

# ارزیابی کمی و دقیق ریزساختار کوپلیمرهای خطی دوتایی با روش شبیه سازی مونت کارلو

## Quantitative and Exact Evaluation of Linear Binary Copolymers Microstructure by Monte Carlo Simulation Method

یوسف محمدی<sup>۱</sup>، محمد نجفی<sup>۲</sup>، وحید حدادی اصل<sup>۲\*</sup>

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱ - دانشکده مهندسی پزشکی، گروه زیست مواد،

۲ - دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۴/۹/۸، پذیرش: ۸۵/۵/۱۰

### چکیده

در این پژوهش، با بکارگیری روش شبیه سازی مونت کارلو، خواص مختلف کوپلیمرهای خطی دوتایی به ویژه نحوه تغییر ریزساختار آنها در برابر عوامل مربوط به کوپلیمر شدن ارزیابی شد. در این راستا، با ارائه الگویی مناسب و جدید برای واکنش شروع، ضمن تصحیح ضعفهای مربوط به الگوهای قبلی ارائه شده توسط سایر پژوهشگران، شبیه سازی انجام شده تا حد بسیار زیادی به واقعیت نزدیک شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که در تمامی سامانه های کوپلیمر شدن دوتایی، در ترکیب درصدی خاص از خوراک، زنجیرهای تولید شده حداکثر تناوب را دارند، به طوری که اعمال این شرط در شرایط کوپلیمر شدن واقعی امکان تولید کوپلیمرهایی با ویژگیهای خاص و مطلوب را امکان پذیر می کند. افزون بر این، ترسیم منحنیهای توزیع عددی و وزنی طول توالیهای همگن برای هر یک از مونومرهای بکار رفته، امکان ایجاد تصویرهای مجازی را میسر می کند که معرف خوبی از ریزساختار واقعی کوپلیمرهاست، به طوری که دسترسی به چنین اطلاعاتی با روشهای تحلیل تجربی امکان پذیر نیست یا بسیار گران و دشوار است.

### واژه های کلیدی

کوپلیمر شدن، شبیه سازی مونت کارلو، تصادفی بودن، توزیع اندازه طول، طول توالی

### مقدمه

زنجیرهای سازنده آنهاست. اعتقاد بر این است که در کوپلیمر، خواص نه تنها تابعی از ترکیب درصد کلی اجزای سازنده است، بلکه به شدت متأثر از نحوه پراکنش واحدهای مونومری در زنجیرهای کوپلیمر است. بنابراین، تعیین ارتباط بین عوامل مرتبط با فرایندهای کوپلیمر

پر واضح است که در تمامی مواد به ویژه پلیمرها، یکی از مهمترین عوامل تعیین کننده خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی ریزساختار آنهاست. در این میان خواص کوپلیمرها یا به عبارت بهتر درشت مولکولهای متشکل از چند نوع مونومر مختلف به شدت تابع ریزساختار

### Key Words

copolymerization, Monte Carlo simulation, randomization, length size distribution, sequence length

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار: haddadi@aut.ac.ir

می‌شود [۹،۱۰]. موفقیت روش شبیه‌سازی در این نوع سامانه‌ها به عوامل مختلفی بستگی خواهد داشت. از عوامل موجود برای انتخاب روش مونت کارلو مناسب در بین روشهای مختلف آن، تعریف مدلی مناسب و جامع از مسئله که قابلیت قرار گرفتن در چهارچوب روش مونت کارلو انتخاب شده را داشته باشد، همچنین تبدیل مدلی نهایی به زبان قابل فهم برای رایانه از مهمترین این عوامل است. باید اشاره شود که صرف نظر از پیشرفتهای فراوان انجام شده در زمینه علوم و فناوری رایانه، عدم تعریف مدل مناسب، عدم رعایت پایه‌های شبیه‌سازی مونت کارلو، بکارگیری روش برنامه‌نویسی غیرحرفه‌ای و در نهایت عدم کدنویسی رایانه‌ای بهینه منجر به نتایج نادرست و غیرقابل اعتماد می‌شود، ضمن آن که در بسیاری از موارد با در نظر گرفتن ویژگیهای روش مونت کارلو، برنامه‌نویسهای نادرست و غیرحرفه‌ای، مدت زمان اجرای کار شبیه‌سازی را از چند ساعت به چند ماه و حتی بیشتر افزایش می‌دهد [۱].

در کار شبیه‌سازی اخیر با استفاده از روش شبیه‌سازی مونت کارلو، ریزساختار زنجیرهای کopolymerی به طور کمی ارزیابی شد. بدین منظور اثر عوامل کopolymer شدن نظیر ترکیب درصد اولیه خوراک و نسبت واکنش پذیری مونومرها روی ویژگیهای نهایی کopolymerهای تولیدی به ویژه اندازه و توزیع اندازه طول توالیهای مختلف مورد توجه قرار گرفته است. شایان ذکر است که تأکید عمده در این کار روی کopolymerهای خطی دوتایی متشکل از مونومرهای A و B است. ضمن آن که امکان بسط مدل ارائه شده برای کopolymerهای متشکل از بیش از دو نوع مونومر نیز امکان پذیر است.

### توصیف مدل و روش شبیه‌سازی

در این پژوهش، با استفاده از روش مونت کارلو مستقیم و غیرشبکه‌ای، فرایند کopolymer شدن بین مونومرهای A و B شبیه‌سازی و تعداد ۳۵ میلیون زنجیر کopolymerی تولید شد. از آنجا که هدف عمده در این کار بررسی ریزساختار کopolymerهاست، با در نظر گرفتن این واقعیت که ریزساختار زنجیرهای کopolymerی در فرایندهای کopolymer شدن متأثر از واکنشهای اختتام و انتقال نیست، بنابراین در مدل ارائه شده تنها واکنشهای شروع و انتشار در نظر گرفته شده است. در این راستا با ارائه الگویی جدید برای مرحله شروع، ضعفهای مربوط به کارهای قبلی گزارش شده توسط سایر پژوهشگران تا حدود زیادی مرتفع و شبیه‌سازی انجام شده به مقدار زیادی به واقعیت نزدیک شد [۱]. مروری بر کارهای انجام شده نشان می‌دهد که در شبیه‌سازیهای انجام شده توسط سایر پژوهشگران یکی از الگوهای سه‌گانه زیر استفاده شده

شدن از یک سو و عوامل تعیین کننده ریزساختار زنجیرهای کopolymer از سوی دیگر بسیار حائز اهمیت به نظر می‌رسد [۴-۱].

با توجه به اهمیت زیاد این موضوع، در طول چند دهه گذشته پژوهشگران بسیاری کوشیده‌اند تا با بکارگیری یکی از دو روش عمده موجود یعنی روشهای مبتنی بر فنون تجربی یا روشهای مبتنی بر محاسبات آماری محض، نحوه پراکنش واحدهای مونومری مختلف را در ساختار زنجیرهای کopolymerی معین کنند. در بین فنون تجربی بکار رفته، روشهای طیف‌سنجی IR، UV، X-ray و NMR به همراه روش تحلیل گرمایی - تفاضلی بیشترین کاربرد را دارند. مبنای کار در تمامی این روشها تعیین طول و طول توالیهای مورد نظر با اندازه‌گیری فاصله متوسط بین دو گروه یا عامل شیمیایی خاص است که قابلیت رهایی به وسیله فنون مورد اشاره را دارا هستند. شایان ذکر است که گروه یا عوامل شیمیایی مورد اشاره می‌توانند درون پیکربندی اصلی زنجیرها یا روی گروهها یا شاخه‌های جانبی کوتاه باشند. با وجود اطلاعات ارزشمند قابل حصول از روشهای یاد شده، وجود محدودیتهای چون گرانی، وابستگی حساسیت به غلظت عوامل شیمیایی و همچنین ماهیت اطلاعات بدست آمده، که به طور عمده متوسط طول توالی است، باعث شده تا بکارگیری این دسته از روشها در تعیین ریزساختار کopolymerها کارایی چندانی نداشته باشد [۷-۵]. برخلاف فنون تجربی، در روشهای آماری، تعیین ریزساختار مبتنی بر معادلات ریاضی است که به طور عمده پایه آماری محض دارند. در بین روشهای آماری موجود، روش برنولی، روش زنجیرهای مارکوفی و همچنین روشهای مبتنی بر نظریه احتمالات بیشترین مقبولیت را دارند. مشابه با فنون تجربی، روشهای آماری اشاره شده نیز با وجود کاربردهای فراوان، شامل محدودیتهای بسیار زیادی هستند که به طور عمده به واسطه فرضیات بکار گرفته شده در استخراج معادلات ریاضی مربوط به هر روش است. شاید یکی از نامناسبترین فرضیات بکار رفته در اکثر این روشها، ثابت در نظر گرفتن غلظت اجزای واکنش دهنده در طول فرایندهای کopolymer شدن است که صحت نتایج بدست آمده از این دسته از مدلها را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۸].

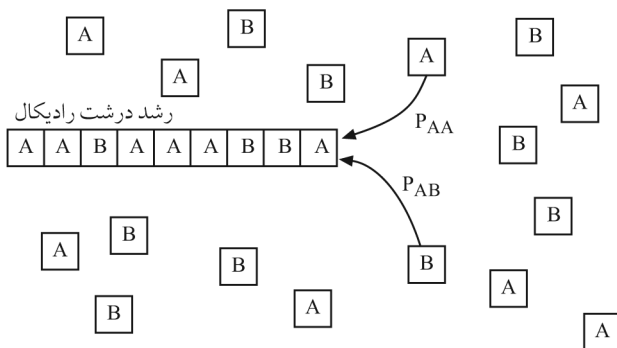
با توجه به محدودیتهای اشاره شده در روشهای قبل، در چند سال اخیر بکارگیری فنونی مبتنی بر شبیه‌سازیهای رایانه‌ای در تعیین خواص مختلف پلیمرها اهمیت زیادی یافته است. در این بین، روشهای شبیه‌سازی مونت کارلو با وجود پیچیدگیهای ذاتی فراوان، بیش از سایر روشهای شبیه‌سازی مورد توجه بوده‌اند. برخلاف فنون تجربی و روشهای آماری، در روشهای شبیه‌سازی مونت کارلو، تمامی وقایع و ساز و کار موجود در فرایند با استفاده از رایانه‌ای مناسب شبیه‌سازی

مونومری که باید به این زنجیر در حال رشد افزوده شود براساس معادلات احتمالی رشد معین می‌شود. احتمال افزوده شدن واحد مونومری از نوع  $j$  به زنجیر رادیکالی در حال رشد با مونومر انتهایی از نوع  $i$  به کمک معادله (۲) معین می‌شود:

$$P_{ij} = \frac{r_i c_i}{r_i c_i + c_j} \quad (2)$$

در این معادله  $r_i$  نسبت واکنش‌پذیری مونومر  $i$  و  $c_i$  و  $c_j$  به ترتیب غلظت مونومرهای  $i$  و  $j$  در لحظه  $t$  است. از سوی دیگر در شبیه‌سازی اخیر فرض بر آن است که با رسیدن درجه پلیمر شدن هر درشت رادیکال در حال رشد به عدد ۳۰۰۰، از رشد زنجیر رادیکالی با ساز و کار تسهیم نامتناسب جلوگیری می‌شود و زنجیر کوپلیمری با درجه پلیمر شدن اشاره شده تولید می‌شود. در مواردی که سامانه کوپلیمر شدن از مدل ماقبل آخر (penultimate model) تبعیت می‌کند، با توجه به اینکه افزایش مونومر به زنجیر پلیمری وابسته به دو مونومر انتهایی زنجیر است، تعداد واکنشهای رشد افزایش یافته ولی این امر خللی در شبیه‌سازی سامانه با روش مونت کارلو ایجاد نمی‌کند. در چنین مواردی مشابه حالت مدل انتهایی با معلوم بودن ثوابت سرعت رشد امکان تعریف احتمالات رشد امکان‌پذیر می‌شود.

بدین ترتیب براساس مدل گفته شده و با در نظر گرفتن چارچوبهای شبیه‌سازی به روش مونت کارلو، برنامه رایانه‌ای مناسب و بهینه به زبان ++C تهیه شد و در سامانه عامل لینوکس اجرا شد. این برنامه قابلیت دارد اطلاعات مربوط به هر زنجیر کوپلیمری را در هر لحظه از زمان کوپلیمر شدن در پوشه‌ای مجزا که مربوط به آن زنجیر خاص است ذخیره کند، تا پس از اتمام فرایند کوپلیمر شدن، براساس اطلاعات ذخیره شده، زنجیر مجازی مورد نظر را احضار کرده، براساس روابطی



شکل ۲ نمایش طرح وار مربوط به نحوه انتخاب نوع مونومر برای اتصال به درشت رادیکال در حال رشد بر اساس احتمالات رشد.

است:

- تولید  $N_p$  عدد زنجیر کوپلیمری به شکل یک به یک

- تولید  $N_p$  عدد زنجیر کوپلیمری به طور همزمان

- تولید  $dN_p$  عدد زنجیر کوپلیمری به طور همزمان و تکرار تا تولید

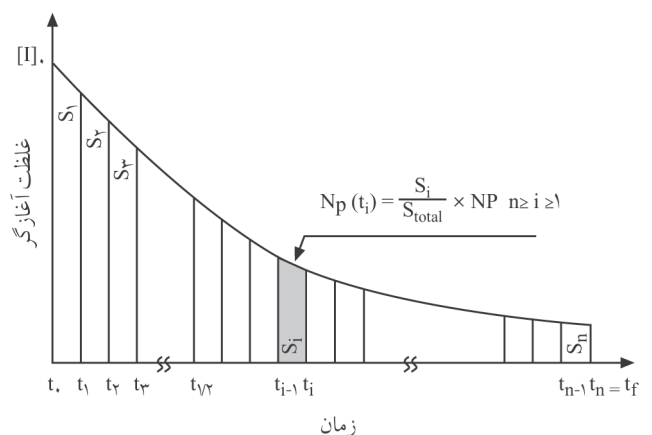
$N_p$  عدد زنجیر کوپلیمری.

همان طور که مشاهده می‌شود تمامی الگوهای ارائه شده با واقعیت مربوط به واکنشهای شروع در فرایندهای کوپلیمر شدن رادیکالی فاصله زیادی داشته، بیانگر ساز و کار حقیقی در این دسته از فرایندها نیست. از این رو در الگوی جدید ارائه شده، تعداد زنجیرهای کوپلیمری که لازم است تا در هر لحظه از فرایند کوپلیمر شدن شبیه‌سازی شوند بر اساس سطح زیر منحنی تجزیه شروع کننده در آن لحظه زمانی خاص مشخص می‌شود. بر این اساس مطابق شکل ۱، تعداد زنجیرهای کوپلیمری  $(N_p(t))$ ، که در فاصله زمانی  $t$  تا  $t+dt$  تولید می‌شوند، از معادله (۱) معین می‌شود:

$$N_p(t) = \frac{S_t}{S_{total}} \times N_p \quad (1)$$

در این معادله  $N_p$  تعداد کل زنجیرهای کوپلیمری است که در فرایند کوپلیمر شدن شبیه‌سازی می‌شوند،  $S_t$  سطح زیر منحنی تجزیه شروع کننده در فاصله زمانی  $t$  تا  $t+dt$  و  $S_{total}$  سطح کل زیر منحنی تجزیه شروع کننده است.

پس از تجزیه شروع کننده، تعداد  $N_p(t)$  زنجیر کوپلیمری به طور همزمان در فاصله زمانی  $dt$  شبیه‌سازی می‌شود. بدین منظور همان طور که در شکل ۲ نیز به طور طرح وار نشان داده شده است، زنجیر رادیکالی  $n$ ام با طول  $DP_n$  انتخاب شده، با در نظر گرفتن مدل انتهایی (terminal model)، نوع



شکل ۱ نمایش طرح وار مربوط به چگونگی انتخاب تعداد رادیکالهای اولیه در هر لحظه از زمان شبیه‌سازی.

$$SLD_w(A_j) = \frac{\text{وزن همگن } j\text{-تایی مونومر } A}{\sum_j (\text{وزن همگن } j\text{-تایی مونومر } A)} \quad (4)$$

در این معادلات  $SLD_w(A_j)$  و  $SLD_n(A_j)$  به ترتیب کسرهای مولی و وزنی طول توالیهای همگن  $j$ -تایی از مونومر  $A$  در کوپلیمر خطی دوتایی است. باید اشاره شود که معادلات مشابهی برای تعیین طول توالیهای همگن  $B$  نیز قابل تعریف است. به راحتی می‌توان مشاهده کرد که با در اختیار داشتن اطلاعات کافی در رابطه با تعداد یا وزن طول توالیهای همگن با طولهای مختلف و بکارگیری معادلات پیشنهادی، تعیین توزیع عددی و وزنی طول توالیها و در نتیجه کمی کردن ریزساختار زنجیرهای کوپلیمر میسر می‌شود. افزون بر این، با تعیین توزیعهای عددی و وزنی طول توالیها و با بکارگیری معادلات آماری مشابه با معادلات بکار رفته برای تعیین متوسط وزن مولکولی پلیمرها، تعیین متوسط عددی و وزنی به همراه شاخص پراکندگی طول توالیهای همگن در کوپلیمر خطی دوتایی به شکل زیر امکان پذیر می‌شود:

$$\overline{SLD_n}(A) = \sum_j SLD_n(A_j) \cdot j \quad (5)$$

$$\overline{SLD_w}(A) = \sum_j SLD_w(A_j) \cdot j = \frac{1}{\overline{SLD_n}(A)} \cdot \sum_j SLD_n(A_j) \cdot j^2 \quad (6)$$

$$SPDI(A) = \frac{\overline{SLD_w}(A)}{\overline{SLD_n}(A)} \quad (7)$$

در مجموعه این معادله‌ها  $\overline{SLD_n}(A)$ ،  $\overline{SLD_w}(A)$  و  $SPDI(A)$  به ترتیب متوسط عددی، متوسط وزنی و شاخص پراکندگی طول توالیهای همگن مونومر  $A$  هستند.

برای مثال طول توالی صد تایی نشان داده شده در شکل ۳ را که بخشی از زنجیر کوپلیمری خطی دوتایی است، در نظر گرفته شده است. اگر هدف تعیین کسر مولی یا وزنی طول توالیهای سه تایی از مونومر  $A$  با وزن مولکولی  $M_A$  باشد، با در نظر گرفتن معادله‌های (۳) و (۴) می‌توان نوشت:

$$SLD_n(A_3) = \frac{6}{10+5+6+3+0+1} = \frac{6}{25} = 0.24$$

$$SLD_w(A_3) = \frac{6(3M_A)}{10(M_A) + 5(2M_A) + 6(3M_A) + 3(4M_A) + 0(5M_A) + 1(6M_A)} = 0.321$$

افزون بر تعریف ارائه شده برای توزیع طول توالیهای همگن، با در نظر

که در ادامه به آنها اشاره خواهد شد، ویژگیهای ریزساختاری مربوط به آن را کمی کند. با توجه به حجم بسیار زیاد محاسبات رایانه‌ای مورد نیاز برای تولید ۳۵ میلیون زنجیر کوپلیمری با درجه پلیمر شدن ۳۰۰۰، از رایانه پنتیوم IV با سرعت پردازش ۲/۴ GHz و حافظه موقت ۱۰۲۴ MB استفاده شد، مدت زمان لازم برای اجرای کامل برنامه به ازای هر مقدار ورودی خاص در حدود ۴ h معین شد.

پر واضح است که تولید و ذخیره اطلاعات مربوط به ۳۵ میلیون زنجیر ۳۰۰۰ تایی نیازمند سرعت پردازش و حافظه رایانه‌ای زیادی است. در حقیقت با در نظر گرفتن سرعت رایانه‌های امروزی، بکارگیری روش مونت کارلو صرفاً برای شبیه‌سازی حجمهایی که در مقیاس نانو هستند امکان پذیر خواهد بود. شاید این امر یکی از بزرگترین محدودیتهای روش مونت کارلو باشد.

### تحلیل اطلاعات حاصل از شبیه‌سازی

در این بخش قبل از بررسی نحوه تحلیل اطلاعات حاصل از شبیه‌سازی، ذکر پاره‌ای از تعاریف پایه‌ای در ارتباط با ریزساختار زنجیرهای کوپلیمری ضروری به نظر می‌رسد. در این راستا به طور کلی در زنجیر کوپلیمری دوتایی متشکل از مونومرهای  $A$  و  $B$ ، طول توالی همگن  $j$ -تایی ( $homoj$ -ad) به طول توالی  $j$ -تایی از مونومرهای  $A$  یا  $B$  و به عبارت بهتر به قطعه هموپلیمری  $j$ -تایی از مونومرهای  $A$  و  $B$  اطلاق می‌شود. از این رو طول توالیهای متشکل از ۱، ۲، ۳ و ... و  $n$  واحد مونومری یکسان به ترتیب همگن یک تایی ( $homomonad$ )  $A$  و  $B$ ، همگن دوتایی ( $homodiad$ )  $AA$  و  $BB$  و همگن سه تایی ( $homotriad$ )  $AAA$  و  $BBB$  نامیده می‌شوند. این در حالی است که طول توالی ناهمگن  $j$ -تایی ( $heteroj$ -ad) به یک طول توالی  $j$ -تایی از مونومرهای  $A$  و  $B$  و به عبارت بهتر به قطعه‌ای  $j$ -تایی از تلفیق مونومرهای  $A$  و  $B$  اطلاق می‌شود. از این رو در زنجیر کوپلیمری دوتایی، ناهمگن دوتایی ( $heterodiad$ )  $AB$  و  $BA$ ، ناهمگن سه تایی ( $heterotriad$ )  $AAB$ ،  $ABB$ ،  $ABA$ ،  $BAA$ ،  $BBA$  و ناهمگن چهارتایی ( $heterotetrad$ ) قابل تعریف خواهند بود. براساس تعاریف گفته شده، در کوپلیمر خطی دوتایی، دو نوع طول توالی همگن  $j$ -تایی و ۲-نوع طول توالی ناهمگن  $j$ -تایی مختلف قابل تعریف است ( $j = 1, 2, 3, \dots$ ). به منظور کمی کردن اطلاعات حاصل از شبیه‌سازی و به عبارت بهتر تعیین توزیع طول توالیهای مختلف در کوپلیمرهای مجازی تولید شده، با استفاده از تعریف توزیع وزن مولکولی پلیمرها معادلات زیر پیشنهاد شده است:

$$SLD_n(A_j) = \frac{\text{تعداد همگن } j\text{-تایی مونومر } A}{\sum_j (\text{تعداد همگن } j\text{-تایی مونومر } A)} \quad (3)$$

قابل تعریف خواهند بود. به منظور نمایش مقادیر مربوط به طول توالیهای مختلف دوتایی در کوپلیمرهای خطی، بکارگیری نمودارهای مثلی بسیار حائز اهمیت به نظر می‌رسد، چرا که نحوه تغییر ریزساختار زنجیرهای کوپلیمری دوتایی با تغییر مربوط به عوامل مختلف واکنشهای کوپلیمر شدن روی این نمودارها به سهولت قابل بررسی است.

## نتایج و بحث

در مجموعه شکل‌های (۴) و (۵) نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای تغییر ترکیب درصد کوپلیمر در برابر تبدیل درصد، همچنین تغییر این عامل در برابر ترکیب درصد خوراک برای مقادیر مختلف نسبت‌های واکنش‌پذیری و ترکیب درصد اولیه خوراک ورودی آورده شده است. شایان ذکر است که منحنیهای نشان داده شده با حرف (الف) مربوط به حالتی است که در آن نسبت فعالیت مونومرهای A و B به ترتیب برابر ۱/۱ و ۰/۵ است، یعنی هر دو نسبت واکنش‌پذیری کوچکتر از واحد فرض شده‌اند، حال آن که نتایج مشخص شده با حرف (ب) مربوط به سامانه‌هایی با نسبت واکنش‌پذیری بزرگتر از واحد و دیگری کوچکتر از واحد هستند که برای این مورد خاص مقادیر ۰/۰۵ و ۲/۵ به ترتیب برای مونومرهای A و B انتخاب شده‌اند. نتایج مشخص شده با حرف (ج) مربوط به حالتی است که نسبت واکنش‌پذیری مونومرهای ذکر شده هر دو بزرگتر از واحد و به ترتیب برابر ۵ و ۱۰ است. افزون بر این، نتایج شبیه‌سازی برای ترکیب درصد‌های اولیه مختلف خوراک ورودی به شکل حروفی روی نمودارها مشخص شده است. به طوری که حروف A، B، C، D و E به ترتیب بیانگر مقادیر ۰/۰۵، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹۵ برای ترکیب درصد اولیه مونومر A در خوراک ورودی است.

با دقت در نتایج بدست آمده و مقایسه آنها با معادله تحلیلی موجود (معادله Skeist)، صحت نتایج شبیه‌سازی به طور کامل تأیید می‌شود. نکته جالب توجه در نتایج بدست آمده امکان پیش‌بینی جهت و مقدار انحراف ترکیب درصد کوپلیمر برای مقادیر مختلف نسبت‌های واکنش‌پذیری است که به شکل بردارهایی برای مقادیر مختلف ترکیب درصد اولیه خوراک ترسیم شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود برای حالتی که نسبت‌های واکنش‌پذیری هر دو کوچکتر از یک است، جهت انحراف در حال دور شدن از نقطه همجوشی (azeotropic point) و برای حالتی که نسبت‌های واکنش‌پذیری هر دو بزرگتر از یک است جهت انحراف به سمت نقطه همجوشی است. از سویی دیگر در شکل ۶ نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای تغییرات

A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B			
																A			
																B			
A	A	B	B	B	A	A	B	B	A	B	B	B	A	A	A	B	A		
A																			
B	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	A	B	B	A	B	B
																			B
B	B	B	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	A	B	A	B	A	B	B
B																			
A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	B	A	B	A	B	A	B			

شکل ۳ طرح کلی مربوط به طول توالی صد تایی از زنجیر کوپلیمری خطی دوتایی برای محاسبه کسر مولی و وزنی طول توالیهای همگن سه تایی از مونومر A.

گرفتن ماهیت کوپلیمرهای خطی دوتایی به نظر می‌رسد که در بین طول توالیهای J - تایی مختلف، بررسی طول توالیهای دوتایی در بردارنده اطلاعات مهم دیگری نیز باشد. نتایج اولیه بدست آمده از این کار شبیه‌سازی مشخص می‌کند که با داشتن اطلاعات کافی در ارتباط با تعداد یا کسر مولی طول توالیهای دوتایی می‌توان در مورد نوع کوپلیمر و همچنین خواص مختلف آن اطلاعات مهمی را کسب کرد. از این رو، نسبت طول توالیهای ناهمگن دوتایی به کل طول توالیهای دوتایی و به عبارت بهتر کسر مولی طول توالیهای ناهمگن دوتایی در زنجیر کوپلیمری خطی دوتایی به شکل زیر تعریف شد:

$$f_{AB} = \frac{\text{تعداد ناهمگن دوتایی}}{\text{تعداد کل دوتایی}} = \frac{N_{AB}}{N_{AB} + N_{AA} + N_{BB}} \quad (۸)$$

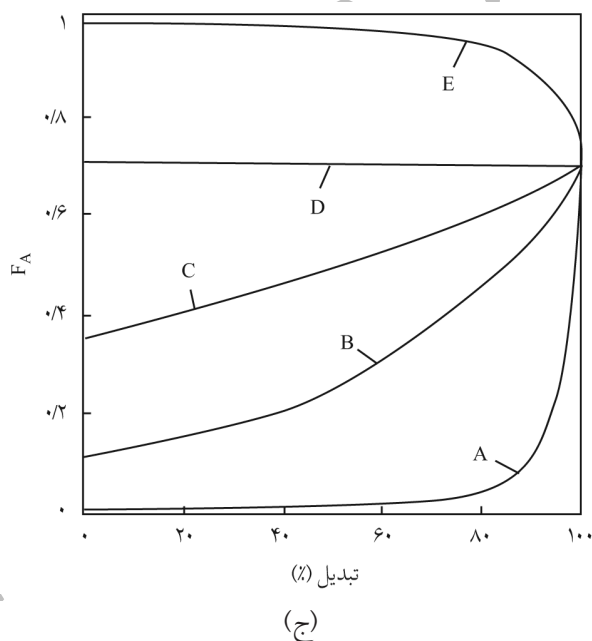
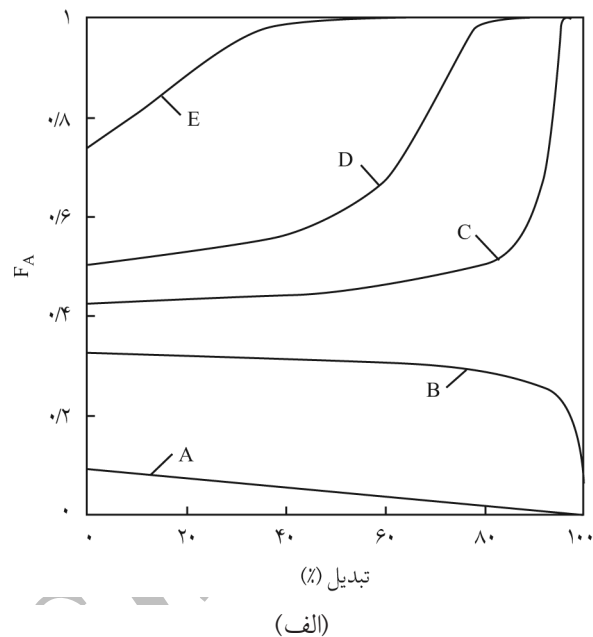
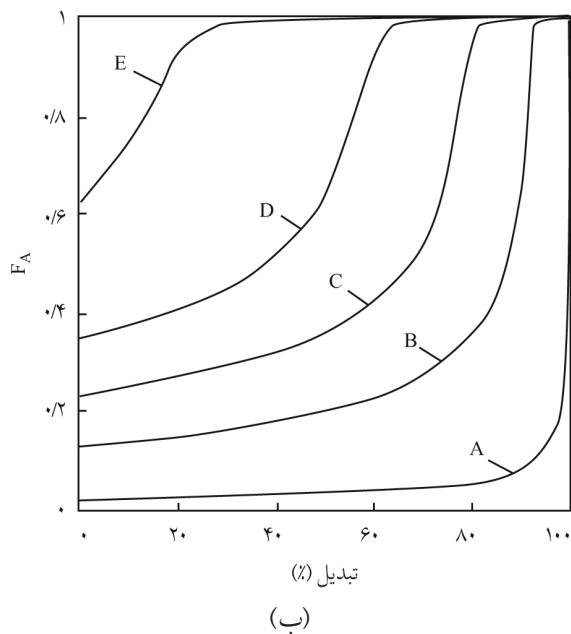
در این معادله  $f_{AB}$  بیانگر کسر مولی طول توالیهای ناهمگن دوتایی است که به آن پارامتر تصادفی اطلاق می‌شود. همچنین  $N_{AA}$ ،  $N_{BB}$  و  $N_{BA}$  به ترتیب بیانگر طول توالیهای دوتایی AA، BB و AB در زنجیرهای کوپلیمری هستند. با دقت در این معادله، مقادیر ویژه زیر قابل استنباط هستند:

$$f_{AB} = 0 \text{ کوپلیمرهای کاملاً قطعه‌ای،}$$

$$f_{AB} = 0/5 \text{ کوپلیمرهای کاملاً تصادفی و}$$

$$f_{AB} = 1 \text{ کوپلیمرهای کاملاً تناوبی.}$$

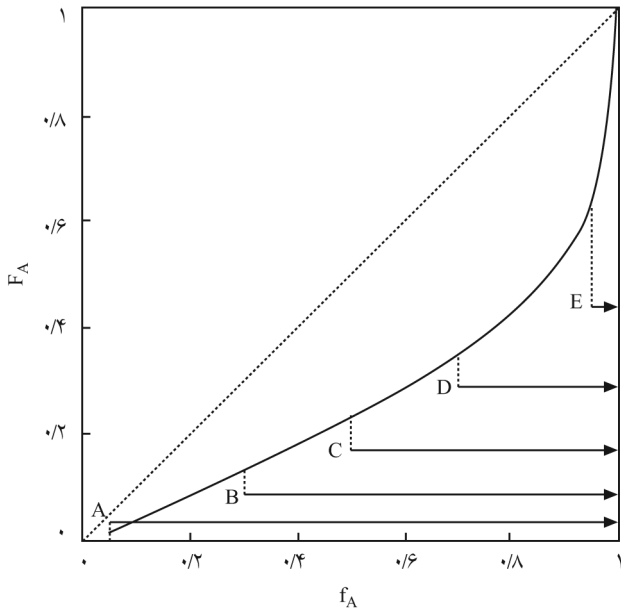
ضمن آن که برای کوپلیمرهای تناوبی - تصادفی مقدار  $f_{AB}$  بین ۰-۰/۵ و برای کوپلیمرهای قطعه‌ای - تصادفی بین ۰/۵-۱ خواهد بود. مشابه با پارامتر تصادفی، مقادیر  $f_{AA}$  و  $f_{BB}$  که به ترتیب بیانگر کسر مولی طول توالیهای دوتایی همگن AA و BB در زنجیرهای کوپلیمری است، نیز



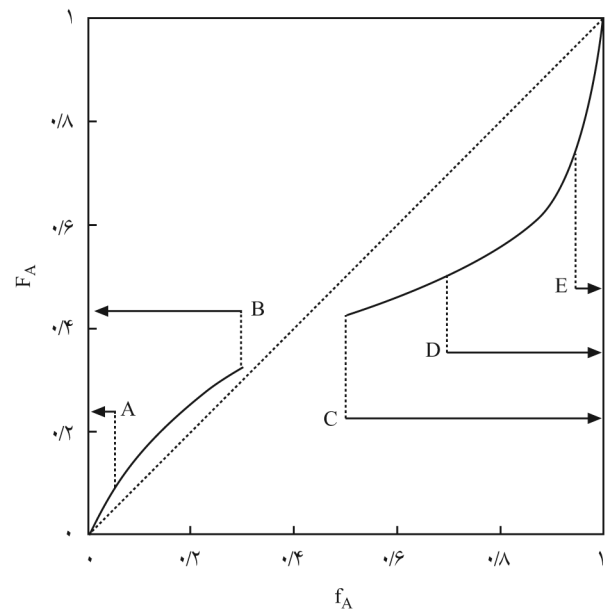
شکل ۴ تغییرات مربوط به ترکیب در صد لحظه ای مونومر A در زنجیرهای کوپلیمری شبیه سازی شده در برابر تبدیل درصد واکنش کوپلیمر شدن.

بستگی دارد چرا که برای مقادیر مختلف ترکیب درصد اولیه خوراک، تغییری در محل ظهور نقطه بیشینه ایجاد نمی شود. در حقیقت با توجه به اینکه در تمامی سامانه های مورد اشاره نسبت واکنش پذیری مونومرهای B بزرگتر از نسبت واکنش پذیری مونومرهای A است، بنابراین در لحظات ابتدایی کوپلیمر شدن، احتمال افزوده شدن مونومرهای B به زنجیرهای رادیکالی در حال رشد با مونومرهای انتهایی B بیشتر بوده،

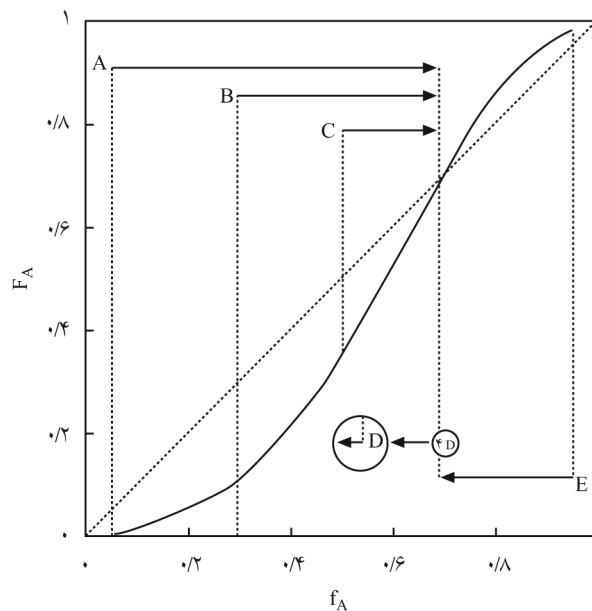
تصادفی زنجیرهای کوپلیمری به شکل نمودارهای مثلی آورده شده است. نکته مهم در تمامی این شکلها مشاهده مقداری بیشینه برای تغییرات  $f_{AB}$  است. در حقیقت در تمامی این سامانه ها، در ترکیب درصدی خاص و بحرانی،  $f_{A_1C_1}$ ، زنجیرهای در حال تولید در آن لحظه حداکثر تناوب را دارد، به طوری که مقدار عددی بیشینه مشاهده شده صرفاً به مقادیر نسبتهای واکنش پذیری دو مونومر نسبت به یکدیگر



(ب)



(الف)



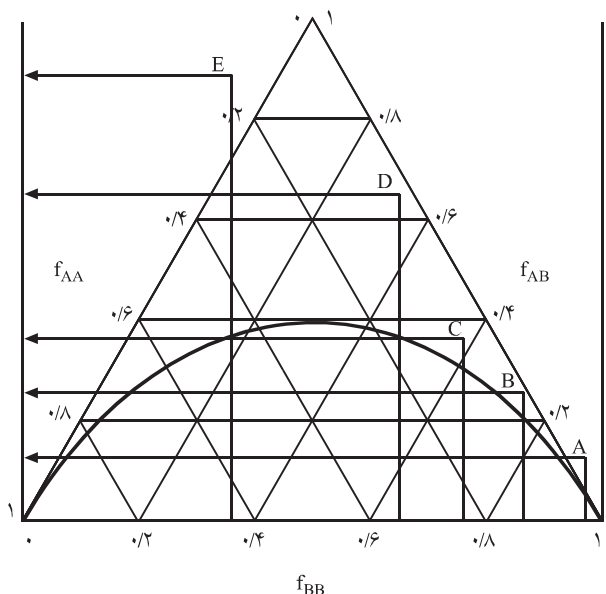
(ج)

شکل ۵ تغییرات مربوط به ترکیب درصد لحظه‌ای مونومر A در زنجیرهای کوپلیمری شبیه‌سازی شده در برابر ترکیب درصد لحظه‌ای مونومر A در خوراک.

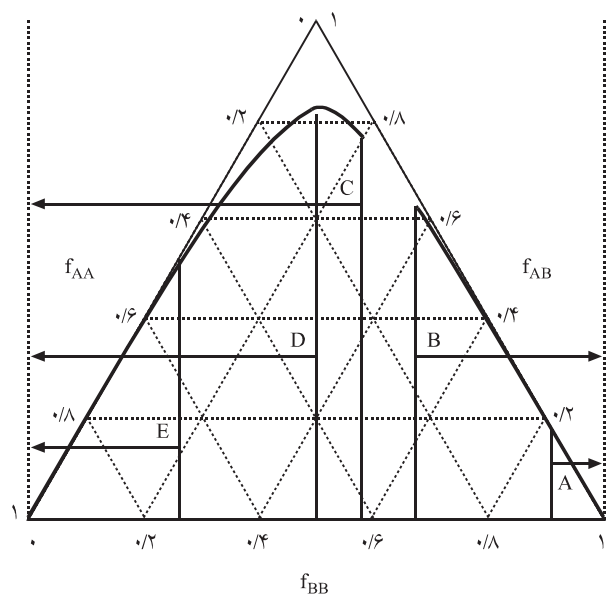
نقاط واقع در سمت راست نقطه بیشینه است، حال آنکه پس از عبور از نقطه بیشینه، به علت تراکم بیشتر مونومرهای A در زنجیرهای تولیدی، با وجود نسبت واکنش پذیری کم مونومرهای A، کسر مولی طول توالیهای دوتایی همگن از نوع A افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر محل

بنابراین مصرف این نوع مونومر در لحظات اولیه به مراتب زیادتر است. بدین ترتیب با گذشت زمان کوپلیمر شدن، همواره کسر مولی طول توالیهای دوتایی همگن از نوع B یعنی  $f_{BB}$ ، کاهش یافته، به مقدار  $f_{AA}$  افزوده می‌شود. وضعیت اشاره شده روی نمودارهای مثلثی مربوط به

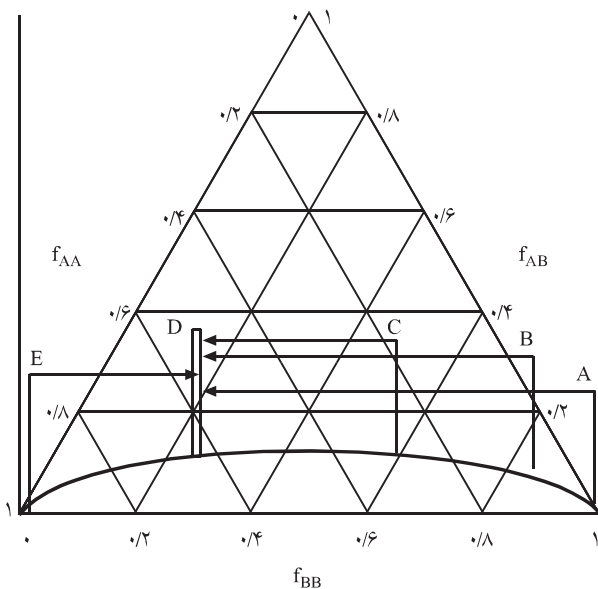




(ب)



(الف)



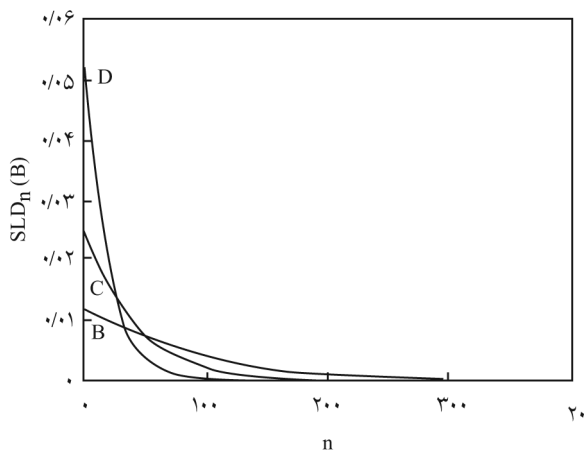
(ج)

شکل ۶ تغییرات مربوط به طول توالیهای همگن و ناهمگن دوتایی در زنجیرهای کوپلیمری شبیه سازی شده به شکل نمودارهای مثالی.

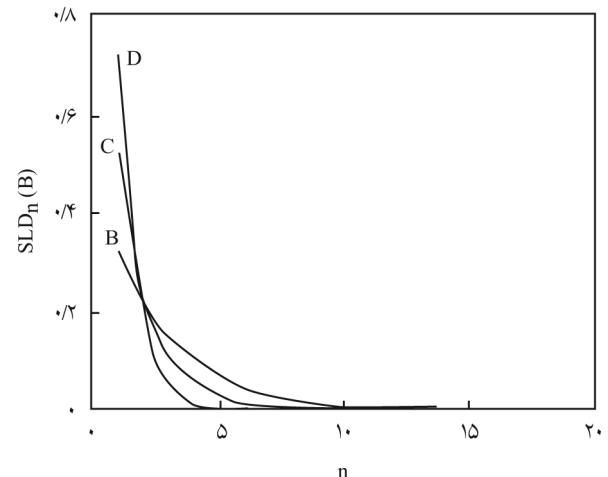
می رسد که علاوه بر روش شبیه سازی بکار گرفته شده، با بکارگیری روابط آماری موجود، پیش بینی ترکیب درصد لحظه ای در نقطه بیشینه امکان پذیر باشد. همان طور که اشاره شد نقطه بیشینه جایی است که زنجیرهای تولیدی حداکثر تناوب را دارند. بنابراین، به منظور افزایش تناوب در زنجیرهای کوپلیمری لازم است تا براساس معادله (۲)، مقادیر

ظهور نقطه بیشینه جایی است که ترکیب درصد لحظه ای مونومر A اثر نسبت واکنش پذیری بیشتر مونومر B را خنثی کرده، احتمال ورود مونومرهای A و B به زنجیرهای در حال رشد یکسان می شود. این امر منجر به تولید زنجیرهای کوپلیمری با حداکثر تناوب مجاز در آن تبدیل درصد بحرانی برای نسبتهای واکنش پذیری داده شده می شود. به نظر

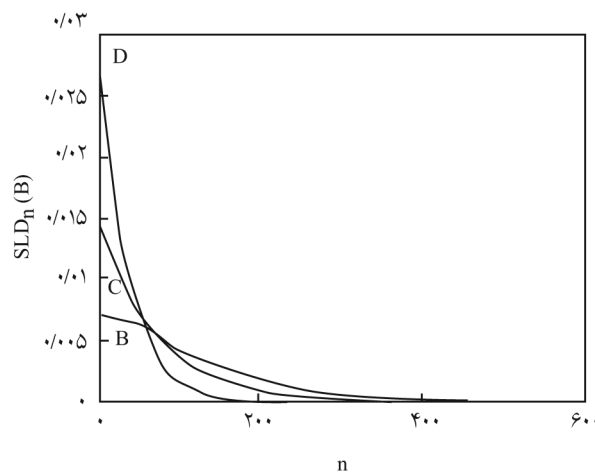




(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۷ منحنیهای توزیع عددی طول توالیهای همگن از مونومر B برای زنجیرهای کوپلیمری شبیه سازی شده.

$$f_{A, Cr} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{r_A}{r_B}}} \quad (10)$$

بدین ترتیب مشاهده می شود که ترکیب درصد بحرانی خوراک که منجر به حداکثر تناوب در زنجیرهای تولیدی می شود صرفاً به نسبتیهای واکنش پذیری دو مونومر بستگی داشته، متأثر از عوامل دیگر سامانه های کوپلیمر شدن نیست.

از نظر عملی پیش بینی ترکیب درصد بحرانی برای تولید کوپلیمرهایی با حداکثر یا حداقل تناوب بسیار حائز اهمیت است، چرا که خواص مختلف کوپلیمرها همان طور که اشاره شد به شدت متأثر از ریزساختار

احتمالات نامتجانس یعنی  $P_{AB}$  و  $P_{BA}$  به طور همزمان افزایش یابند، یعنی حاصل ضرب این دو مقدار در یکدیگر برای نسبتیهای واکنش داده شده حداکثر شود. از آنجا که حاصل جمع این دو نسبت همواره مقداری ثابت و بین صفر و ۲ است، بنابراین مطابق با قوانین جبری، حاصل ضرب اشاره شده زمانی حداکثر می شود که این دو مقدار برابر باشند، یعنی:

$$P_{AB} = P_{BA} \quad (9)$$

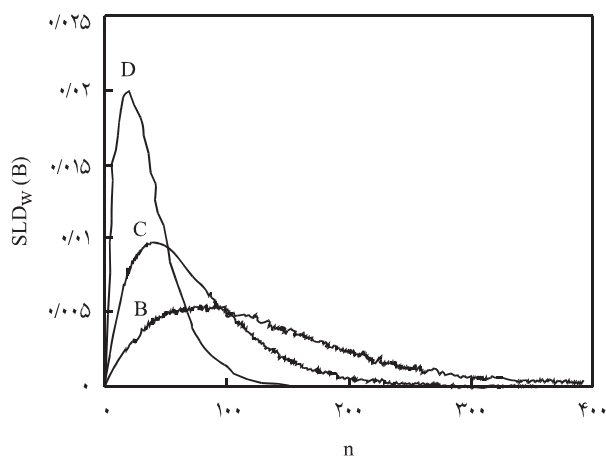
با جایگذاری مقادیر  $P_{AB}$  و  $P_{BA}$  از معادله (۲) و ساده سازی عبارت بدست آمده، معادله (۱۰) برای پیش بینی ترکیب درصد بحرانی خوراک حاصل می شود:

که در ترسیم این دسته از نتایج از معادله‌های ذکر شده در بخش‌های قبل استفاده شده است. به روشنی می‌توان مشاهده کرد که ارزیابی کمی توزیع طول توالیهای مختلف برای کوپلیمرهای دوتایی با استفاده از روش شبیه‌سازی مونت کارلو یکی از مهمترین نقاط قوت این پژوهش است که امکان تجسم ریزساختار زنجیرهای کوپلیمری را با دقت بسیار زیاد برای حالت‌های مختلف میسر می‌سازد.

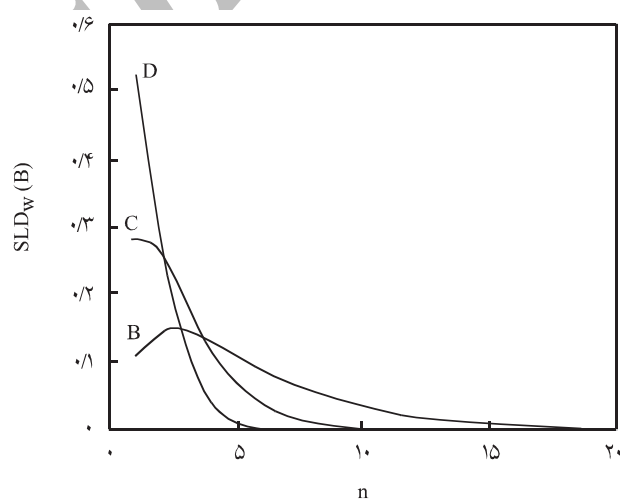
نتایج بدست آمده مؤید آن است که با افزایش نسبت واکنش پذیری مونومر B، امکان مشاهده طول توالیهای همگن طویل‌تر از این مونومر نیز افزایش می‌یابد که این موضوع با افزایش پهنای منحنیهای توزیع طول توالیها قابل پیگیری است. از سوی دیگر با افزایش ترکیب درصد اولیه مونومر B برای هر جفت نسبت واکنش پذیری داده شده، امکان

آنهاست. به عنوان مثال برای کاهش مقدار بلورینگی در کوپلیمر لازم است تا پراکنش مونومرها تا حد ممکن در زنجیرها تصادفی شود. بنابراین، با بکارگیری رابطه استخراج شده در این پژوهش و محاسبه ترکیب درصد بحرانی خوراک برای نسبت‌های واکنش پذیری داده شده می‌توان کوپلیمری با حداکثر تناوب برای هر جفت مونومر خاص تولید کرد، مشروط بر اینکه با بکارگیری ساز و کار مناسب، ترکیب درصد بحرانی محاسبه شده برای خوراک در سرتاسر زمان کوپلیمر شدن ثابت نگه داشته شود.

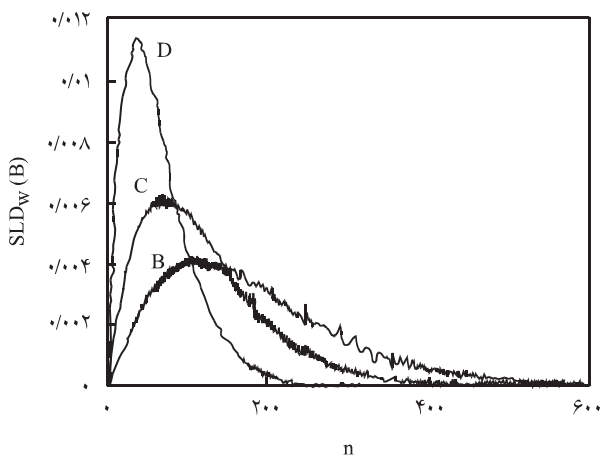
در مجموعه شکل‌های ۷ و ۸ اثر نسبت واکنش پذیری مونومرها به ترتیب روی توزیع‌های عددی و وزنی اندازه طول توالیهای همگن از نوع مونومر B برای چند حالت خاص نشان داده شده است. شایان ذکر است



(ب)



(الف)



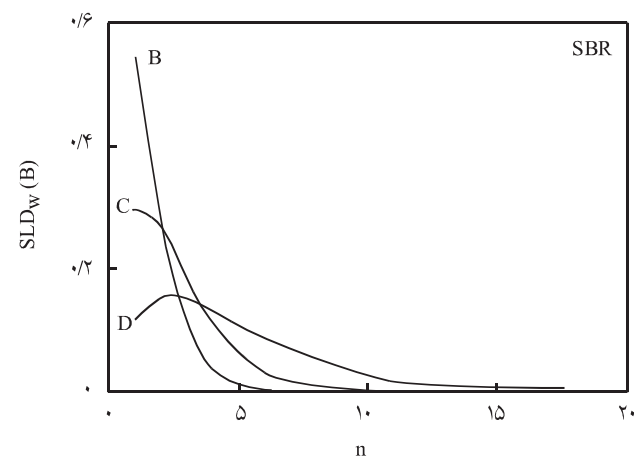
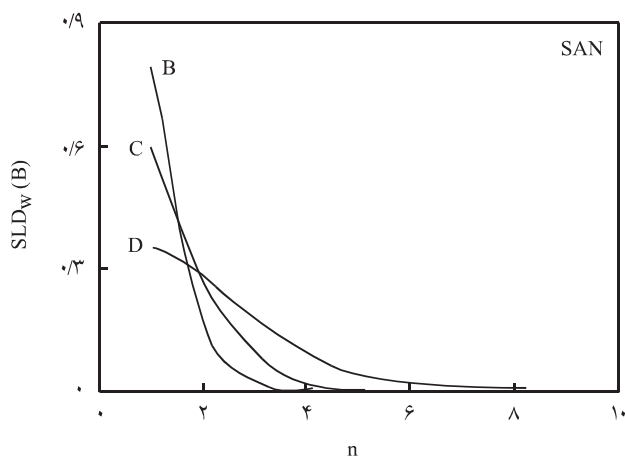
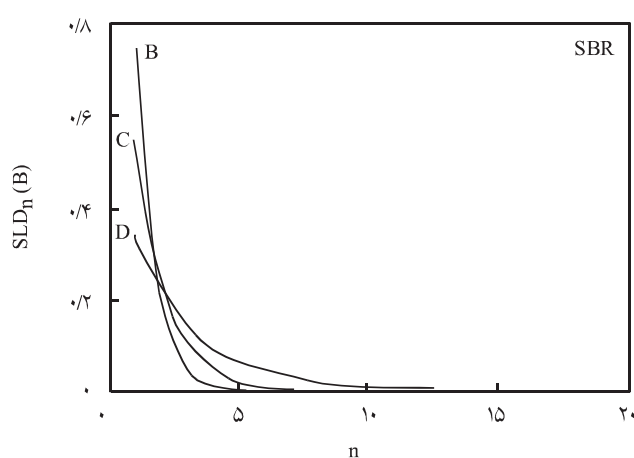
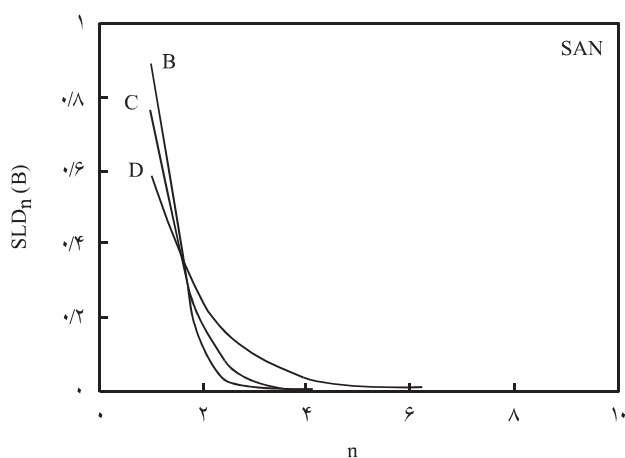
(ج)

شکل ۸ منحنیهای توزیع وزنی طول توالیهای همگن از مونومر B برای زنجیرهای کوپلیمری شبیه‌سازی شده.

تغییرات توزیعیهای عددی و وزنی طول توالیهای همگن از مونومر استیرن در دو کوپلیمر تجاری معروف از این مونومر یعنی پلی (استیرن - آکریلونیتریل) (SAN) و پلی (استیرن - بوتادی ان) (SBR) بر اساس مدل ارائه شده در این شبیه‌سازی در شکل ۹ آورده شده است. در ترسیم این مجموعه از منحنیها نسبت واکنش پذیری مونومر استیرن در SAN و SBR به ترتیب برابر ۰/۲۹ و ۰/۸۳ در نظر گرفته شده است، ضمن آنکه نسبتهای واکنش پذیری مونومرهای آکریلونیتریل و بوتادی ان نیز به ترتیب برابر ۰/۰۲ و ۰/۱۷۳ است. با دقت در نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که در تمامی ترکیب درصدهای اولیه مونومر استیرن در خوراک ورودی، طول توالیهای همگن استیرن در کوپلیمر تجاری SBR به مراتب بزرگتر از کوپلیمر تجاری SAN است. همچنین، با افزایش ترکیب درصد اولیه خوراک در خوراک ورودی، طول توالیهای

مشاهده طول توالیهای همگن B با طول بیشتر افزایش می‌یابد که در این مورد نیز انتقال قله توزیع وزنی طول توالیها به وزنهاي مولکولی بیشتر به همراه کاهش شیب منحنیهای توزیع عددی طول توالیها و گسترش پهنای آنها از نکات بارز قابل مشاهده است.

بدین ترتیب با تهیه و ترسیم چنین منحنیهای نوع کوپلیمر تولیدی اعم از قطعه‌ای، تصادفی یا تناوبی با دقت بسیار زیادی برای حالتیهای مختلف قابل پیش‌بینی است، ضمن آنکه با مشخص شدن کسرهای مولی و وزنی طول توالیهای همگن مختلف، امکان ارزیابی و تخمین کیفی و کمی بسیاری از خواص کوپلیمر به سهولت میسر می‌شود. جالب‌تر آنکه برای تهیه چنین اطلاعات جامع و ارزشمندی، تنها در اختیار داشتن اطلاعاتی در مورد نسبت واکنش‌پذیری مونومرها و ترکیب درصد اولیه خوراک کافی است. به عنوان مثال، نتایج مربوط به



شکل ۹ منحنیهای توزیع عددی و وزنی طول توالیهای همگن از مونومر استیرن برای زنجیرهای کوپلیمری شبیه‌سازی شده در دو کوپلیمر تجاری SAN و SBR.

حائز اهمیت است. از این رو، علاوه بر توزیعهای طول توالیهای همگن که حاوی اطلاعات بسیار دقیقی در مورد ریزساختار زنجیر هاست، ارائه متوسط های اشاره شده در مورد این دسته از منحنیهای توزیع از نقطه نظر کاربردی بسیار سودمند و مفید است.

### نتیجه گیری

نتایج حاصل از شبیه سازی انجام شده در این کار پژوهش نشان می دهد که مدل ارائه شده قابلیت بسیار زیادی در ارزیابیهای کمی و کیفی ریزساختار کوپلیمرهای خطی دوتایی دارد. همچنین، صرف نظر از محدودیتهای روش شبیه سازی مونت کارلو، کدهای رایانه ای تهیه شده با دقت بسیار زیادی قابلیت نمایش ریزساختار و نحوه پراکنش مونومرها را در زنجیرهای کوپلیمری مجازی تولیدی در حالتی مختلف دارند. اما، نکته مهم و شایان ذکر در ارتباط با کار انجام شده، آن است که بکارگیری شبیه سازی ارائه شده اطلاعات ارزشمندی را در مورد ریزساختار و خواص لحظه ای و کلی کوپلیمرها قبل از تهیه آزمایشگاهی آنها در اختیار پژوهشگران و تولید کنندگان مواد پلیمری قرار می دهد، به طوری که دستیابی به چنین اطلاعاتی به کمک روشهای تجربی، در صورت امکان پذیر بودن، نیازمند صرف هزینه و وقت بسیار زیاد خواهد بود.

جدول ۱ تغییرات متوسط عددی و وزنی طول توالیهای همگن از مونومر B برای حالتی بررسی شده در این پژوهش.

$\overline{SLD}_w (B)$			$\overline{SLD}_n (B)$			$f_B$ $r_A$
۰/۷	۰/۵	۰/۳	۰/۷	۰/۵	۰/۳	
۵/۱۲	۲۷۶۵۸	۱۷۴۹۵	۳/۰۵۸۳	۱/۸۸۲۷	۱/۳۷۴۸	۰/۱ و ۰/۵
۱۳۴/۰۹	۷۵/۴۶۵	۳۶/۹۳۳	۷۲/۳۷۶	۳۹/۲۶۴	۱۹/۰۴۷	۰/۵ و ۲/۵
۱۸۴/۲۴	۱۲۰/۱۶	۶۴/۸۶۶	۱۰۴/۴۶	۶۳/۷۷۴	۳۳/۲۵۶	۵ و ۱۰
۱/۶۳۵	۷۰/۴۴۵	۷۰/۱۹۱	۷۰/۸۰۶	۷۰/۲۲۱	۷۰/۰۹۳	SAN
۷/۲۶۵	۳/۷۱۴۳	۲/۱۶۵۸	۴/۱۳۲۳	۲/۳۵۳۶	۷/۵۸۲۸	SBR

همگن از این مونومر افزایش می یابد، به طوری که مقدار این افزایش در مورد SBR قابل ملاحظه تر است. به طور کلی نتایج بدست آمده مؤید آن است که در ترکیب درصدی کمتر مونومر استیرین در خوراک ورودی، SAN عمدتاً تناوبی و در ترکیب درصدی بیشتر تناوبی - تصادفی است حال آنکه در ترکیب درصدی مختلف استیرین در خوراک ورودی، SBR به طور عمده کوپلیمر قطعه ای - تصادفی است. در پایان باید خاطر نشان شود که بررسی تغییرات مربوط به متوسط عددی و وزنی طول توالیهای همگن که در جدول ۱ برای حالتی اشاره شده آورده شده است، نیز در بررسی اثر نسبت واکنش پذیری مونومرها و ترکیب درصد اولیه خوراک روی خصوصیات کوپلیمرهای تولیدی

### مراجع

- Mohammadi Y., Najafi M. and Haddadi-Asl V., Comprehensive Study of Free Radical Copolymerization Using a Monte Carlo Simulation Method, *Macromol. Theory Simul.*, **14**, 325-336, 2005.
- Chanda M., *Advanced Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, Chap. 8, 2000.
- Kissin Y.V., Peculiarities of Ethylene Polymerization Reactions with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: Kinetic Analysis, *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 67-76, 2002.
- Dadmun M.D., Quantifying and Controlling the Composition and Randomness Distributions of Random Copolymers, *Macromol. Theory Simul.*, **10**, 795-801, 2001
- Bouzou B. and Pflüger F., Biospecific Properties of Random Copolymers, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 243-250, 2003.
- Anantawaraskul S., Soares J.B.P. and Wood-Adams P.M., Chemical Composition Distribution of Multicomponent Copolymer Chains, *Macromol. Symp.*, **206**, 69-78, 2004.
- Tobita, H., Copolymerization with Chain Transfer Monomer. 2. Molecular Weight Distribution, *Macromolecule*, **30**, 1693-1700, 1997.
- Koenig J.L., *Chemical Microstructure of Polymer Chains*, 1st ed., Wiley, New York, Chap. 3, 1980.
- Bruns W., Motoc I. and O'Driscoll K.F., *Monte Carlo Application in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin, Chap. 3, 1981.
- Fluendly M., *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*, Marcel Dekker, New York, 45-90, 1970.