



# مطالعه خواص مکانیکی پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی آزمون های کشش و DMA

محمدحسین قاجار<sup>1</sup>، محمود موسوی مشهدی<sup>2\*</sup>، هادی قطان کاشانی<sup>1</sup>

1- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

2- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

\* صندوق پستی 6619-14155، mmosavi@ut.ac.ir

## چکیده

## اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 07 آذر 1396

پذیرش: 11 دی 1396

ارائه در سایت: 05 بهمن 1396

کلید واژگان:

خواص مکانیکی

پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید

شبیه سازی دینامیک مولکولی

آزمون DMA

ویسکوالاستیک

پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید به علت داشتن ترکیبی شامل عنصر فلئور که بیشترین الکترونگاتیوی در بین عناصر را دارد، دارای خواص منحصر به فردی همچون پیزو-الکترونیک و مقاومت مکانیکی، حرارتی، و شیمیایی بالا می باشد. در این مقاله، با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی ماده پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید آمورف که دارای مونومرهای قطبیده می باشد، خواص مکانیکی آن مورد مطالعه قرار گرفته است. به این صورت که ابتدا، با استفاده از آزمون کشش، مدول الاستیک و تنش نهایی تعیین گردیده و تغییرات آن ها بر اثر تغییر دما و نرخ کرنش مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه، با استفاده از آزمون DMA، مدول مختلط دینامیکی کششی و برشی محاسبه شده و تغییرات آن ها هنگامی که نرخ کرنش تغییر می کند، مطالعه شده است. این برای اولین بار است که شبیه سازی دینامیک مولکولی آزمون DMA صورت می گیرد. علاوه بر تعیین خواص ویسکوالاستیک ماده، حذف ساده اغتشاشات دمایی به جهت تبعیت توابع تنش و کرنش برحسب زمان از الگوی سینوسی، از مزایای آزمون DMA محسوب می شود. تطابق رفتاری نتایج به دست آمده از شبیه سازی دینامیک مولکولی با واقعیت، کارامدی مدل ارائه شده را نشان می دهد.

## Molecular Dynamics Study of Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride Polymer by Tensile Test and Dynamic Mechanical Analysis

Mohammad Hossein Ghajar\*, Mahmoud Mosavi Mashhadi, Hadi Ghattan Kashani

Department of Mechanical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\* P.O.B. 6619-14155 Tehran, Iran, mmosavi@ut.ac.ir

## ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 28 November 2017

Accepted 01 January 2018

Available Online 25 January 2018

Keywords:

Mechanical properties

Polyvinylidene fluoride

Molecular dynamics simulation

Dynamic mechanical analysis

Viscoelastic

## ABSTRACT

Polyvinylidene fluoride polymer poses unique properties such as piezoelectric and high mechanical, thermal, and chemical resistance due to the consisting of the most electronegative element, fluorine, in its combination. In this paper, molecular dynamics simulation of amorphous polyvinylidene fluoride polymer containing polarized monomers is utilized to study its mechanical properties. Firstly, by using tensile test, elastic modulus and ultimate stress are determined and their changes due to temperature and strain rate change are studied. Then, by using dynamic mechanical analysis, tensile and shear dynamic complex modulus are calculated and their changes are studied while strain rate changes. This is for the first time that dynamic mechanical analysis is simulated by molecular dynamics. In addition to determining the viscoelastic properties of the material, straight forward elimination of temperature disturbances due to the sinusoidal pattern of stress and strain functions in terms of time is one of the advantages of the dynamic mechanical analysis. Consistency between simulated and actual trends shows the efficiency of the proposed model.

## 1- مقدمه

پلیمرهای فلئوری پلیمرهایی هستند که شامل عنصر فلئور می باشند. عنصر فلئور عنصری با الکترونگاتیوی بالاست و تمایل شدیدی به جذب الکترون دارد، در نتیجه پیوندی قوی را با کربن تشکیل می دهد. همچنین این اتم قادر است تا پیوند واندروالسی قوی با اتم هیدروژن ایجاد کند. چنین پیوندهایی خواص ویژه ای را به پلیمرهای فلئوری می دهند که از آن جمله می توان پایداری شیمیایی، حرارتی، و الکتریکی، ثابت دی الکتریک پایین، و غیرقابل اشتعال را نام برد [1]. "شکل 1" مولکول وینیلیدن فلوراید که پایه مونومر

مواد هوشمند موادی هستند که به یک تحریک خارجی واکنش نشان می دهند؛ مثلاً رنگ یا شکل آن ها در اثر تغییر دما و یا اعمال اختلاف ولتاژ تغییر می کند. پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF<sup>1</sup>) ماده هوشمندی است که خواص پیزو-الکترونیک از خود بروز می دهد و اندازه آن با اعمال میدان الکتریکی تغییر می کند. PVDF از دسته پلیمرهای فلئوری می باشد.

<sup>1</sup> Polyvinylidene fluoride

Please cite this article using:

M. H. Ghajar, M. Mosavi Mashhadi, H. Ghattan Kashani, Molecular Dynamics Study of Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride Polymer by Tensile Test and Dynamic Mechanical Analysis, Modares Mechanical Engineering, Vol. 18, No. 02, pp. 95-102, 2018 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

تحقیقات ایشان نشان داد که متوسط طول زنجیره پلیمر PVDF در اثر افزایش دما و ثابت دی‌الکتریک، افزایش می‌یابد. این افزایش طول زنجیره، اثر گروه‌های قطبی را به خوبی آشکار می‌کند چرا که طول و زاویه پیوندی در پلیمر ثابت در نظر گرفته شده بود.

بعضی از محققین ساختار کریستالی PVDF را مورد بررسی قرار دادند. ژو و همکارانش [9] در سال 2008 خاصیت پیزوالکتریکی کریستال PVDF را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که در مواد ارگانیک برخلاف مواد غیرارگانیک، عامل خاصیت پیزوالکتریکی، در تغییر ابعاد ماکروسکوپی است و دو قطبی‌ها و ممان دو قطبی ثابت است. همچنان ضرایب پیزوالکتریک محاسبه شده توسط آن‌ها با نتایج تجربی سازگاری خوبی داشت. ساتانارایانا و بولتون [11] در سال 2012 مکانیزم ایجاد خاصیت پیزوالکتریک در کریستال PVDF را مطالعه کردند. نتایج ایشان حاکی از این بود که اگر کریستال تحت کرنش باشد، شدت میدان الکتریکی القایی لازم برای ایجاد خاصیت پیزوالکتریک به نصف کاهش می‌یابد. در واقع اعمال کرنش ایجاد تغییر فاز می‌کند و اعمال میدان الکتریکی باعث موازی شدن زنجیره‌ها می‌شود. در سال 2012، اردمن و همکارانش [6] مکانیزم ذوب شدن کریستال PVDF را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که فرآیند ذوب شدن پلیمر از دو انتهای آن آغاز می‌شود و لذا در حالتی که طول زنجیره بی‌نهایت باشد (شرایط مرزی دوره‌ای)، نقطه ذوب بالاتری نسبت به نتایج تجربی به دست می‌آید.

$DMA^2$  روشی است که اغلب برای مطالعه رفتار ویسکوالاستیک پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، کرنش به صورت سینوسی (رابطه 1) به نمونه اعمال می‌گردد و تنش آن اندازه‌گیری می‌شود. تنش اندازه‌گیری شده نیز به شکل سینوسی خواهد بود که دارای اختلاف فازی نسبت به کرنش می‌باشد (رابطه 2). در حالتی که نمونه جامد کاملاً الاستیک باشد، تنش و کرنش هم‌فاز خواهند بود؛ و در حالتی که نمونه مایع کاملاً ویسکوز باشد، بین تنش و کرنش اختلاف فاز 90 درجه‌ای وجود خواهد داشت. اختلاف فاز ( $\delta$ ) بین منحنی تنش و کرنش در مواد ویسکوالاستیک، بین صفر تا 90 درجه خواهد بود به این صورت که هر چه میزان ویسکوزیته بیشتر باشد، اختلاف فاز نیز به 90 درجه نزدیک‌تر خواهد بود.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

که در آن  $\varepsilon$  کرنش،  $\sigma$  تنش،  $\varepsilon_0$  دامنه و یا حداکثر کرنش،  $\sigma_0$  دامنه و یا حداکثر تنش،  $\omega$  فرکانس کرنش اعمالی،  $t$  زمان، و  $\delta$  اختلاف فاز بین تنش و کرنش می‌باشد. مدول ذخیره  $E'$  که انرژی ذخیره شده را نتیجه می‌دهد و معرف بخش الاستیک است، طبق رابطه (3) و مدول هدررفت  $E''$  که انرژی هدر رفته به صورت گرما را نتیجه می‌دهد و معرف بخش ویسکوز است، طبق رابطه (4) به دست می‌آیند.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (4)$$

مدول مختلط دینامیکی کششی ( $E^*$ ) به صورت رابطه (5) تعریف می‌شود.

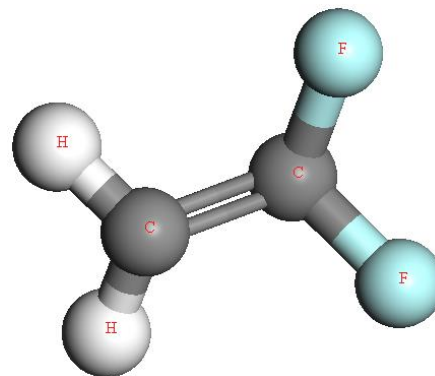
$$E^* = E' + iE'' \quad (5)$$

به طور مشابه، با اعمال کرنش برشی به نمونه، مدول ذخیره برشی ( $G'$ )، مدول هدررفت برشی ( $G''$ )، و مدول مختلط دینامیکی برشی ( $G^*$ ) به دست می‌آیند [12].

پلیمر PVDF می‌باشد را نشان می‌دهد. از این ماده در صنایع شیمیایی، نیمه‌هادی‌ها، پزشکی، هوایی، و دفاعی مانند ساخت قطعات لوله‌کشی، ورق، رنگ، باتری‌های لیتیومی-یونی و عایق سیسم‌های با کیفیت استفاده می‌شود. پلیمر PVDF ساختاری شبه‌بلوری دارد. زنجیره‌های پلیمری به‌طور ذاتی جهت کاهش سطح انرژی، به سمت بلوری شدن و نظم یافتن پیش می‌روند؛ اما به علت بلندی زنجیره، نمی‌توانند به طور کامل در یکی از ساختارهای بلوری شناخته شده قرار گیرند. لذا به ناچار بخشی از پلیمر در ساختار بی شکل قرار می‌گیرد. اگر زنجیره‌های پلیمری PVDF قطبیده شوند، آنگاه پلیمری فروالکتریک ایجاد خواهد شد که از خود خاصیت پیزوالکتریک و پیروالکتریک نشان می‌دهد. یعنی اگر اندازه آن تغییر کند، و یا سرد یا گرم شود، آنگاه در آن اختلاف ولتاژ پدید می‌آید. همین خاصیت ویژه PVDF کافی است تا از آن در حسگرها، عملگرها، فیلترها و باتری‌ها استفاده شود [2].

اولین گام در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ( $MD^1$ ) را می‌توان توسعه پتانسیل یا میدان نیروی مناسب نامید. کاراساوا و گادارد [3] از اولین کسانی بودند که در سال 1992 توانستند میدان نیرویی برای PVDF ارائه دهند. میدان نیروی معرفی شده، غیرقطبی بود و فقط مربوط به ساختار کریستالی PVDF می‌شد. بعد از آن، چندین تلاش دیگر برای بهبود پتانسیل این ماده جهت شبیه‌سازی مطرح شد از جمله در سال 2000، بیوتنر و اسمیت [4] میدان نیرویی را معرفی کردند که قابلیت شبیه‌سازی PVDF آمورف را داشت. اگرچه این پتانسیل مدل قطبی نبود، اما با در نظر گرفتن بارهای جزئی بهبودیافته، اثر قطبش را شامل می‌شود. لذا این میدان نیروی مورد پذیرش غالب محققان قرار گرفت و بسیاری [5-9] از شبیه‌سازی‌های پلیمر PVDF براساس همین پتانسیل انجام شد. در سال 2015 لچت و همکارانش [10] با اصلاح پتانسیل بیوتنر و اسمیت، میدان نیرویی کلی را برای هیدروفلوروکربن‌ها معرفی کردند. اما همچنان برای PVDF به طور خاص، میدان نیروی بیوتنر و اسمیت، دقیق‌ترین مدل موجود می‌باشد [10].

همان‌طور که پیش‌تر بیان گردید، پلیمر PVDF به دلیل دارا بودن مونومرهای قطبی، ساختار نیمه بلوری، و زنجیره‌های بلند در هم تنیده، از پیچیدگی برخوردار است و همین عامل موجب گشته است که تاکنون تعداد محدودی شبیه‌سازی انجام شود. چن و شو [5] را می‌توان جزء اولین کسانی نامید که با بهره‌گیری از پتانسیل بیوتنر و اسمیت، رفتار پیکربندی مولکول‌های زنجیره‌ای که شامل گروه‌های قطبی هستند را بررسی کرد. نتیجه



**Fig. 1** Vinylidene fluoride molecule which is the base of PVDF monomers.

شکل 1 مولکول وینیلیدن فلوراید که پایه مونومرهای PVDF می‌باشد.

<sup>1</sup> Molecular dynamics

<sup>2</sup> Dynamic mechanical analysis

<sup>3</sup> Storage modulus

<sup>4</sup> Loss Modulus

دمای ذوب PVDF در حدود 177 °C است. شبیه‌سازی MD در دمای 500 K که دمایی بالاتر از دمای ذوب پلیمر است، به زنجیره‌ها اجازه می‌دهد تا با انرژی بالا و آزادی بیشتر حرکت کنند تا به سهولت بیشتر و در زمان کمتری به نقطه تعادل نزدیک شوند.

(3) هنگرد هم‌دم-هم‌فشار (تعداد اتم‌ها، فشار، و دما ثابت - NPT) در دمای 500 K و فشار 1 اتمسفر برای مدت زمان 0.5 ns با گام زمانی 0.5 fs؛ در این هنگرد که شبیه‌سازی MD همچنان در انرژی جنبشی بالا انجام می‌شود، به سیستم اجازه داده می‌شود تا فشار داخلی خود را به فشار جو برساند. در این مرحله، حجم سلول نمونه تغییر می‌کند و لذا چگالی نیز تغییر می‌نماید.

(4) سرد کردن از دمای 500 K تا دمای 293 K در فشار 1 اتمسفر برای مدت زمان 0.5 ns با گام زمانی 0.5 fs؛ بعد از آنکه سیستم در حالت مایع به تعادل نسبی رسید، با کاهش تدریجی دما، سیستم به دمای محیط و حالت جامد برده می‌شود.

(5) هنگرد هم‌دم-هم‌فشار (تعداد اتم‌ها، فشار، و دما ثابت - NPT) در دمای 293 K و فشار 1 اتمسفر برای مدت زمان 0.5 ns با گام زمانی 0.5 fs؛ در این مرحله، به سیستم اجازه داده می‌شود تا در دمای محیط به نقطه تعادلی مورد قبول برسد و سلول نمونه برای انجام آزمون‌های کشش و DMA آماده مناسب باشد.

"شکل 2" تغییرات انرژی کل سیستم PVDF را در تمام مراحل متعادل‌سازی سلول نمونه را نشان می‌دهد. در بهینه‌یابی هندسی که در دمای صفر مطلق صورت می‌گیرد، انرژی کاهش می‌یابد. سپس سیستم در دمای 500 K (بالاتر از دمای ذوب پلیمر PVDF) قرار می‌گیرد. افزایش دمای سیستم به معنی افزایش انرژی کل به سبب افزایش انرژی جنبشی می‌باشد. در مرحله اول MD، ابتدا انرژی کل سیستم کاهش می‌یابد اما بعد از گذشت مدت زمانی، انرژی متوسط سیستم بدون تغییر باقی می‌ماند و این یعنی سیستم در این هنگرد به تعادل رسیده است. نوسانات انرژی مربوط به نوسانات دمایی می‌باشد. تغییر هنگرد از NVT به NPT به همراه با افزایش انرژی است. علت این است که سلول نمونه اولیه ساخته شده چگالی کمتری از مقدار واقعی آن دارد تا از دینامیک بد (نزدیکی بیش از حد دو اتم) در سیستم جلوگیری شود. هنگامی که هنگرد NPT استفاده می‌شود، حجم سیستم برای نزدیک شدن به چگالی واقعی کاهش می‌یابد که این کاهش حجم همراه با افزایش انرژی جنبشی خواهد بود. بعد از به تعادل رسیدن (انرژی کل ثابت) نسبی

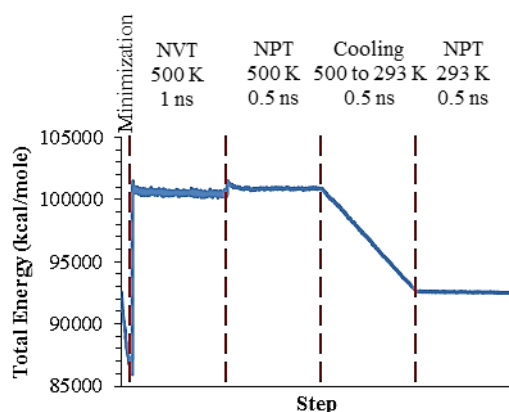


Fig. 2 Total energy change of PVDF cell in equilibration process

شکل 2 تغییرات انرژی کل سیستم در فرآیند متعادل‌سازی سلول نمونه PVDF

در این مقاله، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و میدان نیروی بیوتنر و اسمیث، ابتدا سلول نمونه‌ای متعادل از پلیمر PVDF ساخته می‌شود و سپس منحنی تنش-کرنش و در نتیجه مدول الاستیک و تنش نهایی آن از آزمون کشش استخراج می‌گردد. در ادامه، با اجرای آزمون DMA بر سلول نمونه، مدول مختلط دینامیکی کششی و برشی محاسبه می‌گردند. تغییرات خواص مکانیکی PVDF به ازای تغییر در دما و نرخ کرنش در هر دو آزمون مورد مطالعه قرار گرفته اند.

## 2- روش

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شامل سه گام اصلی ساخت سلول نمونه، به تعادل رساندن آن، و انجام شبیه‌سازی آزمون می‌باشد. برای ایجاد پیکربندی اولیه شامل 10 زنجیره پلیمری که هر زنجیره دارای 100 مونومر (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) می‌باشد، از نرم‌افزار متریالز استادیو<sup>1</sup> استفاده شده است. این نرم‌افزار به روش قدم زدن تصادفی<sup>2</sup> زنجیره‌ها را در دمای محیط (293 K) و چگالی 0.8 gr/cm<sup>3</sup> رشد و ساختاری متناسب با ساختار واقعی پلیمر بی‌شکل<sup>3</sup> نتیجه می‌دهد. چگالی سلول نمونه اولیه کمتر (در حدود نصف) از مقدار واقعی آن در نظر گرفته می‌شود تا از نزدیکی بیش از اندازه دو اتم ممانعت به عمل آید و همچنین امکان جابه‌جایی نسبی زنجیره‌ها در مرحله متعادل‌سازی فراهم شود. پیکربندی ایجاد شده، به فایل ورودی کد لمپس<sup>4</sup> تبدیل می‌شود تا مراحل بعدی با کمک این کد صورت گیرد. میدان نیروی استفاده شده در این تحقیق، میدان نیرویی است که توسط بیوتنر و اسمیث بسط داده شده است [4]. همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، این میدان نیرو اگرچه قطبی نیست، اما با در نظر گرفتن برهمکنش بارهای جزئی می‌تواند PVDF آمورف را مدل کند. روابط (6)-(10) ترم‌های مختلف میدان نیروی بیوتنر و اسمیث را بیان می‌کند:

$$U^{\text{electrostatic}}(r) = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (6)$$

$$U^{\text{VDW}}(r) = \sum_{i>j} A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (7)$$

$$U^{\text{BOND}}(r) = \sum_{i,j} \frac{1}{2} K_{ij}^S (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (8)$$

$$U^{\text{BEND}}(r) = \sum_{i,j,k} \frac{1}{2} K_{ijk}^B (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (9)$$

$$U^{\text{DIHEDRAL}}(r) = \sum_{i,j,k,l} \sum_n \frac{1}{2} K(n)_{ijkl}^T [1 - \cos(n\phi_{ijkl})] \quad (10)$$

که در آن ضرایب استفاده شده در این روابط نیز برگرفته از [4] می‌باشد. شرایط مرزی اعمال شده به سلول واحد دوره‌ای می‌باشد. مرحله بعدی، متعادل کردن سلول نمونه می‌باشد که این فرآیند در پنج گام صورت می‌گیرد:

- (1) بهینه‌یابی هندسی؛ انرژی سیستم به کمک الگوریتم گرادینت مزدوج<sup>5</sup> کمینه می‌شود.
- (2) هنگرد کانونی (تعداد اتم‌ها، حجم، و دما ثابت - NVT) در دمای 500 K برای مدت زمان 1 ns با گام زمانی 1 fs؛ در این هنگرد، تنش‌های داخلی با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی آزاد می‌شوند و توزیع تنش تقریباً یکسانی در حجم سلول نمونه پدید خواهد آمد.

<sup>1</sup> Materials Studio

<sup>2</sup> Random walk

<sup>3</sup> Amorphous

<sup>4</sup> LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

<sup>5</sup> Conjugate gradient

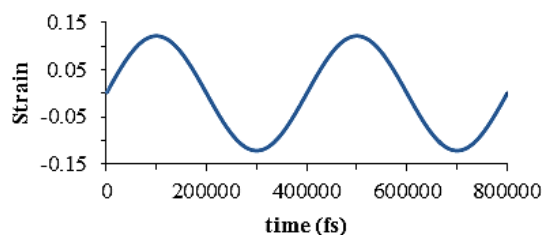


Fig. 4 Applied strain with 2.5 GHz frequency to the PVDF cell in DMA test

شکل 4 کرنش اعمال‌شده با فرکانس 2.5 گیگاهرتز به سلول نمونه PVDF در آزمون DMA

همین قطبی بودن این پلیمر است که به آن خواص ویژه می‌دهد. لذا برای تعیین خواص PVDF با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، ناگزیر از در نظر گرفتن این قطبش هستیم. در نتیجه میدان نیروی حاکم بر سیستم یا باید قطبی و یا باید شامل نیروهای الکترواستاتیک باشد که در حالت دوم بار جزئی تک تک اتم‌ها باید مشخص باشد. چه در میدان نیروی نوع اول و چه میدان نیروی نوع دوم، تعداد برهمکنش‌ها بسیار بیشتر از یک شبیه‌سازی MD خواهد بود. مثلاً در نوع دوم میدان، برهمکنش‌های کولنی هر اتم با سایر اتم‌ها در هر گام محاسبه می‌شود و شعاع قطعی<sup>1</sup> برای آن وجود ندارد. در نتیجه، حجم محاسبات برای پلیمر PVDF بسیار بیشتر از پلیمرهای دیگر مانند پلی‌اتیلن است و این محدودیت به حساب می‌آید. در واقع حجم و تعداد اتم‌های سیستم با توجه به امکانات سخت‌افزاری، محدود خواهد بود.

محدودیت دیگر در آزمون کشش با استفاده از شبیه‌سازی MD، زمان شبیه‌سازی است. هنگامی که مقیاس شبیه‌سازی کوچک می‌شود، متناسب با آن، زمان شبیه‌سازی نیز کوچک می‌شود و این یعنی در MD نمی‌توان زمان‌هایی در محدوده میکروثانیه داشت. این محدودیت نرخ کرنش را محدود می‌کند و ناچاراً سرعت جابه‌جایی که به سلول نمونه شبیه‌سازی داده می‌شود، چندین برابر (حدود یک میلیارد برابر) مقدار تجربی آن است.

شبه‌بلوری بودن پلیمر PVDF از محدودیت‌های دیگر شبیه‌سازی است. پلیمر شبه‌بلور دارای فازهای بلوری و بی‌شکل فراوان و در ابعاد میکرومتری می‌باشد. ایجاد چنین ساختاری در ابعاد کوچک جهت شبیه‌سازی MD با توجه به امکانات امروزی تقریباً غیرممکن است. لذا محققین یا فقط حالت بلوری پلیمر را در نظر می‌گیرند و یا فقط حالت بی‌شکل آن را. البته باید توجه داشت که در حالت بی‌شکل نیز ممکن است در مرحله متعادل‌سازی سلول نمونه، نظمی در آرایش زنجیره‌های پلیمری ایجاد شود و خواص متفاوتی نسبت به حالت کاملاً بی‌شکل نتیجه دهد.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- آزمون کشش

"شکل 5" نمودار تنش - کرنش حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای پلیمر PVDF در دماهای 1، 10، 100، و 293 درجه کلوین می‌باشد. با افزایش کرنش، تنش نیز افزایش می‌یابد تا به نقطه تنش نهایی می‌رسد. بعد از این نقطه، انواع شکست و رخدادها مثل ایجاد حفره، رفتار ماده را غیر قابل پیش‌بینی می‌کنند.

از منحنی‌های "شکل 5" مدول الاستیک و تنش نهایی PVDF در دماهای مختلف مطابق جدول 1 به دست می‌آید. از نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که دما بر مدول الاستیک تأثیر چندانی ندارد و مدول

سیستم، دما به صورت تدریجی و شبه استاتیک کاهش می‌یابد و در نهایت، سیستم به مدت 0.5 ثانیه در شرایط محیطی قرار می‌گیرد تا اطمینان کافی از متعادل بودن سیستم حاصل شود.

طول سلول نمونه (شکل 3) بعد از به تعادل رسیدن 41.17 آنگستروم می‌باشد. چگالی اندازه‌گیری شده سیستم متعادل شده  $1.53 \text{ gr/cm}^3$  می‌باشد. این در حالی است که چگالی واقعی گزارش شده برای فاز بی‌شکل هوموپلیمر PVDF،  $1.68 \text{ gr/cm}^3$  است [13]. از آنجایی که وزن مولکولی زنجیره‌های PVDF در شبیه‌سازی کمتر از مقدار واقعی آن است [14]، لذا چگالی به دست آمده از MD نیز کمتر از مقدار واقعی آن خواهد بود. در نتیجه، مقدار چگالی به دست آمده دارای خطای قابل قبولی می‌باشد.

سلول نمونه پس از آن‌که به تعادل رسید، تحت آزمون کشش قرار می‌گیرد. به این صورت که به دو سطح جانبی سلول نمونه، جابه‌جایی با نرخ کرنش  $10^9 \text{ 1/s}$  در دماهای 1، 10، 100، و 293 درجه کلوین اعمال می‌گردد. تنش متوسط کل سیستم در فاصله گام‌های زمانی مشخص محاسبه می‌شود و بدین ترتیب منحنی تغییرات تنش برحسب کرنش به دست می‌آید. به روشی مشابه، آزمون کشش دیگری در دمای محیط (293 K) و نرخ کرنش‌های  $10^8$ ،  $10^9$ ، و  $10^{10}$  بر ثانیه صورت می‌پذیرد. نمودار تنش به دست آمده از شبیه‌سازی MD دارای نوسانات شدید دمایی است و لازم است جهت استخراج مدول الاستیک و تنش نهایی، با انجام عملیات آماری این نوسانات حذف گردند.

در ادامه، به منظور انجام آزمون DMA، کرنشی مشابه "شکل 4" با فرکانس‌های 0.25، 1.25، 2.50، 5.00، و 25.00 گیگاهرتز و دامنه یکسان به دو سطح جانبی سلول نمونه PVDF در دمای محیط (293 K) اعمال می‌شود. سپس در گام‌های زمانی مشخص، تنش متوسط کل سیستم محاسبه می‌گردد و بدین ترتیب با تطبیق منحنی سینوسی به نقاط تنش به دست آمده، منحنی تنش سیستم بدون حضور نوسانات دمایی مشخص می‌شود. به‌طور مشابه، در آزمون DMA برشی، کرنشی مشابه "شکل 4" با فرکانس‌های 0.25، 2.50، و 25.00 گیگاهرتز و دامنه یکسان به سطح بالایی سلول نمونه PVDF اعمال می‌شود. در اثر این کرنش، تنش برشی در سیستم ایجاد می‌گردد که در گام‌های زمانی مشخص مقدار متوسط آن در کل سیستم محاسبه می‌شود.

در بخش بعد، نتایج شبیه‌سازی ارائه و تفسیر می‌شوند اما باید توجه داشت که محدودیت‌هایی در شبیه‌سازی وجود دارد که باعث ایجاد خطا در نتایج می‌شود. یکی از این محدودیت‌ها، قطبی بودن پلیمر PVDF می‌باشد و

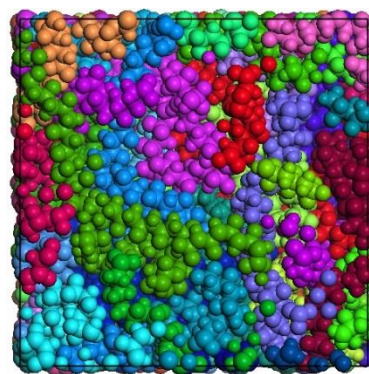


Fig. 3 Periodic cell including 10 PVDF chains with 100 monomers at the density of  $1.53 \text{ gr/cm}^3$

شکل 3 سلول نمونه شامل 10 زنجیره 100 مونومری از پلیمر PVDF با چگالی  $1.53 \text{ gr/cm}^3$

<sup>1</sup> Cutoff radius

نرخ کرنش که به‌عنوان موثرترین دلیل اختلاف مقادیر عددی عنوان شد، یکی دیگر از علت‌ها مربوط به خطای شبیه‌سازی می‌شود. خطاهایی که ناشی از کوچک بودن سیستم (تعداد اتم‌های کم)، وجود نقصان‌های ساختاری (مانند ترک و حفره) در نمونه‌های واقعی که در سلول نمونه شبیه‌سازی کمتر وجود دارد، وجود ساختارهای میکرومتری (مانند مناطق بلوری) در نمونه واقعی که ماهیت صورت‌بندی متفاوتی را از یک پلیمر شبه‌بلوری نسبت به سلول نمونه شبیه‌سازی می‌دهد.

"شکل 6" نمودار تنش-کرنش حاصل از شبیه‌سازی MD برای پلیمر PVDF در نرخ کرنش‌های  $10^8$ ،  $10^9$  و  $10^{10}$  بر ثانیه و دمای 293 K می‌باشد.

مقادیر مدول الاستیک و تنش نهایی PVDF محاسبه شده از این نمودارها در جدول 2 ارائه شده است. کاهش نرخ کرنش، کاهش مقادیر مدول الاستیک و تنش نهایی را به دنبال خواهد داشت. مدول الاستیک محاسبه شده با استفاده از روش شبیه‌سازی MD در نرخ کرنش‌های بالا، در محدوده 612 تا 2716 مگاپاسکال است. اگر این روند را ادامه دهیم و مدول الاستیک را در نرخ کرنش تجربی پیش‌بینی کنیم، مقدار بسیار کمتر از مقدار واقعی خواهد بود. البته باید توجه داشت که تغییرات مدول الاستیک برحسب نرخ کرنش به‌صورت خطی نیست [19]. این اختلاف همان‌طور که قبلاً بیان شد، ناشی از خطای موجود در شبیه‌سازی MD است. توضیح بیشتر این که، سه‌په‌تر و اجترمیر [19] دلیل اختلاف چشمگیر مدول الاستیک پلی‌اتیلن به دست آمده از شبیه‌سازی MD با مقادیر تجربی را در 3 مورد بیان می‌کنند: ساختار سلول استفاده شده در MD تقریباً به‌طور کامل بی‌شکل است و این در حالی است که مناطق بلوری در ساختار واقعی، به‌طور چشمگیری خواص مکانیکی پلیمر را افزایش می‌دهند. (2) در پلیمرهای شبه بلوری، ناحیه اتصال مناطق بلوری و بی‌شکل نیز بر خواص مکانیکی ماده اثرگذار است. به عبارت دیگر دو پلیمر یکسان با میزان بلورشدگی یکسان اما با اندازه ناحیه بلوری متفاوت، می‌توانند مدول الاستیک متفاوتی داشته باشند و این در حالی است که سلول نمونه ساخته شده برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی فاقد چنین ناحیه‌ای می‌باشد. (3) سوگیری زنجیره‌های پلیمری نیز در میزان خواص مکانیکی موثر است به این صورت که هر چه زنجیره‌ها سوگیری یکسان بیشتری داشته باشند، مدول الاستیک آن نیز در آن سو بیشتر است. با توجه به این که ساختار سلول نمونه استفاده شده در این تحقیق بی‌شکل است، در نتیجه جهت‌گیری زنجیره‌ها کاملاً تصادفی است. اما با این وجود، رفتار مشاهده شده در نتایج منطبق بر واقعیت است به این صورت که با افزایش

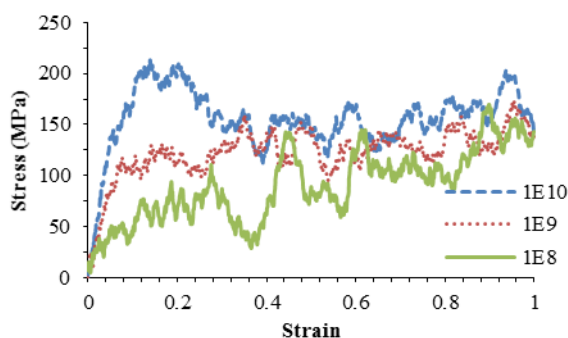


Fig. 6 Stress-strain curve resulted from tensile test at 293 K and different strain rates

شکل 6 منحنی تنش-کرنش حاصل از آزمون کشش در دمای 293 K و نرخ کرنش‌های متفاوت

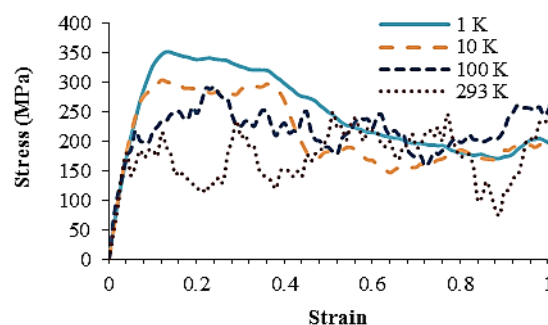


Fig. 5 Stress-strain curve resulted from tensile test at different temperature and strain rate of  $10^9$  1/s

شکل 5 منحنی تنش-کرنش حاصل از آزمون کشش در دماهای مختلف و نرخ کرنش  $10^9$  1/s

یانگ محاسبه شده برای این سلول نمونه، حدود 4.4 GPa است. در واقعیت، رفتاری که پلیمرهای نیمه‌بلوری در برابر تغییر دما از خود بروز می‌دهند به این صورت است که در دماهای کمتر از دمای شیشه‌ای<sup>1</sup> ( $T_g$ ) که برای PVDF 231 K می‌باشد، با افزایش دما، تنش نهایی تقریباً ثابت است و در  $T_g$  با یک افت محسوس مواجه می‌شود و در ادامه با افزایش دما، تنش نهایی به تدریج کاهش می‌یابد [15]. نتایج به‌دست آمده از MD نیز با احتساب خطا و پراکندگی آن، همین رفتار را نشان می‌دهند. اما در مورد عدد به‌دست آمده برای مدول الاستیک از MD و مطابقت آن با آزمون‌های تجربی نمی‌توان اظهار نظر خاصی کرد. زیرا هوموپلیمر PVDF دارای انواع گوناگونی است که مدول الاستیک آن می‌تواند در بازه 1 تا بیش از 4 گیگاپاسکال باشد [17,16].

رفتار تنش نهایی پلیمر کاملاً به دمای شرایط آزمون وابسته است به این صورت که با افزایش دما، کاهش می‌یابد. این رفتار کاملاً با نتایج تجربی [18] همخوانی دارد. اما امکان مقایسه مقدار عددی به دست آمده از MD با مقادیر تجربی وجود ندارد زیرا نرخ کرنش استفاده شده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در حدود  $10^9$  مرتبه ( $10^{10}$ ) بزرگ‌تر از مقدار تجربی است. با این وجود می‌توان گفت مقادیر تنش نهایی به دست آمده در این آزمون با توجه به مقادیر تجربی گزارش شده به ازای نرخ کرنش‌های متفاوت [18] قابل قبول می‌باشد. در منحنی‌های دماهای بالاتر، نوسانات بیشتری نیز مشاهده می‌شود که این نوسانات تنش (فشار) مربوط به نوسانات دمایی است.

اگر در "شکل 5" بر مقادیر کرنش کوچک متمرکز شویم، از مقایسه آن با نتایج تجربی [18]، می‌توان نتیجه گرفت که رفتار منحنی تنش - کرنش در نتایج شبیه‌سازی، مطابقت خوبی با رفتار همین منحنی در آزمون تجربی دارد. همچنین در هر دو شکل دیده می‌شود که با افزایش دما، تنش نهایی کاهش می‌یابد. اما از لحاظ کمی، همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، تفاوت قابل توجهی بین نتایج آزمون شبیه‌سازی MD و آزمون تجربی وجود دارد. غیر از

جدول 1 خواص مکانیکی PVDF محاسبه شده از شبیه‌سازی MD آزمون کشش در دماهای مختلف و نرخ کرنش  $10^9$  1/s

Table 1 Mechanical properties of PVDF calculated by MD simulation of tensile test at different temperature and strain rate of  $10^9$  1/s

| دما (K) | مدول الاستیک (MPa) | تنش نهایی (MPa) |
|---------|--------------------|-----------------|
| 1       | 4238               | 350.7           |
| 10      | 4590               | 303.4           |
| 100     | 4192               | 290.6           |
| 293     | 4626               | 214.8           |

<sup>1</sup> Glass transition temperature

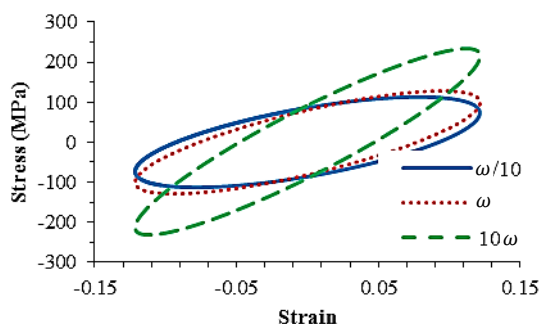


Fig. 8 Stress-Strain curve of the PVDF cell obtained from DMA in tensile mode for different frequencies

شکل 8 منحنی تنش-کرنش سلول نمونه PVDF در آزمون DMA کششی به ازای فرکانس‌های مختلف

کاملاً ویسکوز باشد، در این صورت منحنی تنش - کرنش به صورت یک دایره کامل به مرکز مبدأ خواهد بود. هر چه پهنای بیضی (قطر کوچک‌تر) بیشتر باشد، به این معناست که ضریب ویسکوزیته آن بیشتر است و شیب قطر بزرگ‌تر بیضی، مقدار مدول الاستیک را مشخص می‌کند.

از "شکل 8"، خصوصیات ویسکوالاستیک پلیمر PVDF برای کرنش‌های اعمالی با دامنه یکسان اما فرکانس متفاوت، به صورت جدول 3 به دست می‌آید. مدول ذخیره محاسبه شده از این آزمون به ترتیب برای فرکانس‌های 0.25، 2.5، و 25 گیگاهرتز مقادیر 602، 825، و 1761 مگاپاسکال به دست می‌آید که در محدوده قابل قبول می‌باشد. مدول ذخیره و  $\tan \delta$  تجربی گزارش شده برای پلیمر PVDF به ترتیب 1000 MPa و 0.04 است [16]. همان‌طور که پیشتر ذکر گردید، این اختلاف مربوط به محدودیت‌های شبیه‌سازی و خطاهای حاصل از آن می‌شود. اما رفتاری که در تغییرات مدول ذخیره و  $\tan \delta$  به ازای تغییر در فرکانس مشاهده می‌گردد، منطبق بر واقعیت است. به عبارت دیگر، نتایج به دست آمده، افزایش مدول ذخیره و کاهش  $\tan \delta$  با افزایش فرکانس کرنش اعمالی را به خوبی نمایش می‌دهند. تفاوت چشمگیر بین مقادیر عددی به دست آمده برای  $\tan \delta$  از شبیه‌سازی MD و مقدار تجربی گزارش شده مربوط به ساختار پلیمری PVDF می‌شود. در واقعیت، ساختار PVDF شش‌بلوری دارد به این معنا که از دو فاز بی‌شکل و بلوری تشکیل شده است. اما سلول نمونه فقط شامل فاز بی‌شکل می‌باشد. عدم حضور فاز بلوری در ساختار PVDF سلول نمونه از طرفی و سهولت جابه‌جایی زنجیره‌ها بر روی یکدیگر به علت کوتاهی طول و عدم هم‌تنیدگی از طرف دیگر، باعث افزایش قابل توجه ویسکوزیته و  $\tan \delta$  نسبت به مقدار تجربی آن می‌شود.

در ادامه، برای تعیین خواص برشی ویسکوالاستیک PVDF، آزمون DMA برای نیروهای برشی به ازای فرکانس‌های مختلف انجام می‌شود. در این آزمون یک فرکانس مرجع (2.5 GHz)، و دو فرکانس دیگر با یک مرتبه فرکانس بزرگ‌تر و کوچک‌تر (0.25، 25.0 GHz) در نظر گرفته شده است. "شکل 9" نمایش منحنی تنش - کرنش برای این سه آزمون است.

جدول 3 خواص ویسکوالاستیک PVDF محاسبه شده از شبیه‌سازی MD آزمون

DMA کششی در دمای 293 K و نرخ کرنش‌های متفاوت

Table 3 Viscoelastic properties of PVDF calculated by MD simulation of DMA in tensile mode at 293 K and different strain rates

| دامنه       | مدول ذخیره (MPa) | مدول هدررفت (MPa) | $\tan \delta$ |
|-------------|------------------|-------------------|---------------|
| $\omega/10$ | 602              | 709               | 1.178         |
| $\omega$    | 825              | 669               | 0.811         |
| $10\omega$  | 1761             | 748               | 0.424         |

جدول 2 خواص مکانیکی PVDF محاسبه شده از شبیه‌سازی MD آزمون کشش در

دمای 293 K و نرخ کرنش‌های متفاوت

Table 2 Mechanical properties of PVDF calculated by MD simulation of tensile test at 293 K and different strain rates

| نرخ کرنش (1/s) | مدول الاستیک (MPa) | تنش نهایی (MPa) |
|----------------|--------------------|-----------------|
| $10^{10}$      | 2716               | 213.5           |
| $10^9$         | 1662               | 131.6           |
| $10^8$         | 612                | 93.7            |

نرخ کرنش، مدول الاستیک نیز افزایش می‌یابد.

تنش نهایی به دست آمده از شبیه‌سازی MD در محدوده 93 تا 214 مگاپاسکال است. تغییرات تنش نهایی برحسب نرخ کرنش در مقیاس لگاریتمی، خطی است [18]. اگر این رفتار، در نرخ کرنش‌های بالاتر نیز مفروض قرار گیرد، آنگاه تنش نهایی به دست آمده از تجربه برای پلیمر PVDF در دمای محیط به طور تقریبی 100 مگاپاسکال می‌شود. از مقایسه این مقدار و همچنین مقادیر گزارش شده 50 و 350 مگاپاسکال به ترتیب در راستا و عمود بر جهت‌گیری زنجیره‌های پلیمری توسط وینوگرادو و هولودی [20] با نتایج شبیه‌سازی و در نظر گرفتن نرخ کرنش و خطای MD می‌توان گفت که مقدار به دست آمده برای تنش نهایی قابل قبول می‌باشد.

### 3-2- آزمون DMA

هر نقطه در "شکل 7"، به عنوان نمونه، تنش محاسبه شده متوسط کل سیستم به ازای گام زمانی مشخص و برای فرکانس 2.5 GHz را نشان می‌دهد. اگرچه پراکندگی این نقاط همانند تنش‌های محاسبه شده از آزمون کشش زیاد است، اما چون از الگوی رفتار سینوسی تبعیت می‌کنند، لذا به سادگی می‌توان نمودار سینوسی منطبق بر نقاط را با استفاده از نوار ابزار کرو فیتینگ<sup>1</sup> نرم‌افزار متلب<sup>2</sup> به دست آورد و بدین روش از نوسانات دمایی صرف نظر کرد.

منحنی تنش - کرنش حاصل از آزمون DMA به ازای فرکانس‌های مختلف در "شکل 8" مشاهده می‌شود. چون سیستم دارای ویسکوزیته می‌باشد، تنش دارای اختلاف فازی نسبت به کرنش است. به همین دلیل، نمودار تنش - کرنش مواد ویسکوالاستیک در آزمون DMA به شکل یک بیضی در می‌آید. اگر ماده کاملاً الاستیک باشد، در این صورت منحنی تنش - کرنش به صورت یک خط صاف خواهد بود که از مبدأ می‌گذرد. و اگر ماده

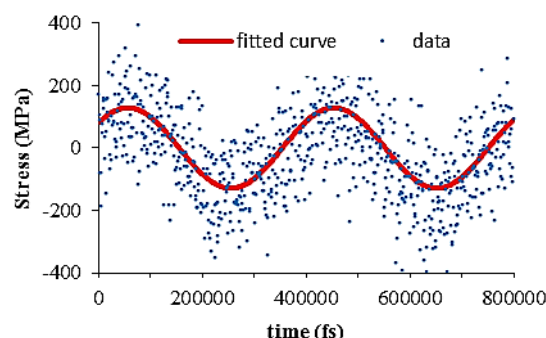


Fig. 7 Calculated stress (points) for applied strain with 2.5 GHz frequency to the PVDF cell obtained from DMA in tensile mode and the fitted curve

شکل 7 تنش محاسبه شده (نقاط) به ازای کرنش اعمال شده با فرکانس 2.5 گیگاهرتز به سلول نمونه PVDF در آزمون DMA کششی و منحنی منطبق بر آن

<sup>1</sup> Curve fitting

<sup>2</sup> MATLAB

لذا به راحتی با فیت کردن نمودار سینوسی بهینه که فرکانس آن نیز مشخص است، می‌توان نوسانات دمایی را حذف کرد. اگرچه استخراج اطلاعاتی همچون مدول الاستیک از آزمون DMA ساده‌تر و قابل اطمینان‌تر از آزمون کشش است، اما همچنان برای تعیین برخی خواص مکانیکی همچون تنش نهایی، به کارگیری آزمون DMA نمی‌تواند به تنهایی راهگشا باشد و آزمون کشش مکمل آن خواهد بود. به منظور مطالعه خواص مکانیکی PVDF، سلول نمونه‌ای مشتمل بر 10 زنجیره 100 مونومری ساخته شد و تحت آزمون کشش و DMA قرار گرفت. از آنجایی که خواص پلیمر PVDF با توجه به ساختارهای گوناگون نیمه‌بلوری که می‌تواند داشته باشد، در بازه گسترده‌ای قرار می‌گیرد، و این در حالی است که سلول نمونه ساخته شده با تقریب خوبی کاملاً بی‌شکل است، و همچنین به دلیل تفاوت چشمگیری که در نرخ کرنش، تعداد، و طول زنجیره وجود دارد، مقادیر به‌دست آمده از MD اگرچه قابل قبول هستند، اما نمی‌توانند جایگزینی برای تعیین مقادیر واقعی خواص مکانیکی باشند. با این وجود رفتار مشاهده شده در MD، کاملاً با رفتار واقعی ماده مطابق است و با افزایش نرخ کرنش، مدول ذخیره افزایش و مقدار  $\tan \delta$  کاهش می‌یابد. در نتیجه می‌توان گفت که مدل ارائه شده، مدلی مناسب برای بررسی رفتار خواص ماده به ازای متغیرهای گوناگون در شبیه‌سازی MD می‌باشد.

## 5- تقدیر و تشکر

بدین وسیله نویسندگان این مقاله از زحمات جناب آقای دکتر سید مهدی واعظ علایی، دانشیار دانشکده فیزیک دانشگاه تهران صمیمانه قدردانی و تشکر می‌نمایند.

## 6- مراجع

- [1] A. Taguet, B. Ameduri, B. Boutevin, Crosslinking of vinylidene fluoride-containing fluoropolymers, *Crosslinking in Materials Science*, Vol. 1, No. 1, pp. 465-465, 2005.
- [2] P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): determination, processing and applications, *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, No. 4, pp. 683-706, 2014.
- [3] N. Karasawa, W. A. I. Goddard, Force fields, structures, and properties of poly (vinylidene fluoride) crystals, *Macromolecules*, Vol. 25, No. 26, pp. 7268-7281, 1992.
- [4] O. G. Bytner, G. D. Smith, Quantum chemistry based force field for simulations of poly (vinylidene fluoride), *Macromolecules*, Vol. 33, No. 11, pp. 4264-4270, 2000.
- [5] Y. Chen, C. Y. Shew, Theoretical studies of the conformational behavior of chain molecules containing polar groups: Simulations of a poly (vinylidene fluoride) model, *Journal of Molecular Modeling*, Vol. 9 No. 6, pp. 379-389, 2003.
- [6] E. Erdtman, K. C. Satyanarayana, K. Bolton, Simulation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -PVDF melting mechanisms, *Polymer*, Vol. 53, No. 14, pp. 2919-2926, 2012.
- [7] S. Lee, J. Park, J. Yang, W. Lu, Molecular dynamics simulations of the traction-separation response at the interface between PVDF binder and graphite in the electrode of Li-ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 161, No. 9, pp. A1218-A1223, 2014.
- [8] S. Lee, Molecular Dynamics Study of the Separation Behavior at the Interface between PVDF binder and copper current collector, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2016, January, Article No. 20, Article ID 4253986, 2016.
- [9] G. Zhu, Z. Zeng, L. Zhang, X. Yan, Piezoelectricity in  $\beta$ -phase PVDF crystals: A molecular simulation study, *Computational Materials Science*, Vol. 44, No. 2, pp. 224-229, 2008.
- [10] V. Lachet, J. M. Teuler, B. Rousseau, Classical force field for hydrofluorocarbon molecular simulations. application to the study of gas solubility in poly (vinylidene fluoride), *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 119, No. 1, pp. 140-151, 2014.
- [11] K. C. Satyanarayana, K. Bolton, Molecular dynamics simulations of  $\alpha$ -to- $\beta$ -poly (vinylidene fluoride) phase change by stretching and poling, *Polymer*, Vol. 53, No. 14, pp. 2927-2934, 2012.
- [12] K. K. Chawla, M. A. Meyers, *Mechanical Behavior of Materials*, pp. 120-126, New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [13] J. S. Humphrey, R. Amin-Sanayei, *Vinylidene fluoride polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, pp. 510-529, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

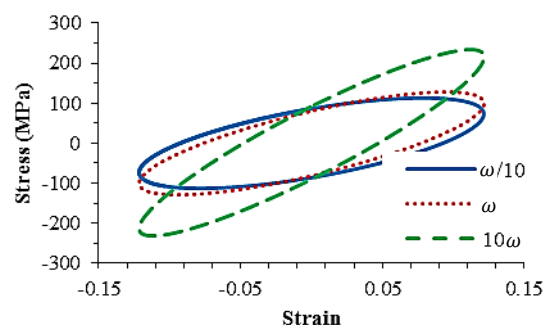


Fig. 9 Stress-Strain curve of the PVDF cell obtained from DMA in shear mode for different frequencies

شکل 9 منحنی تنش-کرنش سلول نمونه PVDF در آزمون DMA برشی به ازای فرکانس‌های مختلف

از "شکل 9"، خواص برشی ویسکوالاستیک به ازای فرکانس‌های مختلف به‌صورت جدول 4 قابل محاسبه است. مقدار ضریب پواسون گزارش شده برای پلیمر PVDF برابر 0.35 می‌باشد [21]. با فرض ایزوتروپیک بودن ماده، و با علم به این‌که مدول الاستیک تجربی آن تقریباً 1001 Mpa [16] است، مدول برشی (G) 371 MPa محاسبه می‌شود. با توجه به مطالب گفته شده برای مدول الاستیک، مقادیر به‌دست آمده از شبیه‌سازی MD قابل قبول می‌باشند. همچنین رفتاری که مشاهده می‌شود، مشابه رفتاری است که در آزمون DMA کششی مشاهده شد به این صورت که با کاهش نرخ کرنش و یا فرکانس کرنش اعمالی، مدول برشی کاهش و  $\tan \delta$  افزایش می‌یابد.

نکته حائز اهمیت در این‌جا این است که  $\tan \delta$  به‌دست آمده در این آزمون، به صورت قابل توجهی کمتر از  $\tan \delta$  به دست آمده در آزمون DMA کششی است. این مسئله حاکی از آن است که صورت‌بندی زنجیره‌ها برای آزمون برش به حالت واقعی نزدیک‌تر است و زنجیره‌ها کمتر نسبت به یکدیگر حرکت می‌کنند. پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که آزمون برش برای تعیین خواص ویسکوز مواد ویسکوالاستیک نتایج دقیق‌تری را حاصل می‌شود.

## 4- جمع‌بندی

در این مقاله، برای اولین بار، آزمون DMA در شبیه‌سازی MD به کار برده شد تا به وسیله آن خواص ویسکوالاستیک پلیمر تعیین گردد. پیش از این، روش معمولی که برای استخراج خواص مکانیکی شامل مدول الاستیک و تنش نهایی به کار برده می‌شد، آزمون کشش بود. تنش محاسبه شده در مواد پلیمری با استفاده از MD همواره دارای نوسانات شدید دمایی است که با افزایش دما، نوسانات نیز افزایش پیدا می‌کنند. محققین جهت محاسبه خواص مکانیکی از نمودار تنش - کرنش، ناگزیر از حذف نوسانات دمایی با بهره‌گیری از روش‌های آماری هستند و این در حالی است که نمودار تنش - کرنش حاصل از آزمون کشش از هیچ گونه رابطه مشخصی تبعیت نمی‌کند. در آزمون DMA، تنش محاسبه شده الگوی رفتار سینوسی را دنبال می‌کند و

جدول 4 خواص ویسکوالاستیک PVDF محاسبه شده از شبیه‌سازی MD آزمون DMA برشی در دمای 293 K و نرخ کرنش‌های متفاوت

| دامنه       | مدول ذخیره برشی (MPa) | مدول هدررفت برشی (MPa) | $\tan \delta$ |
|-------------|-----------------------|------------------------|---------------|
| $\omega/10$ | 289                   | 253                    | 0.876         |
| $\omega$    | 534                   | 359                    | 0.672         |
| $10\omega$  | 847                   | 226                    | 0.267         |

- dependent mechanical behaviour of PVDF: experiments and numerical modelling, *International Journal of Plasticity*, Vol. 25, No. 7, pp. 1301-1324, 2009.
- [19] I. H. Sahputra, A. T. Echtermeyer, Effects of temperature and strain rate on the deformation of amorphous polyethylene: a comparison between molecular dynamics simulations and experimental results, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 21, No. 6, pp. 065016, 2013.
- [20] A. Vinogradov, F. Holloway, Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF, *Ferroelectrics*, Vol. 226, No. 1, pp. 169-181, 1999.
- [21] C. R. Siviour, S. M. Walley, W. G. Proud, J. E. Field, The high strain rate compressive behaviour of polycarbonate and polyvinylidene difluoride, *Polymer*, Vol. 46, No. 26, pp. 12546-12555, 2005.
- [14] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties, *Macromolecules*, Vol. 27, No. 17, pp. 4639-4647, 1994.
- [15] J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, pp. 341-372, New York, CRC Press, 2002.
- [16] T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar, A. Misra, Studies on poly (vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: effect of different clay modifiers, *Polymer*, Vol. 49, No. 16, pp. 3486-3499, 2008.
- [17] F. L. Zeng, Y. Sun, Y. Zhou, Q. K. Li, A molecular dynamics simulation study to investigate the elastic properties of PVDF and POSS nanocomposites, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 19, No. 2, pp. 025005, 2011.
- [18] L. Laiarinandrasana, J. Besson, M. Lafarge, G. Hochstetter, Temperature