

محاسبه چگالی، پارامتر انحلال پذیری و دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌اتیلن با کمک دینامیک مولکولی



بردیا ایرجیان

دانشجوی کارشناسی مهندسی پلیمر
دانشگاه تهران



امیرحسین ابوالحسنی

دانشجوی کارشناسی مهندسی پلیمر
دانشگاه تهران

چکیده:

محاسبات دینامیک مولکولی، امکان پیش‌بینی خواص پلیمرها و بسیاری از مواد را فراهم می‌کند. چگالی به کمک ریلکس کردن تحت دینامیک NPT به دست آمد. برای محاسبه پارامتر انحلال‌پذیری، از محاسبات چگالی انرژی همچسبی (Cohesive Energy Density) انجام شد. مدل ایجادشده نسبتاً سبک بود و درعین حال نتایج خوبی می‌داد. فورس فیلد COMPASS و برای محاسبه چگالی مناسب است. فورس فیلد COMPASS و pcff برای محاسبه پارامتر انحلال‌پذیری نتایج قابل قبولی می‌دهد. درنهایت برای محاسبه Tg از فرایند Annealing تحت دینامیک NPT برای محاسبه چگالی و استفاده از روش دیلاتومتری استفاده شد. فورس فیلد pcff برای محاسبات Tg راهگشا خواهد بود.

۱- مقدمه:

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از ابزارهای مهم حل مسائل پیچیده علوم مختلف به شمار می‌رود. شبیه‌سازی‌های محاسباتی و کامپیوتری جهت درک خواص مجموعه‌های مولکولی (از لحاظ ساختاری و برهم‌کنش‌های میکروسکوپی بین آن‌ها) انجام می‌شود. این محاسبات به‌عنوان مکمل آزمایش‌های مرسوم ما را قادر می‌سازند تا به مفاهیمی جدیدی برسیم. رسیدن به آن‌ها از روش‌های دیگر غیرممکن است. [۱]

دینامیک مولکولی مسیری برای شناختن ویژگی‌های دینامیکی مستقیم مانند ضرایب انتقال، ویژگی‌های، طیف‌ها و... به ما می‌دهد و یکی از برتری‌های آن است. شبیه‌سازی‌های محاسباتی مانند پلی بین ابعاد میکروسکوپی و مقیاس زمانی و دنیای میکروسکوپی آزمایشگاه عمل می‌کند. در ابتدا حدسی درباره‌ی برهم‌کنش‌های بین مولکولی ارائه می‌دهیم و پیش‌بینی دقیقی از خواص بالک دریافت می‌کنیم. به‌عبارتی دیگر می‌توان آن را پلی میان مباحث

تئوری و آزمایش تجربی دانست.[۱]

روش دینامیک مولکولی برای اولین بار توسط آلدو و واین رایت در اواخر دهه ۱۹۵۰ برای مطالعه برهمکنش‌های کره‌های سخت معرفی شد. بسیاری از بینش‌های مهم در مورد رفتار مایعات ساده از مطالعات آن‌ها به دست آمد. گام بعدی در این زمینه در سال ۱۹۶۴ توسط رحمان بود که اولین شبیه‌سازی را با استفاده از یک پتانسیل واقع‌بینانه برای آرگون مایع انجام داد و در نهایت اولین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای سیستم واقعی آب در سال ۱۹۷۴ توسط رحمان و استیلینگر انجام شد. امروزه تکنیک‌های شبیه‌سازی بسیار گسترش یافته و در علوم مختلف استفاده می‌شود. برای مثال شبیه‌سازی کلاسیک کوانتومی برای مطالعه آنزیم‌ها و پروتئین‌ها و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در روش‌های تجربی مانند کریستالوگرافی اشعه ایکس و تعیین ساختار NMR استفاده می‌شود.[۲]

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی این امکان را فراهم می‌آورد که رفتار پلیمرها مورد مطالعه قرار بگیرد و به تحلیل عمیق‌تری از پدیده‌های مختلف فیزیکی برسیم. از دیگر کاربردهای شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی می‌توان به فراهم کردن دانش طراحی سامانه‌ها و سیستم‌ها در کاربردهای گوناگون از طریق پی بردن به رفتار مولکول‌ها و زنجیرهای پلیمری اعم از آرایش و برهمکنش آن‌ها، جزئیات ساختاری و دینامیکی مولکول‌ها و به دنبال آن خواص ترمودینامیکی، حرارتی و مکانیکی سامانه اشاره کرد. به علت کاهش هزینه‌های ساخت مواد و ارائه اطلاعات مفید بدون انجام آزمایش‌های پرهزینه، شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی به‌عنوان روشی کارآمد در گسترش و طراحی سامانه‌های مختلف پلیمری نظیر نانوکامپوزیت‌های پای پلیمری، چسب‌ها، حامل‌های دارویی و... معرفی شده است.[۳]

۲- روند اجرا:

برای حل مدل‌ها از نرم‌افزار BIOVIA Material Studio ۲۰۱۷ استفاده شده است.

۲-۱- پارامتر انحلال‌پذیری:

برای محاسبه پارامتر انحلال‌پذیری، سل آمورف با چگالی پیش‌فرض ($1 \text{ g}/(\text{mc}^3)$) ایجاد می‌شود. پس از بهینه‌سازی هندسی و ریلکس کردن (NVT و سپس NPT)، مقدار چگالی محاسبه می‌شود. یک سل آمورف جدید با چگالی محاسباتی ایجاد شده و مجدد بهینه هندسی و ریلکس می‌شود. (NVT و سپس NVE) در نهایت (Cohesive Energy Density (CED) محاسبه شده تا پارامتر انحلال‌پذیری به دست آید.

۲-۲- دمای انتقال شیشه‌ای:

برای محاسبه Tg یک سل آمورف با چگالی تجربی ایجاد می‌شود. ساختار از نظر هندسی بهینه شده و سپس به کمک دینامیک NVT ریلکس می‌شود. برای محاسبه Tg از روش دیلاتومتری استفاده شد و در نتیجه نیاز به محاسبه چگالی در دماهای مختلف داریم. بدین منظور یک سیکل Annealing از نوع NPT با مدت‌زمان زیاد برای ریلکس

شدن ایجاد می‌شود. چگالی به حجم مخصوص تبدیل شده و در نهایت از داده‌ها در هر گام میانگین گرفته و نقطه تغییر شیب به عنوان نقطه T_g در نظر گرفته می‌شود.

۳- پارامتر انحلال‌پذیری:

۳-۱- تئوری:

احتمالاً تا به امروز عبارت انحلال دو ماده مشابه را شنیده‌اید. تشابه را از نظر کیفی می‌توان از راه‌های مختلف (برحسب گروه‌ها و قطبیت‌های مشابه) تعریف کرد. اما از نظر کمی می‌توانیم با معادله انرژی آزاد اختلاط آن را بیان کنیم (معادله ۱)

معادله ۱:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

ΔG_m منفی حاکی از خود به خودی فرآیند دارد. جمله ΔS_m به علت افزایش آنتروپی همیشه مثبت است بنابراین علامت ΔG_m ، تنها به ΔH_m بستگی دارد. عموماً آنتالپی اختلاط (به جز گروه‌های قطبی متضاد، اسید و بازها و امکان تشکیل پیوند هیدروژنی که آنتالپی منفی است) به خصوص ترکیبات آلی غیرقطبی مثبت است. مقدار آنتالپی فرآیند، از معادله ۲ به دست می‌آید.

معادله ۲:

$$\Delta H_M = V_M \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 v_1 v_2$$

مقدار E/V چگالی انرژی هم‌چسبی نامیده می‌شود. از معادله بالا درمی‌یابیم که تشابه دو ماده یعنی «برابر بودن مقادیر عددی چگالی انرژی هم‌چسبی آن‌ها». به دلیل اهمیت این چگالی انرژی نقش آن در تعیین حلالیت دو ماده، مطابق معادله ۳، جذر چگالی انرژی هم‌چسبی مشخصه حلالیت نامیده می‌شود. [۴]

معادله ۳:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$$

یکی از مهم‌ترین کاربردهای پارامتر انحلال‌پذیری، استفاده از آن برای محاسبه ضریب برهم‌کنش و به دست آوردن چگالی کراس‌لینک با توجه به درصد تورم پلیمر متورم است. این معادله (معادله ۴) به نام فلوریدا-رینر شناخته می‌شود.

عوامل مؤثر در نظریه تورم تعادلی فلوری-رینر سه دسته تقسیم می‌شوند:

- ۱- تغییرات آنتروپی ناشی از اختلاط پلیمر و حلال که همیشه مثبت است.
- ۲- تغییر آنتروپی منفی ناشی از کاهش تعداد اشکال فضایی ممکن زنجیرها
- ۳- گرمای اختلاط پلیمر و حلال که ممکن است مثبت، صفر و یا منفی باشد.

معادله حاصل از نظریه فوق به شکل زیر است:

معادله ۴:

$$- [\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] = V_1 n \left[v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right]$$

در معادله ۴، v_2 کسر حجمی پلیمر، v_1 حجم مولی حلال و n چگالی اتصالات عرضی است. می‌توان n را در معادله ۵ قرار داده و مدول یانگ پلیمر شبکه‌ای را پیش‌بینی کنیم.

معادله ۵:

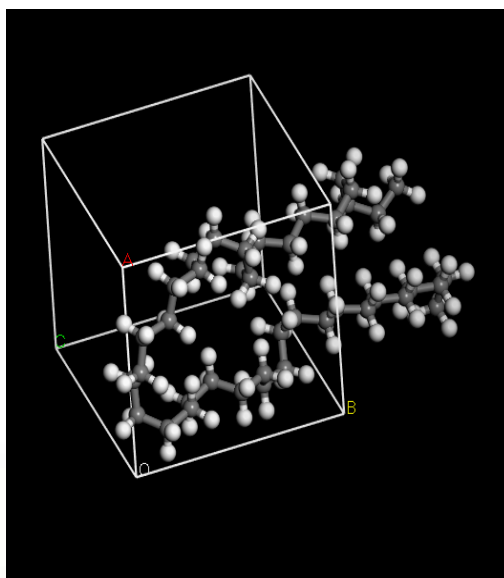
$$E = 3nRT$$

از این جهت معادله فوق می‌تواند یار کاربردی و حائز اهمیت باشد. [۵]

۲-۳- محاسبات:

محاسبات به کمک سه فورس فیلد COMPASS، Universal و pcff انجام شده تا بهترین فورس فیلد انتخاب شود. در تمامی موارد، پلی‌اتیلن شامل ۲۰ مونومر ساخته می‌شود. ساختار از نظر هندسی در ۵۰۰۰۰ گام در فورس فیلد و دمای اتاق بهینه می‌شود. در تمامی مراحل (به جز سل آمورف) برهمکنش‌ها از نوع group based در نظر گرفته می‌شود. سپس ساختار سل آمورف (برهمکنش‌ها مقادیر پیش فرض نرم‌افزار خواهد بود.) با چگالی ۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب ایجاد می‌شود. ساختار مجدد از نظر هندسی در ۵۰۰۰۰ گام بهینه می‌شود. ساختار با دینامیک NVT به صورتی velocity scale و در ۵۰۰۰۰ گام به مدت ۵۰ پیکوثانیه ریلکس می‌شود. فرایند مشابهی برای محاسبه چگالی در ۵۰۰۰۰ گام و تحت فشار اتمسفری (۰٫۱ گیگا پاسکال) تکرار می‌شود. از چگالی به دست آمده میانگین گرفته می‌شود.

مجدد با چگالی به دست آمده سل آمورف ایجاد می‌شود. ساختار به دست آمده در شکل ۱ قابل مشاهده است. مراحل بهینه‌سازی هندسی و ریلکس کردن NVT تکرار می‌شود. پس از آن ریلکس کردن NVE در ۵۰۰۰۰ گام انجام می‌شود. در نهایت با محاسبه CED پارامتر انحلال‌پذیری به دست می‌آید [۶]. در جدول ۱ برحسب فورس فیلد های مختلف این مقدار محاسبه شده است.



تصویر ۱- سل آمورف پلی اتیلن بهینه شده پلی اتیلن در pcff شامل ۲۰ مونومر

Force field	Density (g/mL)	Experimental Density (g/mL)	Solubility parameter (MPa) ^{1/2}	Standard error	Experimental Solubility parameter (MPa) ^{1/2}	Relative Error
pcff	0.791	0.85 [7]	15.720	0.047	16.2 [7]	-0.029
COMPASS	0.833		16.764	0.067		0.035
Universal	0.833		21.474	0.058		0.326

جدول ۱ - مقادیر چگالی و پارامتر انحلال پذیری در فورس فیلدهای مختلف

۴- دمای انتقال شیشه‌ای:

۴-۱- تئوری:

یکی از روش‌های محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای روش دیلاتومتری است. در این آزمون تغییرات حجم پلیمر بر اثر تغییرات دما توسط لوله مویین و جیوه محدودکننده ثبت می‌شود. معمولاً محورهای نمودار حجم مخصوص-دما است. پس از ثبت تغییرات و رسم نمودار، نقطه‌ای که در آن شیب خط تغییرات حجم مخصوص با دما تغییر کند را Tg می‌نامیم. [۸]

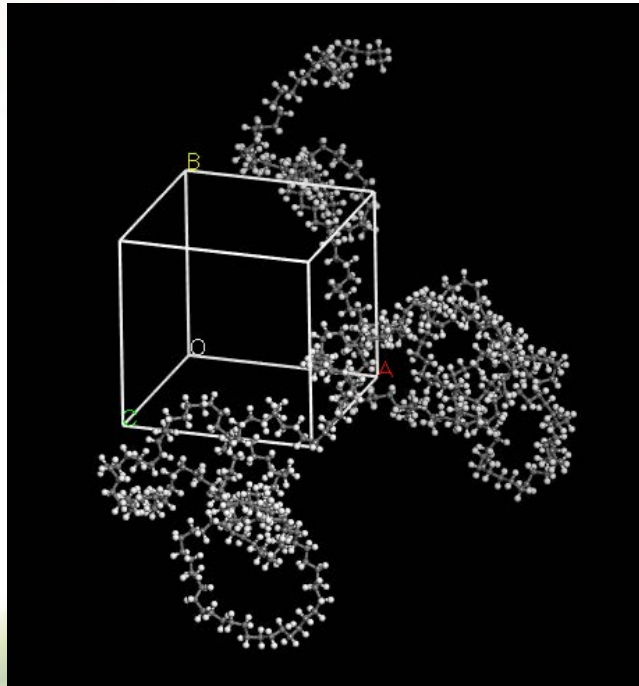
۴-۲- محاسبات:

برای محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای به روش دیلاتومتری، فورس فیلد pcff و محاسبه چگالی در دماهای مختلف به کمک Annealing می‌تواند مناسب باشد. [۹]

یک ساختار پلی اتیلن با ۲۰۰ مونومر ایجاد شد. فورس فیلد انتخابی pcff بوده و برهمکنش‌ها از نوع group based انتخاب می‌شود. ساختار از نظر هندسی در ۵۰۰۰۰ گام بهینه می‌شود. سپس این مولکول در یک شبکه

آمورف با چگالی ($0.785 \text{ g}/(\text{mc}^3)$) قرار می‌گیرد. مشابه قبل مجدد ساختار از نظر هندسی بهینه می‌شود. (تصویر

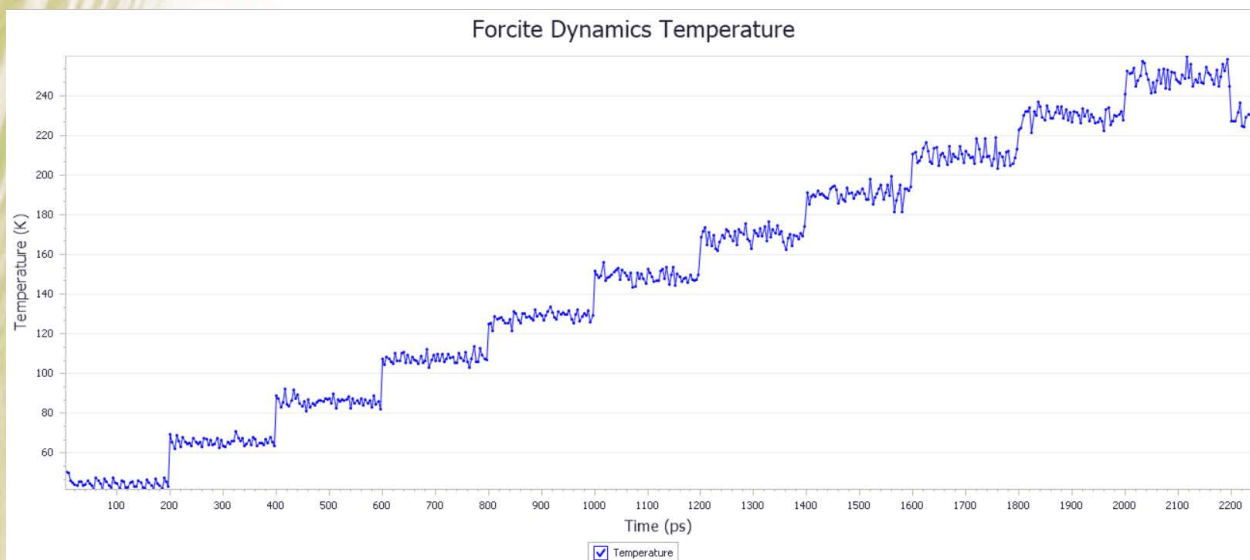
(۲)



تصویر ۲ - سل آمورف پلی‌اتیلن ایجاد شده در فورس فیلد pcff شامل ۲۰۰ مونومر اتیلن

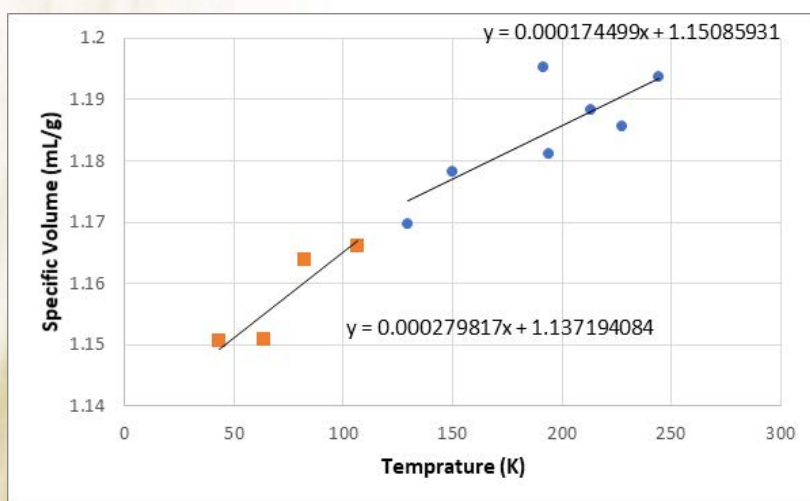
برای ریلکس کردن ساختار، محاسبه دینامیک مولکولی NVT در دمای ۲۹۸ کلوین و در ۵۰۰۰۰ گام معدل ۵۰ پیکوثانیه انجام می‌شود که ترموست از نوع Velocity Scale خواهد بود. ساختار ایجاد شده مشابه قبل تحت NVE با ۵۰۰۰۰ گام ریلکس می‌شود.

برای شبیه‌سازی دیلاتومتری، ساختار تحت اثر Annealing قرار می‌گیرد. Annealing بین دمای ۵۰ تا ۲۰۰ کلوین به اندازه ۱ سیکل و در ۱۰ مرحله (۲۰ کلوین اختلاف دما) انجام می‌شود. (نمودار ۱) دینامیک فرایند از نوع NPT انتخاب شده و در اثر فشار اتمسفری (۰٫۱ گیگا پاسکال) قرار می‌گیرد تا قادر به محاسبه چگالی باشد. برای رسیدن به چگالی مناسب هر مرحله در ۲۰۰۰۰۰ گام انجام می‌شود تا زمان کافی برای ریلکس شدن داشته باشد.



نمودار ۱- دمای فرایند Annealing برحسب زمان (ps)

از چگالی های به دست آمده در هر گام میانگین گرفته می شود. مقادیر وارون شده تا به حجم مخصوص تبدیل شود و در نهایت در نمودار ۱ نمایش داده شده است. نقطه ای که تغییر شیب مشهود است تعیین شده و مقدار Tg در محاسباتی و تجربی در جدول ۳ قابل مشاهده است.



نمودار ۲- میانگین دما و حجم مخصوص در هر مرحله

در اثر بر خود دو خط، می توان دمای انتقال شیشه ای را به دست آورد.

MD Tg (K)	Experimental Tg (K)
129.752	143 [7]

جدول ۳ - مقایسه دمای انتقال شیشه محاسبه شده و مقدار تجربی

۵- نتیجه گیری:

محاسبه چگالی و پارامتر انحلال پذیری، با استفاده از مدل های سبک (۲۰ مونومر) و با نتایج قابل قبول انجام شد. فورس فیلد pcff و COMPASS می تواند نتایج خوبی در پارامتر انحلال پذیری بدهد. به خاطر سبک بودن مدل، محاسبات در زمان کمتری انجام خواهد شد.

برای محاسبه Tg استفاده از فورس فیلد مخصوص پلیمرها (pcff) می تواند راهگشا باشد. در هر دما باید زمان

کافی برای ریلکس شدن فراهم شود. به خاطر کافی بودن زمان فرایند Anealing، استفاده از داده‌های نیمه اول سیکل می‌تواند کافی باشد تا زمان محاسبات کمتر شود.

۶- منابع:

1. Theory of Molecular Dynamics Simulation. Available from: https://embnet.vital-it.ch/MD_tutorial/pages/MD.Part1.html.
2. Vollmayr-Lee, K., Introduction to molecular dynamics simulations. American Journal of Physics, 2020. 88(5): p. 401-422.
3. مقبلی، م.ر.، کاربرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سامانه‌های پلیمری. [irdpt](http://irdpt.ir).
4. Dilute Solution Thermodynamics, Molecular Weights, and Sizes, in Introduction to Physical Polymer Science. 2005. p. 71-143.
5. Crosslinked Polymers and Rubber Elasticity, in Introduction to Physical Polymer Science. 2005. p. 427-505.
6. Khakpour. آموزش متر یال استودیو. Available from: <https://faradars.org/courses/fvch9411-basic-simulation-of-molecular-dynamics-using-materials-studio-problem-solving>.
7. Allin, S.B., Introduction to Physical Polymer Science, 3rd Edition (Sperling, L. H.). Journal of Chemical Education, 2001. 78(11): p. 1469.
8. محمدی، ن.، شیمی فیزیک پلیمرها. دانشگاه صنعتی امیرکبیر
9. Dong, X., et al., Molecular simulation and experimental study on propylene dehumidification through a PVA-PAA blend membrane. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(39): p. 16687-16696.