

# شبیه سازی دینامیک مولکولی نفوذ گاز هیدروژن و اکسیژن در پلی استایرن

فرخنده مظفری\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه خلیج فارس، کدپستی (۷۵۱۶۸)، بوشهر، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، ضریب نفوذ گازهای هیدروژن و اکسیژن و ضریب تراواپذیری گاز هیدروژن در پلی استایرن با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت. با استفاده از میانگین مربع جابه جایی مرکز جرم گاز در پلی استایرن، ضریب نفوذ گازهای هیدروژن و اکسیژن در بازه گسترده دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ کلوین محاسبه شد. نتیجه های این پژوهش نشان داد که ضریب نفوذ محاسبه شده در توافق خوبی با داده های تجربی و نتیجه های شبیه سازی های گذشته هستند. همچنین، نظام نفوذ در دماهای بالاتر، در زمان کوتاه تری در مقایسه با دماهای پایین برقرار می شود. نتیجه های مربوط به وابستگی دمایی ضریب نفوذ، نشان دهنده وابستگی خطی در نمودار لگاریتم طبیعی ضریب نفوذ در مقابل وارون دما در کل بازه دمایی مطالعه شده می باشد. از وابستگی دمایی ضریب نفوذ، انرژی فعال سازی نفوذ مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین نتیجه های ضریب تراواپذیری محاسبه شده نشان دهنده توافق بهتر نتیجه های این پژوهش با داده های تجربی در مقایسه با شبیه سازی های پیشین می باشد. بررسی تابع توزیع شعاعی بین گاز نفوذی و بخش های گوناگون زنجیره پلیمری در دماهای متفاوت نشان می دهد که مولکول های گاز در فاصله کم تری از گروه فیل در مقایسه با گروه آلیفاتیک قرار می گیرند. همچنین مقایسه رفتار گاز اکسیژن و هیدروژن در مجاورت زنجیره پلیمری، نشان می دهد که گاز هیدروژن در مقایسه با گاز اکسیژن به دلیل اندازه کوچک تر در فاصله نزدیک تری نسبت به زنجیره پلیمری قرار می گیرد ولی برهمکنش ضعیف تری با زنجیره پلیمری دارد.

**واژه های کلیدی:** پلی استایرن، شبیه سازی دینامیک مولکولی، ضریب تراواپذیری، ضریب نفوذ

**KEYWORDS:** Diffusion coefficient, Molecular dynamics simulation, Permeability coefficients, Polystyrene

## مقدمه

غشاء های پلیمری می باشد. بنابراین، تعیین ضریب نفوذ و ضریب تراوایی گازها در پلیمرها در بسیاری از فرایندهای صنعتی مانند جداسازی گازها با تراوایی انتخابی با غشای پلیمر، پوشش های محافظ، بسته بندی مواد غذایی بسیار مهم هستند. از آنجایی که اکسیژن مهم ترین گاز برای انسان و تمام موجودات زنده محسوب می شود، ویژگی های انتقالی اکسیژن از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

تحرك گازها در پلیمرها نه تنها از دیدگاه نظری بلکه از دیدگاه عملی نیز یک موضوع جذاب است. توسعه روش های مؤثر برای جداسازی اجزاء مخلوط های سیال که همیشه در صنعت مورد توجه بوده است، در سال های اخیر به دلیل بحران انرژی بیش تر مورد توجه قرار گرفته است [۴-۱]. یکی از روش های مورد استفاده در مطالعات علمی و آزمایشگاه های صنعتی، تراوایی انتخابی یا انتقال سیال از طریق

\* عهده دار مکاتب

+E-mail: mozaffarif@pgu.ac.ir

شعاعی بین گاز نفوذی و بخش‌های گوناگون زنجیره پلیمری، جهت‌گیری و میزان برهمکنش گاز نفوذی با زنجیره پلیمری در دماهای متفاوت بررسی شد.

## بخش نظری

### شبیه‌سازی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مخلوط پلی‌استایرن و گاز نفوذکننده هیدروژن و اکسیژن در بازه گسترده‌ای از دما، در حد فشار صفر نفوذکننده انجام شد. پارامترهای انرژی پتانسیل در مرجع [۲۳] گزارش شده است. پارامترهای مربوط به کربن‌های آلیفاتیک و هیدروژن همانند پارامترهای مربوط به پلی‌الفین‌ها [۲۴] و گروه فینیل پلی‌استایرن همانند پارامترهای گروه بنزن در مطالعه جرجسن<sup>۳</sup> و سیورانس<sup>۴</sup> [۲۵] می‌باشد. پارامترها برای برهم‌کنش متقابل با استفاده از قانون‌های اختلاط لورنتز - برتلو<sup>۵</sup> تعیین شد [۲۶] و زنجیر پلی‌استایرن شامل ۱۰۰ مونومر، مورد استفاده قرار گرفت [۲۳]. از پتانسیل لئارد-جونز و پتانسیل کولنی برای توصیف برهمکنش‌های غیرپیوندی میدان نیرو استفاده شده است. مدل میدان واکنش [۲۶] برای ارزیابی برهمکنش‌های کولنی به کار رفته است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\varepsilon_{rf}-1}{2\varepsilon_{rf}+1} \frac{r_{ij}^2}{r_c^3} \right) \quad (1)$$

که در این معادله  $\varepsilon_{ij}$  عمق چاه پتانسیل،  $\sigma_{ij}$  موقعیتی است که پتانسیل لئارد-جونز صفر می‌شود،  $r_{ij}$  فاصله بین مراکز کره‌های  $i$  و  $j$  است،  $q$  بار،  $\varepsilon_0$  گذردهی خلا،  $\varepsilon_{rf}$  ثابت دی‌الکتریک مؤثر است و  $r_c$  بزرگ‌ترین فاصله‌ای که برهمکنش‌ها محاسبه می‌شوند.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در بازه‌ی دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ کلوین با فاصله‌ی دمایی ۲۰ کلوین انجام شده است. از سامانه تعادلی در دمای ۵۰۰ کلوین و فشار ۱/۰ اتمسفر، ساختار تعادلی پلیمر در دماهای پایین‌تر با ۲۰ کلوین خنک‌تر کردن سامانه در مدت زمان ۳/۰ نانو ثانیه در هر مرحله به دست آمد. پس از آن شبیه‌سازی به مدت ۴/۰ نانو ثانیه برای اطمینان از رسیدن به ساختار تعادلی در هر دما با توجه به چگالی تعادلی انجام شد. پس از اطمینان از تعادلی شدن سامانه در هر دما، سرمایش برای رسیدن به دمای پایین‌تر ادامه یافت. سرانجام، شبیه‌سازی در هر دما، به مدت ۶/۰ نانو ثانیه برای بررسی ویژگی‌های موردنظر انجام شده است. سامانه با دمای برندنس<sup>۷</sup> [۲۷] با زمان آسایش ۰/۲ پیکوثانیه و فشارپای برندنس با

در بسیاری از کاربردهای هیدروژل، سازگاری زیستی اهمیت فراوان دارد و مواد باید نفوذپذیری بالا نسبت به اکسیژن، جذب آب و رطوبت داشته باشند [۵] که بیش‌تر این ویژگی‌ها با یکدیگر مرتبط هستند [۶]. به عنوان نمونه نفوذپذیری نسبت به اکسیژن به میزان آب در این مواد مرتبط است و همچنین زیست‌سازگاری این مواد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اکسیژن یکی از مهم‌ترین عامل‌ها در نظر گرفته شده در پدیده نفوذ می‌باشد کنترل نفوذ اکسیژن از اهمیت ویژه‌ای در فرایند تخریب اکسایشی پلیمرها، پوشش‌های محافظ و در طراحی غشاهای پلیمری برای فرایندهای جداسازی، در صنعت بسته‌بندی و در توسعه‌ی مواد زیست‌سازگار برخوردار است. شایان ذکر است که انتشار مولکول‌های کوچک مانند هیدروژن در ماتریس پلیمر، عمر مفید این مواد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک روش مؤثر در بررسی ویژگی‌های تعادلی و دینامیکی سامانه‌های پلیمری است. بازه‌ی زمانی قابل بررسی در این روش از مرتبه چند میکروثانیه است [۷]. بنابراین ویژگی‌هایی را که در این بازه زمانی هستند را می‌توان با این روش مورد مطالعه قرارداد. یکی از این ویژگی‌ها، نفوذ مولکول‌های نفوذکننده کوچک در پلیمرهاست. این روش در سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای برای بررسی سازوکار نفوذ مولکول‌های گاز در پلیمر مورد استفاده قرار گرفته است. در بیش‌تر مطالعه‌های محاسباتی در مورد جذب و نفوذ در پلیمر، پلیمرهای انعطاف‌پذیر زنجیره‌ای با ساختار به نسبت ساده مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و پلی (ایزوبوتیلن) [۱۴-۸] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این حال، برخی از گزارش‌ها در مورد پلیمرهای متشکل از زنجیره‌های سخت [۱۹-۱۵] مورد توجه قرار گرفته‌اند. ای و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۱۸ میلادی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نفوذ هیدروژن و ایزوتوپ‌های آن را در زنجیره‌های پلی‌استایرن با جرم متفاوت در دمای ۲۹۸ کلوین بررسی کردند. در مطالعه پیشین نفوذ آرگون، نیتروژن، متان، دی‌اکسیدکربن و پروپان در پلی‌استایرن [۲۰] بررسی شد. در این مطالعه، روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای محاسبه ضریب نفوذ و ضریب تراواپذیری گاز هیدروژن و ضریب نفوذ گاز اکسیژن در پلی‌استایرن در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ کلوین با فاصله‌ی دمایی ۲۰ کلوین به کار می‌رود. ضریب نفوذ با استفاده از رابطه انیشتین [۲۱] محاسبه شد. با استفاده از ضریب‌های حلالیت به دست آمده از نتیجه‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توسط اسلامی و همکاران [۲۲] ضریب تراواپذیری گاز هیدروژن از روش ذکر شده در مطالعه مولر پلاته<sup>۲</sup> [۲۱] محاسبه شد. همچنین با استفاده از تابع توزیع

(۱) Yi

(۳) Jorgensen Severance

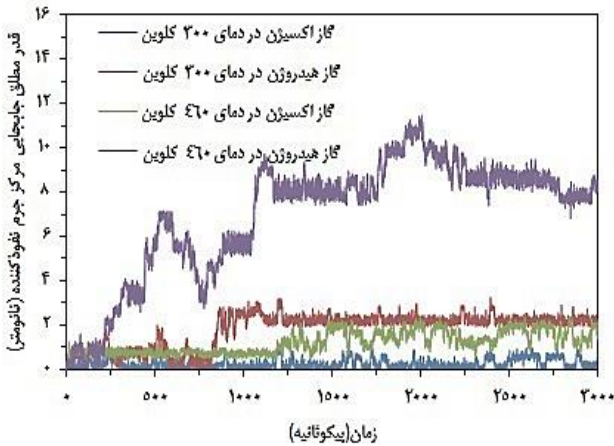
(۵) Lorentz-Berthelot

(۷) Berendsen

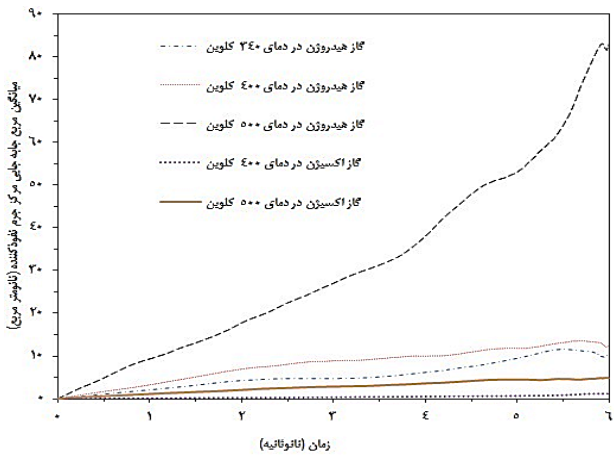
(۲) Müller-Plathe

(۴) Severance

(۶) Cut-off



شکل ۱- جابجایی مولکولهای اکسیژن و هیدروژن از موقعیت اولیه آنها در دمای ۳۰۰ و ۴۶۰ کلوین.



شکل ۲- مسیرهای معمولی مولکول هیدروژن و اکسیژن در پلی استایرن در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ کلوین.

بررسی مسیر نفوذکننده نشان دهنده جابجایی سریعتر نفوذکننده کوچک تر و افزایش میزان جابجایی در دماهای بالاتر است. این شاهدها نشان می دهند که در دمای بالاتر، توزیع دوباره حجم آزاد بیش تر است و مولکولهای نفوذکننده انرژی بیشتری برای غلبه بر انرژی فعال سازی مورد نیاز برای پرش به روزنه تازه را دارند. با توجه به نتیجه های مطالعه های اخیر که نشان دهنده برهمکنش بین ابر الکترونی حلقه آروماتیک با جفت الکترونهای غیرپیوندی<sup>۵</sup> اکسیژن (برهمکنش جفت تنها... پای) و با پیوند پای در ترکیبهای دارای پیوند دوگانه (برهمکنش پای... پای) [۳۰-۳۳] می باشند می توان جابجایی کندتر گاز اکسیژن را افزون بر اندازه بزرگتر نسبت به هیدروژن به این نوع برهمکنشها نیز مرتبط دانست.

زمان آسایش ۵/۰ پیکوثانیه مورد استفاده قرار گرفت طول هر گام زمانی برای الگوریتم پرشی قورباغه ای<sup>۱</sup> ۱/۵ فمتوثانیه بود و همه پیوندها با الگوریتم شیک<sup>۲</sup> تنظیم شده اند. شعاع قطع ۱/۰ نانومتر بود و اصلاح میدان نیرو برای برهمکنشهای کولنی با ثابت دی الکتریک مؤثر ۲/۵ انجام شد [۲۸]. فهرست همسایه اتمی ورله<sup>۳</sup> مورد استفاده قرار گرفت که هر ۱۵ گام زمانی مرتب می شد، و همسایه های با فاصله کم تر از ۱/۱ نانومتر در فهرست گنجانده شدند. دمای انتقال شیشه ای پلی استایرن در مطالعات پیشین [۲۲]، ۳۷۰ کلوین گزارش شده است. پارامترهای پتانسیل لnard-جونز برای محاسبه انرژی برهمکنش بین گاز نفوذی و پلیمر میزبان در مرجع های [۲۲، ۲۹] ذکر شده است. جبهه شبیه سازی شامل یک زنجیره پلیمری و ۵ مولکول گاز می باشد و از کد شبیه سازی یسپ<sup>۴</sup> استفاده شده است [۲۸].

## نتیجه ها و بحث

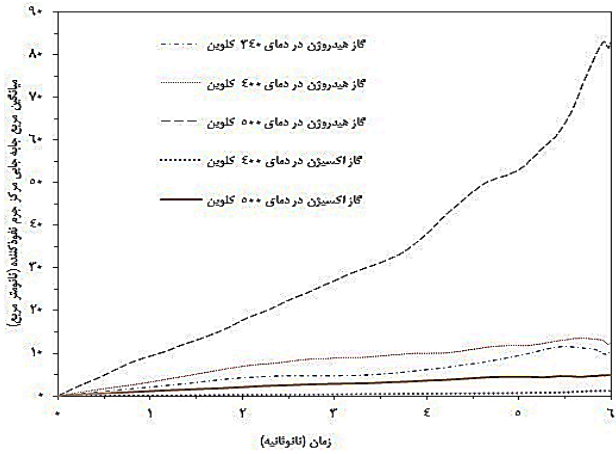
### الف- جابجایی مرکز جرم نفوذکننده

مسیر حرکت گاز نفوذکننده در پلیمر را میتوان با جابجایی نفوذکننده از موقعیت اولیه توسط رابطه  $|r(t) - r(0)|$  محاسبه کرد. جابجایی گاز اکسیژن و هیدروژن در پلی استایرن در دمای ۳۰۰ و ۴۶۰ کلوین در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۱ دیده می شود نفوذکننده در یک فاصله زمانی مشخص در یک روزنه قرار دارد سپس به روزنه همسایه می پرد، که نشان دهنده مکانیسم پرش برای نفوذ گاز نفوذکننده در پلی استایرن است. هنگامی که نفوذکننده در یک روزنه قرار می گیرد دور موقعیت تعادلی خود نوساناتی انجام می دهد که دامنه نوسانهای با توجه به اندازه روزنه ها متفاوت است ولی هیچ حرکتی با این نوسانهای مکانی انجام نمی شود. پس از گذشت زمان، نفوذکننده می تواند پرش سریع خود را به روزنه های همسایه انجام دهد (شکل ۱). همچنین یک عامل مؤثر در فرکانس پرش به روزنه همسایه، اندازه گاز نفوذکننده است که همان گونه که در شکل ۱ دیده می شود تعداد پرشهای گاز اکسیژن بسیار کم تر از گاز هیدروژن است. عامل مؤثر دیگر دما است که با افزایش دما، تحرک زنجیره پلیمری و توزیع دوباره حجم آزاد افزایش یافته و فرکانس پرش فزونی می یابد.

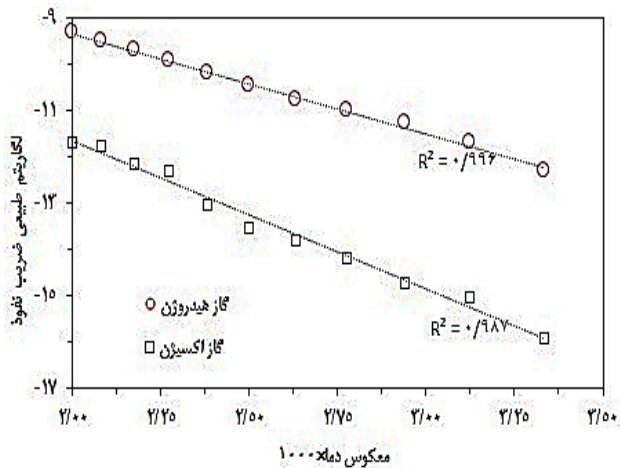
مسیرهای X-Y دو بعدی مرکز جرم گاز اکسیژن و هیدروژن در پلی استایرن در دماهای ۳۰۰ و ۵۰۰ کلوین که به ترتیب دمای پایین تر و بالاتر از دمای انتقال شیشه ای هستند در شکل ۲ نشان داده شده است.

(۱) Leapfrog  
(۳) Verlet  
(۵) Lone-pair (lp)

(۲) SHAKE  
(۴) YASP  
(۶) Lp...π



شکل ۳- میانگین مربع جابه‌جایی مرکز جرم گاز هیدروژن در دمای ۲۴۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ کلوین و گاز اکسیژن در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ کلوین در پلی استایرن.



شکل ۴- نمودار آرنیوس لگاریتم ضریب نفوذ گاز هیدروژن و اکسیژن بر حسب عکس دما، که خط‌چین بهترین خط منطبق شده با نقاط را نشان می‌دهد.

تعیین کننده دینامیک حجم آزاد سامانه است. انرژی فعال سازی از شیب نمودار لگاریتم طبیعی ضریب نفوذ بر حسب وارون دما به دست می‌آید. اگر لگاریتم طبیعی ضریب نفوذ با وارون دما، در بازه دمایی مورد نظر به صورت خطی تغییر کند می‌توان گفت که نوع حرکت‌های پلیمر و برهمکنش‌های کنترل کننده تحرک گاز در این بازه دمایی تغییر نمی‌کنند. نمودار لگاریتم طبیعی ضریب نفوذ بر حسب وارون دما برای گاز هیدروژن و اکسیژن در پلی استایرن میزبان در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ کلوین با فاصله‌ی دمایی ۲۰ کلوین در شکل ۴ نشان داده شده است. داده‌های شکل ۴ نشان می‌دهد که یک رابطه خطی بین لگاریتم طبیعی ضریب نفوذ و وارون دما در کل بازه دمایی مورد مطالعه دیده می‌شود. مقایسه انرژی فعال سازی محاسبه شده در جدول ۱ با نتیجه‌های تجربی [۳۷] توافق خوبی را نشان می‌دهد.

### ب- میانگین مربع جابه‌جایی مرکز جرم نفوذکننده

میانگین مربع جابه‌جایی مرکز جرم نفوذکننده در محدود دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ کلوین در فاصله دمایی ۲۰ کلوین محاسبه شد. نتیجه‌ها برای میانگین جابه‌جایی مرکز جرم گاز هیدروژن در دمای ۲۴۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ کلوین و اکسیژن در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ کلوین در شکل ۳ رسم شده است (شیب این نمودار برای گاز اکسیژن در دمای ۳۴۰ کلوین بسیار کم است و به دلیل عدم وضوح از نمودار حذف شده است). در دمای پایین، حرکت نفوذکننده در زمان‌های کم‌تر از ۵۰۰ میکوثانیه غیرعادی است و پرش‌های بین روزنه‌ای در این بازه زمانی رخ نمی‌دهند که باعث می‌شود نظام نفوذ در زمان‌های بلندتری ایجاد شود [۱۵،۳۳] درحالی که در دمای بالا، نظام نفوذ در زمان کوتاه‌تری برقرار می‌شود. در زمان‌های بلندتر که نظام فیک برقرار می‌شود، میانگین مربع جابه‌جایی با زمان متناسب می‌شود و می‌توان بخش خطی نمودار میانگین مربع جابه‌جایی مرکز جرم مورد نظر بر حسب زمان را برای محاسبه ضریب نفوذ به وسیله یک خط مستقیم منطبق کرد و از شیب خط منطبق شده، ضریب نفوذ محاسبه می‌شود. برای دقت بیشتر ضریب نفوذ محاسبه شده به ویژه در دماهای پایین تر، از ضریب نفوذ به دست آمده از چندین اجرا میانگین گیری شده است. ضریب نفوذ محاسبه شده در دمای ۳۰۰ کلوین در جدول ۱ ذکر شده و با مقدار تجربی [۳۴] و نتیجه شبیه‌سازی پیشین [۳۵] مقایسه شده است. نتیجه‌ها نشان دهنده نفوذ سریعتر گاز هیدروژن در مقایسه با گاز اکسیژن است که با توجه به نتیجه‌های مطالعه‌های پیشین [۳۲-۳۰] می‌توان نفوذ کندتر گاز اکسیژن را افزون بر اندازه بزرگ‌تر نسبت به هیدروژن به برهمکنش‌های بین جفت الکترون‌های غیرپیوندی و پیوند پای در مولکول اکسیژن با الکترون‌های پای حلقه فنیلی نیز مرتبط دانست.

### ج- وابستگی دمایی ضریب نفوذ

نفوذ مولکول‌های کوچک در پلیمرهای لاستیکی از فرایندهای نیازمند انرژی و وابسته به دما می‌باشند [۳۶]. وابستگی دمایی ضریب نفوذ در یک بازه دمایی محدود و در یک فشار مشخص را می‌توان با معادله آرنیوس به صورت زیر بررسی کرد [34]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (2)$$

که در این معادله،  $E_d$  انرژی فعال سازی،  $T$  دما، و  $R$  ثابت گاز است. بخش نمایی این معادله، نشان دهنده کسری از مولکول‌ها است که قادر به تأمین انرژی فعال سازی هستند، که مقدار آن از یک در دمای بالا تا صفر در دمای پایین تغییر می‌کند. سد انرژی فعال سازی به ویژگی‌های حرکتی ماکرومولکول در بازه دمایی مورد نظر وابسته است که

جدول ۱- مقایسه مقدارهای ضریب نفوذ و ضریب تراواپذیری در دمای ۳۰۰ کلوین با نتیجه‌های تجربی و نتیجه‌های شبیه سازی پیشین و انرژی فعال سازی محاسبه شده برای گاز نفوذ کننده هیدروژن و اکسیژن در پلی استایرن.

نتیجه‌های تجربی	نتیجه‌های شبیه‌سازی (پیشین) <sup>ا</sup>	نتیجه‌های شبیه‌سازی (این پژوهش)	کمیت مورد اندازه گیری
۴۳۶ ب	۵۱۰	۴۵۰	ضریب نفوذ $10^{-8}$ (سانتیمتر مربع ثانیه)
۱۱ ب	۲۴	۱۲/۱	
۱۷۰۰ ج	۴۵۰۰	۳۵۳۰	ضریب تراواپذیری $10^{-18}$ (سانتیمتر. شرایط متافری) سانتیمترمکعب ثانیه. پاسکال. سانتیمترمربع)
—	—	۱۸,۰۷۴	انرژی اکتیواسیون نفوذ (کیلوژول مول)
۲۹/۷۰ د	—	۲۶,۷۸	

<sup>ا</sup> مرجع [۳۵] --- ب مرجع [۳۴] --- ج مرجع [۳۸] --- د مرجع [۲۷]

#### د- ضریب تراوا پذیری

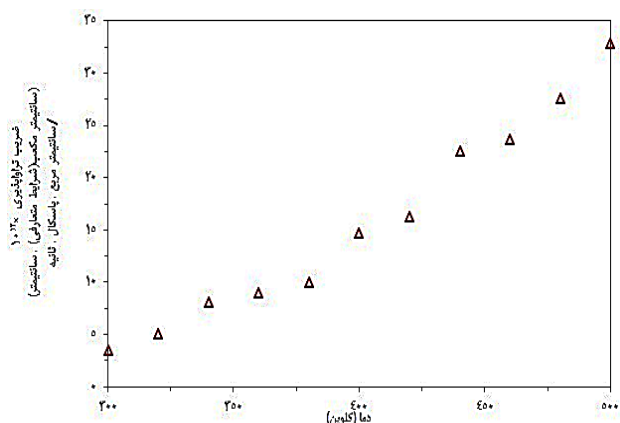
ضریب تراواپذیری گاز هیدروژن را می‌توان از معادله (۳)، با استفاده از ضریب حلالیت که پیش‌تر گزارش شده است [۲۲] و ضریب نفوذ محاسبه شده در این پژوهش محاسبه کرد. جدول ۱ مقایسه ضریب تراوا پذیری محاسبه شده با مقدارهای تجربی [۳۸] و محاسبه‌های شبیه‌سازی پیشین [۳۵] را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ضریب تراواپذیری محاسبه شده بالاتر از مقدار تجربی [۳۸] است که به دلیل بالاتر بودن ضریب حلالیت محاسبه شده در روش‌های شبیه‌سازی رایانه‌ای [۲۲] است. همین روند در ضریب تراواپذیری محاسبه شده در شبیه‌سازی‌های پیشین [۳۵] نیز دیده می‌شود. ضریب‌های تراوا پذیری محاسبه شده در بازه دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ کلوین در شکل ۵ نشان داده شده است.

#### ه- تابع توزیع شعاعی

با بررسی تابع توزیع شعاعی بین گاز نفوذی و بخش‌های گوناگون زنجیره پلیمری در دماهای متفاوت می‌توان جهت گیری گاز نفوذی نسبت به زنجیره پلیمری را از دیدگاه میکروسکوپی نیز مورد بررسی قرارداد. تابع توزیع شعاعی را می‌توان با استفاده از رابطه زیر به دست آورد.

$$g_{a-b}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_a N_b} \left( \sum_i^{N_a} \sum_{j \neq i}^{N_b} \delta(r - |r_{ij}(t)|) \right) \quad (3)$$

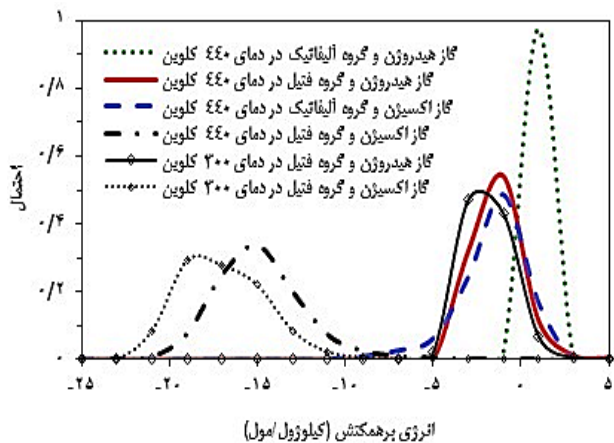
$N_a$  و  $N_b$  چگالی گونه  $a$  و  $b$  حجم  $V$  و  $r_{ij} = r_j - r_i$  است. تابع توزیع شعاعی بین مرکز جرم گاز هیدروژن و مرکز جرم کربن‌های گروه فنیل و گروه آلیفاتیک در دمای ۳۰۰ و ۴۴۰ کلوین در شکل ۶ رسم شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود مولکول‌های گاز در فاصله کم‌تری از گروه فنیل در مقایسه با گروه آلیفاتیکی قرار می‌گیرند. همچنین با افزایش دما میزان برهمکنش گاز با بخش‌های گوناگون زنجیره پلیمری کاهش می‌یابد که در توافق با افزایش تحرک و نفوذ



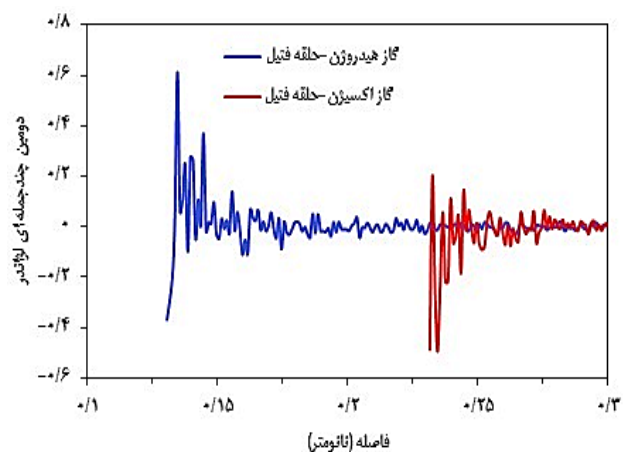
شکل ۵- ضرایب تراواپذیری محاسبه شده گاز هیدروژن در حد فشار صفر به عنوان تابعی از دما.

بیش‌تر گاز و توزیع تندتر حجم آزاد روزه‌های<sup>۱</sup> پلیمر در دماهای بالاتر است. همچنین مقایسه تابع توزیع شعاعی بین گاز هیدروژن و گروه فنیل با تابع توزیع شعاعی مربوط به حلقه‌های فنیل با خودشان نشان می‌دهد که مولکول‌های گاز بین حلقه‌های فنیل واقع شده‌اند. همچنین برای مقایسه رفتار گاز اکسیژن و هیدروژن در نزدیکی زنجیره پلیمری، تابع توزیع شعاعی گاز اکسیژن و هیدروژن با گروه‌های آلیفاتیکی و فنیلی زنجیره پلیمری در دمای ۴۴۰ کلوین در شکل ۷ نشان داده شده است. نتیجه‌های این شکل نشان می‌دهد که گاز هیدروژن در مقایسه با گاز اکسیژن به دلیل اندازه کوچک‌تر در فاصله نزدیک‌تری نسبت به زنجیره پلیمری قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، گاز هیدروژن در مقایسه با گاز اکسیژن، برهمکنش ضعیف‌تری با گروه‌های آلیفاتیکی و فنیلی زنجیره پلیمری دارد. با توجه به نتیجه‌های مطالعات پیشین [۳۲-۳۰]، کاهش فاصله و افزایش برهمکنش گاز اکسیژن با گروه فنیل را می‌توان به برهمکنش جفت الکترون‌های غیرپیوندی و پیوند پای مولکول اکسیژن با الکترون‌های پای حلقه فنیلی نیز مرتبط دانست.

(۱) Hole free volume



شکل ۸- مقایسه میانگین انرژی برهمکنش گاز اکسیژن و هیدروژن با بخش‌های گوناگون زنجیره پلیمری در دمای ۳۰۰ و ۴۴۰ کلوین.

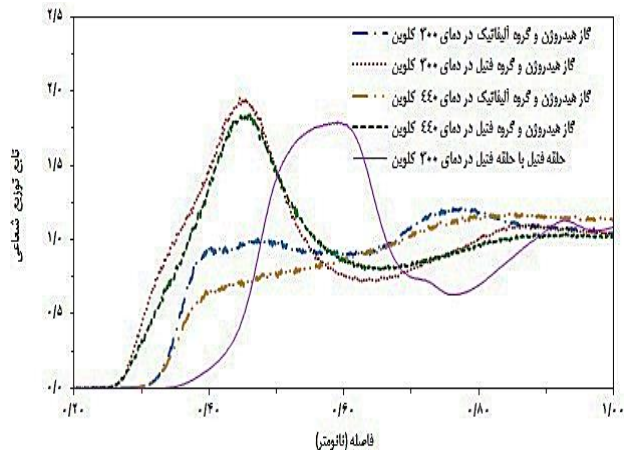


شکل ۹- دومین چندجمله‌ای لژاندر برای مقایسه جهت‌گیری بردار بیکه پیوند در مولکول اکسیژن و هیدروژن نسبت به بردار بیکه حلقه فیل در دمای ۴۴۰ کلوین.

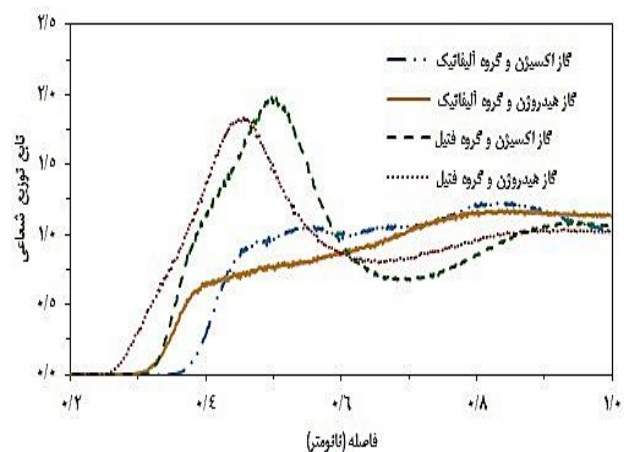
دومین چندجمله‌ای لژاندر برای بررسی جهت‌گیری بردار بیکه پیوند در مولکول گاز،  $u_b$ ، با در نظر گرفتن بردار بیکه‌ای که از حلقه فیل،  $u_n$  می‌گذرد به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$p_2(r) = \frac{3}{2} \langle (u_b \cdot u_n)^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad (4)$$

که در این معادله فاصله بین مراکز دو بردار است. مقدارهای منفی دومین چندجمله‌ای لژاندر برای گاز اکسیژن در شکل ۹، نشان دهنده جهت‌گیری نزدیک به عمود با بردار حلقه فیل را نشان می‌دهد در صورتی که بیش‌تر این مقادیر برای گاز هیدروژن مثبت یا نزدیک به صفر هستند. این اختلاف در چگونگی جهت‌گیری گاز هیدروژن و اکسیژن را می‌توان به برهمکنش‌های جفت الکترون‌های غیرپیوندی و پیوند پای مولکول اکسیژن با الکترون‌های پای حلقه فیل مرتبط دانست که در این جهت‌گیری جفت الکترون‌های



شکل ۶- تابع توزیع شعاعی گاز هیدروژن با بخش‌های گوناگون زنجیره پلیمری در دمای ۳۰۰ و ۴۴۰ کلوین و تابع توزیع شعاعی حلقه‌های فیل در دمای ۳۰۰ کلوین.



شکل ۷- مقایسه تابع توزیع شعاعی گاز اکسیژن و هیدروژن با بخش‌های گوناگون زنجیره پلیمری در دمای ۴۴۰ کلوین.

برای تأیید نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی تابع توزیع شعاعی، انرژی برهمکنش گاز هیدروژن و اکسیژن با گروه آلیفاتیک و فنیلی زنجیره پلیمری در شکل ۸ رسم شده است. همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد نتیجه‌های این شکل نیز نشان می‌دهد که گاز اکسیژن در مقایسه با گاز هیدروژن، برهمکنش بیشتری با گروه‌های فنیلی و آلیفاتیک زنجیره پلیمری دارد و با افزایش دما برهمکنش بین مولکول‌های گاز با زنجیره پلیمری کاهش می‌یابد. نتیجه‌های این شکل نشان‌دهنده برهمکنش بیشتر گاز با گروه فنیلی در مقایسه با گروه آلیفاتیک است که منجر به نزدیک شدن گاز به گروه‌های فنیلی می‌شود. همچنین برای بررسی جهت‌گیری گاز نفوذکننده نسبت به حلقه فیل، بردار پیوند مولکول گاز را نسبت به برداری که دو اتم کربن مقابل حلقه فیل را به هم وصل می‌کند (یکی از این کربن‌ها به گروه آلیفاتیک متصل است) در نظر گرفته شده است.

نسبت به شبیه سازی‌های پیشین [۳۵] در توافق بهتری با نتیجه‌های تجربی است. نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد که نمودار لگاریتم طبیعی ضریب نفوذ گاز هیدروژن و اکسیژن بر حسب وارون دما در کل بازه دمایی خطی است که در توافق با نتیجه‌های پژوهش‌های پیشین [۲۰] است. مقایسه برهمکنش گاز هیدروژن و اکسیژن با زنجیره پلیمری نشان‌دهنده‌ی، برهمکنش ضعیف‌تر گاز هیدروژن با گروه‌های آلیفاتیک و فنیلی زنجیره پلیمری است. همچنین، با افزایش دما میزان برهمکنش گاز با بخش‌های گوناگون زنجیره پلیمری کاهش می‌یابد که در توافق با افزایش تحرک و نفوذ بیشتر گاز در دماهای بالاتر است. مقایسه تابع‌های توزیع شعاعی متفاوت نشان می‌دهد که مولکول‌های گاز بین حلقه‌های فنیلی و در فاصله دورتری از گروه آلیفاتیک قرار می‌گیرند.

### قدردانی

از دانشگاه خلیج فارس به دلیل فراهم کردن زمینه پژوهشی و حمایت‌های مالی تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۰۶، ۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۰۹، ۱۱

غیرپیوندی هر دو اتم اکسیژن و پیوند پای مولکول اکسیژن بهتر می‌توانند با الکترون‌های پای حلقه فنیلی برهمکنش داشته باشند. نتیجه‌های حاصل از بررسی جهت‌گیری گاز نفوذکننده نسبت به حلقه فنیل در توافق با نتیجه‌های مطالعه‌های پیشین [۳۰-۳۲] می‌باشد. با افزایش فاصله دو بردار، مقدارهای دومین چندجمله‌ای لژاندر دور مقدار صفر نوسان می‌کند که نشان‌دهنده جهت‌گیری تصادفی دو بردار با افزایش فاصله است.

### نتیجه‌گیری

ضریب نفوذ گاز هیدروژن و اکسیژن در پلی استایرن در بازه گسترده‌ی دمایی از ۳۰۰ تا ۵۰۰ کلوین با فاصله‌ی دمایی ۲۰ کلوین محاسبه شده است. نتیجه‌ها نشان‌دهنده وجود سازوکار پرش برای نفوذ گاز نفوذکننده در پلی استایرن می‌باشند. ضرایب نفوذ محاسبه شده به خوبی با نتیجه‌های تجربی [۳۴] و نتیجه‌های شبیه سازی پیشین [۳۵] در توافق می‌باشند. مقدارهای ضریب تراوا پذیری محاسبه شده از مقدارهای تجربی [۳۸] بیش‌تر هستند که به دلیل بالاتر بودن ضرایب حلالیت محاسبه شده در روش‌های شبیه‌سازی رایانه‌ای [۲۲] است. شایان ذکر است که ضریب تراوا پذیری محاسبه شده در این پژوهش

### مراجع

- [1] Sistani S., Ehsani M.R., Kazemian H., [Microwave Assisted Synthesis of Nano Zeolite Seed for Synthesis Membrane and Investigation of its Permeation Properties for H2 Separation, Iran. J. Chem. Chem. Eng.\(IJCCE\), 29\(4\): 99-104 \(2010\).](#)
- [2] Marjani A., [Mechanistic Modeling of Organic Compounds Separation from Water via Polymeric Membranes, Iran. J. Chem. Chem. Eng.\(IJCCE\), 36\(6\): 139-149 \(2017\).](#)
- [۳] منوچهریان فرد، م.، بیگی، ح.، اندازه‌گیری ضریب نفوذ بنزوئیک اسید در نانوسیال آب - گاما آلومینا در دمای ثابت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴(۳): ۳۱ تا ۳۹ (۱۳۹۴).
- [۴] قنبری پاکدهی، ش.، پور مظاهری، آ.، توفیقی داریان، ج.، فرخی، ع.، اندازه‌گیری ضریب نفوذ سوخت DMAZ در هوا و تعیین حداقل شعاع انبارداری آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۱): ۳۱ تا ۳۵ (۱۳۹۳).
- [5] Zhang H., Hogen-Esch T.E., Boschet F., Margailian A., Fluorine-19 NMR and Viscometric Studies of a Telechelic Fluorocarbon Derivative of Poly(Ethylene Glycol)S. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*. **37**: 731-732 (1996).
- [6] Lai Y.C., Willson A.C., Zantos G., Ocontact L., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **192** (1993).
- [7] Pan A.C., Jacobson D., Yatsenko K., Sritharan D., Weinreich T.M., Shaw D.E., [Atomic-Level Characterization of Protein-Protein Association, PNAS, 116\(10\): 4244-4249\(2019\).](#)

- [8] Müller-Plathe F., [Molecular Dynamics Simulation of Gas Transport in Amorphous Polypropylene](#), *J. Chem. Phys.*, **96**(4): 3200-3206 (1992).
- [9] Erdtman E., Bohlén M., Ahlström P., Gkourmis T., Berlin M., Andersson T., Bolton K., [A Molecular-Level Computational Study of the Diffusion and Solubility of Water and Oxygen in Carbonaceous Polyethylene Nanocomposites](#), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **54**(5): 589-602 (2016).
- [10] Müller-Plathe F., [Calculation of the Free Energy for Gas Absorption in Amorphous Polypropylene](#), *Macromolecules*, **24**(24): 6475-6479 (1991).
- [11] Tamai Y., Tanaka H., Nakanishi K., [Molecular Simulation of Permeation of Small Penetrants through Membranes. 2. Solubilities](#), *Macromolecules*, **28** (7): 2544-2554 (1995).
- [12] Prici S., Fermiglia M., [Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Gas Diffusion and Solubility in Rubbery Amorphous Hydrocarbon Polymers](#), *Chem. Eng. Commun.*, **190**(10): 1267-1292 (2003).
- [13] Abu-Shargh B.F., [Influence of Tacticity on Solubility of Propene Monomer in Isotactic and Syndiotactic Polypropylene](#), *Polymer*, **45**(18): 6383-6389 (2004).
- [14] Wu H., Xin Y., [Molecular Dynamics Simulation of Gas Diffusion Behavior in Polyethylene Terephthalate/Aluminium/Polyethylene Interface](#), *Compos. Interface*, **24**(9): 915-926 (2017).
- [15] Milano G., Guerra G., Müller-Plathe F., [Anisotropic Diffusion of Small Penetrants in the  \$\delta\$  Crystalline Phase of Syndiotactic Polystyrene: A Molecular Dynamics Simulation Study](#), *Chem. Mater*, **14**(7): 2977-2982 (2002).
- [16] Lim S.Y., Tsotsis T.T., Sahimi M. [Molecular Simulation of Diffusion and Sorption of Gases in an Amorphous Polymer](#), *J. Chem. Phys.*, **119**(1): 496-505 (2003).
- [17] Mooney D.A., MacElroy J.M.D., [The Influence of Intramolecular Chain Dynamics on the Diffusion of Small Penetrants in Semicrystalline Aromatic Polymers](#), *J. Chem. Phys.* **110**(22): 11087-11094 (1999).
- [18] Cuthbert T.R., Wagner N.J., Paulaitis M.E., [Molecular Simulation of Glassy Polystyrene: Size Effects on Gas Solubilities](#), *Macromolecules*, **30** (10): 3058-3065 (1997).
- [19] Yi Y., Bi P., Zhao X., Wang L. [Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Hydrogen and Its Isotopic Molecule in Polystyrene](#), *J. Polymer Res.* **25**(2): 43-48 (2018).
- [20] Mozaffari F., Eslami H., Moghadasi J., [Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Permeation of Gases in Polystyrene](#), *Polymer*, **51**(1): 300-307 (2010).
- [21] Müller-Plathe F., [Permeation of Polymers — A Computational Approach](#), *Acta Polym.*, **45**(4): 259-293 (1994).
- [22] Eslami H., Müller-Plathe F., [Molecular Dynamics Simulation of Sorption of Gases in Polystyrene](#), *Macromolecules*, **40**(17): 6413-6421 (2007).
- [23] Müller-Plathe F., [Local Structure and Dynamics in Solvent-Swollen Polymers](#), *Macromolecules*, **29** (13): 4782-4791 (1996).



- [24] Müller-Plathe F., [Unexpected Diffusion Behavior of gas Molecules in Crystalline Poly\(4-Methyl-1-Pentene\)](#), *J. Chem. Phys.*, **103**(10): 4346-4352 (1995).
- [25] Jorgensen W.L., Severance D.L., [Aromatic-Aromatic Interactions: Free Energy Profiles for the Benzene Dimer in Water, Chloroform, and Liquid Benzene](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(12): 4768-4774 (1990).
- [26] Allen M. P., Tildesley D.J., [Computer Simulation of Liquids](#). Oxford: Clarendon Press; (1987).
- [27] Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R., [Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath](#), *J. Chem. Phys.*, **81**: 3684-3690 (1984).
- [28] Müller-Plathe F., [YASP: A Molecular Simulation Package](#), *Comput. Phys. Commun.*, **78**: 77-94 (1993).
- [29] Srivastava P., Chapman W. G., Laibinis P. E., [Molecular Dynamics Simulation of Oxygen Transport Through \*n\*-Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Gold and Copper](#), *J. Phys. Chem. B*, **113**(2): 456-464 (2009).
- [30] Jain A., Purohit C. S., Verma S., Sankaramakrishnan R., [Close Contacts between Carbonyl Oxygen Atoms and Aromatic Centers in Protein Structures:  \$\pi \dots \pi\$  or Lone-Pair  \$\dots \pi\$  Interactions?](#) *J. Phys. Chem. B*, **111**( 30):8680-8683 (2007 ).
- [31] Gung B.W., Zou Y., Xu Z., Amicangelo J.C., Irwin D.G., Ma S., Zhou H.C., [Quantitative Study of Interactions between Oxygen Lone Pair and Aromatic Rings: Substituent Effect and the Importance of Closeness of Contact](#), *J. Org. Chem.* **73**: 689-693 (2008).
- [32] Jain A., Ramanathan V., Sankaramakrishnan R., [Lone Pair ... Pi Interactions Between Water Oxygens and Aromatic Residues: Quantum Chemical Studies Based on High-Resolution Protein Structures and Model Compounds](#), *Protein Sci.* **18**(3): 595-605 (2009).
- [33] Müller-Plathe F., Laaksonen L., van Gunsteren W.F., [Cooperative Effects in the Transport of Small Molecules Through an Amorphous Polymer Matrix](#), *J. Mol. Graph.*, **11**(2): 118-120 (1993).
- [34] Crank J., Park G.S. [Diffusion in Polymers](#). Academic Press; London and New York: (1968).
- [35] Kucukpinar E., Doruker P., [Molecular Simulations of Small Gas Diffusion and Solubility in Copolymers of Styrene](#), *Polymer*, **44**(12): 3607-3620 (2003).
- [36] Barrer R. M., [Nature of the Diffusion Process in Rubber](#), *Nature*, **140**: 106-107(1937).
- [37] Gao Y., Baca A.M., Wang B., Ogilby P.R., [Activation Barriers for Oxygen Diffusion in Polystyrene and Polycarbonate Glasses: Effects of Low Molecular Weight Additives](#), *Macromolecules*, **27**(24): 7041-7048 (1994).
- [38] Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., ["Polymer Handbook"](#), 4th ed. John Wiley & Sons, Inc. (1999).