانوکامپوزیت نه تنها به اندرکنش فیزیکی بین ماتریس و نانولوله، بلکه به اندرکنش داخلی نانولوله‌ها با یکدیگر نیز ارتباط دارد. نتایج، بیان کننده آن بود که اندرکنش بین نانولوله‌ها و ماتریس در حالت مجزا بیشتر است و این به دلیل وقوع لغزش بین نانولوله‌های قرار گرفته در یک المان حجمی نماینده می‌باشد. به همین دلیل قابلیت انتقال بار و در نتیجه، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربنی تک جداره مجزا، بیشتر است.

نمیه<sup>۳</sup> و همکارانش [۶]، بعد از مطالعه انتقال بار در نانولوله‌های کربنی چند جداره تحت کشش و فشار با استفاده از روش دینامیک مولکولی و نیز بررسی رفتار نانولوله‌ها در پلی‌اتیلن تحت فشار و وقوع پدیده کمانش در آن‌ها با استفاده از پتانسیل ترسوف- برنر [۷]، به شبیه‌سازی اتمی لغزش نانولوله‌های کربنی در بستری از پلیمر آمورف پرداختند [۸]. نتایج مطالعات این گروه نشان داد که شکست و تشکیل مجدد پیوندها در مرز و تغییر شکل کربن آمورف در مجاورت مرز، دو عامل اساسی در پدیده‌های مرتبط با لغزش نانولوله‌های کربنی در بستر پلیمری می‌باشند.

در یکی از جدیدترین کارهای انجام شده، ژو<sup>۴</sup> و همکارانش [۹]، با استفاده از شبیه‌سازی تست کشش با دینامیک مولکولی، به تعیین منحنی تنش- کرنش کامپوزیت‌های اپون- نانولوله پرداختند و از روی شیب منحنی در ناحیه الاستیک، تأثیر استفاده از نانولوله کربنی در افزایش مدول یانگ پلیمر مورد نظر را بررسی نمودند. مطالعات آن‌ها نشان داد که استفاده از نانولوله‌هایی با طول قابل مقایسه با طول ماتریس بجای نانولوله‌های کوچک‌تر از آن، به سبب توانایی بیشتر آن‌ها در حمل بار، به نحو مؤثرتری سبب افزایش خواص مکانیکی می‌گردد. شبیه‌سازی اخیر با هدف مطالعه تأثیر چگالی ماتریس پلیمری، وجود پیوندهای کوالانسی در ناحیه مرزی و نیز وجود عیوب هندسی در ساختار نانولوله بر تنش

استفاده از نانولوله‌های کربنی، سبب تقویت خواص نانوکامپوزیت در جهت محور نانولوله می‌گردد. این در حالی است که در بارگذاری جانبی نقش تقویتی نانولوله‌ها بارز نیست. دلیل این مطلب آن است که مدول یانگ نانولوله کربنی تک‌جداره در جهت جانبی آن در مقایسه با جهت محوری ناچیز است. علاوه بر این، در بارگذاری جانبی، ماتریس پلیمری قسمت اعظم بار وارده را تحمل می‌کند. همچنین در این کار، نتایج به‌دست‌آمده برای مدول یانگ محوری نانوکامپوزیت با نتایج اخذ شده با قانون مخلوط‌ها مقایسه شد. بررسی‌های انجام شده نشان داد که اگر پیوند بین نانولوله و ماتریس پلیمری قوی باشد، در محاسبه ثوابت الاستیک نانوکامپوزیت نمی‌توان از آن صرف‌نظر کرد.

فرانکلند<sup>۱</sup> و همکارانش [۳]، با استفاده از این روش دینامیک مولکولی نشان دادند که با ایجاد پیوند یک درصد از اتم‌های نانولوله به ماتریس، می‌توان استحکام برشی مرز آن‌ها را تا یک مرتبه افزایش داد و این در حالی است که این عمل، تغییرات ناچیزی در مدول الاستیک نانوکامپوزیت، ایجاد می‌کند. این گروه در مطالعه‌ای دیگر [۴]، با استفاده از روش دینامیک مولکولی، پدیده کشش نانولوله کربنی از داخل بستر پلی‌اتیلن را مطالعه نمودند. بر طبق این نتایج این تحقیق، یک رابطه خطی بین سرعت خروج نانولوله و نیروی اعمالی مشاهده شد. مؤلفان با استفاده از این رابطه، نوعی ویسکوزیته مؤثر برای اتصال نانولوله و پلیمر معرفی نمودند که برابر با شیب نمودار خطی مذکور می‌باشد. در نهایت با استفاده از این پارامتر و با جایگزینی مقادیر تنش و نرخ کرنش در مدل‌های مرسوم برای تعیین تنش برشی در ناحیه مرزی با نیروی میانگین و گرادیان سرعت در جهت محور نانولوله حاصل از مدل‌سازی دینامیک مولکولی، توانستند مدل اصطکاک در مقیاس نانو را ارائه دهند.

مشاهدات تجربی نشان داده‌اند که نانولوله‌های تک جداره در اثر اندرکنش‌های داخلی معمولاً در کنار یکدیگر قرار دارند و به ندرت به شکل مجزا یافت می‌شوند. بر همین اساس، گاو<sup>۲</sup>

3- Namilae  
4- Zhu

1- Frankland  
2- Gou

با آن‌ها ارائه نمودند. این دو در ابتدا از این روش در تعیین خواص مکانیکی صفحه گرافن و نانولوله‌هایی با دو ساختار آرمچیر<sup>۹</sup> و زیگزاگ<sup>۱۰</sup> استفاده کردند. بعد از مقایسه با نتایج به دست آمده از آزمایش و روش‌های مدل‌سازی مثل دینامیک مولکولی، از روش یادشده، در تعیین مدول الاستیسیته نانولوله‌های کربنی چند جداره، بهره گرفتند [۱۳]. برای شبیه‌سازی نیروهای واندروالس بین لایه‌ای از یک مدل خرپا استفاده شد بدین صورت بود که بین هر دو گره که در محدوده تأثیر پتانسیل لnard- جونز قرار داشتند، یک المان فنر قرار گرفت.

اخیراً مدل‌سازی کمانش نانولوله‌های تعبیه شده در بستر پلیمری، توسط چو<sup>۱۱</sup> و لی<sup>۱۲</sup> صورت گرفته است [۱۴]. آن‌ها با در نظر گرفتن یک المان حجمی و پلیمری که یک نانولوله داخل آن قرار گرفته و با مدل‌سازی نانولوله با استفاده از روش مکانیک سازه مولکولی و پلیمر با روش المان محدود و منظور کردن اثرات واندروالسی، کمانش نانولوله‌ها را بررسی نمودند. روش ارائه شده توسط آن‌ها در حقیقت یک روش مدل‌سازی چند مقیاسی می‌باشد.

اخیراً از روش مکانیک مولکولی برای مطالعه رفتار کششی و پدیده شکست در کامپوزیت‌های یاد شده استفاده شده است [۱۵]. نتایج این تحقیق، نشان دهنده اهمیت ساختار کریستالی پلیمر و طول نانولوله در خواص کلی نانوکامپوزیت تولیدی می‌باشد. به عنوان مثال، قراردادن نانولوله‌های کربنی بلند در ساختار کریستالی پلی اتیلن، سبب افزایش نسبی در استحکام کششی آن‌ها شده است و این در حالی است که عکس این پدیده در پلی اتیلن‌های آمورف حاوی نانولوله‌های کوتاه گزارش شده است. دلیل این امر آن است که برای داشتن انتقال بار مؤثر در سطح تماس، نانولوله کربنی باید حداقل طولی به نام طول بحرانی<sup>۱۳</sup> (در حد میکرومتر) داشته باشد که چون شبیه‌سازی انجام شده یک روش مکانیک مولکولی محض می‌باشد، بررسی این پدیده از لحاظ محاسباتی مقدور نیست. با استفاده از مدل چند مقیاسی و کاهش حجم

برشی در مرز ماتریس و نانولوله، توسط اوکاب<sup>۱</sup> و چوداری<sup>۲</sup> تکرار شده است [۱۰]. مطابق انتظار، با افزایش چگالی ماتریس، به دلیل اندرکنش بیشتر بین زنجیره‌های پلیمری و نانولوله، تنش برشی در ناحیه مرزی افزایش یافته است. همین روند افزایشی در تنش برشی، در اثر ایجاد پیوندهای قوی کوالانسی در مرز مشاهده شد. در انتهای این کار، تأثیر وجود عیب هندسی متداول، بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که در مواردی که پیوند عرضی بین نانولوله و ماتریس وجود دارد، به دلیل عدم ایجاد پیوند مناسب در نواحی اطراف عیب، تنش برشی مرزی به شدت کاهش می‌یابد.

استفاده از روش مکانیک مولکولی در مطالعه استحکام پیوند بین نانولوله کربنی و ماتریس زمینه، برای اولین بار توسط یائو<sup>۳</sup> و لوردی<sup>۴</sup> [۱۱]، صورت گرفت. آن‌ها با استفاده از روش مکانیک مولکولی بر مبنای میدان نیرو، به محاسبه انرژی پیوند و تنش حاصل از اصطکاک لغزشی بین نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای مختلف پرداختند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که استحکام مرز به مقدار این پارامترها وابسته بوده و درگیر شدن ساختار نانولوله و ماتریس در مقیاس مولکولی (قرارگرفتن پلیمر به صورت مارپیچ<sup>۵</sup> به دور نانولوله)، عامل اساسی در بهبود خواص نانوکامپوزیت می‌باشد.

وانگ<sup>۶</sup> و همکارانش با استفاده از روش مکانیک مولکولی، به بررسی اندرکنش‌های فیزیکی در مرز پلیمر و همچنین نانولوله پرداختند [۱۲]. مطالعات آن‌ها نشان داد که حتی در غیاب پیوند شیمیایی بین این دو، تنش برشی در این نانوکامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت‌های تقویت شده با میکرو فیبرها، به علت تأثیر نیروهای واندروالس و الکترواستاتیک، یک مرتبه بالاتر می‌باشد. همچنین محاسبات آن‌ها نشان داد که غیریکنواختی موضعی در ساختار نانولوله و عدم برابری ضریب انبساط حرارتی ماتریس و نانولوله کربنی، از انتقال مؤثر تنش بین دو فاز جلوگیری می‌کند.

لی<sup>۷</sup> و چو<sup>۸</sup>، روش مکانیک سازه مولکولی را برای بررسی رفتار مکانیکی نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت‌های تقویت شده

8- Chou  
9- Armchair  
10- Zigzag  
11- Chou  
12- Li  
13- Critical length

1- Okabe  
2- Chowdhury  
3- Yao  
4- Lordi  
5- Polymer wrapping  
6- Wong  
7- Li

حرارتی توسط این میدان‌های نیرو قابل محاسبه بوده و امکان بکارگیری آن‌ها برای سیستم‌های متشکل از اجزاء آلی و غیرآلی و نیز فصل مشترک بین مواد مختلف نیز وجود دارد. این دسته از توابع پتانسیل مطابق رابطه (۱) از مجموع برهم کنش‌های پیوندی، غیر پیوندی و ممزوج تشکیل می‌شوند.

$$E_{total} = E_{bonded} + E_{non-bonded} + E_{cross-coupling} \quad (1)$$

در رابطه (۱)، جملات  $E_{bonded}$ ،  $E_{cross-coupling}$  و  $E_{non-bonded}$  به ترتیب بیانگر انرژی‌های پیوندی، ممزوج و غیرپیوندی هستند. برهم کنش‌های پیوندی به چهار دسته کشش پیوند<sup>۷</sup>، خمش پیوند<sup>۸</sup>، پیچش<sup>۹</sup> (دوسطحی<sup>۱۱</sup>) و خارج از سطح<sup>۱۲</sup> (وارونگی<sup>۱۳</sup>) تقسیم می‌شوند. سهم انرژی پیوندی از چهار بخش انرژی‌های کشش پیوند ( $E_{bond}$ )، خمش زاویه ( $E_{angle}$ )، پیچش ( $E_{torsion}$ ) و وارونگی ( $E_{inversion}$ ) تشکیل می‌شود. لذا می‌توان این سهم انرژی را به صورت رابطه (۲) بیان کرد:

$$E_{bonded} = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{inversion} \quad (2)$$

سهم انرژی ممزوج که بر دقت و حجم محاسبات این دسته از توابع پتانسیل می‌افزاید، به صورت رابطه (۳) تعریف می‌شود:

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

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، این رابطه به صورت ترکیبی از انرژی‌های پیوندی بیان می‌شود. انرژی‌های غیرپیوندی مطابق رابطه (۴) عمدتاً شامل برهم کنش‌های واندروالسی ( $E_{vdW}$ ) و الکترواستاتیکی ( $E_{electrostatic}$ ) هستند:

$$E_{non-bonded} = E_{electrostatic} + E_{vdW} \quad (4)$$

محاسبات لازم، می‌توان طول بحرانی نانولوله کربنی جهت انتقال بار مؤثر را بدست آورد.

در این پژوهش، هدف نهایی عبارت است از شبیه‌سازی رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربنی در مقیاس نانو. پلیمر انتخاب شده به عنوان زمینه، نوعی اپوکسی سازه‌ای پرکاربرد بوده که از واکنش رزین DGEBA و سخت‌گر DETA به دست می‌آید. این پلیمر برای اولین بار در این تحقیق به عنوان زمینه نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای دستیابی به خواص مکانیکی همسانگرد، نانولوله‌های کربنی با توزیع یکنواخت و جهت‌گیری تصادفی در زمینه تعبیه شدند. همچنین در این مطالعه برای اولین بار از میدان نیروی پی‌سی‌اف‌اف در شبیه‌سازی نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله کربنی به روش دینامیک مولکولی استفاده شد.

## ۲- روش شبیه‌سازی و محاسبه خواص مکانیکی

در این تحقیق، نرم‌افزارهای مترپالز استودیو<sup>۱</sup> [۱۶] و لمپس<sup>۲</sup> [۱۷، ۱۸] به ترتیب برای آماده‌سازی مدل نانوکامپوزیت پلیمر/نانولوله کربنی و محاسبه خواص مکانیکی آن مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۲-۱- مدل‌سازی نانوکامپوزیت

در تمام مراحل مدل‌سازی و محاسبه خواص مکانیکی، از میدان نیروی پی‌سی‌اف‌اف<sup>۳</sup> [۱۹] استفاده شد. این میدان نیرو که از جمله میدان‌های نیروی سازگار محسوب می‌شود، اغلب برای مولکول‌هایی با پیوندهای کوالانسی مانند مواد آلی و پلیمرها بکار می‌رود. نسخه‌های جدید این میدان‌های نیرو برای مواد غیرآلی نظیر فلزات، اکسید فلزات و هالید فلزات نیز قابل استفاده هستند. خواص نظیر ساختارهای مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی، انرژی‌های پیکربندی، گشتاورهای دوقطبی، ساختارهای بلوری، معادلات حالت<sup>۴</sup>، دانسیته انرژی همدوستی<sup>۵</sup>، انرژی‌های شبکه<sup>۶</sup>، ضرایب الاستیک و خواص

7- Lattice energy

8- Bond stretch

9- Angle bend

10- Torsion

11- Dihedral

12- Out-of-plane (oop)

13- Inversion

1- Materials Studio

2- LAMMPS

3- Force Field

4- PCFF

5- Equations of state

6- Cohesive energy density

در این مطالعه از پلیمر اپوکسی به عنوان زمینه و از نانولوله کربنی به عنوان تقویت کننده استفاده شده است. پلیمر اپوکسی یک پلیمر گرماسخت بوده که از دو جزء رزین<sup>۳</sup> و سخت‌گر<sup>۴</sup> تشکیل می‌شود. در این تحقیق، بیسفنول آ دی گلاسییدیل اتر<sup>۵</sup> به عنوان رزین و دی اتیلن تری آمین<sup>۶</sup> به عنوان سخت‌گر آمینی در نظر گرفته شدند. برای شبیه‌سازی فرآیند پلیمریزاسیون پلیمر اپوکسی از روش ارائه شده در مطالعات قبلی [۲۴-۲۰] استفاده شده و پلیمر با درجه پلیمریزاسیون ۸۰٪ حاصل شد. پس از تشکیل ساختار نهایی پلیمر اپوکسی، یک زنجیره نماینده از ساختار این پلیمر استخراج شده و به همراه نانولوله کربنی نوع آرمچیر<sup>۷</sup> (m,n=۱۰) به قطر ۱/۳۶ نانومتر و طول ۲/۴۶ نانومتر برای مدل‌سازی نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله با کسرهای وزنی ۱٪ (شامل ۶۸۹۶۷ اتم پلیمر)، ۳٪ (شامل ۲۳۲۸۰ اتم پلیمر) و ۵٪ (شامل ۱۳۹۶۸ اتم پلیمر) مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).

در نهایت، به منظور به تعادل رسانی نانوکامپوزیت، سیستم به مدت ۱ نانوثانیه (با گام زمانی ۱ فمتوثانیه<sup>۸</sup>)، تحت دینامیک فشار-ثابت<sup>۹</sup> و دما-ثابت<sup>۱۰</sup> (در هنگرد<sup>۱۱</sup> NPT)، در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱ اتمسفر قرار گرفت. ترموستات<sup>۱۲</sup> و باروستات<sup>۱۳</sup> برنسدن<sup>۱۴</sup> [۲۵] به ترتیب برای کنترل دما و فشار سیستم در مدت شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای کنترل وضعیت تعادل سیستم، تغییرات انرژی، دما و چگالی بر حسب زمان بطور پیوسته رصد شد، تا جایی که این پارامترها با نواسات اندک حول مقادیر تعادلی به تثبیت رسیدند. تمام این مراحل در نرم‌افزار متریالز استودیو صورت گرفت.

با ترکیب سهم‌های انرژی معرفی شده در بالا، انرژی پتانسیل کل در میدان‌های نیروی سازگار را می‌توان به صورت رابطه (۵) بازنویسی نمود:

$$E_{total} = \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] + \sum_\phi [k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1-\cos 3\phi)] + \sum_\chi k_2\chi + \sum_b \sum_{b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_b \sum_\theta k(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_b \sum_\phi k(b-b_0)[k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] + \sum_\theta \sum_\phi k(\theta-\theta_0)[k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] + \sum_\theta \sum_{\theta'} k(\theta'-\theta'_0)(\theta-\theta_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} \sum_\phi k(\theta'-\theta'_0)(\theta-\theta_0) \cos\phi + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

در این تابع پتانسیل،  $\beta$ ،  $\theta$  و  $\phi$  به ترتیب بیانگر طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دوسطحی در حین شبیه‌سازی بوده و  $b_0$ ،  $\theta_0$  و  $\phi^0$  به ترتیب مقادیر تعادلی این پارامترها را نشان می‌دهند. ضرایب  $K$ ، به ثوابت نیرویی متناظر با هر یک از تابع پتانسیل موسوم هستند. فاصله بین اتم‌های  $i$  ام و  $j$  ام با  $r_{ij}$  و بار الکتریکی آن‌ها به ترتیب با  $q_i$  و  $q_j$  نشان داده شده‌اند. پارامتر  $\epsilon$  نیز ثابت دی‌الکتریک می‌باشد. چهار جمله اول در این رابطه به انرژی‌های پیوندی اختصاص دارند. این میدان نیرو از چند جمله‌ای‌های درجه چهارم<sup>۱</sup> و یا توابع هارمونیک برای توصیف انرژی‌های کشش (جمله اول) و خمش (جمله دوم) و یک بسط فوریه سه جمله‌ای برای انرژی‌های پیچش یا دوسطحی (جمله سوم) استفاده می‌کند. انرژی‌های خارج از سطح یا وارونگی (جمله چهارم) طبق قاعده ویلسون<sup>۲</sup> توصیف می‌شوند. جملات پنجم تا دهم (با مرتبه سه) انرژی‌های ممزوج شامل اندرکنش بین انرژی‌های کشش، خمش، پیچش و وارونگی را توصیف می‌کنند. جملات دوازدهم و سیزدهم به ترتیب بیانگر برهم کنش‌های غیرپیوندی الکترواستاتیکی و اندروالسی هستند. برهم کنش‌های کوتاه‌برد و اندروالسی و بلندبرد الکترواستاتیکی به ترتیب توسط توابع لنارد-جونز ۶-۹ و کولنی کنترل می‌شوند.

3- Resin  
4- Hardener  
5- Diglycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA)  
6- Diethylenetriamine (DETA)  
7- armchair  
8- femtosecond  
9- Isobaric  
10- Isothermal  
11- Ensemble  
12- Thermostat  
13- Barostat  
14- Berendsen

1- Quartic  
2- Wilson

گرفته و امکان مطالعه رفتار تسليم مواد را نيز فراهم مي‌کند. اما از سوي ديگر، يک روش زمان‌بر بوده و به دليل وجود نوسانات کرنشي، داراي عدم قطعيت در نتايج مي‌باشد. از روش نوسانات نيز مي‌توان به نتايج قابل قبولي دست يافت، هرچند که همگرابي در ثوابت الاستيک به کندي صورت مي‌پذيرد.

در اين تحقيق، روش کرنش- ثابت براي محاسبه خواص الاستيک نانوکامپوزيت بکار رفته است. در حالت الاستيک خطي، رفتار عمومي تنش- کرنش مواد توسط قانون عمومي هوک<sup>۳</sup> مطابق رابطه (۶) توصيف مي‌شود:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (6)$$

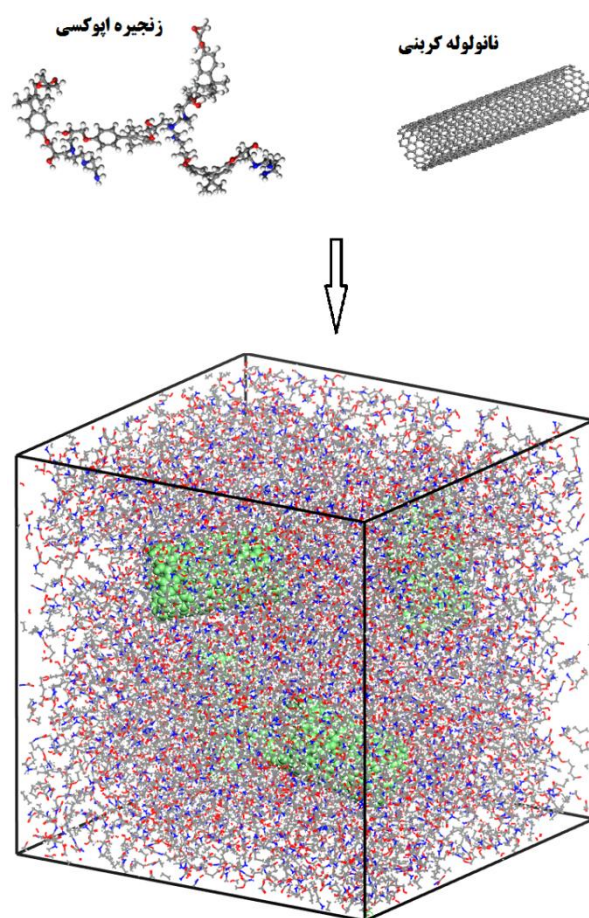
که در آن  $\sigma_{ij}$ ،  $C_{ijkl}$  و  $\varepsilon_{kl}$  به ترتيب تانسورهاي تنش، سفتي و کرنش را نشان مي‌دهند.

تانسور سفتي از مرتبه چهارم بوده و در حالت عمومي داراي ۸۱ ثابت است. اما با وجود تقارن در تانسورهاي تنش و کرنش،  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  و  $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ ، که به تقارن جزئي<sup>۴</sup> در تانسور سفتي منجر مي‌شود ( $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ )، تعداد آن‌ها به ۳۶ ثابت کاهش مي‌يابد. همچنين تقارن اصلي<sup>۵</sup> در تانسور سفتي که از انرژي کرنشي ناشي مي‌شود [۳۱]، تعداد ثوابت مستقل آن را از ۳۶ به ۲۱ کاهش مي‌دهد. بنابراین، معادله اوليه را مي‌توان به شکل تانسور مرتبه دوم بازنويسي کرد:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (7)$$

که در آن،  $\sigma_i$  و  $\varepsilon_j$  بردارهاي تنش و کرنش بوده و  $C_{ij}$  ماتريس  $6 \times 6$  سفتي مي‌باشد. در روش کرنش ثابت، سيستم تحت تغييرشکل‌هاي کششي تک محوره<sup>۶</sup>، فشاري تک محوره<sup>۷</sup> و برشي خالص<sup>۸</sup> در محدوده الاستيک قرار مي‌گيرد. نوع بارگذاري توسط بردارهاي کرنش متناظر کنترل مي‌شوند. به عبارت ديگر، با در نظر گرفتن بردار کرنش به صورت زير:

$$\varepsilon = [\varepsilon_1 \quad \varepsilon_2 \quad \varepsilon_3 \quad \varepsilon_4 \quad \varepsilon_5 \quad \varepsilon_6]^T \quad (8)$$



نانوکامپوزيت اپوکسی / CNT

شکل (۱): مدل‌سازي نانوکامپوزيت با استفاده از زنجره اپوکسی و نانولوله کربني.

## ۲-۲- محاسبه خواص مکانیکی نانوکامپوزيت

سه روش اصلي براي محاسبه خواص مکانیکی مواد توسط ديناميک مولکولي وجود دارد؛ روش کرنش ثابت<sup>۱</sup> [۲۶]، روش ديناميکي [۲۷] و روش نوسانات<sup>۲</sup> [۲۸-۳۰]. ثابت بودن زاويه و طول پيوند در مدت شبيهه‌سازي و همچنين چشم‌پوشي از اثر تغييرات آنتروپي بر روي ثوابت الاستيک از فرضيات اصلي در روش کرنش- ثابت محسوب مي‌شوند. با اين حال، دست‌يابي به نتايج قابل قبول از ويژگي‌هاي اين روش بوده و آن را به روشي متداول در محاسبه خواص مکانیکی مواد تبديل کرده است. در مقابل، روش ديناميکي اثر تغييرات آنتروپي را در نظر

3- Hooke's law

4- minor symmetry

5- major symmetry

6- Uni-axial tension

7- Uni-axial compression

8- Pure shear

1- Constant-strain method

2- Fluctuations method

ثابت مستقل لامه<sup>۳</sup> که از معادلات زیر قابل محاسبه هستند، توصیف نمود:

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (۱۱-الف)$$

$$\lambda + 2\mu = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) \quad (۱۱-ب)$$

بنابراین، برای مواد همسانگرد تانسور ضرایب سفتی را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (۱۲)$$

با مشخص شدن ثوابت لامه، مدول‌های یانگ<sup>۴</sup> ( $E$ )، بالک<sup>۵</sup> ( $K$ ) و برشی<sup>۶</sup> ( $G$ ) و ضریب پواسون<sup>۷</sup> ( $\nu$ ) از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (۱۳-الف)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (۱۳-ب)$$

$$G = \mu \quad (۱۳-ج)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (۱۳-د)$$

در این تحقیق از روش فوق با موفقیت برای محاسبه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

خواص مکانیکی به دست آمده از روابط (۱۳-الف) تا (۱۳-د) در جدول ۱ گزارش و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند.

در هر مرحله یکی از مؤلفه‌های بردار کرنش مقدار مورد نظر را گرفته و سایر مؤلفه‌ها صفر در نظر گرفته می‌شوند:

$$\varepsilon = [\pm\varepsilon_1 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]^T \quad (۹-الف)$$

$$\varepsilon = [0 \quad \pm\varepsilon_2 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]^T \quad (۹-ب)$$

$$\varepsilon = [0 \quad 0 \quad \pm\varepsilon_3 \quad 0 \quad 0 \quad 0]^T \quad (۹-ج)$$

$$\varepsilon = [0 \quad 0 \quad 0 \quad \pm\varepsilon_4 \quad 0 \quad 0]^T \quad (۹-د)$$

$$\varepsilon = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad \pm\varepsilon_5 \quad 0]^T \quad (۹-ه)$$

$$\varepsilon = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad \pm\varepsilon_6]^T \quad (۹-و)$$

از شش بردار کرنش فوق، سه بردار اول برای کشش و فشار تک محوره در سه راستای عمود بر هم، و سه بردار بعدی برای برش خالص به کار می‌روند. مقدار  $\varepsilon$  در معادلات فوق  $0.0001$  در نظر گرفته شد.

پس از اعمال کرنش، مقادیر تنش داخلی سیستم از رابطه تنش ویریال<sup>۱</sup> محاسبه می‌شوند [۲۶]:

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_k \left( m^k (u_i^k u_j^k) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} (r_i^{kl}) f_j^{lk} \right) \quad (۱۰)$$

که در آن،  $V$  نشاندهنده حجم سیستم و  $m^k$  و  $u^k$  نشاندهنده جرم و سرعت ذره  $k$  ام هستند.  $r^{kl}$  عبارتست از فاصله بین ذرات  $k$  ام و  $l$  ام. نیروی اعمال شده توسط ذره  $k$  ام بر روی ذره  $l$  ام با  $f^{lk}$  نشان داده شده است. با توجه به اینکه خواص مکانیکی در حالت استاتیکی محاسبه می‌شود، لذا از بخش جنبشی تنش ویریال یعنی جمله اول سمت راست معادله (۱۰) صرف نظر می‌گردد. در ادامه، ثوابت ماتریس سفتی ( $C_{ij}$ ) از مشتق اول تنش ویریال نسبت به کرنش ( $\partial\sigma/\partial\varepsilon$ ) به دست می‌آیند.

از آنجایی که توزیع و جهت‌گیری نانولوله‌ها در زمینه پلیمری کاملاً تصادفی است، می‌توان نانوکامپوزیت‌های حاصل را همسانگرد<sup>۲</sup> در نظر گرفته و رفتار مکانیکی آن‌ها را توسط دو

3- Lamé constants  
4- Young's modulus  
5- Bulk modulus  
6- Shear modulus  
7- Poisson's ratio

1- Virial theorem  
2- Isotropic



روش کرنش-ثابت، خواص الاستیک نانوکامپوزیت‌ها استخراج و با نتایج منتشر شده مقایسه شد. همچنین در این مطالعه برای اولین بار از میدان نیروی پی‌سی‌افاف در شبیه‌سازی نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله کربنی به روش دینامیک مولکولی استفاده شد. مطابقت نتایج به‌دست‌آمده با نتایج منتشر شده، نشان‌دهنده صحت و دقت روش کرنش- ثابت در محاسبه خواص الاستیک مواد می‌باشد.

#### ۵- مراجع

- Zeng, Q., Yu, A. and Lu, G. "Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites", Prog. Polym. Sci. Vol. 33, pp. 191-269, 2008.
- Han, Y. and Elliott, J. "Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites", Comp. Mater. Sci., Vol. 39, pp. 315-323, 2007.
- Frankland, S. J. V., Caglar, A., Brenner, D.W. and Griebel, M. "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces", J. Phys. Chem. B, Vol. 106, pp. 3046-3048, 2002.
- Frankland, S. J. V. and Harik, V. M. "Analysis of carbon nanotube pull-out from a polymer matrix", Surf. Sci. Lett., Vol. 525, Vol. 103-108, 2003.
- Gou, J., Liang, Z., Zhang, Ch. and Wang, B. "Computational analysis of effect of single walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites", Composites: Part B, Vol. 36, pp. 524-533, 2005.
- Shen, G. A., Namilae, S. and Chandra, N. "Load transfer issues in the tensile and compressive behavior of multiwall carbon nanotubes", Mater. Sci. Eng. A, Vol. 429, pp.66-73, 2006.
- Namilae, S. and Chandra, N. "Role of atomic scale interfaces in the compressive behavior carbon nanotubes in composites", Compos. Sci. Tech., Vol. 66, pp. 2030- 2038, 2006.
- Namilae, S., Radhakrishnan, B. and Sarma, G. B. "Atomistic simulations of interfacial sliding in amorphous carbon nanocomposites", Compos. Sci. Tech., Vol. 67, pp. 1302-1310, 2007.
- Zhu, R., Pan, E. and Roy, A. K. "Molecular dynamics study of the stress-strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites", Mater. Sci. Eng. A, Vol. 447, pp. 51-57, 2007.
- Chowdhury, S. C. and Okabe, T. "Computer simulation of carbon nanotube pull-out from polymer by the molecular dynamics method", Composites: Part A, Vol. 38, pp. 747-754, 2007.
- Lordi, V. and Yao, N. "Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube-polymer composites", J. Mater. Res., Vol.15, pp. 2770-2779, 2000.
- Wong, M., Paramsothy, M., Xu, X. J., Ren, Y., Li, S. and Liao, K. "Physical interactions at carbon

#### جدول (۱): مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی برای خواص

مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی / نانولوله

مرجع	کسر وزنی یا حجمی نانولوله	مدول الاستیک (GPa)	مدول برشی (GPa)	ضریب پواسون
شبیه‌سازی (تحقیق حاضر)	۰	۳/۷۱	۱/۴۹	۰/۳۰
	۱ wt%	۴/۸۹	۲/۵۷	۰/۳۰
	۳ wt%	۵/۹۳	۳/۴۶	۰/۳۰
	۵ wt%	۶/۴۴	۴/۲۵	۰/۳۰
[۳۲]	-	۸/۰-۱۱/۱	-	-
[۳۳]	۱-۵ vol%	۲/۹-۱۲/۵	۱/۱-۵/۲	-

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش کسر وزنی نانولوله‌ها، خواص مکانیکی نیز به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. سازگاری قابل قبولی بین نتایج شبیه‌سازی و تجربی وجود دارد. لازم به ذکر است که نسبت ترکیب رزین و سخت‌گر، کسر وزنی نانولوله‌ها و نوع و اندازه آن‌ها از عوامل تعیین کننده در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بوده و اختلاف میان نتایج شبیه‌سازی و نتایج منتشر شده نیز از تفاوت در همین پارامترها ناشی می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، از روش دینامیک مولکولی برای شبیه‌سازی نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت شده با نانولوله‌های کربنی و محاسبه خواص الاستیک آن‌ها استفاده شده است. پلیمر اپوکسی حاصل از واکنش رزین DGEBA و سخت‌گر DETA که برای اولین بار در این تحقیق به عنوان زمینه نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت، با استفاده از یک ساز و کار چهار مرحله‌ای به منظور رسیدن به درجه پلیمریزاسیون ۸۰٪، مدل‌سازی شد. همچنین برای دستیابی به خواص مکانیکی همسانگرد، نانولوله‌های کربنی با توزیع یکنواخت و جهت‌گیری تصادفی در زمینه تعبیه شدند. با قرارگیری نانولوله‌های کربنی در زمینه پلیمری، نانوکامپوزیت‌هایی با کسرهای وزنی مختلف تهیه شده و تحت دینامیک مولکولی جهت به تعادل رسانی قرار گرفتند. در ادامه، با استفاده از

23. Masoumi, S., Arab, B. and Valipour, H. "A study of thermo-mechanical properties of the cross-linked epoxy: An atomistic simulation", *Polymer*, Vol. 70, pp. 351-360, 2015.
24. Jeyranpour, F., Alahyarizadeh, G. and Arab, B. "Comparative Investigation of Thermal and Mechanical Properties of Cross-Linked Epoxy Polymers with different curing agents by Molecular Dynamics Simulation", *J. Mol. Graphics Modell.* 2015.
25. Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., Van Gunsteren, W. F., DiNola, A. and Haak, J. "Molecular dynamics with coupling to an external bath", *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, pp. 3684, 1984.
26. Theodorou, D. N. and Suter, U. W. "Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses", *Macromol.*, Vol. 19, pp. 139-154, 1986.
27. Brown, D. and Clarke, J. H. R. "Molecular dynamics simulation of an amorphous polymer under tension. I. Phenomenology", *Macromol.*, Vol. 24, pp. 2075-2082, 1991.
28. Gusev, A. A., Zehnder, M. M. and Suter, U. W. "Fluctuation formula for elastic constants", *Physical Review B*, Vol. 54, pp. 1-4, 1996.
29. Parrinello, M. and Rahman, A. "Strain fluctuations and elastic constants", *J. Chem. Phys.*, Vol. 76, p. 2662, 1982.
30. Ray, J. R. "Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics", *Computer Physics Reports*, Vol. 8, pp. 109-151, 1988.
31. Sadd, M. H. "Elasticity: theory, applications, and numerics", Academic Press: Burlington, 2009.
32. Zhu, R., Pan, E. and Roy, A. "Molecular dynamics study of the stress-strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites", *Mater. Sci. Eng., A*, Vol. 447, pp. 51-57, 2007.
33. Alian, A., Kundalwal, S. and Meguid, S. "Interfacial and mechanical properties of epoxy nanocomposites using different multiscale modeling schemes", *Compos. Struct.*, Vol. 131, pp. 545-555, 2015.
13. Li, C. and Chou, T. W. "Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces", *Compos. Sci. Tech.*, Vol. 63, pp. 1517-1524, 2003.
14. Li, C. and Chou, T. W. "Multiscale modeling of compressive behavior of carbon nanotube/polymer composites", *Compos. Sci. Tech.*, Vol. 66, pp. 2409-2414, 2006.
15. Mokashi, V. V., Qian, D. and Liu, Y. "A study on the tensile response and fracture in carbon nanotube-based composites using molecular mechanics", *Compos. Sci. Tech.*, Vol. 67, pp. 530-540, 2007.
16. <http://accelrys.com/products/materials-studio/> Accelrys Inc., San Diego.
17. Plimpton, S. "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics", *J. Computational Physics*, Vol. 117, pp. 1-19, 1995.
18. Ionita, M. "Multiscale molecular modeling of SWCNTs/epoxy resin composites mechanical behaviour", *Composites Part B: Eng.*, Vol. 43, pp. 3491-3496, 2012.
19. Sun, H., Mumby, S. J., Maple, J. R. and Hagler, A. T. "An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates", *J. American Chemical Society*, Vol. 116, pp. 2978-2987, 1994.
20. Shokuhfar, A. and Arab, B. "The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation", *J. molecular modeling*, Vol. 19, pp. 3719-3731, 2013.
21. Arab, B. and Shokuhfar, A. "Molecular dynamics simulation of cross-linked urea-formaldehyde polymers for self-healing nanocomposites: prediction of mechanical properties and glass transition temperature", *J. molecular modeling*, Vol. 19, pp. 5053-5062, 2013.
22. Shokuhfar, A. and Arab, B. "Study of the structure and glass transition behavior of epoxy polymers using molecular dynamics", *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, pp. 107-112, 2014.