

بررسی خواص انرژی زایی پلیمر جدید پرانرژی گلیسیدیل تری آزولیوم متیل نترات در پیشراندهای پاک فضایما با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

رضا اسدی^۱، کیومرث فرهادی^۲، محمد حسین سلطانیانی^۳، محمد غفارزاده^۴

۱- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی
۲- تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده فناوری های نوین
۳- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مکانیک
۴- تهران، دانشیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

چکیده

بررسی و تحقیق بر روی پلیمرهای پر انرژی برای افزایش خواص مکانیکی، ترمودینامیکی و افزایش قدرت انرژی زایی آنها، به عنوان پیونددهنده و نرم کننده پرانرژی با ارزش سوختی بالا در تهیه پیشراندهای با دود کم و بدون خطر انفجار، مورد توجه محققین قرار گرفته است. یکی از پلیمرهای پرانرژی، گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) است. در این مقاله از شبیه سازی دینامیک مولکولی برای مقایسه خواص انرژی زایی GAP و گلیسیدیل آزولیوم متیل نترات (GTP) استفاده شده است. در اصل شکل اصلاح یافته GAP است که در آن گروه عاملی تری آزولیوم متیل نترات به جای گروه آزید اضافه شده است. خواص مکانیکی پلیمر پرانرژی GAP همیشه موضوعی چالش برانگیز در زمینه مواد پرانرژی بوده است. با توجه به خواص حلقه تری آزولیوم-متیل نترات، انتظار می رود خواص مکانیکی و ترمودینامیکی پلیمر پرانرژی GTP از GAP بیشتر باشد. با بررسی های به عمل آمده توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی، مشخص شد که ماده ای پایدار است و خواص مکانیکی GTP نسبت به GAP مانند مدول یانگ (E) و مدول برشی (G) به ترتیب ۱۷٪، ۲۷٪ و ۳۲٪ کاهش و مدول بالک (K)، ضریب پواسون و نسبت K/G به ترتیب ۱۷٪، ۴۲٪ و ۷۱٪ افزایش پیدا کرد. همچنین مشخص شد سرعت انفجار، فشار انفجار و تعادل اکسیژن پلیمر پرانرژی GTP نسبت به GAP، به ترتیب ۵٪، ۱۴٪ و ۲۱٪ افزایش یافت. در نتیجه می توان گفت استفاده از GTP به عنوان ماده ای اصلاح شده GAP در کاربردهای نظیر پیشراندهای پاک و عاری از کلر برای تقویت کننده ها و موتورهای با پیشرانده جامد در فضایماها و همین طور بخش ایمنی خودروها (کیسه های هوا)، افقی روشن دارد.

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای

سال اول، شماره ۲، نسخه ۱،

زمستان ۱۳۹۶، صفحه ۱۴-۳

واژه های کلیدی

پلی گلیسیدیل آزید
گلیسیدیل تری آزولیوم متیل نترات
خواص ترمودینامیکی
خواص مکانیکی
خواص انرژی زایی
دینامیک مولکولی
متریال استودیو

* مسئول مکاتبات:

mghaffarzadeh1970@yahoo.com

مقدمه

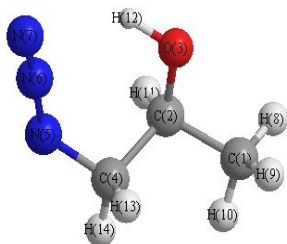
این مقدار انرژی، ویژگی منحصر به فردی در میان نگه‌دارنده‌های پلیمری به حساب می‌آید. علاوه بر این GAP گازهای احتراقی زیادی آزاد می‌کند و حساسیت به موج شوک کمتری نیز از خود نشان می‌دهد. این پلیمر دوست‌دار طبیعت است [۳].

در کنار مزایای اشاره شده در مورد GAP یکی از عیب‌های اصلی این پلیمر، طبیعت ناسازگار آن با نرم‌کننده‌ها است، که به دلیل گروه عاملی آزید است. تعداد زیادی از گروه‌های جانبی متیلن آزید (Methylene Azido) در ساختار مولکولی GAP وجود دارد که این گروه‌ها مانع حرکت زنجیره مولکولی شده، انعطاف‌پذیری آن را کاهش می‌دهند. بر اساس نظریه جنبشی، کشسانی، تنش و کرنش به مقدار انعطاف‌پذیری زنجیره وابستگی زیادی دارند [۴]. از موارد گفته شده می‌توان نتیجه گرفت، نباید از GAP انتظار خواص مکانیکی و گرمایی خوبی داشت. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای رفع نواقص این پلیمر پرانرژی نظیر اصلاح زنجیره مونومر و پلیمر یا اضافه کردن زنجیره‌های انعطاف‌پذیر به سامانه شبکه‌ای آن به وسیله آمیزه‌سازی، صورت گرفته است.

در سال ۲۰۰۰ سلیم و همکاران [۴] به بررسی سوخت‌های جامد بر پایه‌ی GAP همراه با نرم‌کننده BDNPA/F پرداختند و متوجه شدند که این ترکیب، خواص گرمایی مناسبی فراهم می‌کند. سپس به وسیله Triisocyanate N-100 و پخت کاتالیست DBTDL در GAP گره خوردگی ایجاد کردند و متوجه شدند که دمای انتقال شیشه‌ای ترکیب کاهش می‌یابد و گزارش دادند که ترکیب GAP/N-100/BDNPA/F/DBTDL باعث پیشرفت در خواص مکانیکی و انرژی‌زایی پلیمر می‌شود.

در سال ۲۰۰۸ سانمین و همکاران [۵] اثر اضافه کردن فلزات را بر سوخت‌های بر پایه GAP مورد مطالعه و پژوهش قرار دادند. آن‌ها پلیمرهای پرانرژی GAP/PCL و GAP/PEG را مورد بررسی قرار دادند و متوجه شدند که پلیمرهای پرانرژی GAP/PCL ظرفیت جذب و نگه‌داری مقدار بیشتری از نرم‌کننده را در خود دارند. همچنین با افزایش غلظت نرم‌کننده، دمای انتقال

در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی در راستای گسترش پلیمرهای ذاتاً پرانرژی (Binder) به منظور بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و افزایش ایمنی کار با مواد پرانرژی صورت گرفته است [۱]. امروزه با جایگزین کردن پلیمرهای پرانرژی با پلیمرهای خنثی به عنوان نگه‌دارنده، علاوه بر بهبود تأمین خواص مکانیکی و ایمنی در فرایندهای مختلف تولید و حمل و نقل، بخشی از انرژی مورد نیاز برای احتراق نیز تأمین می‌شود. برای جایگزین کردن نگه‌دارنده‌های خنثی توسط پلیمرهای پرانرژی تحقیقات گسترده‌ای صورت گرفته است. غیرحساس بودن پلیمرهای پرانرژی به عوامل حساسیت‌زا مانند ضربه، الکتریسته ساکن و موج شوک، یکی از مهم‌ترین دلایل به کارگیری آن‌ها در ترکیب مواد پرانرژی به شمار می‌آید. در میان پلیمرهای پرانرژی، گلیسیدیل آزیدپلیمر، دارای ویژگی‌هایی مانند حساسیت به ضربه پایین، تولید انرژی بالا و پایداری حرارتی مناسب است [۲]. شکل‌های ۱ و ۲ ساختار شیمیایی بهینه شده، مونومر GAP و GTP را نشان می‌دهند. گلیسیدیل آزیدپلیمر (GAP) به دلیل ساختار شیمیایی خود قادر است ترکیبی مناسب با سایر اجزای پرانرژی مانند نرم‌کننده‌ها ارائه کند. با ایزوسیانات‌ها (Isocyanates) و دی‌ایزوسیانات‌ها وارد واکنش شده و تولید پلی‌یورتان (Polyurethane) پرانرژی نماید. در میان نگه‌دارنده‌ها، HTPB به عنوان نرم‌کننده (Plasticiser) خنثی بیشترین استفاده را در طیف وسیعی از سوخت‌ها دارد. در سال‌های اخیر مشخص شد که سوخت‌های بر پایه پلیمرهای پرانرژی گلیسیدیل آزیدپلیمر از عملکرد بهتری نسبت به سوخت‌های بر پایه پلیمرهای پرانرژی خنثی پلی‌بوتادین با هیدروکسیل انتهایی (HTPB)، برخوردار هستند. GAP همچنین از نظر پایداری حرارتی بسیار پایدار است. پتانسیل بالای این ماده به عنوان افزودنی پرانرژی مربوط به گرمازا بودن پیوند N_3 - است که با آزادسازی حدود 685 kJ/mol انرژی همراه است. همچنین گرمای تشکیل GAP برابر با 170 kJ/mol است،

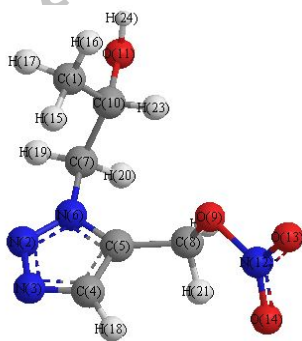


شکل ۱- ساختار مولکولی گلیسیدیل آزید

پلیمرهای پرانرژی GAP با اندازه‌گیری و بررسی خواص گرمایی- ترمودینامیکی (در بازه‌ی ۲۰۰K تا ۸۰۰K) در جرم مولکولی ثابت ۷۱۰۰۰amu، خواص مکانیکی و انرژی‌زایی به وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) و نرم‌افزار Material Studio 2017 مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و در نهایت به مقایسه گرمای تشکیل پلیمر پرانرژی اصلاح‌شده جدید GTP (شکل ۲) با GAP (شکل ۱) پرداخته می‌شد.

روش‌های محاسباتی

دینامیک مولکولی، شبیه‌سازی رایانه‌ای حرکات فیزیکی اتم‌ها و مولکول‌هاست. اتم‌ها و مولکول‌ها برای دوره‌ای از زمان اثر متقابل دارند و در این دوره حرکت اتم‌ها مطالعه و بررسی می‌شود. در اکثر شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، شرایط اولیه سامانه از حالت تعادل دور است. از این رو اولین مرحله شبیه‌سازی در دینامیک مولکولی بایستی در زمان تعادل انجام گیرد تا سامانه به حالت تعادل خود برسد. در حین رسیدن به تعادل،



شکل ۲- ساختار مولکول گلیسیدیل آزولیوم متیل نترات (GTP)

شیشه‌ای به PEG و PCL وابستگی بیشتری نشان داده و همین‌طور با افزایش نرم‌کننده NE خواص مکانیکی و حرارتی آن بهبود یافته و درمقابل مقاومت کششی آن کاهش می‌یافت.

در سال ۲۰۱۴ دینگ و همکاران [۶] به بررسی آمیزه GAP/PTPB همراه با کاتالیست cuprous chloride در دمای محیط پرداختند. آن‌ها با تغییر نسبت مولی گروه آزیدی در GAP در برابر گروه آلکینی در PTPB، خواص مکانیکی کامپوزیت را مشخص کردند و متوجه شدند که عملکرد مکانیکی کامپوزیت GAP/PTPB با وسیله نسبت مولی N_3 در برابر $C\equiv C$ قابل تنظیم است. همچنین شبکه گره‌خورده‌ای متشکل از تری‌آزول در این کامپوزیت که از گروه آزیدی در GAP و گروه آلکینی در PTPB مشتق می‌شود، باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در دمای انتقال شیشه‌ای و بهبود حلالیت GAP و PTPB می‌شود.

در سال ۲۰۱۴ هو و همکاران [۷]، بر اساس واکنش بین گروه‌های آزیدی در GAP با ترکیبات دارای گروه آلکینی (که جایگزینی برای روش پخت یورتانی حساب می‌شود)، DDPM را با GAP تحت کاتالیست Cu(I) Cl واکنش دادند و ماده جدید گره‌خورده‌ای را ایجاد و مشاهده نمودند که مقاومت کششی و مدول یانگ افزایش می‌یابد. همچنین گزارش کردند که دمای انتقال شیشه‌ای این ترکیب از $43/9$ - تا $5/1$ - درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد.

در سال ۲۰۱۶ دنگ و همکاران [۸]، با اضافه کردن دو زنجیره پلیمری انعطاف‌پذیر P(EO-co-THF) و PAO به GAP خواص مکانیکی آن را بررسی کردند و ملاحظه نمودند که با کاهش حجم گروه‌های جانبی در PAG خواص مکانیکی آن افزایش می‌یابد.

در سال ۲۰۱۷ لی و همکاران [۹] آمیزه GAP/P(EO-co-THF) را از نظر خواص گرمایی، حرارتی و سازگاری مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. از نتایج بررسی‌ها مشخص شد که خواص مکانیکی در آمیزه GAP/P(EO-co-THF) بهبود یافته و جدایی فازی ملاحظه نمی‌شود. در این پژوهش، اثر جایگزین کردن گروه عاملی تری‌آزولیوم متیل نترات به جای آزید در ساختار

پرانرژی؛ Q انرژی (cal/g) $Q = -\Delta H_D$ است. برای مواد پرانرژی با عناصر CHNO، تمام اتم‌های N به N_2 تبدیل می‌شوند، اتم‌های O ابتدا با اتم‌های هیدروژن تشکیل H_2O و سپس باقی‌مانده اتم‌های اکسیژن با C تشکیل CO_2 می‌دهند. اگر اتم O باقی‌مانده نتواند به‌طور کامل C را اکسید کند در محصولات، C جامد نیز خواهیم داشت. همچنین اگر اتم O باقی‌مانده به گاز O_2 تبدیل می‌شود. میزان انرژی انفجار از رابطه ۳ تخمین زده شد که دارای دقت قابل قبولی است. در این مدل، n تعداد گروه‌های عاملی نیترات، p تعداد گروه‌های عاملی نیترو، z تعداد گروه‌های عاملی نیتروآمین و M جرم مولکولی ترکیب است [۲۱].

$$Q_{\text{expl}} = (110n + 95p + 94z) \frac{1000}{M} \text{ kcal/kg} \quad (3)$$

برای محاسبه درصد تعادل اکسیژن از رابطه ۴ [۳۱] استفاده شد که در آن C تعداد اتم‌های کربن، H تعداد اتم‌های هیدروژن، O تعداد اتم‌های اکسیژن، M جرم مولکولی ترکیب و T تعداد اتم‌های فلز است.

$$OB\% = \frac{-1600}{M} \left((2 \times C) + \left(\frac{H}{2} \right) + T - O \right) \quad (4)$$

هندسه مولکول و ساختار بلور

در این مطالعه، چگالی بلور از محاسبات بسته بلور بر اساس روش مکانیک مولکولی پیش‌بینی شده است. نیروی میدانی Compass قادر به ایجاد خواص فاز گاز و چگالی برای طیف گسترده‌ای از سامانه‌ها از جمله نیتروآمین‌ها و آزول‌ها است که برای پیش‌بینی ساختار بلوری GTP استفاده شد. این روش بر مبنای تولید واحدهای بسته احتمالی در همه گروه‌های فضای مناسب منطبق است تا برای یافتن کمترین سطح انرژی شبکه جستجو شود [۴۱]. هندسه حالت پایه با سطح (d) 3LYP.6-31G (B) به عنوان ساختار ورودی برای جستجوی پلی‌مورف بهینه در نظر گرفته شده است. پلی‌مورف با تراکم بالا، تعداد زیادی از ساختارهای بلور بالقوه مرتب شده و متغیرهای شبکه برای این سلول در جدول ۲ ارائه شده است.

قبل از بحث درباره خواص ترمودینامیکی و فیزیکی GTP

خواص ترمودینامیکی و ساختاری ترکیب کنترل شده، تا اینکه در نهایت به پایداری برسد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، محاسبات عددی مسیر تخمین زده شده برای هر اتم یا مولکول است. این شبیه‌سازی بر پایه قانون دوم نیوتن حرکت پتانسیلی بین اتمی استوار است. با دانستن جرم و پتانسیل بین اتمی، موقعیت بعدی مولکول در زمان‌های مختلف به دست می‌آید. DFT با مجموعه‌ای از روش‌ها و سطوح مختلف، رویکرد قابل اعتمادی برای ارزیابی خواص ساختاری مواد پرانرژی است [۱۰].

بهینه‌سازی هندسه، طیف ارتعاشی و خواص مرتبط این ترکیبات در نرم‌افزار متریا استودیو با تئوری تابع چگالی (DFT) انجام شد. بهینه‌سازی میدان نیرو، انرژی و دینامیک با Forcite با روش Compass محاسبه و تحلیل شد و نمودارهای تعادلی انرژی، چگالی و دما به دست آمد. مشخصات ترمودینامیکی و مکانیکی برای هوموپلیمرهای هر دو مونومر GAP و GTP در شرایط یکسان جرم مولکولی ۷۱۰۰۰ و بازه دمایی ۲۰۰ تا ۸۰۰ کلوین با گزینه Synthia مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. علاوه بر این گرمای تشکیل هر دو مونومر برای مقایسه توسط نرم‌افزار تخمین زده شده است که با میزان واقعی، اختلاف ناچیزی دارد. همچنین علاوه بر مونومرها تلاش شد پلیمر GTP را در سلول‌های تعادلی آمورف مورد مطالعه و بررسی قرار دهیم.

معادلات Kamlet-Jacobs [۱۱] تجربی که به طور گسترده‌ای برای ارزیابی عملکرد مواد پرانرژی مورد استفاده قرار می‌گیرند، به منظور تخمین سرعت و فشار انفجار آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. معادلات Kamlet-Jacobs به صورت زیر نوشته شود.

$$D = 1/01(NM^{0/5}Q^{0/5})^{0/5}(1 + 1/3p) \quad (1)$$

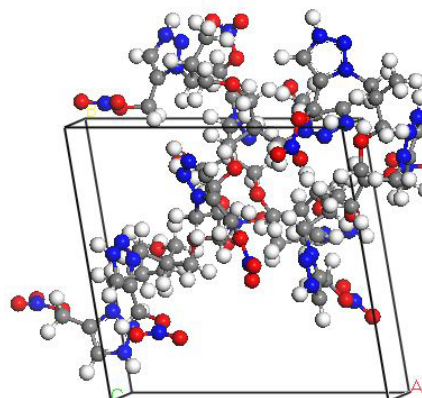
$$P = 1/558\rho^4 NM^{0/5}Q^{0/5} \quad (2)$$

در این معادله D سرعت انفجار (s/mk)؛ P فشار انفجاری (GPa) و ρ چگالی بلور (g/cm^3) است که توسط نرم‌افزار محاسبه شد. N مول تولید گاز در هر گرم مواد پرانرژی؛ M میانگین وزن مولکولی محصولات

پیوند در GTP است که می‌تواند اثر مثبتی بر کاهش حساسیت داشته باشد.

بنابراین، بر اساس شکل ۳، GTP تمایل دارد در گروه فضایی $plc1$ وجود داشته باشد متغیرهای مربوط به سلول در زمان 10 ps تعادل رسیده است، جدول ۲ نتایج شبیه‌سازی بلور آمورف در سه زمان متفاوت جهت رسیدن به تعادل است که بر اساس آن مشخصات حالت تعادلی برابر $a=13.775\text{ \AA}$ ، $b=13.808\text{ \AA}$ و $c=15.021\text{ \AA}$ است. $\rho=1,321\text{ gr/cm}^3$ ، $\alpha=91.015^\circ$ ، $\beta=93.940^\circ$ ، $\gamma=99.634^\circ$ و احتمالاً عملکرد انرژی‌زایی خوبی از خود نشان دهد؛ زیرا چگالی یکی از عوامل کلیدی و مؤثر بر خواص انرژی‌زایی ترکیبات پرانرژی است. برای اطمینان از این فرضیه خواص انرژی‌زایی این ماده در انتها بررسی خواهد شد.

در این تحقیق، دقت چگالی پیش‌بینی شده از میدان نیرو $Compass$ و از روش حجم چگالی الکترونی در محدوده 0.001 Bohr^3 با استفاده از روش مونت کارلو مقایسه شده است. از آنجا که چگالی GTP در محدوده چگالی الکترون 0.001 Bohr^3 با استفاده از روش مونت کارلو برای حجم مولکولی حالت گاز، پیش‌بینی شده است، به همین دلیل چگالی مولکولی محاسبه شده GTP دارای



شکل ۳- بلور آمورف تعادلی پلیمر GTP

بهرتر است، ساختار هندسی آن را بررسی کنیم. به علت اثرات ممانعت فضایی، گروه NO_2 از قسمت حلقوی متصل می‌شوند. این موضوع به دلیل نیروی دافعه بین گروه نیترونی همسایه است که سبب چرخش اتم‌های اکسیژن از سطح مولکولی شده است. طول پیوندهای مولکول GTP و GAP بهینه شد و در جدول ۱ گزارش شده است. طبق جدول ۱ طول پیوند C7-N6 در GTP برابر $1/484$ آنگستروم و طول پیوند متناظر C4-N5 برابر $1/464$ آنگستروم است که نشان از بالا بودن میزان طول

جدول ۱- طول پیوند مولکول‌های GAP و GTP بهینه شده

GTP			GAP		
پیوند	طول (آنگستروم)	پیوند	طول (آنگستروم)	پیوند	طول (آنگستروم)
C1-C6	1/471	N6- N2	1/220	C1-C2	1/556
C10-O11	1/448	N2- N3	1/252	C2-C4	1/605
C7-C10	1/598	N3-C4	1/270	C2-O3	1/453
C7-N6	1/484	C4-C5	1/343	C4-N5	1/462
N12-O14	1/297	O9-N12	1/663	N5-N6	1/255
C5-C8	1/503	N12-O13	1/206		
C8- C9	1/400	N6-N7	1/119		

جدول ۲- مشخصات سلول آمورف تعادلی پلیمر GTP

شماره	۱	۲	۳
زمان (ps)	۰	۵	۱۰
چگالی (gr/cm ³)	۱/۰۰۳	۱/۲۶	۱/۳۲۱
a (آنگستروم)	۱۵/۲۹۶۱	۱۴/۱۵۴	۱۳/۷۷۵
b (آنگستروم)	۱۵/۲۹۶۱	۱۴/۶۵۲	۱۳/۸۰۸
c (آنگستروم)	۱۵/۲۹۶۱	۱۵/۷۳۴	۱۵/۰۲۱
α (درجه)	۹۰	۹۱/۱۵	۹۱/۰۱۵
β (درجه)	۹۰	۹۲/۲۵۲	۹۳/۹۴۰
γ (درجه)	۹۰	۹۷/۵۶۷	۹۹/۶۳۴

با توجه به کرنش، تعریف می‌شود. بر پایه مکانیک کشسانی، قانون هوک [۵۱] به صورت معادله ۵ تعریف می‌شود:

$$(5) \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix}$$

با توجه به اساس تعریف انرژی کرنشی، ماتریس ضرایب لاستیک باید شرط $C_{ij}=C_{ji}$ را تأمین کند، بنابراین برای تشریح رابطه بین تنش و کرنش به ۱۲ ضریب نیاز است. با فرض تقارن، می‌توان اجزای این ماتریس را کاهش داد. سختی، مقاومت کششی، استحکام شکست و افزایش طول در اثر کشش به مدول کشسانی ماده مربوط می‌شوند. سختی و مقاومت کششی نشان‌دهنده مقاومت ماده به تغییر شکل پلاستیک و متناسب با مدول برشی (G) هستند. استحکام شکست متناسب با مدول بالک (K) است. نسبت (K/G) نشان‌دهنده دامنه محدوده پلاستیکی است [۵۱].

از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای پیش‌بینی خواص کشسانی استفاده می‌شود. در این پژوهش فرض شده

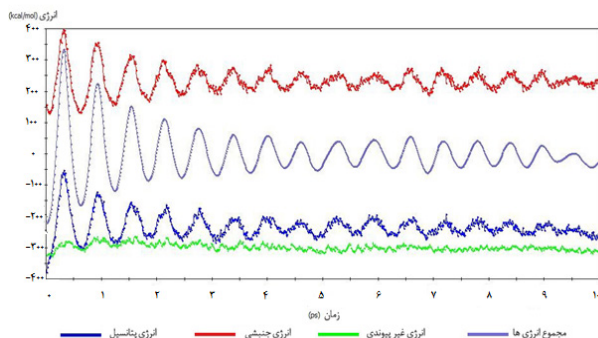
انحراف است. بنابراین اعتقاد داریم که تراکم بلوری پیش‌بینی شده از میدان نیروی Compass برای GTP قابل اعتمادتر است.

حالت تعادل سامانه

تنها زمانی بررسی خواص ترمودینامیکی، مکانیکی و انرژی زایی ماده، معنی دار است که سامانه، هم‌زمان به تعادل دمایی و انرژی رسیده باشد. به عبارت دیگر، تغییرات دما و انرژی باید در محدوده ۵ تا ۱۰ درصد بر روی سطح بلور باشد. مطابق شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود برای پلیمر GTP منحنی تعادل دما و انرژی در زمان شبیه‌سازی ۱۰ ps برای دما، حدود ۱۰ کلویین و برای انرژی، نزدیک ۸ درصد نوسان دارد که نشان از تعادل دمایی و انرژی سامانه است.

خواص مکانیکی

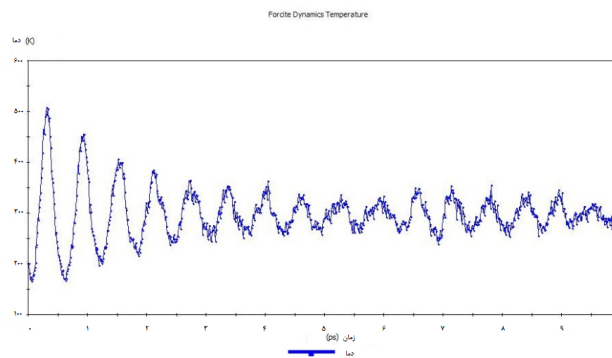
در ترکیبات سوختی، ماده پرانرژی به‌عنوان ماده‌ای شکننده و ترد رفتار می‌کند. از این رو پلیمری که در این ترکیبات به عنوان پیونددهنده استفاده می‌شود، با داشتن چقرمگی مطلوب، می‌تواند تغییر شکل‌های بزرگی را تحمل کند. به‌طورکلی تنش در بخش‌های جامد به صورت تغییر در انرژی درونی بر واحد حجم



شکل ۵- نمودار تعادل دینامیکی انرژی‌های سلول پلیمر GTP نسبت به زمان شبیه‌سازی

GTP استحکام شکست بالاتری دارد. دلیل این امر اضافه شدن گروه تری‌آزولیوم متیل‌نیترات در GTP است. با توجه به شکل ۶ مشخص است که ضریب پواسون، نسبت K/G و مدول‌های یانگ و برشی برای GTP از GAP کمتر هستند و مقدار مدول بالک برای GTP بیشتر از GAP است. کم بودن مقدار مدول برشی و کشسانی در GTP به دلیل خاصیت پلاستیک گروه جانبی تری‌آزولیوم متیل‌نیترات است.

همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است GTP دارای ضریب پواسون بالاتری نسبت به GAP است که دلیل این امر اضافه شدن شاخه تری‌آزولیوم متیل‌نیترات در GTP است. همان‌طور که گفته شد نسبت K/G نشان‌دهنده محدوده پلاستیک است. هرچقدر مقدار این نسبت بیشتر باشد خواص مکانیکی ماده بهتر است. همان‌طور که اشاره شد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی



شکل ۴- نمودار تعادل دینامیکی دمای سلول پلیمر GTP نسبت به دمای شبیه‌سازی

که ماده همگن است، یعنی عناصر غیرقطری ماتریس ضرایب کشسانی باید صفر باشند، همچنین ماتریس متقارن است و سامانه به تعادل رسیده است. جدول ۳ خواص مکانیکی که شامل مدول یانگ، مدول بالک، مدول برشی، ضریب پواسون و نسبت K/G است را برای GTP و GAP در دمای ۸۹۲ K نشان می‌دهد. از این مدول‌ها برای محاسبه سختی، سفتی و ظرفیت ماده در تغییر شکل در برابر تنش‌های خارجی استفاده می‌شود. هرچه مدول کشسانی ماده (E) بالاتر باشد ماده سخت‌تر و ظرفیت تغییر شکل آن پایین‌تر می‌آید. با مقایسه مقدار مدول‌ها از داده‌های به دست آمده مشخص شد که مقدار مدول کشسانی GAP بیشتر از GTP است. این اختلاف به این معنی است که GTP می‌تواند تغییر شکل بیشتری داشته باشد. با توجه به جدول ۳ مدول بالک GTP از GAP بیشتر است. یعنی

جدول ۳- داده‌های به دست آمده به وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای GTP و GAP در دمای ۸۹۲ کلوین

K/G	ضریب پواسون (ν)	مدول‌ها (GPa)			پلیمر
		برشی (G)	بالک (K)	یانگ (E)	
۱/۶۸	۰/۲۴	۲/۵	۴/۲	۶/۳	GAP
۲/۸۸	۰/۳۴	۱/۷	۴/۹	۴/۶	GTP

خواص ترمودینامیکی

بر اساس نتایج ارتعاشی و اصل ترمودینامیک آماری، خواص ترمودینامیکی بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ کلوین برای پلیمرهای GAP و GTP با جرم مولکولی یکسان ۱۷۰۰۰ در ۸ مرحله به دست آمده و نتایج آن در جدول ۴ گزارش شده است. در جدول ۴ وابستگی خواص ترمودینامیکی مانند آنتالپی، آنتروپی و گرمای ویژه با دما، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و طبق جدول ۴ مشخص شد که با افزایش دما تقریباً تمامی توابع ترمودینامیکی افزایش می‌یابد، زیرا سهم اصلی حرکات انتقالی و چرخشی مولکول در توابع ترمودینامیکی زمانی است که درجه حرارت پایین باشد. با این حال، در دماهای بالاتر، حرکت ارتعاشی شدید می‌شود بنابراین به ساختارهای ترمودینامیکی بیشتر کمک می‌کند و منجر به افزایش عملکرد ترمودینامیکی می‌شود [۴۱].

خواص ترمودینامیکی و فیزیکی GAP و GTP (دمای ۸۹۲ کلوین) در جدول ۵ گزارش شد. در نمودار شکل ۷ به مقایسه خواص این دو مولکول در دمای ۸۹۲ کلوین پرداخته شده است. دمای انتقال شیشه‌ای GTP نسبت

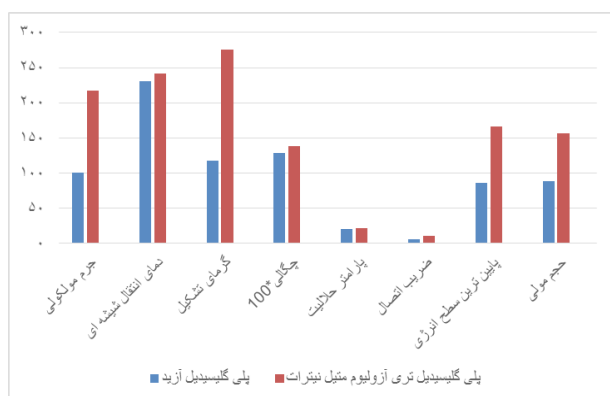


شکل ۶ - مقایسه خواص مکانیکی GAP و GTP در دمای ۲۹۸ کلوین

تخمین مناسبی از مقاومت ماده و خواص مکانیکی آن ارائه می‌دهد. با توجه به اینکه در بسیاری از موارد استخراج این مدول‌ها به صورت تجربی با مشکلاتی همراه است، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌توان با به حداقل رساندن هزینه و زمان، پیش‌بینی مناسبی از رفتار ماده ارائه داد.

جدول ۴ - خواص ترمودینامیکی GAP در دماهای مختلف

دما (K)	GAP				GTP			
	چگالی (gr/cm ³)	H ⁰ _m (cal/mol)	C ⁰ _{p,m} (cal/mol*K)	S ⁰ _m (cal/mol)	چگالی (gr/cm ³)	H ⁰ _m (cal/mol)	C ⁰ _{p,m} (cal/mol*K)	S ⁰ _m (cal/mol)
۲۰۰	۱/۳۱۶	۲۸۳۲/۴۷۹۶	۲۳/۱۵۶۸	۷۵/۳۷۷۹	۱/۴۲۰	۲۱۰۱/۵۰۳	۱۸/۵۲۳	۷۴/۹۹۳
۲۹۸	۱/۲۸۲	۵۵۵۹/۰۶۳۲	۳۲/۴۵۱۶	۸۶/۳۴۵۵	۱/۳۸۷	۴۶۱۹/۶۴۹	۳۲/۹۷۱	۸۵/۰۴۵
۳۰۰	۱/۲۸۳	۵۶۱۹/۲۶۲۰	۳۲/۶۲۸۰	۸۶/۵۴۶۸	۱/۳۷۷	۴۶۸۰/۹۰۰	۳۳/۲۴۶	۸۵/۲۵
۴۰۰	۱/۱۹۶	۹۳۴۷/۹۰۷۶	۴۱/۷۸۷۵	۹۷/۲۰۹۵	۱/۳۰۶	۸۷۲۷/۸۹۷	۴۷/۴۶۴	۹۶/۷۹۴
۵۰۰	۱/۱۲۸	۱۳۹۳۲/۵۳۶۶	۴۹/۶۵۴۷	۱۰۷/۴۰۶۶	۱/۲۳۵	۱۴۱۲۶/۱۲۲	۶۰/۲۷۲	۱۰۸/۷۸۶
۶۰۰	۱/۰۶۷	۱۹۲۳۰/۱۲۹۳	۵۶/۰۷۲۸	۱۱۷/۰۴۷۰	۱/۱۷۲	۲۰۷۳۹/۱۱۴	۷۱/۷۸۱	۱۲۰/۸۱۰
۷۰۰	۱/۰۱۳	۲۵۱۰۷/۵۰۸۹	۶۱/۳۰۳۱	۱۲۶/۰۹۶۳	۱/۱۱۲	۲۸۴۴۲/۰۱۷	۸۲/۰۸۰	۱۳۲/۶۶۴
۸۰۰	۰/۹۶۳	۳۱۴۶۰/۶۶۵۸	۶۵/۶۳۷۹	۱۳۴/۵۷۳۴	۱/۰۶۳	۳۷۱۱۶/۴۱۲	۹۱/۲۲۰	۱۴۴/۲۳۳

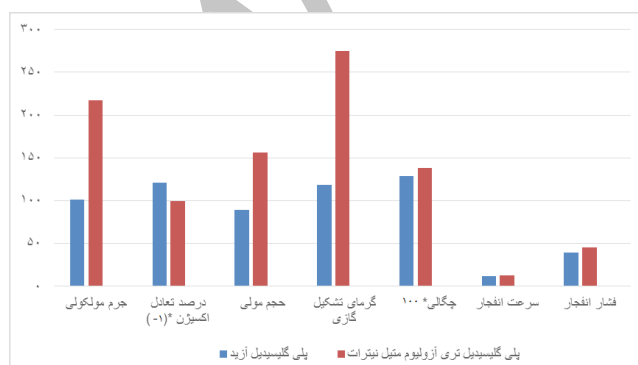


شکل ۷ - نمودار مقایسه خواص ترمودینامیکی و فیزیکی GAP و GTP

ترمودینامیکی است که مزیت رقابتی مناسبی برای این مولکول در مقایسه با سایر ترکیبات محسوب می‌شود.

خواص انرژی‌زایی

سرعت و فشار انفجار GAP و GTP با استفاده از معادلات تجربی [۱۱] Kamlet-Jacobs بر اساس چگالی بلور و گرمای تشکیل فاز گازی در سطح B3LYP/6-31G (d) به عنوان عاملی کلیدی در ارزیابی خواص انرژی‌زایی مواد پرانرژی، محاسبه شد. از آنجا که فشار و سرعت انفجار توسط گرمای تشکیل حالت گاز محاسبه شده است،



شکل ۸ - نمودار مقایسه خواص انفجاری GAP و GTP

جدول ۵- خواص ترمودینامیکی و فیزیکی GAP و GTP در دمای ۸۹۲ کلوین

مولکول	GAP	GTP
جرم مولکولی (amu)	101/09	217/204
دمای انتقال شیشه‌ای (K)	230	241
گرماي تشکیل (kJ/mol)	117/928	275/087
چگالی (gr/cm ³)	1/282	1/378
عامل حلالیت	20/433	21/692
ضریب اتصال	5/820	10/672
پایین ترین سطح انرژی (kcal/mol)	86/225	166/573
حجم مولی (cm ³ /mol)	88/770	156/157

به GAP ۱۱ درجه کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان به جایگزینی گروه عاملی تری آزولیوم متیل نیترات به جای آزید بیان کرد. گرمای تشکیل GTP تقریباً دو برابر GAP است. لازم به ذکر است گرمای تشکیل گازی برای محاسبات خواص انرژی‌زایی توسط نرم‌افزار محاسبه شد؛ به همین دلیل مقداری خطا دارد [۶۱]. عامل حلالیت، حجم مولی و ضریب اتصال نیز افزایش یافته است. نمودار شکل ۷ نمایان‌گر بهبود خواص

جدول ۶ - خواص انفجاری GAP و GTP

مولکول	GAP	GTP
جرم مولکولی (amu)	101/09	217.204
درصد تعادل اکسیژن	-121/09	-99/413
حجم مولی (cm ³ /mol)	88/770	156/157
گرماي تشکیل گازی (KJ/mol)	117/928	275/087
چگالی (gr/cm ³)	1/282	1/378
سرعت انفجار (km/s)	11/405	11/906
فشار انفجار (MPa)	39/23	44/76

مقاومت ماده و خواص مکانیکی آن ارائه می‌دهد. ۳. خواص مکانیکی پلیمرهای پرانرژی GTP به دلیل داشتن گروه عاملی تری‌آزولیوم متیل‌نیترات به شکل قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. مشاهده شد که مدول‌های یانگ (E) و برشی (G) نسبت به GAP به ترتیب ۷۲٪ و ۲۳٪ کاهش و مدول بالک (K)، ضریب پواسون و نسبت K/G به ترتیب ۷۱٪، ۲۴٪ و ۱۷٪ افزایش پیدا کرد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که خواص تغییر شکل پلاستیکی GTP نسبت به GAP به دلیل داشتن خاصیت پلاستیکی گروه عاملی تری‌آزولیوم متیل‌نیترات افزایش چشم‌گیری خواهد داشت.

۴. خواص ترمودینامیکی در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۸۰۰ کلوین و جرم مولکولی یکسان مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، دمای انتقال شیشه‌ای، چگالی، عامل حلالیت، گرمای تشکیل، ضریب اتصال، میزان پایین‌ترین سطح انرژی و حجم مولی GTP نسبت به GAP به ترتیب ۱۱ درجه، ۸٪، ۶٪، ۱۳۳٪، ۸۳٪، ۹۳٪ و ۷۶٪ افزایش یافته است.

۵. سرعت انفجار، فشار انفجار و تعادل اکسیژن پلیمر پرانرژی GTP نسبت به GAP، به ترتیب ۵٪، ۱۴٪ و ۲۱٪ افزایش یافت.

بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که پلیمر پرانرژی اصلاح شده GTP نسبت به GAP دارای خواص مکانیکی، ترمودینامیکی و انرژی‌زایی بهتری بوده، قادر است خلأهای GAP را برطرف کند.

خصوصیات انرژی‌زایی GAP و GTP نشان‌دهنده انحراف بسیار کمی است [۷۱]. جدول ۶ به طور خلاصه عملکرد انرژی‌زایی GAP و GTP را نشان می‌دهد. با استفاده از نمودار شکل ۸ می‌توان نتیجه گرفت که سرعت و فشار انفجار برای GTP نسبت به GAP افزایش یافته است که بسیار مطلوب است. همچنین در مقایسه درصد تعادل اکسیژن که با معادله شماره ۴ محاسبه شده است، تعادل اکسیژن GTP، ۲۲ درصد نسبت به GAP افزایش یافته است و به سمت خودکفایی اکسیژن مورد نیاز رفته است [۳۱].

با توجه به نتایج پیش‌بینی شده در نمودار شکل ۸ به طور نظری می‌توان گفت GTP از نظر خواص انرژی‌زایی بهتر از GAP است. بر اساس نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی، این ترکیب گزینه مناسبی برای انجام آزمون‌های تجربی و جایگزین مناسبی برای GAP است.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توسط نرم‌افزار Material Studio برای بررسی ساختار، تعادل، خواص مکانیکی، ترمودینامیکی و انرژی‌زایی مولکول‌های GAP و GTP استفاده شد و نتایج آن به شرح زیر است:

۱. پلیمرهای پرانرژی GTP در زمان شبیه‌سازی ۱۰ps از نظر گرمایی و انرژی به تعادل رسید.
۲. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تخمین مناسبی از

فهرست علائم

علائم اختصاری	توضیح
DFT	Density functional theory
GAP	Poly glycidyl azid
GTP	Poly glycidyl tri azolium Methyl nitrate
HOF	Heat of formation
HEDM	High energy density materials
HTPB	Hydroxyl-terminated polybutadiene
BDNPA/F	Bis(2,2-dinitropropyl)acetal/formal
DBTDL	Dibuthylin dilaurate
ZPE	Zero point energy
PCL	Polycaprolactone
PEG	Polyethylene glycol
NE	Nitrate ester
PTPB	Propargyl-terminated polybutadiene
DDPM	Dimethyl 2,2-di(prop-2-ynyl)malonate
P(EO-co-THF)	Poly(ethylene oxide-co-tetrahydrofuran)
PAO	Poly(ethylene oxide-polyalkylene oxide)
MD	Molecular Dynamic
ps	Picosecond
H_m^{θ}	Enthalpy
$C_{p,m}^{\theta}$	Specific heat capacity
S_m^{θ}	Entropy

مراجع

- 1- U. Nair, S. Asthana, A. Rao, and B. Gandhe, *Advances in High Energy Materials, Def. Sci. J.*, 60, 2, 137–151, 2010.
- 2- C. Mura, S. Fruci, P. Lamia, M. Cappello, S. Filippi, and G. Polacco, *Synthesis of GAP and PAMMO Homopolymers from Mesylate Polymeric Precursors, J. Energ. Mater.*, 34, 2, 216–233, 2016.
- 3- Y. M. Mohan, Y. Mani, and K. M. Raju, *Synthesis of azido Polymers as Potential Energetic Propellant binders, Des. Monomers Polym.*, 9, 3, 201–236, 2006.
- 4- K. Selim, S. Zkar, and L. Yilmaz, *Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and GAP-based binders for Composite Propellants, J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 3, 538–546, 2000.
- 5- B. Sun Min, *Characterization of the Plasticized GAP/PEG and GAP/PCL Block Copolyurethane Binder Matrices and its Propellants, Propellants, Explos. Pyrotech.*, 33, 2, 131–138, 2008.
- 6- Y. Ding, C. Hu, X. Guo, Y. Che, and J. Huang, *Structure and Mechanical Properties of Novel Composites Based on Glycidyl Azide Polymer and Propargyl-terminated Polybutadiene as Potential Binder of Solid Propellant, J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 7, 1–8, 2014.
- 7- C. Hu, X. Guo, Y. Jing, J. Chen, C. Zhang, and J. Huang, *Structure and Mechanical Properties of Crosslinked Glycidyl Azide Polymers via Click Chemistry as Potential Binder of Solid Propellant, J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 16, p. n/a-n/a, 2014.
- 8- J. Deng, G. Li, M. Xia, Y. Lan, and Y. Luo, *Improvement of Mechanical Characteristics of Glycidyl Azide Polymer Binder System by Addition of Flexible Polyether, J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 35, 2016.
- 9- Y. Li, J. Li, S. Ma, and Y. Luo, *Compatibility, Mechanical and Thermal Properties of GAP/P(EO-co-THF) Blends Obtained Upon a Urethane-curing Reaction, Polym. Bull.*, 1–12, 2017.
- 10- C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density, Phys. Rev. B*, 37, 2, 785–789, 1988.
- 11- M. J. Kamlet and S. J. Jacobs, *Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C–H–N–O Explosives, J. Chem. Phys.*, vol. 48, 23–35, 1968.
- 12- Yu. A. Lebedev and A. Ya. Apin, *Calculation of the Heat of Formation, 1963.*
- 13- M. Genetier, A. Osmont, and G. Baudin, *Effect of the Oxygen Balance on Ignition and Detonation Properties of Liquid Explosive Mixtures, J. Phys. Conf. Ser.*, 500, 19, 192001, May 2014.
- 14- G. Zhao and M. Lu, *A Theoretical Investigation of a Potential High Energy Density Compound 3,6,7,8-tetranitro-3,6,7,8-tetraaza-tricyclo[3.1.1.1(2,4)]octane, Quim. Nova*, 36, 513–518, 2013.
- 15- Y. Yu., *Molecular Dynamics Simulations for 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) and its PBXs,* RSC Adv., 6, 20034–20041, 2016.
- 16- Z. Yang, L. Xin-Ping, and Z. Qing-Xuan, *Simulation Study of the Morphologies of Energetic Block Copolymers Based on Glycidyl Azide Polymer, J. Appl. Polym. Sci.*, 129, 480–486, 2013.
- 17- P. Politzer and J. S. Murray, *Some Perspectives on Estimating Detonation Properties of C, H, N, O Compounds, Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 8, 209–220, 2011.