

# شبیه سازی دینامیک مولکولی جذب تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر بر روی مونت موریلونیت

محمد خدادادی مقدم<sup>+</sup>، سهیلا سرابی آقبلاغ

گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران.

**چکیده:** در این مطالعه، از روش دینامیک مولکولی برای بررسی لایه نشانی شش رشته الیگومر تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر بر روی مونت موریلونیت در سه دمای ۲۹۸، ۳۲۳ و ۳۴۸ کلون استفاده شد. در آغاز فرایند فاصله بین رشته های الیگومر با سطح مونت موریلونیت بیش از فاصله قطع پتانسیل انتخاب شد اما فاصله رشته ها از هم دیگر کم تر از فاصله قطع پتانسیل بود. با آغاز شبیه سازی رشته های بر روی سطح جذب شدند و پس از تعادل گرمایی و فشاری سامانه، نمونه برداری برای بررسی نتیجه ها انجام شد. نتیجه های به دست آمده نشان می دهد که جذب رشته های الیگومر بر روی مونت موریلونیت از طریق اتم های اکسیژن اتری رشته ها انجام می پذیرد. اکسیژن اتری دارای بار منفی جزئی می باشد و برهمکنش مناسبی با یون های کلسیم مونت موریلونیت که دارای بار مثبت هستند برقرار می نماید. نتیجه این برهمکنش، جذب قوی رشته های الیگومر بر روی سطح می باشد. افزایش دما باعث افزایش فاصله رشته های جذب شده روی سطح با همدیگر می شود اما تأثیر محسوسی بر روی قدرت جذب رشته ها روی سطح ندارد.

**کلید واژگان:** مونت موریلونیت، بیس فنول A، دینامیک مولکولی، جذب سطحی.

**KEYWORDS:** Montmorillonite, Bisphenol-A, Molecular Dynamics, Adsorption

## مقدمه

از گاز متان جدا نمایند. رهبر و همکاران [۳] تأثیر استفاده از پلی فسفات معدنی و ناکانول را بر اندازه و توزیع ذره های تری کلسیم فسفات مورد بررسی قرار دادند. تری کلسیم فسفات به عنوان پایدار کننده سوسپانسیون پلیمر در فرآیند پلیمریزاسیون استایرن نقش کلیدی دارد. محمدی و همکاران [۴] ویژگی های مکانیکی فیلم کامپوزیت پلی استایرن - پلی کاپرولاکتون را با استفاده از شلتوک بنزینیل شده بهبود داده اند. کوبی و همکاران [۵] هدف پژوهش خود را بر ویژگی ضد میکروبی کامپوزیت های نانوذره های نقره و پلی استایرن

امروزه بررسی پلیمر ها به عنوان یکی از زمینه های فعال علمی می باشد و دستاورد های بسیار آن به صورت مقاله های علمی ارایه می شود. به عنوان نمونه، ثابت زاده و همکاران [۱] تأثیر ورود مولکول مالئیک انیدرید در پلی اتیلن سبک را بر ویژگی های مکانیکی، شکل شناسی و رفتار جریان آمیخته های زیست تخریب پذیر پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم مطالعه نموده اند. آشویی و همکاران [۲] جداسازی گازها با استفاده از تماس دهنده غشایی پلیمری را مورد مطالعه قرار داده اند و توانسته اند با استفاده از این روش کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید را

+E-mail: m\_khodadadi@iauardabil.ac.ir

\* عهده دار مکاتبات

توانایی انجام محاسبه‌ها بر روی سامانه‌های بزرگ با تعداد اتم‌های زیاد را دارد [۲۲]. با توجه به توانایی روش دینامیک مولکولی در انجام محاسبه‌ها بر روی سامانه‌های بزرگ، از این فناوری می‌توان برای بررسی پلیمرها نیز استفاده نمود [۲۴، ۲۳].

در مقاله حاضر، بر همکنش زنجیره‌های تری بیس فنول A دی‌گلیسیدیل اتر<sup>۱</sup> با مونت‌موریلونیت<sup>۲</sup> کلسیم دار با روش دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است. مونت‌موریلونیت به خانواده رس‌ها تعلق دارد و بنا بر این دارای ساختمان لایه‌ای می‌باشد. پس از افزودن این ماده به پلیمر، نخست پلیمر بین لایه‌های مونت‌موریلونیت نفوذ می‌کند و سرانجام لایه‌ها را از هم باز می‌نماید. در این حالت تک لایه‌های مونت‌موریلونیت توسط مولکول‌های پلیمر احاطه می‌شوند [۹]. هدف مطالعه حاضر بررسی ساختار تعادلی تک لایه رس - پلیمر در دمای اتاق، ویژگی‌های دینامیکی مجموعه و تأثیر دما بر این ساختار با استفاده از روش دینامیک مولکولی می‌باشد. سرانجام پایداری نانو کامپوزیت متشکل از رزین اپوکسی و مونت‌موریلونیت مورد تجزیه و تحلیل قرار خواهد گرفت.

### بخش نظری

در این مطالعه شش الیگومر تری بیس فنول A دی‌گلیسیدیل اتر (شکل ۱) بر روی لایه مونت‌موریلونیت کلسیم دار به فرمول شیمیایی  $Al_2Ca_{0.5}O_{12}Si_4$  (amcsd database code: AMCSD#0002867) [۲۵] متشکل از  $10 \times 5 \times 1$  سلول واحد (به ترتیب در جهات x و y و z) توسط روش دینامیک مولکولی شبیه‌سازی شده است. نخست یک رشته الیگومر در نرم افزار گوس و یو ۰۳ رسم شده و در نرم افزار گوسین ۰۳ با روش مکانیک مولکولی بهینه‌سازی شده است. شش رشته الیگومر بهینه شده در نرم افزار گوسین در فاصله‌های متفاوتی از سطح مونت‌موریلونیت در آغاز شبیه‌سازی دینامیک مولکولی قرار داده شده‌اند و لایه نشانی آن‌ها در طول زمان مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۲ شمای گرافیکی فایل ورودی را برای آغاز شبیه‌سازی نشان می‌دهد. جعبه شبیه‌سازی مورد استفاده در این کار به شکل اورتورومبیک و به اندازه‌های  $7/2$  در  $6/4$  در  $6/5$  نانومتر به ترتیب در جهت‌های x و y و z می‌باشد. درون این جعبه شبیه‌سازی در مجموع ۲۶۳۶ اتم قرار داده شده‌اند. اتم‌ها همگی جسم صلب<sup>۳</sup> فرض شده‌اند و از قطبش بارها در آن‌ها چشم‌پوشی شده است. مرز جعبه شبیه‌سازی در همه جهت‌های تناوبی در نظر گرفته شده است.

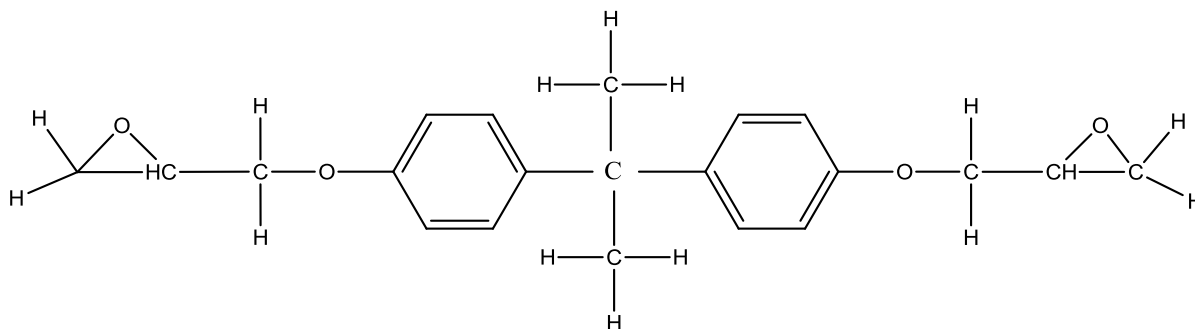
متمرکز نموده‌اند. این گروه پژوهشی توانستند نانو کامپوزیت‌های ضد باکتریایی صنعتی و بهداشتی بر پایه پلی استایرن تولید نمایند. خانی و همکاران [۶] از کامپوزیت‌های اپوکسی - روی اکسید و پلی آنیلین - روی اکسید به عنوان محافظ ضد خوردگی بر روی سطح‌های فولادی استفاده نموده‌اند. این نمونه پژوهش‌ها به خوبی نشان دهنده طیف وسیع کاربردهای پلیمرها در صنایع مختلف می‌باشد. رزین‌های اپوکسی از واکنش منومرهای دارای یک یا تعداد بیش‌تری گروه اپوکسی (تعداد بیش‌تر گروه اپوکسی برای ایجاد پیوندهای جانبی بین رشته‌ها) تولید می‌شوند. برای پلیمریزاسیون این مواد می‌توان از آغازگر استفاده نمود. پلیمریزاسیون در دمای بالا به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، مقاومت و سختی فراوده می‌انجامد [۸، ۷]. این دسته مواد به دلیل تولید نشدن فراورده‌های جانبی سمی، حلال‌های فرار و امکان کنترل درجه پیوندهای جانبی در صنعت بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. آمیختن این دسته پلیمرها با نانوذره‌ها و تولید نانو کامپوزیت‌ها یکی از راه‌های بهبود ویژگی‌های این دسته از مواد می‌باشد که هم در محیط‌های دانشگاهی و هم در صنعت مورد اقبال قرار گرفته است [۹-۱۹]. در کامپوزیت‌های معمولی نیاز به استفاده از کمینه ۱۰ درصد وزنی ماده پرکننده می‌باشد که باعث افزایش چگالی فراورده می‌شود. همچنین به دلیل پیچیدگی برهمکنش پلیمر با سطح پرکننده و با توجه به مقدار زیاد پرکننده در این کامپوزیت‌ها کنترل و پیش‌بینی رفتار فراورده با دقت مقدر نمی‌باشد. بالعکس، در نانو کامپوزیت‌ها، از مقدار بسیار کم‌تری (کم‌تر از ۵ درصد) پرکننده استفاده می‌شود که افزون بر بهبود چشمگیر ویژگی‌های فیزیکی، تأثیرهای ناخواسته کم‌تری ایجاد می‌نماید. پرکننده‌های مورد استفاده برای تولید نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند یک بعدی (مواد لایه‌ای مانند رس) [۱۲-۹]، دو بعدی (نانو لوله‌ها، نانو فیبرها و نانوسیم‌های کربنی، الیاف سلولوزی و ...) [۱۵-۱۳] یا سه بعدی (نانو ذره‌های کروی مانند سیلیس و ...) [۱۶-۱۹] باشند.

برای بررسی یک سامانه شیمیایی، روش آزمایشگاهی همواره مناسب‌ترین روش محسوب نمی‌شود. مشکل‌هایی مانند هزینه مواد اولیه و تجهیزهای آزمایشگاهی، تولید محصول‌های جانبی یا حد واسط‌های سمی، استفاده زیاد از مواد آلاینده محیط زیست و نبود امکان بررسی واکنش در سطح مولکولی از جمله دلایلی هستند که استفاده از شیمی محاسباتی را در بررسی فرآیندهای شیمیایی توسعه داده است [۲۱، ۲۰]. از بین روش‌های گوناگون شیمی محاسباتی، روش دینامیک مولکولی

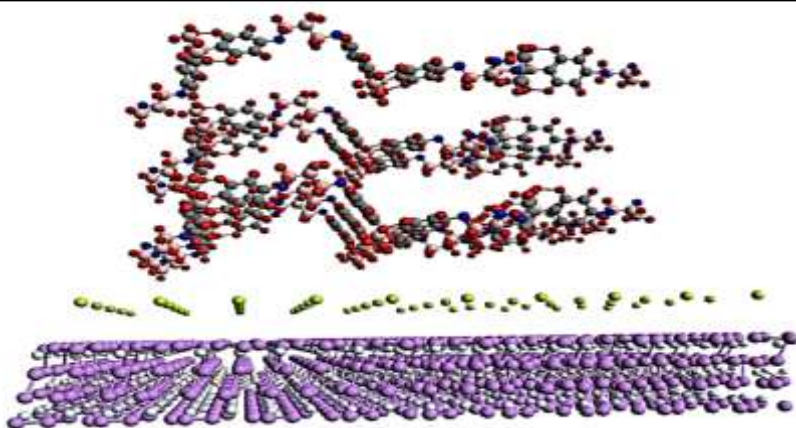
(۱) Bisphenol A diglycidyl ether

(۳) Rigid Body

(۲) Montmorillonite



شکل ۱- منومر بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر.



شکل ۲- شمای گرافیکی فایل ورودی برای شروع محاسبات دینامیک مولکولی. لایه مونت موریلونیت به رنگ های بنفش و آبی کم رنگ دیده می شود. کلسیم ها به رنگ رزد دیده می شوند. الیگومر های تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر در بالای مونت موریلونیت قابل دیدن هستند.

دما و فشار در مرحله جمع آوری داده به ترتیب ۵/۰۸ کلوین و ۰/۱۳ اتمسفر می باشد. معادله های حرکت با استفاده از الگوریتم ورله<sup>۳</sup> در گام های زمانی ۱ فمتوثانیه انتگرال گیری شده اند. فاصله قطع<sup>۴</sup> ۱۳<sup>۴</sup> آنگستروم می باشد. برای شبیه سازی پلیمر از میدان نیروی [۲۷] Compass FF و برای شبیه سازی مونت موریلونیت از میدان نیروی [۲۸] Clay FF استفاده شده است.

### نتیجه ها و بحث

در پژوهش حاضر دو نکته مورد بررسی قرار گرفته است. مورد اول دینامیک جذب الیگومر های تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر بروی لایه مونت موریلونیت می باشد تا با استفاده از نتیجه های آن سازوکار لایه نشانی پلیمر بر روی نانولایه های مونت موریلونیت به دست آید.

شبیه سازی دینامیک مولکولی در نرم افزار لمپس<sup>۱</sup> انجام گرفته است [۲۶]. برای تثبیت دما در مقادیر مورد نظر انتگرال گیری از معادله های سرعت در مجموعه NVT (که در آن تعداد ذره ها، حجم و دمای سامانه در طول حل معادله های حرکت ثابت هستند) انجام گرفته است. بازه زمانی انتگرال گیری در این مرحله ۱۰۰ پیکو ثانیه می باشد. برای تثبیت فشار در مقدار ۱ اتمسفر، انتگرال گیری از معادله های سرعت با استفاده از مجموعه NPT (تعداد ذرات، فشار و دمای ثابت) انجام گرفته است. بازه زمانی حل معادلات دینامیکی در این مرحله برای رسیدن به فشار مورد نظر ۱ نانوثانیه می باشد. برای نمونه برداری به منظور استخراج داده های مورد نظر، حل معادله های دینامیکی در بازه زمانی ۱ نانوثانیه پس از به تعادل رسیدن دما و فشار ادامه یافته است. برای ثابت نگه داشتن دما و فشار از الگوریتم نوز - هوور<sup>۲</sup> استفاده شده است. انحراف استاندارد

(۱) Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)

(۳) Cut-off

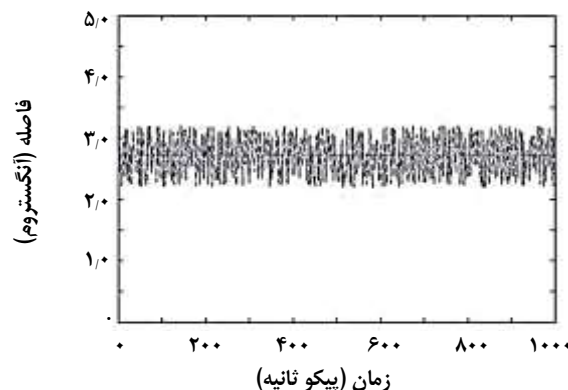
(۲) Nose/Hoover algorithm

(۴) Cut-off

الیگومر از آغاز شبیه‌سازی بر همکنش وجود دارد. وجود این برهمکنش باعث می‌شود که با جذب اولین رشته الیگومر بر سطح، رشته‌های بعدی نیز به ترتیب جذب شوند. به این ترتیب شبیه‌سازی حاضر حرکت رشته‌های الیگومر به سمت سطح و جذب آن‌ها روی سطح را نیز در بر می‌گیرد و در نتیجه تنها به شبیه‌سازی دینامیکی رشته‌های الیگومرهای جذب شده روی سطح بسنده نشده است.

در شکل ۳ فاصله میانگین اسکلت کربنی مولکول‌های الیگومر با سطح مونت‌موریلونیت پس از لایه نشانی نشان داده شده است. این فاصله مقدار میانگین برای همه اتم‌های کربن شش رشته الیگومر در طول شبیه‌سازی پس از به تعادل رسیدن دما و فشار می‌باشد. همان‌گونه که اشاره شد در این مطالعه منظور از سطح مونت‌موریلونیت لایه یون‌های کلسیم می‌باشد و در نتیجه شکل ۱ نشان دهنده میانگین فاصله اتم‌های کربن از این لایه در طول ۱ نانوثانیه پس از به تعادل رسیدن دما و فشار می‌باشد. از این شکل می‌توان دریافت که میانگین فاصله اسکلت کربنی رشته‌های الیگومر از سطح مونت‌موریلونیت ۲/۷۱ آنگستروم می‌باشد. بازه تغییرهای این فاصله ۰/۹۹ آنگستروم و انحراف معیار آن ۰/۲۸۵ آنگستروم به‌دست آمده است. این فاصله در نزدیک به دو برابر فاصله اتم‌ها در پیوند کوالان می‌باشد در نتیجه می‌توان گفت که زنجیره کربنی بر همکنشی ضعیف با سطح مونت‌موریلونیت دارد. فاصله اسکلت کربنی با سطح در هر نمونه برداری با خطوط بریده و میانگین فاصله با خط پر در شکل ۳ قابل دیدن می‌باشد. از آن‌جا که میانگین فاصله خطی افقی می‌باشد و افزایش یا کاهش در میانگین فاصله دیده نمی‌شود می‌توان گفت که لایه نشانی الیگومر بر سطح مونت‌موریلونیت در دمای ۲۹۸ کلوین پایدار می‌باشد و واجذب رشته‌ها در طول ۱ نانوثانیه شبیه‌سازی دیده نمی‌شود.

برای بررسی دقیق‌تر سازوکار لایه نشانی الیگومر بر روی مونت‌موریلونیت، میانگین فاصله اتم‌های اکسیژن اتری با سطح مونت‌موریلونیت در طول شبیه‌سازی بررسی شده و در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد که میانگین فاصله اکسیژن‌های اتری از سطح ۲/۰۱ آنگستروم و انحراف معیار آن ۰/۲۱۹ آنگستروم می‌باشد. کم‌تر بودن فاصله اتم‌های اکسیژن اتری از سطح به میزان ۰/۷ آنگستروم نشان دهنده قوی‌تر بودن بر همکنش‌های این اتم‌ها با سطح در مقایسه با اتم‌های کربن می‌باشد. فاصله ۲ آنگسترومی هنوز بیش‌تر از طول پیوند کوالانسی می‌باشد ولی کاملاً مشخص است که بر همکنش اکسیژن اتری

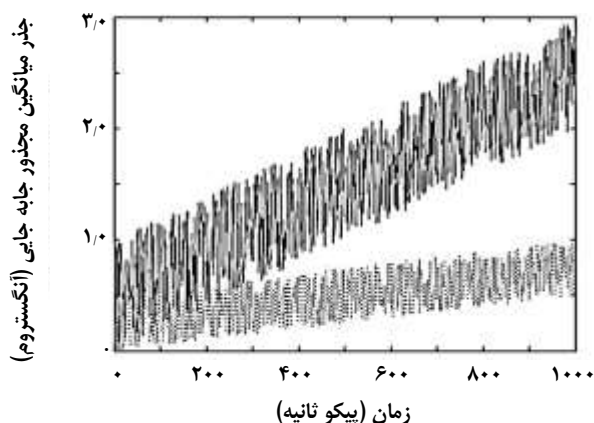


شکل ۳- میانگین فاصله اسکلت کربنی شش رشته الیگومر تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر با سطح مونت‌موریلونیت. نمونه برداری برای رسم نمودار در فاصله‌های ۱ پیکو ثانیه انجام گرفته است.

نکته دوم اثر افزایش دما بر روی مکانیسم لایه نشانی می‌باشد. بدین منظور در قسمت اول سازوکار لایه نشانی در دمای ۲۹۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفت و در بخش دوم تأثیر افزایش دما به مقدارهای ۳۳۳ و ۳۴۸ کلوین بر روی مکانیسم بررسی شد.

#### بررسی جذب الیگومرهای تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر بر روی مونت‌موریلونیت

در این بخش لایه نشانی شش مولکول الیگومر تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر بر روی مونت‌موریلونیت در دمای ۲۹۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفت. نخست شبیه‌سازی مولکول‌های الیگومر به صورت تصادفی در فاصله‌ای به نسبت زیاد از سطح قرار گرفته‌اند که امکان ایجاد بر همکنش مؤثر بین سطح و مولکول‌های الیگومر در عمل از بین رفته است. از آن‌جا که فاصله قطع پتانسیل در این شبیه‌سازی ۱۳ آنگستروم می‌باشد، مولکول‌های الیگومر در فاصله‌های ۱۳/۵ تا ۳۲/۳ آنگستروم از سطح قرار گرفته‌اند. منظور از سطح مونت‌موریلونیت در این مطالعه یون‌های کلسیم می‌باشد که با سطح لایه آلومینو سیلیکات فاصله ای حدود ۴/۱۸۵ آنگستروم دارند. بدین صورت اطمینان حاصل شده است که در لحظه آغاز شبیه‌سازی نیرویی از سطح به مولکول‌های الیگومر وارد نمی‌شود. ولی با اولین تحرکات گرمایی مولکول الیگومر، فاصله برخی از اتم‌های سازنده آن با سطح به صورت تصادفی به کم‌تر از ۱۳ آنگستروم کاهش یافته و نیرویی بین سطح مونت‌موریلونیت و مولکول الیگومر ایجاد می‌شود که برای انجام لایه نشانی حیاتی می‌باشد. فاصله اولیه میانگین مولکول‌های الیگومر حدود ۱۱ آنگستروم می‌باشد. بدین صورت بر خلاف سطح مونت‌موریلونیت و الیگومر، بین خود رشته‌های

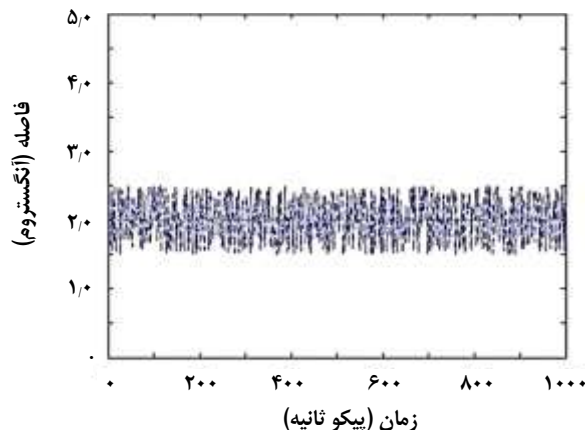


شکل ۵- جذر میانگین مجذور جا به جایی (RMSD) اتم های اسکلت کربنی (خط پر) و اکسیژن اتری (خط چین) بر حسب زمان. نمونه برداری برای رسم نمودار در فاصله های ۱ پیکو ثانیه انجام گرفته است.

با خط پر و (RMSD) اتم های اکسیژن اتری به صورت خط چین نمایش داده شده است. دو تفاوت عمده بین نمودار های (RMSD) اسکلت کربنی و اکسیژن های اتری وجود دارد.

تفاوت اول مربوط به شیب افزایش (RMSD) می باشد. هر دو نمودار افزایشی می باشند اما شیب افزایش (RMSD) اسکلت کربنی بسیار بیش تر از اکسیژن های اتری می باشد. دلیل این امر را می توان به برهمکنش متفاوت اتم های کربن و اکسیژن با سطح جذب اشاره کرد. همان گونه که اشاره شد میانگین فاصله اکسیژن های اتری با سطح حدود ۰/۷ آنگستروم از کربن ها کم تر است و این امر باعث افزایش قدرت بر همکنش اکسیژن ها با سطح مونت موریلونیت می شود. افزایش قدرت بر همکنش اتم ها به کاهش تحرک آن ها در طول زمان می انجامد و در نتیجه روند افزایشی کندی در نمودار (RMSD) اکسیژن های اتری دیده می شود. بالعکس اتم های اسکلت کربنی از سطح مونت موریلونیت دور تر هستند و برهمکنش ضعیف تری با سطح دارند. برهمکنش ضعیف تر باعث تحرک بیشتر اتم های کربن می شود و این امر به صورت شیب بیش تر در نمودار (RMSD) خود را نشان می دهد. از آن جا که برای رسم (RMSD) هر دو نوع اتم کربن و اکسیژن از اولین پیکربندی بعد از رسیدن به تعادل به عنوان حالت اولیه استفاده شده است شروع هر دو نمودار از عدد صفر می باشد.

تفاوت دیگر در نمودارهای (RMSD) کربن و اکسیژن به میزان افت و خیز نمودارها مربوط می شود. تحرک بالاتر اتم های کربن اسکلتی باعث افت و خیز زیادی در نمودار (RMSD) مربوطه شده است



شکل ۴- میانگین فاصله اکسیژن های اتری شش رشته الیگومر تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر با سطح مونت موریلونیت. نمونه برداری برای رسم نمودار در فاصله های ۱ پیکو ثانیه انجام گرفته است.

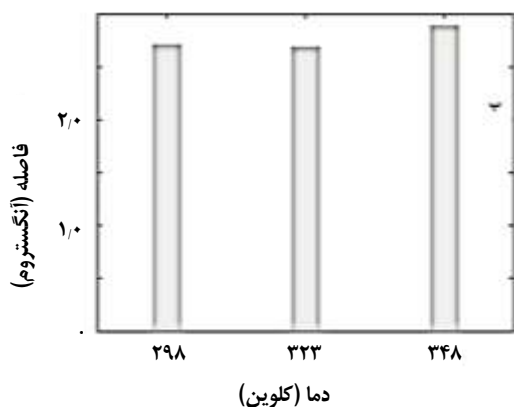
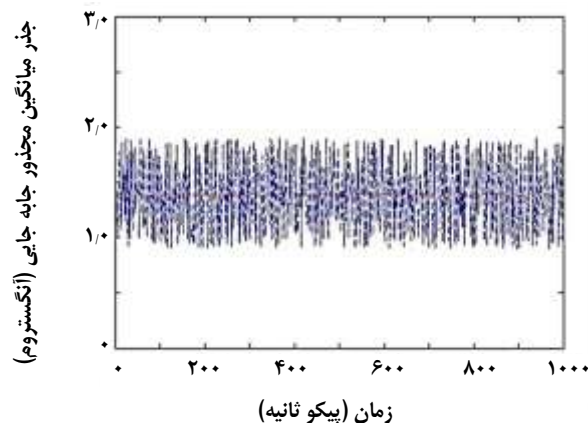
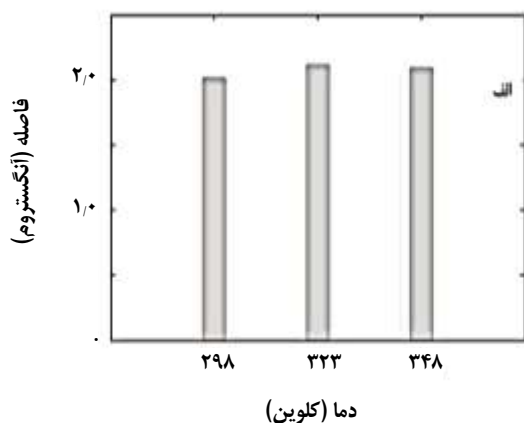
با سطح مونت موریلونیت به مراتب قوی تر از برهمکنش زنجیره کربنی با سطح می باشد. از این یافته ها می توان نتیجه گرفت که جذب زنجیره پلیمری بر روی سطح مونت موریلونیت به کمک اتم های اکسیژن اتری صورت می گیرد و در واقع بر همکنش یون های مثبت کلسیم با اکسیژن های اتری عامل اصلی لایه نشانی رشته های پلی اپوکسی بر روی سطح می باشد.

برای بررسی دقیق تر سازوکار لایه نشانی، جذر میانگین مجذور جا به جایی (RMSD) اتم های اسکلت کربنی و اکسیژن اتری در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد. محاسبه (RMSD) با معادله زیر انجام پذیرفته است [۲۹].

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ (x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2 + (z_i - z_0)^2 \right\}}$$

در این معادله n تعداد نمونه های برداشته شده در طول ۱ نانوثانیه شبیه سازی پس از به تعادل رسیدن سیستم و X و Y و Z ویژگی های اتم ها در دستگاه مختصات دکارتی می باشد. زیروند I نشان دهنده مرحله های نمونه برداری و زیروند صفر مشخص کننده اولین پیکر بندی در مرحله نمونه برداری از داده ها پس از تعادل دما و فشار سامانه می باشد.

نتیجه محاسبه (RMSD) در شکل ۵ نشان داده شده است. همان گونه که اشاره شد این شکل نتیجه محاسبه (RMSD) را پس از تعادل نشان می دهد بنابراین شکل روند افزایشی آرامی را نشان می دهد. در این شکل (RMSD) اتم های اسکلت کربنی



شکل ۶- میانگین فاصله اتم های شش رشته الیگومر تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر جذب شده روی سطح مونت موریلونیت با همدیگر. نمونه برداری برای رسم نمودار در فواصل ۱ میکرو ثانیه انجام گرفته است.

ولی تحرک کم تر اکسیژن های اتری افت و خیز این اتم ها را کاهش داده است. از بررسی نمودار (RMSD) به روشنی دیده می شود که اتم های اکسیژن اتری تحرک کم تری روی سطح مونت موریلونیت دارند که به برهمکنش قوی تر آنها با سطح مربوط است اما اتم های کربن به خاطر برهمکنش ضعیف تر با سطح دارای تحرک بیش تری روی سطح می باشند. سرانجام برای بررسی بیش تر لایه نشانی انجام شده، میانگین فاصله الیگومر های جذب شده روی سطح مونت موریلونیت در شکل ۶ نشان داده شده است. میانگین فاصله رشته های از هم دیگر  $1/387$  آنگستروم و انحراف معیار این فاصله  $0/295$  آنگستروم می باشد. بر اساس فاصله رشته ها از همدیگر می توان دانسیته سطحی الیگومرهای جذب شده روی سطح را یک رشته در حدود  $41 \times 1/4$  آنگستروم مربع به دست آورد که میزان بالایی می باشد و نشان می دهد که رشته ها به صورت فشرده در کنار هم روی سطح جذب می شوند و لایه متراکمی را به وجود می آورند.

شکل ۷- اثر دما بر میانگین فاصله اتم ها از سطح مونت موریلونیت بعد از تعادل سامانه.

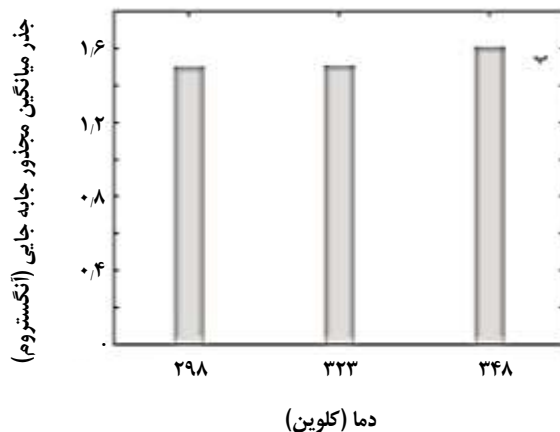
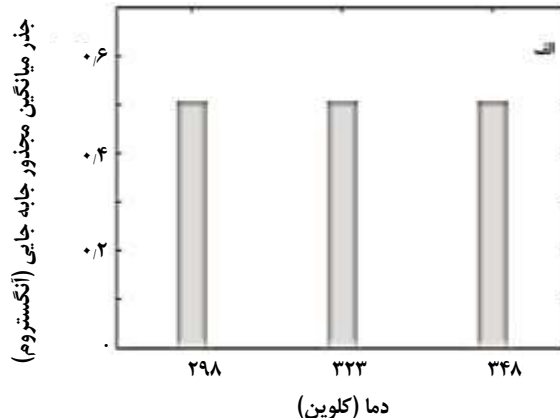
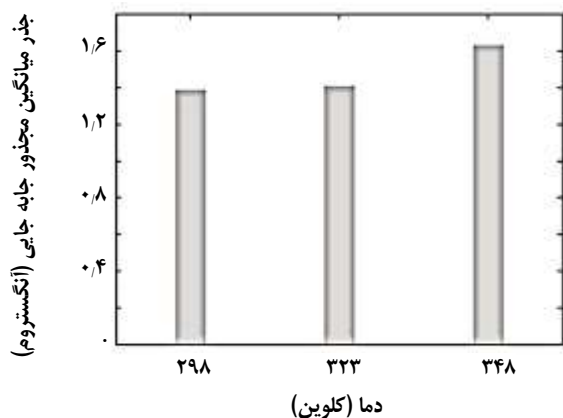
هر چند که تغییرهای در میزان فاصله دیده می شود اما این تغییرها از انحراف معیار فاصله از سطح کوچک تر می باشند و نمی توانند تغییرات معنی داری باشند و به افت و خیزهای تصادفی سامانه که طبیعت شبیه سازی های دینامیکی است مربوط می باشند. بررسی شکل ۷ گویای این مطلب است که تغییرات دما از ۲۹۸ تا ۳۴۸ (یعنی تغییر ۵۰ کلوین) اثر محسوسی بر روی فاصله اتم ها از سطح ندارد و لایه نشاندگی شده بر روی سطح در این بازه دمایی به نسبت گسترده پایداری خوبی از خود نشان می دهد.

شکل ۸ اثر دما را بر (RMSD) اتم های اکسیژن اتری (الف) و اسکلت کربنی (ب) نشان می دهد. روند تغییرهای (RMSD) برای اتم های اکسیژن اتری و اسکلت کربنی با هم متفاوت است. در مورد اکسیژن های اتری، تغییرها روندی مشخص را نشان نمی دهد و می توان نتیجه گیری کرد که با افزایش دما تحرک این اتم ها تغییر معنی داری نشان نمی دهد اما در مورد اسکلت کربنی تغییرهای (RMSD) با افزایش دما اندک ولی افزایشی می باشد. این مشاهده را می توان به برهمکنش متفاوت این اتم ها با سطح نسبت داد.

#### نقش دما در فرایند لایه نشانی

در ادامه نقش افزایش دما بر روی لایه تشکیل شده بر سطح مونت موریلونیت مورد بررسی قرار گرفته است. در این بخش پارامترهای مورد نظر در سه دمای ۲۹۸، ۳۲۳ و ۳۴۸ کلوین با هم مقایسه می شوند. فاصله بین این سه دما ۲۵ کلوین می باشد و در مجموع بازه دمایی معمولی مورد استفاده پلیمرها در مصرف های عمومی را پوشش می دهد. شکل ۷ اثر دما را بر فاصله اتم های اکسیژن اتری (الف) و اسکلت کربنی (ب) نشان می دهد. دقت در این دو شکل نشان می دهد که تغییرهای فاصله اتم ها از سطح با تغییرهای دما محسوس نیست.





شکل ۹- اثر دما بر میانگین فاصله بین اتم‌های تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر پس از تعادل سامانه.

این افزایش در فاصله دمایی ۳۲۳ تا ۳۴۸ کلوین بیش از فاصله دمایی ۲۹۸ تا ۳۲۳ کلوین می باشد. می توان گفت که افزایش دما باعث کاهش فشردگی لایه جذب شده روی سطح می شود و این پدیده در دماهای بالاتر اهمیت بیشتری می یابد. مقایسه شکل های ۷ و ۸ با شکل ۹ نیز این مطلب را تأیید می کند. در شکل ۷ افزایش دما تأثیر محسوسی بر روی فاصله اتم ها از سطح ندارد ولی در شکل ۸ اندکی باعث افزایش (RMSD) اتم های کربن می شود. در مجموع این نتیجه ها تأیید کننده افزایش فاصله افقی رشته های الیگومر از همدیگر با افزایش دما می باشند.

### نتیجه گیری

در این مقاله سازوکار لایه نشانی الیگومرهای تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر بر روی مونت موریلونیت مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه فاصله های اتم های اکسیژن اتری و کربن های اسکلت اصلی الیگومر از سطح مونت موریلونیت نشان می دهد که جذب الیگومر به وسیله برهمکنش های قوی یون های کلسیم مونت موریلونیت که دارای بار مثبت هستند و اتم های اکسیژن اتری دارای جزئی بار منفی انجام می پذیرد. داده های (RMSD) اتم های کربن و اکسیژن نیز همین نتیجه را تأیید می نماید. بررسی (RMSD) این اتم ها نشان می دهد که اتم های اسکلت کربنی در مقایسه با اکسیژن های اتری دارای تحرک بیشتری هستند که نشان دهنده برهمکنش قوی تر اکسیژن های اتری با سطح مونت موریلونیت می باشد. همچنین میانگین فاصله بین زنجیره های تری بیس فنول A دی گلیسیدیل اتر جذب شده روی

شکل ۸- اثر دما بر جذر میانگین مجذور سرعت (RMSD) اتم های اکسیژن اتری (الف) و اسکلت کربنی (ب).

اتم های اکسیژن اتری به دلیل برهمکنش قوی تر با سطح در برابر تغییرهای دما استقامت بیش تری از خود نشان داده و تغییری در تحرک آن ها ایجاد نمی شود اما اتم های اسکلت کربنی به دلیل برهمکنش ضعیف تر، با افزایش دما تحرک بیش تری از خود نشان می دهند و در نتیجه (RMSD) آن ها بالا می رود. البته این افزایش چندان زیاد نیست و به خصوص با توجه به این که افزایش مشخصی در فاصله اتم های کربن از سطح با افزایش دما دیده نمی شود، می توان نتیجه گیری کرد که تحرک اتم های کربن بیش تر در راستای افقی بوده و در راستای عمود بر سطح افزایش محسوسی در تحرک آن ها دیده نمی شود.

به عنوان آخرین بررسی، تغییرهای فاصله میانگین بین رشته های الیگومر در سه دمای گوناگون در شکل ۹ نشان داده شده است. این شکل به صورت مشخصی نشان می دهد که افزایش دما باعث افزایش فاصله بین رشته های الیگومر جذب شده روی سطح می شود.

نانورس ایجاد می‌کند. رشته‌های پلیمر لایه ای متراکم اطراف ذره‌ها تشکیل داده آن‌ها را به صورت کامل در بر می‌گیرند. با افزایش دما فاصله رشته‌های الیگومر از هم افزایش می‌یابد و از تراکم لایه جذب شده روی سطح کاسته می‌شود. مقایسه نتیجه‌های این مطالعه با مطالعه‌های دیگران نشان دهنده تمایل بالای رشته‌های اپوکسی به سطح نانوذره‌های رس و به ویژه مونت موریلونیت می‌باشد. این تمایل بالا سبب تأثیر نانوذرات بر ویژگی‌های پلیمرها حتی در مقدارهای اندک می‌شود [۳۰].

### قدردانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل بابت حمایت‌های انجام گرفته برای پروژه کمال تشکر را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳۱

سطح کمتر از ۱/۴ آنگستروم می‌باشد که نشان دهنده ایجاد پوششی متراکم و بدون خلل و فرج روی سطح می‌باشد. با افزایش دما از ۲۹۸ به ۳۲۳ و ۳۴۸ کلوین، تغییر محسوسی در فاصله اتم‌ها از سطح ایجاد نمی‌شود. دلیل این امر را می‌توان در استحکام پیوندهای ایجاد شده بین رشته‌های الیگومر و سطح یافت. به طور مشابه، (RMSD) اتم‌های اکسیژن اتری نیز با افزایش دما تغییر محسوسی نمی‌کند که نشان دهنده استحکام پیوند بین اکسیژن‌های اتری و کلسیم‌های سطح می‌باشد. البته اندکی افزایش در (RMSD) اتم‌های کربن دیده می‌شود که با توجه به برهمکنش ضعیف‌تر کربن با سطح مونت موریلونیت مشاهده افزایش (RMSD) دور از انتظار نمی‌باشد. با توجه به عدم تغییر فاصله اتم‌های کربن از سطح با افزایش دما، افزایش (RMSD) اتم‌های کربن را می‌توان به افزایش جا به جایی‌های افقی آن‌ها در دماهای بالاتر نسبت داد. این نتیجه گیری با بررسی فاصله بین رشته‌های الیگومر در دماهای بالا مورد تأیید قرار می‌گیرد.

بررسی‌های انجام گرفته در این مقاله نشان می‌دهد که در آمیزه‌های نانورس - اپوکسی، زنجیره اپوکسی بر همکنش مستحکم با سطح ذره‌ها

### مراجع

- [۱] ثابت زاده، مریم؛ باقری، روح‌الله؛ معصومی، محمود، تهیه و بررسی ویژگی‌های آمیخته‌های پلی اتیلن سبک - نشاسته گرمانرم؛ قسمت اول: اثر سازگارکننده ی PE-g-MA بر خواص مکانیکی و رفتار جریان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۲ تا ۵۹ (۱۳۹۲).
- [۲] آشویی، فرزاد؛ موسوی، سید عباس؛ روستا آزاد، رضا، طراحی و ساخت یک واحد آزمایشگاهی برای جداسازی هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید از متان با استفاده از تماس دهنده غشایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱): ۳۳ تا ۲۱ تا ۳۰ (۱۳۹۳).
- [۳] رهبر شمس کار، کبری؛ بیابانی، طیبه؛ سعیدی، محبوبه؛ علایی، ابراهیم، تأثیر نمک‌های پلی فسفات و ناکانول بر اندازه ذره‌های تری کلسیم فسفات در فرایند رسوب گیری آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱): ۳۰ تا ۹۱ تا ۹۸ (۱۳۹۰).
- [۴] محمدی روشنده، جمشید؛ پوراسماعیل سلاکجانی، پیمان؛ اخلاصی کزج، کامل، بنزیره کردن پوسته شلتوک برنج و بررسی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های به دست آمده از آن با پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳): ۳۳ تا ۳۱ تا ۳۹ (۱۳۹۳).
- [۵] کوبکی، یونس؛ امانی، حسین؛ کریمی نژاد، حسین، بررسی خاصیت ضد باکتریایی نانوذرات نقره در پلی استایرن‌های انبساطی دیرسوز و استاندارد، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۵ تا ۱۶۱ تا ۱۷۴ (۱۳۹۵).



- [۶] خانی، وجیهه؛ شریفی، لیلا؛ پیامی، آرش؛ کوهانی، حسین؛ میر حسینی، سید حسین، تهیه نانوپودر روی اکسید به روش سوختن ژل و استفاده از آن در ساخت پوشش های مقاوم به خوردگی کامپوزیتی پلیمر/ روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۱ تا ۱۱ (۱۳۹۴).
- [7] Pizzi A., Mittal K.L., “[Handbook of Adhesives Technology](#)”, Marcel Dekker Inc., New York (2003).
- [8] Gaw K.O., Kakimoto M., [Polyimide-Epoxy Composites](#), *Adv. Polym. Sci.*, **140**: 107-136 (1999).
- [9] Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D., [Epoxy Clay Nanocomposites – Processing, Properties and Applications: A Review](#), *Compos. Part B Eng.*, **45**(1): 308-320 (2013).
- [10] Pavlidou S., Papaspyrides C.D., [A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites](#), *Prog. Polym. Sci.*, **33**: 1119–1198 (2008).
- [11] Ke Y.C., Stroeve P., “[Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites](#)”, Elsevier Inc., Netherlands (2005).
- [12] Theng B.K.G., “[Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes](#)”, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1979).
- [13] Calvert P., [Potential Applications of Nanotubes](#), In: Ebbesen T.W. (Ed.), “Carbon Nanotubes”, Boca Raton, FL: CRC Press (1996).
- [14] Favier V., Canova G.R., Shrivastava S.C., Cavaille J.Y., [Mechanical Percolation in Cellulose Whisker Nanocomposites](#), *Polym. Eng. Sci.*, **37**: 1732-1739 (1997).
- [15] Chazeau L., Cavaille J.Y., Canova G., Dendievel R., Boutherein B., [Viscoelastic Properties of Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**: 1797-1808 (1999).
- [16] Mark J.E., [Ceramic-Reinforced Polymers and Polymer-Modified Ceramics](#), *Polym. Eng. Sci.*, **36**: 2905-2920 (1996).
- [17] Liu H.Y., Wang G.T., Mai Y.W., Zeng Y., [On Fracture Toughness of Nano-Particle Modified Epoxy](#), *Compos. Part B Eng.*, **42**: 2170-2175 (2011).
- [18] Von W.T., Patten T.E., [Preparation of Structurally Well-Defined Polymer-nanoparticle Hybrids with Controlled/Living Radical Polymerizations](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 7409-7410 (1999).
- [19] Herron N., Thorn D.L., [Nanoparticles: Uses and Relationships to Molecular Cluster Compounds](#), *Adv. Mater.*, **10**: 1173-1184 (1998).
- [20] Ghiaci, M., [Iterative Force-Field Calculation and Molecular Dynamics of Cyclooctanone](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **7**(1): 33-46 (1988).
- [21] Soleiman-Gorgani S., Samadzadeh M., [Design of a New Nano Hinge Molecular Machine Based on Nitrogen Inversion: Computational Investigation](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**(1): 11-15 (2016).
- [22] Fatemi S.M., Foroutan M., [Molecular Dynamics Simulations of Freezing Behavior of Pure Water and 14% Water-NaCl Mixture Using the Coarse-Grained Model](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**(1): 1-10 (2016).

- [23] Zhang X., Wu Y., Chen X., Wen H., Xiao S., [Theoretical Study on Decomposition Mechanism of Insulating Epoxy Resin Cured by Anhydride](#), *Polymers*, **9**: 341-350 (2017).
- [24] Zhang J., Zhang T., Guan T., Ruan P., Ren D., Die W., Yu H., Li T., [Spectroscopic and Molecular Modeling Approaches to Investigate the Interaction of Bisphenol A, Bisphenol F and Their Diglycidyl Ethers with PPAR \$\alpha\$](#) , *Chemosphere*, **180**: 253-258 (2017).
- [25] Viani A., Gualtieri A.F., Artioli G., [The Nature of Disorder in Montmorillonite by Simulation of X-Ray Powder Patterns](#), *Am. Mineral.*, **87**: 966-975 (2002).
- [26] <http://lammps.sandia.gov/>
- [27] Scocchi G., Posocco P., Fermeglia M., Priol S., [Polymer-Clay Nanocomposites: A Multiscale Molecular Modeling Approach](#), *J. Phys. Chem. B*, **111**(9): 2143-2151 (2007).
- [28] Cygan T.R., Liang J. J., Kalinichev A.G., [Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field](#), *J. Phys. Chem. B*, **108**(4): 1255-1266 (2004).
- [29] Haile J.M., "Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods", John Wiley & Sons Inc., New York (1992).
- [30] Kim D.H., Kim H.S., [Investigation of Hygroscopic and Mechanical Properties of Nanoclay/Epoxy System: Molecular Dynamics Simulations and Experiments](#), *Compos. Sci. Tech.*, **101**: 110-120 (2014).