



مطالعه ساختار و رفتار تبدیل شیشه‌ای پلیمرهای اپوکسی به روش دینامیک مولکولی

علی شکوه‌فر^{۱*}، بهروز عرب^۲

۱- استاد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

۲- دانشجوی دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

* تهران، صندوق پستی ۱۹۳۹۵۱۹۹۹، shokuhfar@kntu.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: ۰۸ مهر ۱۳۹۲

پذیرش: ۰۳ آبان ۱۳۹۲

ارائه در سایت: ۲۲ تیر ۱۳۹۳

کلید واژگان:

اپوکسی

اتصالات عرضی

دینامیک مولکولی

دمای تبدیل شیشه‌ای

تابع توزیع شعاعی

چکیده

پلیمرهای اپوکسی به دلیل برخورداری از خواص مکانیکی مطلوب و پایداری قابل ملاحظه در شرایط محیطی مختلف، جایگاه ویژه‌ای را در فعالیت‌های صنعتی و تحقیقاتی به خود اختصاص داده‌اند. در این تحقیق، از روش دینامیک مولکولی برای مطالعه ساختار پلیمرهای اپوکسی دارای اتصالات عرضی و پیش‌بینی رفتار تبدیل شیشه‌ای آن‌ها استفاده شده است. ابتدا با استفاده از یک روش ارائه شده برای ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیره‌های رزین اپوکسی، سیستم پلیمری با درجه پلیمریزاسیون مورد نظر مدل‌سازی شد. سپس یک سیکل حرارتی در بازه دمایی ۳۰۰ الی ۶۰۰ درجه کلوین با نرخ ثابت بر روی سیستم مورد مطالعه اعمال شده و منحنی‌های میانگین مربعات جابجایی به ازای دماهای مختلف و برای تخمین محدوده دمای تبدیل شیشه‌ای محاسبه و ترسیم شدند. در ادامه با استفاده از روند تغییرات چگالی سیستم بر حسب دما، تخمین دقیق‌تری از دمای تبدیل شیشه‌ای به دست آمد. نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با نتایج تجربی مقایسه و صحت و دقت روش شبیه‌سازی و نتایج به دست آمده مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت توابع توزیع شعاعی برای مطالعه ساختار موضعی پلیمر شبیه‌سازی شده و بررسی اثر دما و پلیمریزاسیون بر روی رفتار این دسته از پلیمرها به کار گرفته شدند.

Study of the structure and glass transition behavior of epoxy polymers using molecular dynamics

Ali Shokuhfar^{1*}, Behrouz Arab²

1- Department of Materials Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

2- Department of Mechanical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

* P.O.B. 193951999 Tehran, Iran, shokuhfar@kntu.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 30 September 2013
Accepted 25 October 2013
Available Online 13 July 2014

Keywords:

Epoxy
Cross Linking
Molecular Dynamics
Glass Transition Temperature
Radial Distribution Function

ABSTRACT

Recently, great attention has been focused on epoxy polymers in different industrial and scientific activities, owing to superior mechanical properties and their stability in different environmental conditions. In this study, the molecular dynamics method was used to study the structure of cross-linked epoxy polymers and predict their glass transition temperature (T_g). The epoxy polymer with a certain degree of cross linking was constructed through the previously proposed cross linking procedure. A temperature cycle (300-600 K) with a constant rate was then applied to the cross-linked epoxy, and a rough estimate of the glass transition region was obtained through mean squared displacement curves. Thereafter, variation of density in terms of temperature was utilized to precisely calculate T_g . The estimated T_g was found to be in good agreement with experimental observations. Radial distribution function was finally used to investigate the effects of temperature and cross linking on the local structure of simulated polymer.

۱- مقدمه

واکنش‌دهنده‌های تک-عاملی به تشکیل زنجیره‌های کوتاه و گسسته منجر شده و لذا محصول به دست آمده از خواص مکانیکی مطلوبی برخوردار نیست. این در حالی است که واکنش‌دهنده‌های دو-عاملی و چند-عاملی باعث تشکیل مواد پلیمری با زنجیره‌های بلند می‌شوند، با این تفاوت که اولی به ساختار خطی و دومی به ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی (دارای اتصالات عرضی^۱) منتهی می‌شود؛ بنابراین برای دستیابی به پلیمرهایی با ساختار شبکه‌ای و اتصالات عرضی که دارای مطلوب‌ترین خواص مکانیکی هستند، حداقل یکی از واکنش‌دهنده‌ها (رزین یا سخت‌گر) باید از نوع چند-عاملی باشد.

پارامترهای اصلی کنترل‌کننده ساختار نهایی پلیمرها عبارتند از: تعداد گروه‌های واکنشی موجود در مونومر و سخت‌گر^۱، نسبت ترکیبی رزین و سخت‌گر و دمای واکنش [۱]. از میان این پارامترها، تعداد گروه‌های واکنشی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، چراکه خطی یا شبکه‌ای بودن ساختار نهایی پلیمر را تعیین می‌کند. با توجه به این موضوع، واکنش‌دهنده‌ها به سه دسته اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند: تک-عاملی^۲، دو-عاملی^۳ و چند-عاملی^۴.

- 1- Hardener
- 2- Mono- Functional
- 3- Bi- Functional
- 4- Multi- Functional

5- Cross Links

Please cite this article using:

A. Shokuhfar, B. Arab, Study of the structure and glass transition behavior of epoxy polymers using molecular dynamics, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, No. 6, pp. 107-112, 2014 (In Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

واکنشی مناسب ($-CH_2$) برای برقراری پیوند کوالانسی با گروه‌های آمینی به وجود آید. همانطور که در شکل ۱-ج نشان داده شده است، این امر از طریق شکست پیوند $C_{20}O$ در هر گروه اپوکساید محقق می‌شود؛ بنابراین، مولکول DGEBA با قابلیت برقراری یک اتصال عرضی و مولکول DETA با قابلیت برقرارپینج‌اتصال عرضی، به ترتیب واکنش‌دهنده‌هایی از نوع دو-عاملی و چند-عاملی محسوب شده و در مجموع، امکان دستیابی به یک ساختار شبکه‌ای سه بعدی را فراهم خواهند کرد. همچنین در حالت عادی، مولکول‌های رزین و سخت‌گر باید به نسبت 5:2 با یکدیگر مخلوط شوند. این نسبت، تعیین‌کننده تعداد مولکول‌های واکنش‌دهنده‌ها در جعبه شبیه‌سازی خواهد بود.

۲-۲- شبیه‌سازی فرآیند پلیمریزاسیون

در مخلوط مونومر و سخت‌گر، تحت شرایط محیطی مناسب، مولکول‌ها به حرکت درآمده و به این ترتیب سایت‌های واکنشی شانس نزدیک شدن به یکدیگر و برقراری پیوند بین اتم‌های C از مولکول DGEBA و N از مولکول DETA را خواهند داشت. یکی از نکات حائز اهمیت در شبیه‌سازی فرآیند پلیمریزاسیون، در نظر گرفتن فاصله قطع^۷ مناسب برای واکنش است. فاصله قطع فاصله‌ای است که سایت‌های واکنشی صرفاً با قرار گرفتن در این فاصله قادر به انجام واکنش خواهند بود. این عامل نقش تعیین‌کننده‌ای در میزان درجه پلیمریزاسیون و ساختار نهایی پلیمر خواهد داشت. در نظر گرفتن فاصله قطع خیلی کوتاه به درجات پلیمریزاسیون کم منتهی خواهد شد. از سوی دیگر، اتخاذ فواصل قطع خیلی بزرگ منجر به تشکیل ساختارهای پرتنش شده که به تعادل رساندن آن‌ها مشکل و زمان‌بر خواهد بود. در مطالعاتی که توسط محققان بر روی واکنش پلیمریزاسیون انجام شده است، اتم‌های کربن و نیتروژن از فاصله‌ای حدود چهار برابر طول پیوند تعادلی C-N یعنی 5.5-6 Å در میدان جاذبه یکدیگر برای برقراری پیوند کوالانسی قرار می‌گیرند [۴]. در این تحقیق، فاصله قطع 6 Å در نظر گرفته شد.

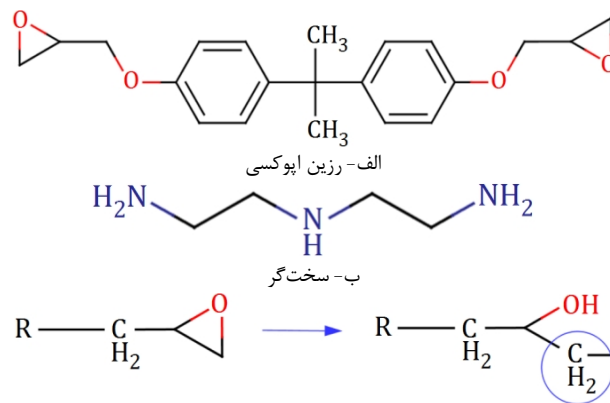
روش پلیمریزاسیون ارائه‌شده در مطالعه قبلی [۵] با اعمال تغییرات لازم در مطالعه حاضر به کار گرفته شد. در تمام مراحل مدل‌سازی و شبیه‌سازی، از تابع پتانسیل (میدان نیرو) کامپس^۸ [۶-۸] استفاده شد. این تابع پتانسیل برای مواد آلی و پلیمرها توسعه‌یافته و بهینه‌سازی شده است، لذا در رابطه با سیستم‌های پلیمری، نتایج بسیار دقیق و قابل‌اطمینانی را ارائه می‌کند. در این تابع، انرژی پتانسیل کل طبق رابطه (۱)، از مجموع انرژی‌های پیوندی^{۱۰}، ممزوج^{۱۱} و غیرپیوندی^{۱۲} به دست می‌آید:

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

سهام انرژی پیوندی از چهار بخش انرژی‌های کشش پیوند^{۱۳}، خمش زاویه^{۱۴}، پیچش^{۱۵} و وارونگی^{۱۶} تشکیل می‌شود؛ لذا می‌توان این سهم انرژی را به صورت رابطه (۲) بیان کرد:

$$E_{valence} = E_{stretch} + E_{bend} + E_{torsion} + E_{inversion} \quad (2)$$

سهام انرژی ممزوج که بر دقت و همچنین حجم محاسبات دینامیک مولکولی می‌افزاید، مطابق رابطه (۳) تعریف می‌شود:



ج- فعال‌سازی گروه اپوکساید

شکل ۱ ساختارهای مولکولی اولیه و فعال شده

اتصالات عرضی پیوندهای کوالانسی برگشتناپذیر هستند و لذا پلیمرهای ترموست با این نوع ساختار، قابلیت ذوب و شکل‌دهی مجدد را نخواهند داشت. اپوکسی‌ها نیز به عنوان خانواده‌ای از پلیمرهای گرماسخت^۱ و با کاربردهای گسترده در صنایع مختلف نظیر هوافضا، خودروسازی، لوازم خانگی، صنایع بسته‌بندی، صنایع الکترونیک و لوازم ورزشی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. این پلیمرها معمولاً از واکنش بین انواع رزین‌های اپوکسی و سخت‌گرهای مناسب به دست می‌آیند. در این مطالعه، از بیسفنول آ دی گلیسیدیل اتر^۲ که با نام اپیون ۸۲۸^۳ نیز شناخته می‌شود، به عنوان رزین اپوکسی و از دی اتیلن تری آمین^۴ به عنوان سخت‌گر آمینی استفاده می‌شود. این ترکیب، به خواص مکانیکی مطلوبی منتج شده و لذا به طور گسترده‌ای در تولید کامپوزیت‌های سازه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در گذشته، مطالعه بر روی ساختار و خواص پلیمرها عمدتاً به روش‌های تجربی مبتنی بر سعی و خطا محدود می‌شد. بدیهی است که توسعه پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری در گرو کسب دانش کافی نسبت به رابطه بین خواص و ساختار آن‌ها در مقیاس‌های طولی و زمانی مختلف است. از این رو، در تحقیق حاضر از روش دینامیک مولکولی، به عنوان یکی از پر کاربردترین و معتبرترین روش‌های شبیه‌سازی مواد [۲،۳]، برای مطالعه ساختار و خواص پلیمر اپوکسی در مقیاس اتمی استفاده شده است.

۲- سیستم مورد مطالعه و روش شبیه‌سازی

۲-۱- ساختار مولکولی اولیه رزین و سخت‌گر

ساختار مولکولی اولیه رزین اپوکسی (DGEBA) با فرمول شیمیایی $C_{21}H_{24}O_4$ و سخت‌گر (DETA) با فرمول شیمیایی $C_4H_{13}N_3$ به طور شماتیک در شکل ۱-الف و ب نمایش داده شده است.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، مولکول سخت‌گر (DETA) دارای دو گروه $-NH_2$ و یک گروه $-NH$ است. این گروه‌های آمینی^۵ در واقع سایت‌های واکنشی مولکول سخت‌گر محسوب شده و اتصالات عرضی بین مولکول‌های سخت‌گر با مولکول‌های رزین اپوکسی از طریق همین سایت‌ها صورت می‌گیرد. سایت‌های واکنشی متناظر در مولکول رزین اپوکسی (DGEBA) عبارتند از دو گروه اپوکساید^۶ واقع در دو انتهای این مولکول. البته گروه‌های اپوکساید قبل از واکنش نیاز به فعال‌سازی دارند تا سایت

- 1- Thermoset
- 2- Diglycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA)
- 3- Epon 828
- 4- Diethylenetriamine (DETA)
- 5- Amine Groups
- 6- Epoxide

7- Reaction Cut- Off Distance

8- Force Field

9- COMPASS

10- Valence

11- Cross- Coupling

12- Non- Bond

13- Stretch

14- Bend

15- Torsion

16- Inversion

تعادل سیستم، تغییرات انرژی، دما و چگالی بر حسب زمان به طور پیوسته رصد شد تا جاییکه این پارامترها با نوسانات اندک حول مقادیر تعادلی به تثبیت رسیدند.

ج) ایجاد اتصالات عرضی

پس از موازنه سیستم، فواصل بین سایت‌های واکنشی به صورت دو به دو اندازه‌گیری شده و بین سایت‌های مناسب که در محدوده فاصله قطع واکنش پلیمریزاسیون (6 Å) قرار داشتند، پیوند کوالانسی ایجاد شد. سپس ۱۰۰۰ مرحله کمیته‌سازی انرژی به منظور رفع تنش‌های ایجاد شده در سیستم صورت گرفت. بعد از این مرحله، سیستم به مدت 100 ps تحت دینامیک حجم-ثابت و دما-ثابت (در هنگرد NVT) در دمای بالا (500 K) قرار گرفت تا با افزایش انرژی جنبشی سیستم، مولکول‌ها فرصت جابجایی پیدا کرده و سایت‌های واکنشی بتوانند در موقعیت‌های مناسب برای انجام واکنش پلیمریزاسیون قرار گیرند. مجدداً فاصله بین سایت‌های واکنشی باقیمانده اندازه‌گیری و پیوندهای جدید بین سایت‌های مستعد برقرار شد. این سیکل چندین بار تکرار شد تا اینکه نهایتاً درجه پلیمریزاسیون 64% به دست آمد. جعبه شبیه‌سازی قبل و بعد از فرآیند پلیمریزاسیون در شکل ۲ نمایش داده شده است. اتم‌های C با اندازه درشت و رنگ سبز نشان‌دهنده میزان و نحوه توزیع اتصالات عرضی هستند.

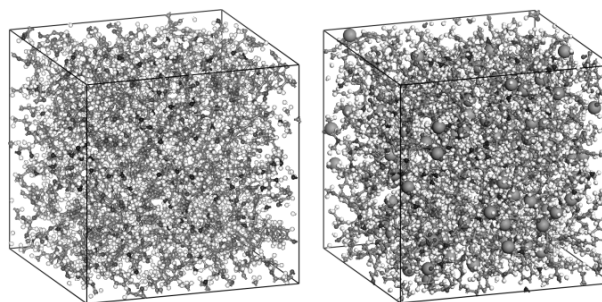
از این پس مخلوط رزین و سخت‌گر قبل از پلیمریزاسیون و بدون اتصالات عرضی را تحت عنوان EP00 و سیستم پلیمری با درجه پلیمریزاسیون 64% را تحت عنوان EP64 نام‌گذاری کرده و با این عناوین از آن‌ها نام می‌بریم.

د) موازنه نهایی سیستم و داده‌برداری^{۱۶}
دمای محصول نهایی پلیمریزاسیون که در مرحله قبل به مقدار 500K رسیده بود، با نرخ ثابت 50 K/300 ps در هنگرد NVT به دمای محیط‌بازگردانده شد. سپس 2 ns دینامیک NPT با تنظیمات مشابه مرحله (ب) بر روی سیستم اعمال شد تا به پایدارترین حالت خود برسد. در پایان مرحله موازنه، چگالی سیستم به مقدار 1.15 g/cm³ رسید.

در نهایت، با اعمال 300 ps دینامیک NVT بر روی سیستم، پیکربندی‌های لازم ایجاد و با فواصل 1 ps ذخیره شدند تا در مراحل بعدی برای محاسبه خواص ماده و تحلیل ساختار آن مورد استفاده قرار گیرند. روش نوز-هوور^{۱۷} [۱۱،۱۰] برای کنترل دما در مرحله داده‌برداری به کار گرفته شد.

۲-۳- بررسی رفتار تبدیل شیشه‌ای^{۱۸}

دمای تبدیل شیشه‌ای (T_g) دمایی است که در آن رفتار پلیمرها از حالت سخت و شکننده به حالت نرم و شکل‌پذیر تغییر می‌کند. روش‌های کالریمتری روبشی تفاضلی^{۱۹}، آنالیز حرارتی تفاضلی^{۲۰}، آنالیز ترمومکانیکی^{۲۱}، آنالیز مکانیکی دینامیک^{۲۲} و انبساط سنجی^{۲۳} از مهم‌ترین روش‌های تجربی اندازه‌گیری دمای تبدیل شیشه‌ای محسوب می‌شوند. به منظور محاسبه T_g با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، خواص وابسته دما نظیر چگالی، ظرفیت حرارتی، مدول الاستیک و ضریب انبساط حرارتی در بازه‌ای از دماهای مختلف شامل T_g اندازه‌گیری می‌شوند. شیب منحنی تغییرات این خواص نسبت به دما در محدوده دمای تبدیل شیشه‌ای تغییر کرده و در واقع T_g را مشخص می‌کند. البته قبل از آن می‌توان با دقت قابل قبولی محدوده



شکل ۲ ساختار مدل‌های EP00 بدون اتصالات عرضی و EP64 با اتصالات عرضی
ترکیب رزین اپوکسی و سخت‌گر

$$E_{\text{cross-coupling}} = E_{\text{stretch-stretch}} + E_{\text{bend-bend}} + E_{\text{stretch-bend}} + E_{\text{stretch-bend-stretch}} + E_{\text{stretch-torsion}} + E_{\text{bend-torsion}} + E_{\text{bend-bend-torsion}} + E_{\text{bend-torsion-bend}} + E_{\text{stretch-torsion-stretch}} \quad (۳)$$

رابطه (۳) به صورت جملات ترکیبی از انرژی‌های پیوندی مانند کشش-کشش، خمش-خمش، کشش-خمش، کشش-کشش، کشش-پیچش و خمش-پیچش بیان می‌شود. نهایتاً سهم انرژی‌های غیر پیوندی مطابق رابطه (۴) از مجموع برهم کنش‌های واندروالسی^۱ و الکترواستاتیکی^۲ به دست می‌آید:

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{electrostatic}} \quad (۴)$$

در تابع پتانسیل کامپس، برهم‌کنش‌های کوتاه برد واندروالسی و بلندبرد الکترواستاتیکی به ترتیب با توابع لnardجونز^۳ ۶-۹ و کولنی^۴ محاسبه می‌شوند. در تمام مراحل آماده‌سازی سیستم و شبیه‌سازی، برای محاسبه برهم‌کنش‌های واندروالسی از روش جمع مستقیم با شعاع قطع^۵ 10 Å و برای محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی از روش جمع ایوالد^۶ با دقت 10⁻⁴ kcal/mol استفاده شد. با این توضیحات، فرآیند^۴ مرحله‌ای شبیه‌سازی به شرح زیر است:

الف) تشکیل جعبه شبیه‌سازی و کمیته‌سازی انرژی^۷

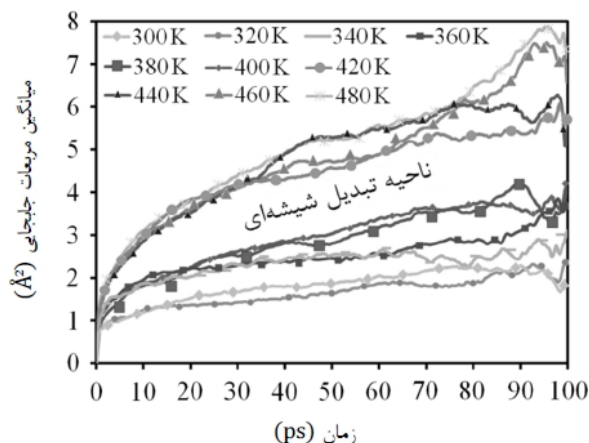
بر اساس نسبت ترکیبی 5:2 و نسبت وزنی 100:12، محفظه شبیه‌سازی مکعبی حاوی ۱۰۰ مولکول DGEBA و ۴۰ مولکول DETA با چگالی اولیه 0.5 g/cm³ در دمای اتاق و تحت شرایط مرزی متناوب تشکیل شد. این سیستم تحت ۱۰۰۰ مرحله کمیته‌سازی انرژی روش گرادیان مزدوج^۸ قرار گرفت تا برای موازنه^۹ آماده شود.

ب) موازنه اولیه سیستم

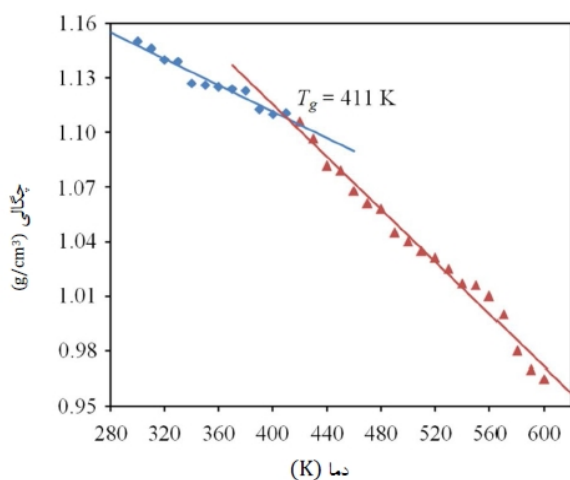
قبل از شروع پلیمریزاسیون، باید سیستم به حالت تعادل یعنی پایین‌ترین سطح انرژی خود برسد. برای این منظور و همچنین رسیدن به چگالی واقعی، سیستم به مدت 1 ns (با گام زمانی 1 fs)، تحت دینامیک فشار-ثابت^{۱۰} و ثابت^{۱۱} (در هنگرد^{۱۲} NPT)، در دمای 298 K و فشار اتمسفر قرار گرفت. ترموستات^{۱۳} و باروستات^{۱۴} برندنس^{۱۵} [۹] به ترتیب برای کنترل دما و فشار سیستم در مدت شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای کنترل وضعیت

- 1- Van der Waals (vdW)
- 2- Electrostatic
- 3- Lennard- Jones (L-J)
- 4- Coulombic
- 5- Cut-Off Radius
- 6- Ewald Summation Method
- 7- Energy Minimization
- 8- Conjugate gradient method
- 9- equilibration
- 10- Isobaric
- 11- Isothermal
- 12- Ensemble
- 13- Thermostat
- 14- Barostat
- 15- Berendsen

- 16- Data Collection
- 17- Nose- Hoover
- 18- Glass Transition
- 19- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- 20- Differential Thermal Analysis (DTA)
- 21- Thermo- Mechanical Analysis (TMA)
- 22- Dynamic Mechanical Analysis (DMA)
- 23- Dilatometry (DIL)



شکل ۳ نمودارهای MSD-زمان برای اپوکسی در دماهای مختلف با فواصل 20 K، تعیین‌کننده محدوده دمای تبدیل شیشه‌ای



شکل ۴ روند تغییرات چگالی ساختار EP64 نسبت به دما و شکست روند تغییرات در دمای $T_g=411$ K

۲-۳- ساختار داخلی

به منظور مطالعه ساختار موضعی پلیمرهای شیشه‌سازی شده و بررسی اثر دما و پلیمریزاسیون بر روی ساختار و خواص پلیمرهای اپوکسی، توابع توزیع شعاعی^۲ برای سیستم‌های EP00 و EP64 محاسبه شدند. این توابع که با نام توابع همبستگی جفتی^۳ نیز شناخته می‌شود، با $g(r)$ نمایش داده شده و برای محاسبه احتمال یافتن یک ذره مشخص در محدوده‌ای به شعاع r اطراف ذره مرجع به کار می‌روند [۱۵]. توابع توزیع شعاعی برای EP00 و EP64 با استفاده از پیکربندی‌های ذخیره‌شده در مرحله داده‌برداری (در دمای 300 K) محاسبه و در شکل ۵ ترسیم شده‌اند. به طور کلی، پیک‌های ظاهر شده در این نمودارها در محدوده 3.5 \AA عمدتاً از پیوندهای شیمیایی و برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین اتم‌ها ناشی می‌شوند، درحالی‌که پیک‌های خارج از این محدوده به برهم‌کنش‌های غیر پیوندی شامل واندروالسی و الکترواستاتیکی مربوط می‌شوند [۱۷، ۱۶]. پیک‌های ظاهر شده در فواصل $0.9-1.1 \text{ \AA}$ با پیوندهای شیمیایی مستقیم بین هیدروژن و سایر اتم‌ها متناظر هستند. پیک‌های ظاهر شده در فاصله 1.45 \AA به پیوندهای C-N و C-O و پیک‌های ظاهر شده در فاصله 1.8 \AA به اتم‌های هیدروژن موجود در گروه‌های متیل ($-\text{CH}_3$) و متیلن ($-\text{CH}_2$) مربوط می‌شوند. پیک‌های بعدی از اتم‌هایی با فاصله دو پیوند دورتر

دمای تبدیل شیشه‌ای را از طریق نمودارهای میانگین مربعات جابجایی^۱ که روشی برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ در مواد است، تعیین کرده [۱۲] و سپس از روند تغییرات خواص بر حسب دما با اطمینان بیشتری برای تعیین دقیق مقدار T_g استفاده کرد. میانگین مربعات جابجایی برای سیستمی متشکل از N اتم، با استفاده از رابطه (۵) قابل محاسبه است:

$$MSD = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} \left\langle \left| \bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(t_0) \right|^2 \right\rangle \quad (5)$$

در اینجا، $\bar{r}_i(t)$ بردار موقعیت اتم i ام در زمان t است. برای اعمال سیکل حرارتی، دمای ساختار نهایی اپوکسی طی 500 ps دینامیک مولکولی در هنگرد NPT از 300K به 600K افزایش یافته و سپس به تدریج و با نرخ ثابت 10 K/500 ps مجدداً به دمای 300K بازگردانده شد. این سیکل حرارتی با گام زمانی 1 fs و تحت فشار اتمسفر بر روی سیستم اعمال شده و پیکربندی‌های ایجاد شده با فاصله زمانی 1 ps برای محاسبه میانگین مربعات جابجایی و تغییرات چگالی بر حسب دما ذخیره شدند. در این مرحله نیز از روش نوز-هورور برای کنترل دما و فشار استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- دمای تبدیل شیشه‌ای

در این مرحله، 100 ps ابتدایی پیکربندی‌های ذخیره‌شده برای محاسبه مقادیر میانگین مربعات جابجایی بر حسب زمان و دما مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳ منحنی‌های MSD نسبت به زمان را در دماهای مختلف نمایش می‌دهد. شکاف بین منحنی‌های ترسیم شده در دماهای 400 K و 420K نشان می‌دهد که T_g در این بازه دمایی قرار دارد.

دلیل ایجاد شکاف در منحنی‌های MSD این است که با عبور از دمای تبدیل شیشه‌ای، انرژی جنبشی زنجیره‌های پلیمری به شدت افزایش یافته و علاوه بر آزادی موضعی زنجیره‌ها، امکان جابجایی‌های دورانی و پیش‌پیشی نیز برای آن‌ها فراهم می‌شود. این امر به افزایش ناگهانی ضریب نفوذ در شبکه پلیمری و متعاقباً جهش ناگهانی در منحنی‌های MSD می‌انجامد.

برای به دست آوردن مقدار دقیق‌تری از T_g ، منحنی تغییرات چگالی نسبت به دما مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که چگالی پلیمر در هر دما و با استفاده از 300 ps انتهایی پیکربندی‌های موجود، محاسبه و میانگین‌گیری شد. در شکل ۴ روند تغییرات چگالی بر حسب دما نشان داده شده است.

نقطه‌ای که در آن شیب نمودار تغییر می‌کند، مقدار T_g یعنی 411 K است. مشاهده می‌شود که دمای به دست آمده از شکل ۴ کاملاً با محدوده به دست آمده از نمودارهای MSD در شکل ۳ مطابقت دارد. مقادیر به دست آمده برای چگالی ماده در دمای 300 K و دمای تبدیل شیشه‌ای، در جدول ۱ با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند.

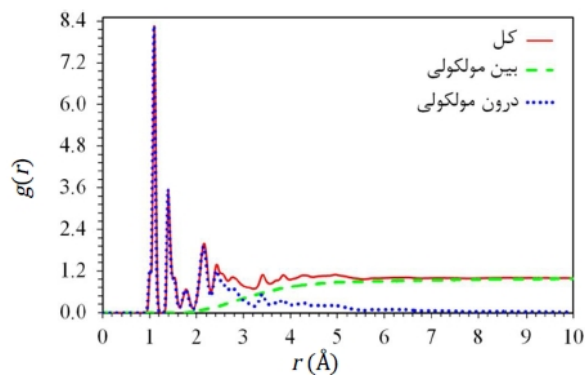
لازم به ذکر است که در مرجع [۱۳] از روش کالریمتری رویشی تفاضلی (DSC) برای اندازه‌گیری دمای تبدیل شیشه‌ای استفاده شده است. اختلاف ناچیزی که بین نتایج شبیه‌سازی و تجربی مشاهده می‌شود عمدتاً ناشی از تفاوت در درجات پلیمریزاسیون پلیمرها است.

جدول ۱ چگالی و دمای تبدیل شیشه‌ای پلیمر شبیه‌سازی شده در مقایسه با مقادیر آزمایشگاهی

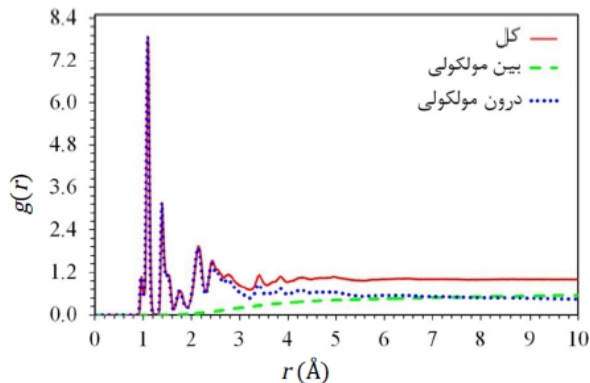
چگالی در دمای 300 K (g/cm^3)		T_g (K)	
مرجع [۱۴]	مرجع [۱۵]	مرجع [۱۳]	شبیه‌سازی
۱/۱۹	۱/۱۶	۴۱۱	۴۰۵

1- Mean Squared Displacement (MSD)

2- Radial Distribution Functions (RDF)
3- Pair Correlation Functions (PCF)

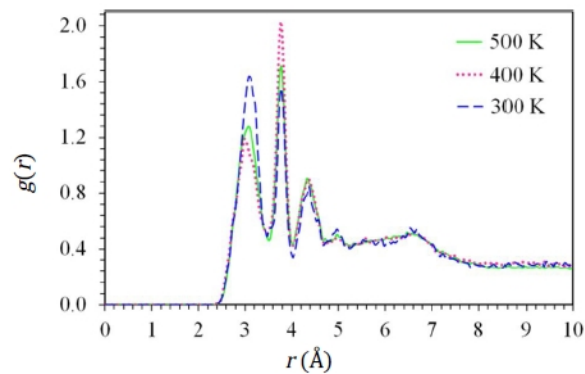


الف - سیستم EP00

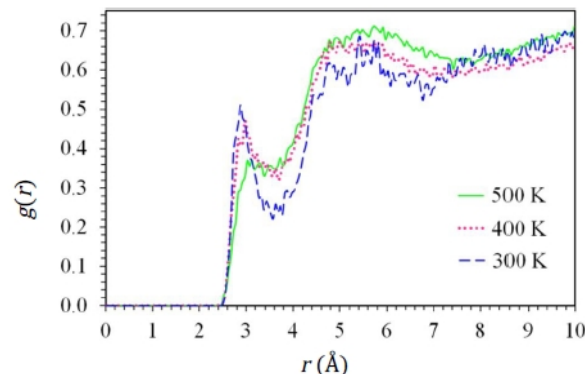


ب - سیستم EP64

شکل ۵ توابع توزیع شعاعی کل، بین مولکولی و درون مولکولی



الف - درون مولکولی



ب - بین مولکولی

شکل ۶ توابع توزیع شعاعی بین مولکولی N و O برای سیستم EP64 در دماهای 300 K، 400 K و 500 K

این روند در محدوده دمایی بالاتر از T_g ، تغییر کرده و باعث می‌شود که ارتفاع پیکرها به حالت اولیه خود نزدیک شود. همچنین در دماهای بالاتر از T_g ،

مانند هیدروژن و کربن در سری‌های H-C-C (2.16 \AA) و اتم‌های کربن در سری‌های C-C-C (2.44 \AA) ناشی می‌شوند [۱۸]. برهم‌کنش‌های بین‌اتم‌هایی با فواصل بیش از سه پیوند، با پیک‌های کوتاه در فواصل دورتر در نمودارهای درون مولکولی قابل‌شناسایی هستند. برای هر دو مدل، برهم‌کنش‌های بین مولکولی^۱ از فاصله 2 \AA به بعد ظاهر می‌شوند و از آنجایی که تابع توزیع شعاعی کل، مطابق رابطه (۶) از مجموع توابع توزیع شعاعی بین مولکولی و درون مولکولی به دست می‌آید، لذا درون محدوده 2 \AA ، نمودارهای RDF کل و بین مولکولی با هم برابر و معادل هستند.

$$g_{\text{total}}(r) = g_{\text{inter-molecular}}(r) + g_{\text{intra-molecular}}(r) \quad (6)$$

از فاصله 2.5 \AA به بعد، اثر برهم‌کنش‌های درون مولکولی کاهش و اثر برهم‌کنش‌های بین مولکولی افزایش می‌یابد.

روند کلی منحنی‌های RDF هر دو مدل بسیار شبیه است. همانطور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، برهم‌کنش‌های درون مولکولی در سیستم EP00 در فاصله 7 \AA و در سیستم EP64 در فواصل بسیار دورتر به سمت صفر میل می‌کنند. این موضوع را می‌توان به عنوان معیاری برای سنجش میزان پلیمریزاسیون و رشد شبکه پلیمری، در نظر گرفت. چرا که با وجود زنجیره‌های کوتاه در ساختار EP00 انتظار می‌رود که برهم‌کنش‌های درون مولکولی کوتاه بردی در آن‌ها مشاهده شود. در مورد پلیمر EP64، این برهم‌کنش‌ها بلند برد بوده و نشان‌دهنده زنجیره‌های به هم پیوسته و اتصالات عرضی در ساختار آن است.

از بین رفتن پیکرها در فواصل دورتر از $4-5 \text{ \AA}$ ، دلیلی برای عدم وجود نظم ساختاری بلند برد در سیستم‌های مدل‌سازی شده است. به علاوه، در فواصل دور، مقادیر RDF بین مولکولی به عدد ۱ میل می‌کنند. این دو نکته نشان‌دهنده آمورف بودن ساختار مدل‌های شبیه‌سازی شده هستند.

برهم‌کنش‌های هیدروژنی در سیستم شبیه‌سازی شده، از اتم‌های قطبی یعنی اکسیژن موجود در گروه‌های هیدروکسیل^۲ (-OH) و کربونیل^۴ (-C=O) و نیتروژن موجود در گروه‌های آمینی (-NH₂ و -NH-) ناشی می‌شوند. در شکل ۶-الف و ب، توابع درون مولکولی و بین مولکولی اتم‌های اکسیژن و نیتروژن مربوط به مدل EP64 در سه دمای مختلف 300 K، 400 K و 500 K ترسیم شده‌اند. از آنجایی که هیچ پیوند کوالانسی مستقیمی بین اتم‌های مذکور وجود ندارد، پیک‌های موجود در نمودار درون مولکولی از فاصله 3 \AA به بعد آغاز می‌شوند.

در شکل ۶-الف، پیک‌های اولیه در فاصله 3 \AA عمدتاً از اتم‌های O و N با فاصله سه پیوند در سری‌های O-C-C-N ناشی می‌شوند، در حالی که پیک‌های بعدی در فواصل 3.7 \AA و 4.3 \AA به اتم‌های O و N با فاصله چهار پیوند یا بیشتر مربوط هستند. ملاحظه می‌شود که ارتفاع پیک اول با افزایش دما ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. این روند در پیک دوم برعکس بوده و ارتفاع آن با افزایش دما ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. وابستگی پیک‌های بعدی به دما ناچیز بوده و قابل چشم‌پوشی است. دلیل تغییر شدت پیک‌های اول و دوم را می‌توان به تغییر در موقعیت اتم‌های O و N در اثر افزایش انرژی جنبشی زنجیره‌های پلیمری نسبت داد. به این ترتیب که فاصله این اتم‌ها در سری‌های O-C-C-N با افزایش دما تا محدوده دمایی تبدیل شیشه‌ای، افزایش یافته و اثر این سری‌ها در نمودار RDF از پیک اول به پیک دوم منتقل می‌شود؛ لذا در این محدوده دمایی از ارتفاع پیک اول کاسته شده و به ارتفاع پیک دوم افزوده می‌شود.

1- Intra-Molecular
2- Inter-Molecular
3- Hydroxyl
4- Carbonyl

- [2] A. Hadizade Kheirkhah, E. Saeivar Iranizad, Mechanical properties of hydrogen functionalized graphene: A molecular dynamics study, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 2, pp. 93-99, 2013. (In Persian)
- [3] H. Aminfar, N. Razmara, Molecular dynamics simulation of liquid argon flow in nanochannels using different potential functions, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 6, pp. 114-125, 2013. (In Persian)
- [4] C. Li, A. Strachan, Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers, *Polymer*, Vol. 51, No. 25, pp. 6058-6070, 2010.
- [5] A. Shokuhfar, B. Arab, The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation, *Journal of Molecular Modeling*, Vol. 19, No. 9, pp. 3719-3731, 2013.
- [6] H. Sun, P. Ren, J. Fried, The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes, *Computational and Theoretical Polymer Science*, Vol. 8, No. 1, pp. 229-246, 1998.
- [7] H. Sun, COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, No. 38, pp. 7338-7364, 1998.
- [8] M. J. McQuaid, H. Sun, D. Rigby, Development and validation of COMPASS force field parameters for molecules with aliphatic azide chains, *Journal of computational chemistry*, Vol. 25, No. 1, pp. 61-71, 2004.
- [9] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, J. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, pp. 3684, 1984.
- [10] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, Vol. 52, No. 2, pp. 255-268, 1984.
- [11] W. G. Hoover, Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions, *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, pp. 1695-1697, 1985.
- [12] J. Choi, S. Yu, S. Yang, M. Cho, The glass transition and thermoelastic behavior of epoxy-based nanocomposites: A molecular dynamics study, *Polymer*, Vol. 52, No. 22, pp. 5197-5203, 2011.
- [13] M. Aufray, A. A. Roche, Is gold always chemically passive?: Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases, *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 7, pp. 1936-1941, 2008.
- [14] *EPON resin structural reference manual*, Texas: Shell Chemical Company, 1989.
- [15] E. Brown, S. White, N. Sottos, Fatigue crack propagation in microcapsule-toughened epoxy, *Journal of materials science*, Vol. 41, No. 19, pp. 6266-6273, 2006.
- [16] J. Liu, Z. Liu, S. Yuan, J. Liu, Synthesis, crystal structures, and spectral characterization of tetranuclear Mn (II) complex with a new Schiff base ligand and molecular dynamics studies on inhibition properties of such Schiff base, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1037, pp. 191-199, 2013.
- [17] J. Zeng, J. Zhang, X. Gong, Molecular dynamics simulation of interaction between benzotriazoles and cuprous oxide crystal, *Computational and Theoretical Chemistry*, Vol. 963, No. 1, pp. 110-114, 2011.
- [18] C. Wu, W. Xu, Atomistic molecular simulations of structure and dynamics of crosslinked epoxy resin, *Polymer*, Vol. 48, No. 19, pp. 5802-5812, 2007.

سری‌هایی با فاصله چهار پیوند و بیشتر که عمدتاً در ظهور پیک دوم تأثیرگذار بودند، دچار جایجایی و تغییر هندسه شده و تأثیر آن‌ها از پیک دوم به پیک اول منتقل می‌شود.

پیک‌های اول در نمودارهای بین مولکولی، شکل ۶-۶ بکه در فاصله $2.7-3 \text{ \AA}$ ظاهر شده‌اند، نشان‌دهنده پیوند هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن و نیتروژن و پیک‌های دوم در فاصله $5-6 \text{ \AA}$ ناشی از برهم‌کنش‌های غیرپیوندی و اندروالسی و الکترواستاتیکی در سیستم هستند. همانطور که در شکل ۶-۶ نمایان است، با افزایش دما از شدت برهم‌کنش‌های هیدروژنی کاسته شده و بر شدت برهم‌کنش‌های واندروالسی و الکترواستاتیکی افزوده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، از روش دینامیک مولکولی برای شبیه‌سازی فرآیند پلیمریزاسیون پلیمرهای اپوکسی، مطالعه ساختار و پیش‌بینی رفتار تبدیل شیشه‌ای آن‌ها استفاده شد. سیستم پلیمری مورد مطالعه با درجه پلیمریزاسیون 64%، با استفاده از یک سازوکار چهار مرحله‌ای مدل‌سازی شد. با اعمال یک سیکل حرارتی در بازه دمایی 300-600K و ترسیم منحنی‌های میانگین مربعات جایجایی به ازای دماهای مختلف، محدوده دمای تبدیل شیشه‌ای تخمین زده شد. در ادامه، با استفاده از روند تغییرات چگالی سیستم بر حسب دما، مقدار دقیق‌تری از دمای تبدیل شیشه‌ای به دست آمد. مطابقت نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با نتایج تجربی، صحت و دقت روش شبیه‌سازی و نتایج به دست آمده را به اثبات رساند.

در نهایت، توابع توزیع شعاعی برای مطالعه ساختار داخلی پلیمرها و بررسی اثر دما و پلیمریزاسیون بر روی رفتار آن‌ها به کار گرفته شدند. ضمن اثبات آمورف بودن مدل‌های EP00 و EP64، اثر دما بر روی پیوندهای کوالانسی، برهم‌کنش‌های هیدروژنی و غیرپیوندی و اندروالسی و الکترواستاتیکی به کمک نمودارهای RDF مورد ارزیابی قرار گرفت.

۵- مراجع

- [1] J. P. Pascault, R. J. J. Williams, *Epoxy polymers: new materials and innovations*, Weinheim: Wiley-VCH, 2010.