

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ EPON-862 / DETDA:  
ΔΟΜΗ, ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ,  
ΕΛΑΣΤΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ, ΔΥΝΑΜΙΚΗ**

**Σ. Β. Καλλιβωκάς<sup>1, \*</sup>, Α. Π. Σγούρος<sup>1</sup>, Δ. Ν. Θεοδώρου<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(\*[spyros.kallivokas@gmail.gr](mailto:spyros.kallivokas@gmail.gr))

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Οι δομικές, τοπολογικές, μηχανικές και δυναμικές ιδιότητες των εποξειδικών δικτύων EPON-862 / DETDA διερευνώνται με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Τα εποξειδικά δίκτυα αποτελούνται από τη ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα της δισφαινόλης F (DGEBF), επίσης γνωστή ως EPON-862, και το σκληρυντή διαιθυλο διαμινο τολουόλιο (DETDA). Τα δίκτυα κατασκευάστηκαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου MAPS<sup>[1,2]</sup>, χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο σταυροδέσμησης των Li και Strachan<sup>[3]</sup>. Αναλύονται συστήματα με τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς σταυροδέσμησης. Σχολιάζεται επίσης το αποτέλεσμα του βαθμού της σταυροδέσμησης στις μελετώμενες ιδιότητες. Οι υπολογιζόμενες ποσότητες ανακτώνται χρησιμοποιώντας διάφορες στρατηγικές προσομοίωσης και αριθμητικές μεθόδους στατιστικής μηχανικής, ώστε να αποκτηθεί μια αυστηρή και ασφαλής κατανόησή τους σε μοριακό επίπεδο και να αξιολογηθούν συγκριτικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται. Μελετάται και αναλύεται η τοπική δομή των εποξειδικών δικτύων EPON-862 / DETDA μέσω των μερικών συναρτήσεων κατανομής ζευγών ατόμων, των μερικών παραγόντων δόμησης των Faber-Ziman και μέσω προσομοιωμένων περιθλασιογραμμάτων ακτίνων X. Τα τελευταία παρουσιάζουν καλή συμφωνία με πειραματικά περιθλασιογράμματα από παρόμοια εποξειδική ρητίνη<sup>[4,5]</sup>. Εξετάζεται η τοπολογία των δικτύων, με σκοπό την εκτίμηση της συνδεσιμότητας τους, της έκτασης των υποδικτύων, της κατανομής των αμινών, και της κατανομής των σταυροδεσμών. Οι ελαστικές σταθερές των συστημάτων υπολογίζονται χρησιμοποιώντας δύο μεθόδους προσομοίωσης εντός ισορροπίας (ανάλυση των διακυμάνσεων του όγκου, σχέση Parrinello-Rahman για τις διακυμάνσεις των στοιχείων του τανυστή παραμόρφωσης υπό δεδομένη τάση) και μια εκτός ισορροπίας (μονοαξονική έκταση/θλίψη υπό καθορισμένο ρυθμό παραμόρφωσης). Τέλος, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των συστημάτων υπολογίζονται παρακολουθώντας την πυκνότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε υπολογιστικά πειράματα ψύξης, αλλά και μέσω ανάλυσης της δυναμικής αναπροσανατολισμού των δεσμών άνθρακα-οξυγόνου και άνθρακα-υδρογόνου, που περιγράφουν τις διαδικασίες χαλάρωσης σε επίπεδο μονομερικών τμημάτων, υπό διάφορες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα όσο αναφορά τις δομικές ιδιότητες, μελετήσαμε το θεωρητικό φάσμα ακτίνων X (XRD), τη συνάρτηση μερικής κατανομής ζευγών (pair partial distribution function) και τους μερικούς παράγοντες δόμησης (partial structure

factors). Αποτελέσματα αυτών παραθέτονται παρακάτω. Όσο αναφορά τις ελαστικές σταθερές μετρήθηκαν τα μέτρα ελαστικότητας  $E$ ,  $B$ ,  $G$ ,  $\nu$  με τρεις διαφορετικούς τρόπους: μέτρηση της τάσης υπό δεδομένη παραμόρφωση, χρήση της σχέσης διακύμανσης Parrinello-Rahman απουσία παραμόρφωσης, και ανάλυση των διακυμάνσεων του όγκου αφού το σύστημα περιέλθει σε μια κατάσταση ιονεί-ισορροπίας. Τέλος, όσον αναφορά τις δυναμικές ιδιότητες, υπολογίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ . Για το σκοπό αυτό μετρήθηκε η αποσυσχέτιση διεύθυνσης διανυσμάτων παράλληλων προς τους δεσμούς οξυγόνου-άνθρακα μέσω των πρώτου και δεύτερου πολωνύμων Legendre του συνημιτόνου της γωνίας που διαγράφει κάθε δίανυσμα συναρτήσει του χρόνου και υπολογίστηκε ο χρόνος χαλάρωσης και κυρίως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης με χρήση της εξίσωσης Williams-Landel-Ferry (WLF) και της τροποποιημένης εκτεταμένης εκθετικής συνάρτησης Kohlrausch-Williams-Watts (modified Kohlrausch-Williams-Watts – mKWW- stretched exponential function). Η  $T_g$  εκτιμήθηκε επίσης από τη μεταβολή όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη σταδιακή ψύξη του υλικού υπό σταθερό ρυθμό <sup>[6]</sup>.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, τα εποξειδικά δίκτυα βρίσκουν αυξανόμενη χρήση σε προηγμένες τεχνολογικές εφαρμογές στην αεροδιαστημική, την ηλεκτρονική και τις κατασκευές, ειδικά με τη μορφή σύνθετων υλικών. Για παράδειγμα, τα τελευταία χρόνια η αεροναυπηγική βιομηχανία αύξησε τη χρήση σύνθετων εποξειδικών υλικών σε ποσοστό μέχρι 50% του συνολικού δομικού βάρους στα νέα αεροσκάφη, ώστε να επωφεληθούν από το μοναδικό συνδυασμό ελαφρού βάρους και υψηλής ανθεκτικότητας. Παρά τη βιομηχανική και ακαδημαϊκή έρευνα που τους αφιερώνεται, ωστόσο, η φυσικές ιδιότητες και η δομή των εποξειδικών ρητινών δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητές λόγω της σύνθετης χημείας και της τοπολογίας τους. Σε αυτή την εργασία προσπαθούμε να μετρήσουμε και να αναλύσουμε σε μικροσκοπικό επίπεδο φυσικές ιδιότητες που δεν έχουν ξαναμελετηθεί και επηρεάζουν τη μακροσκοπική συμπεριφορά.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

#### Πυκνότητα και μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών

Η πυκνότητα υπολογίστηκε για μη-σταυροδεσμευμένα μίγματα ( $\eta=0\%$ ) και για τρία δίκτυα με πυκνότητα σταυροδέσμευσης 71%, 82% και 92%. Βρέθηκε ίση με 1.15, 1.23, 1.25 and 1.26  $\text{g/cm}^3$ . Η αντίστοιχη πειραματική αναφέρεται ως 1.17  $\text{g/cm}^3$  <sup>[3]</sup>.

Για πρώτη φορά υπολογίσαμε τις μερικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών τόσο για 92% όσο και για μη-σταυροδεσμευμένα δίκτυα (μείγματα). Αποτελέσματα απ' αυτούς τους υπολογισμούς φαίνονται παρακάτω.

## Περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ

Για πρώτη φορά υπολογίστηκε το θεωρητικό φάσμα ακτίνων Χ (XRD) για αυτό το σύστημα. Συγκριτικά παραθέτουμε το προβλεπόμενο περιθλασιόγραμμα των μη σταυροδεσμευμένων μειγμάτων, των δικτύων με πυκνότητα σταυροδέσμευσης 92% και ένα πειραματικό περιθλασιόγραμμα <sup>[4,5]</sup>. Τα φάσματα εκτείνονται μέχρι τις γωνίες  $2\theta = 60^\circ$ , και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι  $\lambda_{\text{inc}} = 1.5406 \text{ \AA}$ , ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα που βρέθηκε στη βιβλιογραφία.

Τα φάσματα εξήχθησαν με δύο διαφορετικούς τρόπους:

(i) Η άμεση εκτίμηση των φασμάτων περίθλασης ακτίνων Χ βασίστηκε στον παράγοντα δόμησης:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (1)$$

όπου  $\mathbf{r}_j$  είναι η θέση του ατόμου  $j$ ,  $\mathbf{q}$  είναι το διάνυσμα σκέδασης κύματος και  $f_j(\mathbf{q})$  είναι ο ατομικός παράγοντας δόμησης για το στοιχείο στο οποίο ανήκει το άτομο  $j$ . Η ένταση σύμφωνης σκέδασης μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί ως:

$$I_{\text{coh}}(\mathbf{q}) = \frac{F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q})}{N} \quad (2)$$

(ii) Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του περιθλασιογράμματος XRD στηρίχθηκε σε μετασχηματισμό Fourier των μερικών συναρτήσεων συσχέτισης ζευγών:

$$\frac{I_{\text{coh}}(q)}{N} = \sum_{i=1}^n c_i f_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j f_i f_j \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (4)$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των διαφορετικών ατομικών ειδών που δρουν ως σκεδαστές,  $c_i$  είναι το ατομικό κλάσμα του είδους  $i$  και  $\rho_0$  είναι η μέση αριθμητική πυκνότητα όλων των ειδών.

Σε όρους μερικών παραγόντων δόμησης Faber-Ziman ( $S_{ij}^{\text{FZ}}$ ) η εξίσωση μπορεί να ξαναγραφτεί ως:

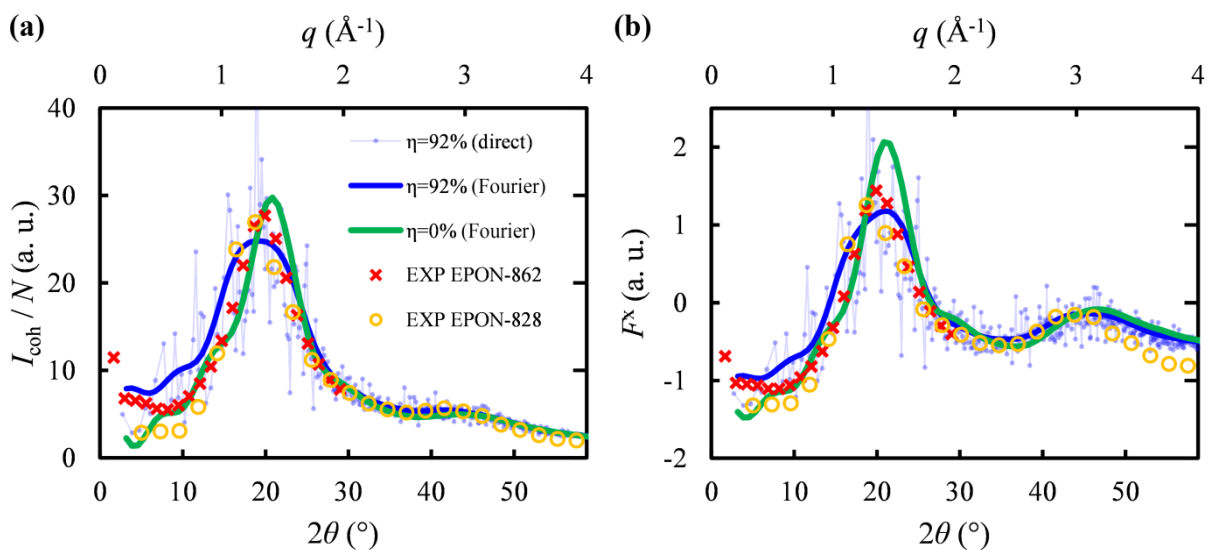
$$\frac{I_{\text{coh}}(q)}{N} = \sum_{i=1}^n c_i f_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j f_i f_j (S_{ij}^{\text{FZ}}(q) - 1) \quad (5)$$

όπου

$$S_{ij}^{\text{FZ}}(q) - 1 = \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (6)$$

Ένας τρόπος για την ομαλοποίηση της υπολογιζόμενης έντασης σύμφωνης σκέδασης που καθιστά πιο έκδηλα τα χαρακτηριστικά του προβλεπόμενου περιθλασιογράμματος XRD σε υψηλότερες γωνίες είναι να εκτιμηθεί ο παράγοντας δόμησης συνολικής σκέδασης ακτίνων Χ :

$$F^x(q) = \frac{\frac{I_{\text{coh}}}{N} - \sum_{i=1}^n c_i f_i^2}{\left(\sum_{i=1}^n c_i f_i\right)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j f_i f_j (S_{ij}^{\text{FZ}}(q) - 1)}{\left(\sum_{i=1}^n c_i f_i\right)^2} \quad (7)$$



**Εικόνα 1.** (a) Η ένταση σύμφωνης σκέδασης και (b) ο παράγοντας δόμησης συνολικής σκέδασης σε σχέση με τη γωνία  $2\theta$  και το  $q$ . Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης (καμπύλες) συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις (σημεία).

### Ελαστικές Ιδιότητες

Οι ελαστικές σταθερές, όπως λήφθηκαν από τα προσομοιωμένα δείγματα με βαθμό σταυροδέσμησης 91%, με τις τρεις υπολογιστικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατίθενται και διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, για τις οποίες δεν αναφέρεται ο βαθμός σταυροδέσμησης.<sup>[7]</sup> Γενικά η σύγκριση των προβλέψεων με το πείραμα είναι ικανοποιητική.

### Δυναμικές Ιδιότητες

Όσον αναφορά τις δυναμικές ιδιότητες, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  εκτιμήθηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους για μεγαλύτερη ακρίβεια, λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος. Αφενός με παρακολούθηση της αποσυσχέτισης προσανατολισμού των δεσμών οξυγόνου-άνθρακα (θα πρέπει να τονισθεί πως και αυτός ο υπολογισμός γίνεται για πρώτη φορά

σε αυτό το σύστημα) και αφετέρου μέσω παρακολούθησης της ογκομετρικής συμπεριφοράς κατά σταδιακή ψύξης υπό σταθερό ρυθμό. Στο δεύτερο τρόπο εκτίμησης έγινε διόρθωση κατά Ferry για τον υψηλό ρυθμό ψύξης που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση. Μερικά αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

#### **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Ο Σ.Β. Καλλιβωκάς ευχαριστεί το Ίδρυμα Ευγενίδου για την οικονομική υποστήριξη της διδακτορικής του διατριβής.

#### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Scienomics, MAPS ©, Paris, 2015
- [2] D. N. Theodorou and U. W. Suter, *Macromolecules*, 1985, 18, 1467–1478..
- [3] C. Li and A. Strachan, *Polymer*, 2010, 51, 6058–6070.
- [4] R. Ianchis, I. D. Rosca, M. Ghiurea, C. I. Spataru, C. A. Nicolae, R. Gabor, V. Raditoiu, S. Preda, R. C. Fierascu and D. Donescu, *Appl. Clay Sci.*, 2015, 103, 28–33.
- [5] B. Yu, Y. Shi, B. Yuan, S. Qiu, W. Xing, W. Hu, L. Song, S. Lo and Y. Hu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 8034–8044.
- [6] S.V. Kallivokas, A.P. Sgouros, D.N.Theodorou, *Soft Matter*, 2019, 15, 721.
- [7] L. Tack, Master Thesis, Texas A&M University, 2006.