

Molecular Dynamics Simulation Compatibility of Poly(vinyl alcohol) as a Plasticizer Anti-Migration Liner in the Presence of Nitrate Esters

Dariush Fallah^{1*}

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology,
P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 27 May 2025, accepted: 16 November 2025

ABSTRACT

Hypothesis: Molecular dynamics simulation is a powerful computational technique for studying and predicting the time evolution of physical systems at the atomic level, which simulates the trajectory of atoms over time by numerically solving Newton's equations of motion. Molecular dynamics simulation is an efficient method to reduce the time, cost, and risks associated with working with high-energy materials. Therefore, molecular dynamics simulation of the compatibility and migration of plasticizers in liners, binders, and adhesives used in propellants can reveal many of their properties before functional tests.

Methods: In this research, polyvinyl alcohol was studied as a new liner in the presence of high-energy nitrate ester plasticizers such as 1,2,4-butanetriol trinitrate (BTTN), trimethylolethane trinitrate (TMETN), and triethylene glycol dinitrate (TEGDN), and its anti-migration properties were investigated. Molecular dynamics simulation of polyvinyl alcohol in the presence of 10% plasticizer was performed based on NPT and Compass III force field, with a standard deviation of less than 5%, as well as the binding energy, radial distribution function, and solubility parameter were calculated.

Findings: The PVA/TEGDN mixture had the highest binding energy and showed the best compatibility. Also, the solubility parameter of polyvinyl alcohol and TEGDN had the least contrast and the highest miscibility, and in other samples the miscibility decreased. The intermolecular radial distribution function showed that the interactions of the studied mixtures were of the strong van der Waals type, and compatibility was observed in these mixtures. To validate the results, a vacuum stability test was used. Polyvinyl alcohol showed the highest compatibility in the presence of all three plasticizers. The PVA/TEGDN mixture with the lowest volume of gas released (3.185 mL) showed the highest compatibility. It was determined that polyvinyl alcohol can be used as a liner with the ability to absorb nitrate ester plasticizers.

Keywords:

molecular dynamics
simulation,
poly(vinyl alcohol),
nitrate ester plasticizer,
migration,
liner

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Fallah.dariush@mut.ac.ir

Please cite this article using:

Fallah D., Molecular Dynamics Simulation Compatibility of Poly(vinyl alcohol) as a Plasticizer Anti-Migration Liner in the Presence of Nitrate Esters, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 119-128, 2025.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سازگاری پلی(وینیل الکل) به‌عنوان لایه واسط ضد مهاجرت نرم‌کننده در مجاورت نیترات استرها

داریوش فلاح*

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۴/۳/۶، پذیرش: ۱۴۰۴/۸/۲۵

چکیده

فرضیه: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی محاسباتی قدرتمند برای مطالعه و پیش‌بینی تحول زمانی سامانه‌های فیزیکی در سطح اتمی است که با حل عددی معادله‌های حرکت نیوتن، مسیر حرکت اتم‌ها را طی زمان شبیه‌سازی می‌کند. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی کارآمد برای کاهش زمان، هزینه و خطرهای ناشی از کار با مواد پرانرژی است. از این‌رو، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سازگاری و مهاجرت نرم‌کننده‌ها در لایه‌های واسط، پیوندها و چسب‌های مصرفی در پیش‌رانه‌ها می‌تواند بسیاری از خواص آن‌ها را پیش از آزمون‌های عملکردی نشان دهد. **روش‌ها:** در این پژوهش، پلی(وینیل الکل) به‌عنوان لایه‌واسط جدید در مجاورت نرم‌کننده‌های نیترات استر پرانرژی نظیر ۲،۱-بوتان تری‌ال تری‌نیترات (BTTN)، تری‌متیلول اتان تری‌نیترات (TMETN) و تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات (TEGDN) مطالعه شد و خواص ضد مهاجرتی آن بررسی شد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پلی(وینیل الکل) در مجاورت ۱۰٪ نرم‌کننده بر پایه NPT و میدان نیروی Compass III با انحراف معیار کمتر از ۵٪ انجام شد و انرژی اتصال، تابع توزیع شعاعی و پارامتر حل‌پذیری محاسبه شد.

یافته‌ها: مخلوط PVA/TEGDN دارای بیشترین انرژی اتصال بود و بهترین سازگاری را نشان داد. همچنین، پارامتر حل‌پذیری پلی(وینیل الکل) و TEGDN دارای کمترین اختلاف و بیشترین امتزاج‌پذیری بودند و در سایر نمونه‌ها امتزاج‌پذیری کاهش یافت. تابع توزیع شعاعی بین مولکولی نشان داد، برهم‌کنش‌های مخلوط‌های مطالعه‌شده از نوع واندروالس قوی بوده و در این مخلوط‌ها سازگاری مشاهده شد. به‌منظور اعتبارسنجی نتایج از آزمون پایداری در خلأ استفاده شد و پلی(وینیل الکل) در مجاورت هر سه نرم‌کننده سازگار بود و مخلوط PVA/TEGDN با کمترین حجم گاز آزادشده ($3/185 \text{ cm}^3$)، بیشترین سازگاری را نشان داد و مشخص شد، پلی(وینیل الکل) می‌تواند به‌عنوان لایه‌واسط با قابلیت جذب نرم‌کننده‌های نیترات استر استفاده شود.

واژه‌های کلیدی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی،
پلی(وینیل الکل)،
نرم‌کننده نیترات استر،
مهاجرت،
لایه واسط

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

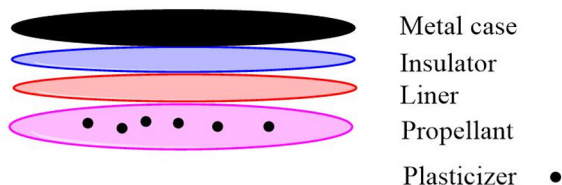
Fallah.dariush@mut.ac.ir

مقدمه

پیشراندها (propellant)، در موتورهای راکت به‌عنوان بخش تولیدکننده نیروی پیشران به‌کار گرفته می‌شوند. پیشراندها از اجزای مختلفی شامل پیونده، آمونیوم پرکلرات، پودر آلومینیم و نرم‌کننده تشکیل شده‌اند و باعث تولید انرژی و دمای زیاد می‌شوند [۱]. این دما و انرژی زیاد باعث تخریب بدنه راکت‌ها می‌شود و به همین دلیل عایق‌های گرمایی به‌عنوان لایه‌ای بین پیشرانده و بدنه قرار می‌گیرند تا از تماس مستقیم دما با بدنه جلوگیری شود. از آنجا که پلیمرهای استفاده‌شده به‌عنوان پیونده در پیشرانده و پلیمر استفاده‌شده در سپرهای محافظ گرمایی چسبندگی خوبی ندارند. بین این دو لایه، لایه جدید و نازکی به نام لایه واسط (liner) قرار می‌گیرد تا این دو لایه به یکدیگر متصل شوند (شکل ۱) [۲]. در طول عمر موتورهای راکت، شرایط بارگذاری مختلفی مانند نوسان‌های دما، ارتعاش‌ها حین حمل‌ونقل، ذخیره‌سازی و شتاب در طول پرواز می‌توانند باعث تغییر شکل‌های هندسی یا جابه‌جایی‌های سوخت شوند. یکی از دلایل احتمالی این جابه‌جایی‌ها، به کیفیت چسبندگی بین لایه‌ها مربوط است [۳]. افزون بر این، جداشدگی در سطح مشترک سوخت و عایق به‌عنوان نقطه بحرانی خرابی شناخته می‌شود. آمارها نشان می‌دهد، حدود یک‌سوم از شکست‌های عملکردی، به مشکلات جداشدگی در سطح مشترک سوخت/لایه واسط/عایق مربوط می‌شود [۴]. از این‌رو، شناسایی صحیح نقص‌های چسبندگی و اتخاذ اقدام‌های پیشگیرانه برای به‌حداقل رساندن آن‌ها ضروری است. چسبندگی بین سطحی باید تضمین کند که کل ساختار در مراحل ذخیره‌سازی، حمل‌ونقل و سرهم کردن ثابت باقی بماند. نقص در سطح لایه واسط ممکن است، به تولید کنترل‌نشده گاز و حتی انفجار منجر شود که می‌تواند جان افراد را به‌خطر اندازد و خسارت‌های مالی و زمانی ایجاد کند [۵]. یکی از مهم‌ترین علت‌های جداشدن لایه واسط از پیشرانده، نبود تطابق قطبیت و سازگاری پلیمر و نرم‌کننده استفاده‌شده در این دو لایه است. به‌طور معمول در پیشراندها از پلی‌بوتادی‌ان با انتهای

هیدروکسیل به‌عنوان پیونده استفاده می‌شود و به‌منظور افزایش انرژی پیشرانده از نرم‌کننده‌های پرانرژی نظیر ۴،۲،۱-بوتان تری‌ال تری‌نیترات (BTTN)، تری‌متیل‌ول‌تان تری‌نیترات (TMETN) و تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات (TEGDN) استفاده می‌شود. در این سامانه پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل جزء غیرقطبی و نرم‌کننده‌های پرانرژی استفاده‌شده جزء قطبی به‌شمار می‌روند که این تفاوت قطبیت به مرور زمان به مهاجرت نرم‌کننده از پیشرانده به سطح مشترک پیشرانده و لایه واسط منجر شده و باعث جداشدگی این دو لایه از یکدیگر می‌شود [۶]. یکی از راه‌های حل این مشکل استفاده از لایه‌های واسط قطبی است که بتوانند نرم‌کننده‌های مهاجرت کرده و تجمع‌یافته در سطح مشترک پیشرانده/لایه واسط را جذب کنند و از جداشدگی لایه‌ها جلوگیری کنند [۶]. از طرفی پلیمرهای استفاده‌شده به‌عنوان لایه واسط معمولاً پلیمرهای غیرقطبی نظیر پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل هستند که ساختارهایی غیرقطبی دارند و قابلیت جذب نرم‌کننده‌های مهاجرت کرده را ندارند. جایگزینی لایه‌های واسط غیرقطبی با نوع قطبی می‌تواند با جذب نرم‌کننده‌های مهاجرت کرده تا حد زیادی از جداشدگی لایه‌ها جلوگیری کند [۷].

پلی (وینیل الکل) را می‌توان به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی از قبیل ساختار قطبی، قابلیت فیلم‌شدن، قابلیت پخت، در دسترس بودن و ارزانی به‌عنوان نسل جدید لایه‌های واسط با قابلیت جذب نرم‌کننده‌های قطبی معرفی کرد [۸]. از طرفی معرفی یک لایه واسط جدید نیازمند الزام‌های زیادی است تا به مرحله آزمون برسد. برای برطرف کردن این الزام‌ها و ارزیابی‌ها ابتدا می‌توان از روش‌های شبیه‌سازی استفاده کرد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی کاربردی برای ارزیابی خواص مواد پرانرژی به‌منظور کاهش زمان و هزینه و خطرهای ناشی از کار با آن‌هاست. یکی از پارامترهای مطالعه‌شده برای انتخاب یک لایه واسط با قابلیت جذب نرم‌کننده و پیش‌بینی سازگاری آن اجزا با یکدیگر است [۹، ۱۰]. تاکنون سازگاری پلیمرهای مختلفی با انواع نرم‌کننده از قبیل کوپلیمر پلی‌اتر با انتهای هیدروکسیل [۹]، فلئوئوروپلیمرها [۱۰]، پیشرانده‌های بر پایه نیتروگلیسرین و گلیسرول [۱۱]، گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) و پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل [۱۲]، کوپلیمر BAMO-b-GAP [۱۳]، نرم‌کننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر [۱۴]، دی‌اکتیل فتالات و پلی (وینیل کلرید) [۱۵]، پلی‌وینیل بوتیرال [۱۶]، تعیین خواص لیگنین و لیگنین سلولوز [۱۷]، اثر هم‌افزایی نرم‌سازی اپوکسی ۶،۱-هگزان‌دی‌ال اولئات و دی‌اکتیل آدیپات بر خواص فیلم‌های پلی (وینیل کلرید) [۱۸]، اثر زنجیرهای آلکیل آب‌گریز بر خواص پلاستیکی شدن سبترات و تری‌اکتیل سبترات [۱۹، ۲۰]، بهینه‌سازی شرایط پخت و اثر مقدار نرم‌کننده بر خواص مکانیکی و



شکل ۱- ساختار یک لایه واسط در مجاورت پیشرانده.
Fig. 1. Structure of a liner adjacent to the propellant.

آن نمونه سازگار است [۲۴].

در این پژوهش، پلی (وینیل الکل) به‌عنوان لایه واسط جدید به‌طور نظری و آزمایشگاهی مطالعه شد. در روش نظری، با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر پایه استاندارد NPT (در این روش تعداد ذرات (N)، فشار (P) و دما (T) ثابت در نظر گرفته می‌شود و حجم پارامتر متغیر است تا بتوان در طول زمان شبیه‌سازی، حجم جعبه شبیه‌سازی تغییر کند و بهترین جعبه شبیه‌سازی مناسب با تعداد ذرات ساخته شود)، سازگاری پلی (وینیل الکل) و نرم‌کننده‌های پرانرژی نظیر ۴،۲،۱-بوتان تری‌ال تری‌نیترات (BTTN)، تری‌متیلول اتان تری‌نیترات (TMETN) و تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات (TEGDN) بررسی شد و پارامترهای مختلف از قبیل انرژی اتصال، پارامتر حل‌پذیری و تابع توزیع شعاعی محاسبه شد. در روش آزمایشگاهی سازگاری پلی (وینیل الکل) و این نرم‌کننده‌ها با آزمون پایداری در خلأ ارزیابی شد.

تجربی

مواد

پلی (وینیل الکل) با وزن مولکولی 2000 g/mol و خلوص ۹۹٪ از شرکت Merck خریداری شد و از نرم‌کننده‌های TMETN، BTTN و TEGDN سنتز شده استفاده شد. به‌منظور ارزیابی سازگاری پلیمر و نرم‌کننده‌ها از دستگاه VST مدل ۱۱-۲۵۰۱۵ ساخت شرکت India LLP هند استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آزمون پایداری در خلأ

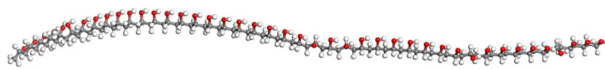
آماده‌سازی نمونه و روش آزمون: به یک بالن 50 mL ، $2/5 \text{ g}$ پلی (وینیل الکل) و $2/5 \text{ g}$ نرم‌کننده افزوده شد و در دمای 80°C به مدت ۱ h هم‌زده شد تا نرم‌کننده در پلی (وینیل الکل) نفوذ کند و نرم شود و مخلوطی یکنواخت به‌دست آید. آزمون مطابق استاندارد ۴۱۴۷ ناتو، سرعت تولید گاز در شرایط هم‌دما در دمای 100°C ، طی مدت ۴۰ h در شرایط خلأ بررسی شد. در این روش، $2/5 \text{ g}$ از پلیمر به‌صورت خالص، $2/5 \text{ g}$ از نرم‌کننده به‌صورت خالص و 5 g از مخلوط پلیمر و نرم‌کننده در مکان تعبیه‌شده درون دستگاه قرار داده شد و در 100°C به مدت ۴۰ h تحت خلأ قرار گرفت. مقدار گاز آزاد شده اندازه‌گیری شد و با استفاده از معادله (۱) مقدار گاز آزاد محاسبه شد. در این آزمون اگر مقدار گاز آزاد شده بیش از 5 cm^3 باشد، آن جزء ناسازگارند.

گرمایی رزین اپوکسی [۲۱]، اثر افزودن پلورونیک به زیرلایه پلی‌کاپرولاکتون بر آب‌دوستی آمیزه [۲۲] و خواص مکانیکی آمیزه رویه تایلر سبز [۲۳] با روش دینامیک مولکولی مطالعه شده است و بدین منظور پارامترهای مختلف از قبیل انرژی اتصال، پارامتر حل‌پذیری و تابع توزیع شعاعی محاسبه می‌شوند. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در لایه‌های واسط می‌توان با بررسی سازگاری نرم‌کننده و پلیمر، بازخورد مناسب از عملکرد آن‌ها داشت. روش‌های شبیه‌سازی یکی از بهترین روش‌ها برای ارزیابی خواص در مواد مختلف به‌ویژه پلیمرهاست. پلیمرها به‌دلیل داشتن وزن‌های مولکولی زیاد، مولکول‌هایی بسیار سنگین برای محاسبات نظری هستند و انجام محاسبات با نرم‌افزارهایی نظیر گوسین بسیار طولانی بوده و در بسیاری از موارد ناممکن است. در این بین نرم‌افزارهایی از قبیل متریال استودیو، Lammps و گرومکس انجام شبیه‌سازی در پلیمرها را ممکن ساخته است. در مخلوط دو ماده برهم‌کنش‌های فیزیکی از قبیل پیوند هیدروژنی، جاذبه الکتروستاتیکی و واندروالسی بین مواد وجود دارد و این برهم‌کنش‌ها تعیین می‌کند که این دو ماده می‌توانند در کنار یکدیگر قرار گیرند یا در کنار هم بودن این دو ماده مناسب نیست، به این پدیده سازگاری می‌گویند [۱۰]. در مواد پرانرژی سازگاری پارامتر مهم بوده که در روش‌های محاسباتی به روش دینامیک مولکولی و در روش‌های آزمایشگاهی با آزمون پایداری در خلأ تعیین می‌شود. آزمون پایداری در خلأ روشی استاندارد برای ارزیابی سازگاری مواد (به‌ویژه پلیمرها، مواد منفجره، روغن‌ها و داروها) در شرایط خلأ و دمای کنترل شده است. این آزمون برای شناسایی تجزیه، تولید گاز، یا تغییرات فیزیکی-شیمیایی مواد در محیط‌های کم‌فشار استفاده می‌شود. هدف از آزمون پایداری در خلأ، بررسی مقاومت مواد در برابر تخریب گرمایی در شرایط خلأ، اندازه‌گیری حجم گازهای آزاد شده ناشی از تجزیه ماده، تعیین پایداری بلندمدت مواد در محیط‌های فضایی یا سامانه‌های بسته است. از کاربردهای آزمون پایداری در خلأ می‌توان به بررسی پایداری پلیمرهای عایق، چسب‌ها و روغن‌های فضایی در شرایط خلأ، اطمینان از عدم تجزیه ناخواسته مواد منفجره در انبارداری بلندمدت، آزمون پایداری داروها و بسته‌بندی‌ها در محیط‌های کم‌فشار و ارزیابی مهاجرت افزودنی‌ها از قبیل نرم‌کننده‌ها یا تخریب زنجیرهای پلیمری اشاره کرد [۱۴]. در روش آزمایشگاهی، آزمون پایداری در خلأ آزمون مناسب برای ارزیابی سازگاری دو جزء با یکدیگر است. در این روش نمونه در دستگاه VST قرار داده شده و حجم گاز آزاد شده در شرایط استاندارد در دمای 100°C به مدت ۴۸ h اندازه‌گیری می‌شود و مطابق استاندارد STANAG 4147 ناتو، اگر حجم گاز آزاد شده کمتر از 5 cm^3 باشد،

نتایج و بحث

ساختار بهینه پلی (وینیل الکل) با ۴۶ واحد تکرارشونده پس از حداکثر ۵۰۰۰ تکرار و با الگوریتم Smart و میدان نیروی Compass III در شکل ۲ نشان داده شده که به حداقل انرژی رسیده است.

همچنین ساختار نرم‌کننده‌های TMETN، BTTN و TEGDN پس از بهینه‌شدن با مدول Forcite و میدان نیروی Compass III با حداکثر ۵۰۰۰ تکرار و با الگوریتم Smart در شکل ۳ نشان داده شده است. ساختارهای بهینه‌شده، مناسب برای ساختن جعبه‌های شبیه‌سازی هستند. در جعبه‌های شبیه‌سازی، ساختارها به صورت بی‌شکل در نظر گرفته شدند و آن‌ها فاقد بلورینگی در نظر گرفته شده و با مدول Amorphous cell شبیه‌سازی و مدل‌سازی شدند (شکل ۴ (a)). این جعبه‌ها با مدول Forcite و میدان نیروی Compass III با حداکثر ۵۰۰۰

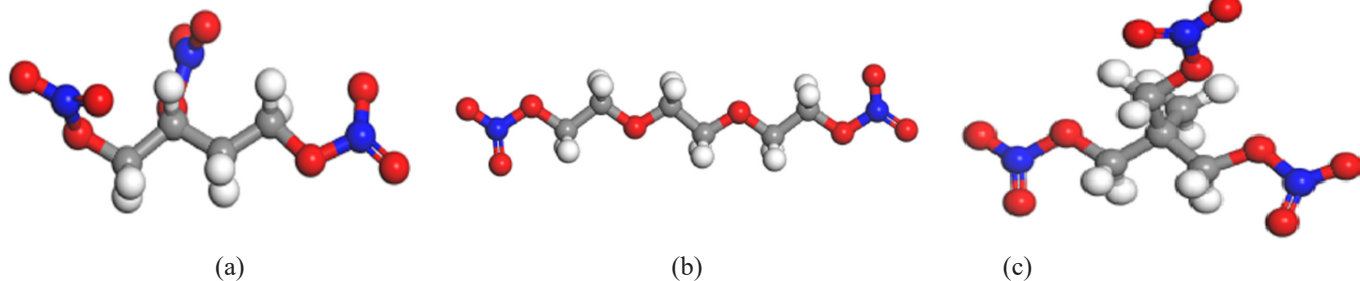


شکل ۲- ساختار بهینه‌شده پلی (وینیل الکل) (PVA).

Fig. 2. Optimized PVA structure.

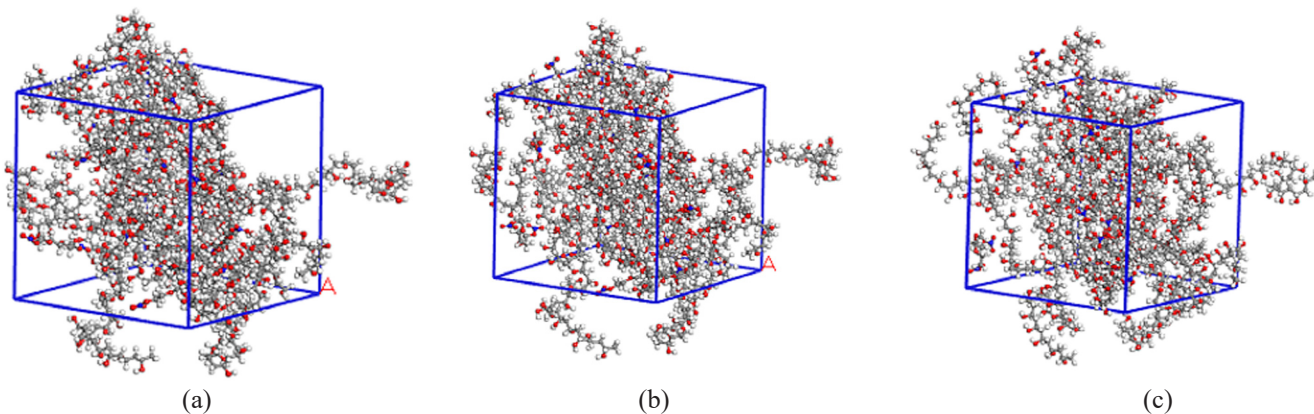
$$VR = M - (E + S) \quad (1)$$

در معادله (۱)، VR، مقدار گاز آزادشده از نمونه در شرایط استاندارد؛ M، حجم گاز آزادشده از مخلوط پلیمر و نرم‌کننده؛ E، حجم گاز آزادشده از پیونده و S، حجم گاز آزادشده از نرم‌کننده برحسب cm^3 است.



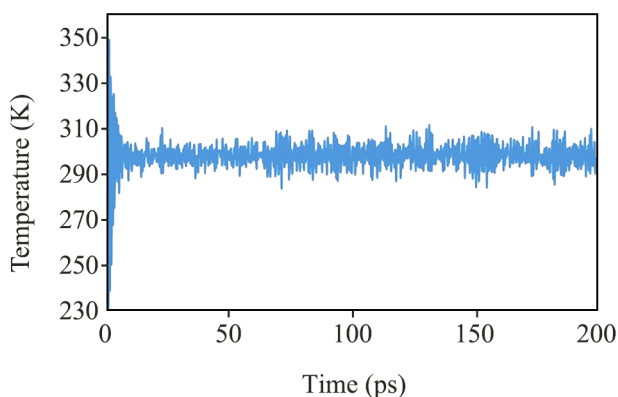
شکل ۳- ساختارهای بهینه‌شده: (a) BTTN، (b) TEGDN و (c) TMETN.

Fig. 3. Optimized structures of (a) BTTN, (b) TEGDN, and (c) TMETN.



شکل ۴- جعبه مدل‌سازی شده PVA و TEGDN: (a) جعبه بی‌شکل ساخته‌شده، (b) جعبه بهینه‌شده و (c) جعبه به تعادل رسیده با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر پایه NPT.

Fig. 4. Modeled PVA and TEGDN cell, (a) fabricated amorphous cell, (b) optimized cell, and (c) equilibrated cell with NPT-based molecular dynamics simulation.



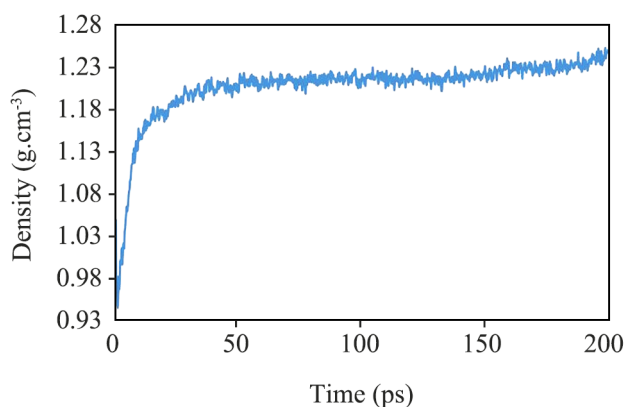
شکل ۶- نمودار دما جعبه ساخته شده از PVA و TEGDN پس از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی NPT.

Fig. 6. Temperature diagram of a cell made of PVA and TEGDN after NPT molecular dynamics simulation.

در محدوده ۲۹۸ K را نشان می‌دهد و دما در مدت شبیه‌سازی به تعادل رسیده است.

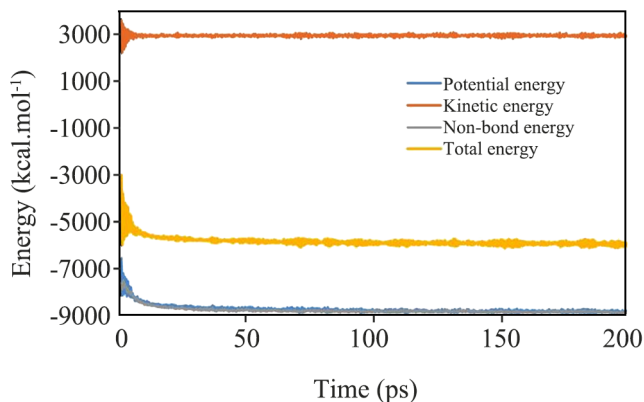
در شکل ۷ تغییرات چگالی جعبه شبیه‌سازی مشاهده می‌شود که به مقدار تعادلی چگالی آغازین در سامانه رسیده است. برای اعتبار شبیه‌سازی باید تغییرات چگالی در محدوده خطای ۵٪ باشد [۲۵،۲۶] که در جدول ۱، چگالی آغازین و میانگین انتهایی با درصد خطای کمتر از ۵٪ بوده و جعبه به تعادل رسیده است.

شکل ۸ و ۹، به ترتیب زوایا و ابعاد جعبه شبیه‌سازی را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده به تعادل رسیدن سامانه پس از گذشت ۲۰۰ ps است.



شکل ۷- نمودار چگالی جعبه ساخته شده از PVA و TEGDN پس از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی NPT.

Fig. 7. Density diagram of the cell made of PVA and TEGDN after NPT molecular dynamics simulation.



شکل ۵- نمودار انرژی جعبه ساخته شده از PVA و TEGDN پس از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی NPT.

Fig. 5. Energy diagram of the cell made of PVA and TEGDN after NPT molecular dynamics simulation.

تکرار و با الگوریتم Smart به حداقل انرژی رسیدند (شکل ۴ (a)). برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، دما و فشار به ترتیب با معادلات نوز و برناردسن در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱ atm و دینامیک مولکولی NPT به مدت ۲۰۰ ps (پیکوثانیه) در میدان نیروی Compass III مدل‌سازی شدند (شکل ۴ (c)).

شکل ۵ تغییرات انرژی سینتیکی، پتانسیل، ناپیوندی و مجموع جعبه شبیه‌سازی را در مدت ۲۰۰ ps نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۵ مشخص است، پس از گذشت این زمان، جعبه شبیه‌سازی بهینه شده و تغییرات انرژی کمتر از ۱۰٪ است. شکل ۶ تغییرات دمای

جدول ۱- چگالی آغازین و میانگین انتهایی PVA با نرم‌کننده‌های BTTN، TMETN و TEGDN.

Table 1. Initial and average final density of PVA with BTTN, TMETN and TEGDN plasticizers.

System	Initial density (g/cm ³)	Average final density (g/cm ³)	Standard deviation
PVA	1.250	1.187	0.030
BTTN	1.520	1.531	0.045
TMETN	1.470	1.493	0.035
TEGDN	1.330	1.305	0.040
PVA/BTTN	1.280	1.223	0.027
PVA/TMETN	1.270	1.237	0.021
PVA/TEGDN	1.260	1.206	0.039

جدول ۲- انرژی اتصال (بستگی) PVA با نرم‌کننده‌های BTTN، TEGDN و TMETN.

Table 2. Binding energy of PVA with BTTN, TMETN and TEGDN plasticizers.

System	Total energy (kcal/mol)	Binding energy (kcal/mol)
PVA	-5841.60	-
BTTN	-393.65	-
TMETN	-205.50	-
TEGDN	-32.19	-63.75
PVA/BTTN	-6171.50	-135.87
PVA/TMETN	-5911.23	-58.61
PVA/TEGDN	-5815.49	-

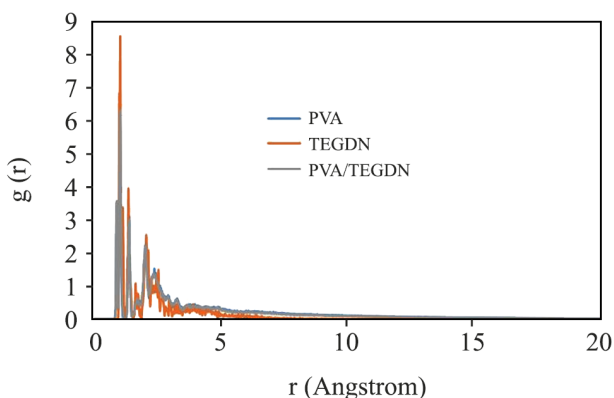
هر یک از اجزا گفته می‌شود [۱۱].

$$\delta = (E_{coh}/V)^{1/2} = CED^{1/2} \quad (2)$$

همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، انرژی اتصال در تمام سامانه‌ها محاسبه شده است و بیشترین انرژی اتصال در مخلوط پلی (وینیل الکل) با TEGDN مشاهده شد و این مخلوط بیشترین سازگاری را دارد.

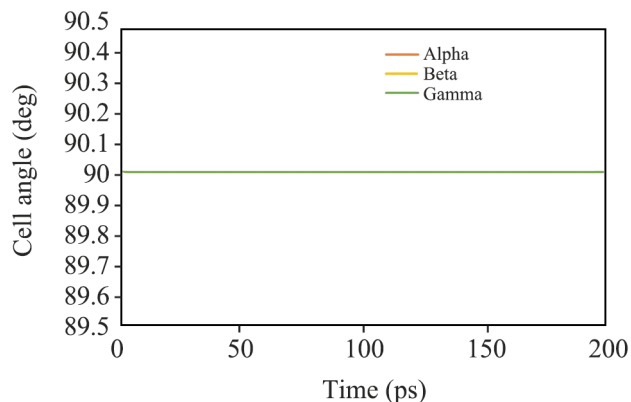
تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی (RDF) ریزساختار مواد را منعکس می‌کند،



شکل ۱۰- تابع توزیع شعاعی درون مولکولی جعبه ساخته شده از PVA و TEGDN.

Fig. 10. Intramolecular radial distribution function of the cell made of PVA and TEGDN.

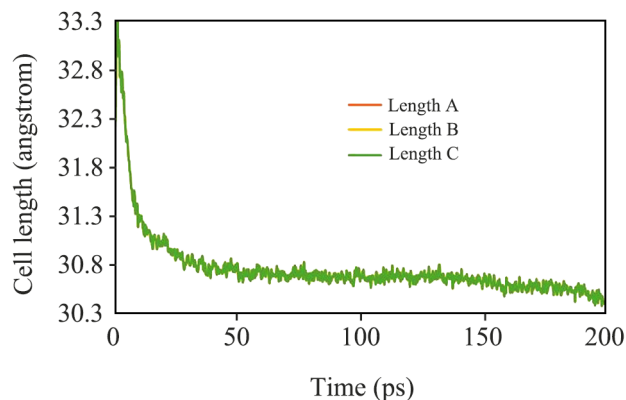


شکل ۸- نمودار زوایای جعبه ساخته شده از PVA و TEGDN پس از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی NPT.

Fig. 8. Cell angles diagram made of PVA and TEGDN after NPT molecular dynamics simulation.

انرژی اتصال

انرژی کل مهم‌ترین داده از شبیه‌سازی دینامیک است که به‌عنوان مجموع برهم‌کنش پیوندی و ناپیوندی تعریف می‌شود. برهم‌کنش‌های پیوندی شامل کشش پیوند، خمش زاویه، پیچش دووجهی و وارونگی است. برهم‌کنش‌های ناپیوندی شامل واندروالسی، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی است. انرژی اتصال (بستگی) به انرژی لازم برای جداسازی دو جزء اشاره دارد که می‌تواند به‌طور کمی شدت برهم‌کنش بین مولکولی سامانه را ارزیابی کند. و هر چقدر انرژی اتصال بین اجزا بیشتر باشد، امتزاج‌پذیری و سازگاری سامانه بهتر است. مطابق معادله (۲) انرژی اتصال به منفی اختلاف انرژی کل مخلوط از



شکل ۹- نمودار ابعاد جعبه ساخته شده از PVA و TEGDN پس از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی NPT.

Fig. 9. Cell length diagram made of PVA and TEGDN after NPT molecular dynamics simulation.

جدول ۴- آزمون پایداری در خلأ PVA، TMETN، TEGDN.

PVA/BTTN و BTTN، PVA/TEGDN، PVA/TMETN

Table 4. Vacuum stability test of PVA, TMETN, TEGDN, BTTN, PVA/TEGDN, PVA/TMETN, and PVA/BTTN.

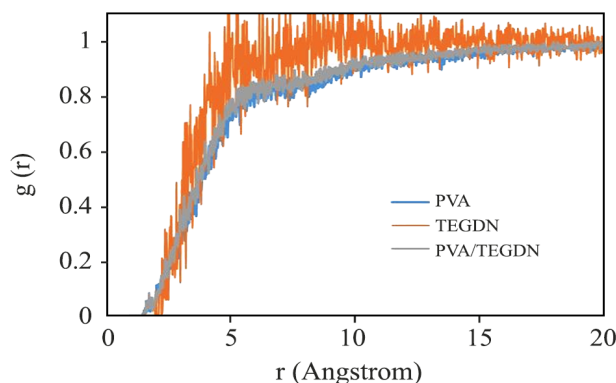
System	Gas volume (cm ³)	V _R (cm ³)	Result
PVA	1.250	-	-
BTTN	5.225	-	-
TMETN	5.310	-	-
TEGDN	4.405	-	-
PVA/BTTN	10.060	3.585	Compatible
PVA/TMETN	11.105	4.545	Compatible
PVA/TEGDN	8.840	3.185	Compatible

نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های کوتاه‌برد و بی‌نظمی در جعبه‌های شبیه‌سازی است. شکل ۱۱ تابع توزیع شعاعی بین‌مولکولی در مخلوط PVA/TEGDN را نشان می‌دهد و از طریق آن می‌توان نوع برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی را تعیین کرد. در این سامانه برهم‌کنش‌های واندروالس قوی در محدوده ۳/۱-۵/۰ Å مشاهده شد. در مخلوط PVA/TEGDN، نمودار تابع توزیع شعاعی بین‌مولکولی آن نسبت به پلی (وینیل الکل) خالص و TEGDN خالص کاهش شدت ندارد و بهبود در مخلوط مشاهده شد و نشان داد که این دو جزء سازگارند.

پارامتر حل‌پذیری

انرژی چسبندگی انرژی لازم برای غلبه بر تبخیر بین‌مولکولی یک مول میعان است که از مجموع نیروهای واندروالسی و الکتروستاتیکی (انرژی ناپیوندی) نشأت می‌گیرد و می‌تواند برای اندازه‌گیری برهم‌کنش‌های مولکولی استفاده شود. این انرژی در واحد حجم به‌عنوان چگالی انرژی همچسبی (cohesive energy density, CED) شناخته می‌شود. Hildebrand و همکاران [۲۷] دریافتند، نیروی برهم‌کنش بین مواد به چگالی انرژی همچسبی وابسته است و مفهوم پارامتر حل‌پذیری (تابع ریشه دوم چگالی انرژی منسجم) را معرفی کردند که روش محاسبه آن در معادله (۲) بیان شده است. پارامتر حل‌پذیری برای ارزیابی برهم‌کنش ناپیوندی بین اجزای مواد حیاتی است. هرچه قدر تفاوت پارامترهای حل‌پذیری بین مواد پرانرژی و سامانه مخلوط کمتر باشد، امتزاج‌پذیری و سازگاری بهتری برقرار می‌شود.

$$\delta = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2} = \text{CED}^{1/2} \quad (۳)$$



شکل ۱۱- تابع توزیع شعاعی بین‌مولکولی جعبه ساخته‌شده از PVA و TEGDN.

Fig. 11. Intermolecular radial distribution function of a cell made of PVA and TEGDN.

به‌طوری که نسبت چگالی احتمال یافتن یک مولکول در فاصله معین از یک مولکول مرجع به چگالی احتمال توزیع تصادفی است. تابع توزیع شعاعی درون مولکولی، مقدار نظم سامانه را نشان می‌دهد. وجود پیک بیش از ۳ Å در آن نشان‌دهنده نظم زنجیر مولکولی و دوربرد و پیک کمتر از ۳ Å نشان‌دهنده بی‌نظمی و برهم‌کنش‌های کوتاه‌برد است [۲۷]. تابع توزیع شعاعی بین‌مولکولی برای تحلیل برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی (پیوند هیدروژنی در محدوده ۳/۱-۵/۰ Å و واندروالسی قوی در ۳/۱-۵/۰ Å و واندروالسی ضعیف بیش از ۵/۰ Å) و معیاری از سازگاری اجزا استفاده می‌شود. سازگاری بهتر اجزا در تابع توزیع شعاعی زمانی مشاهده می‌شود که نمودار تابع توزیع شعاعی ترکیب از ماده خالص کمتر نشود [۱۰، ۲۸]. شکل ۱۰ تابع توزیع شعاعی درون‌مولکولی در سامانه PVA/TEGDN را نشان می‌دهد. در این نمودار سیگنال‌های مشاهده‌شده کمتر از ۳ Å

جدول ۳- پارامتر حل‌پذیری PVA و نرم‌کننده‌های BTTN، TMETN و TEGDN.

Table 3. Solubility parameter of PVA and BTTN, TMETN and TEGDN plasticizers.

System	Solubility parameter (MPa ^{1/2})
PVA	23.29
BTTN	26.02
TMETN	25.62
TEGDN	23.01

پس از مدتی به سطح مشترک پیش‌رانه/لایه واسط مهاجرت می‌کنند. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی لایه‌های واسط جدید می‌تواند کمک کند که بتوان بهترین لایه واسط را انتخاب کرد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سازگاری پلی(وینیل الکل) در مجاورت نرم‌کننده‌های BTTN، TMETN و TEGDN با نرم‌افزار متریاال استودیو و میدان نیروی Compass III بر پایه محاسبات NPT در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱ atm و محاسبه انرژی اتصال، تابع توزیع شعاعی و پارامتر حل‌پذیری نشان داد که این لایه واسط می‌تواند نقش لایه ضد‌مهاجرت نرم‌کننده را ایفا کند. همچنین، بیشترین انرژی اتصال در مخلوط PVA/TEGDN مشاهده شد. پارامتر حل‌پذیری شاخص مهمی در تعیین سازگاری مخلوط‌های مختلف است که بیشترین امتزاج‌پذیری در مخلوط PVA/TEGDN مشاهده شد. تابع توزیع شعاعی به‌عنوان عامل دیگری در تعیین سازگاری مخلوط‌ها نشان داد، مخلوط PVA/TEGDN و سایر مخلوط‌ها سازگارند و نمودار تابع توزیع شعاعی بین مولکولی آن‌ها نسبت به نمونه خالص کاهش شدت را نشان نداد. از طرفی نتایج شبیه‌سازی دارای انحراف معیار کمتر از ۵٪ بودند و در محدوده مناسب قرار گرفتند. اعتبارسنجی نتایج با آزمون پایداری در خلأ نشان داد، پلی(وینیل الکل) در مجاورت هر سه نرم‌کننده سازگار است و پلی(وینیل الکل) هر سه نرم‌کننده را می‌تواند جذب کند. در این آزمون کمترین حجم گاز آزادشده در مخلوط PVA/TEGDN مشاهده شد و این مخلوط بیشترین سازگاری را نشان داد.

تضاد منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند، هیچ تضاد منافی که به محتوای این مقاله مربوط باشد، وجود ندارد.

مراجع

- Natali M., Kenny J.M., and Torre L., Science and Technology of Polymeric Ablative Materials for Thermal Protection Systems and Propulsion Devices: A Review, *Prog. Mater. Sci.*, **84**, 192-275, 2016.
- Hoffmann L.F.S., Bizarria F.C.P., and Bizarria J.W.P., Detection of Liner Surface Defects in Solid Rocket Motors Using Multilayer Perceptron Neural Networks, *Polym. Test.*, **88**, 106559, 2020.
- Siddiqui M.Z., 2D-DIC for the Quantitative Validation of FE Simulations and Non-Destructive Inspection of aft End Debonds in Solid Propellant Grains, *Aerosp. Sci. Technol.*, **39**, 128-136, 2014.
- Zhou Q-C., Ju Y-T., Wei Z., Han B., and Zhou C-S., Cohesive Zone Modeling of Propellant and Insulation Interface Debonding, *J. Adhes.*, **90**, 230-251, 2014.
- Yu J-Q., Zheng J., Jia D., and Zhou C-S., Finite Element Modeling of Propellant and Inhibitor Interface Debonding, *International Conference on Materials, Environmental and Biological Engineering*, Atlantis, 2015.
- Zhang B., Yuan S., Ren R., Zhang Z., and Luo Y., Influence of the Binder Structure on the Interfacial Adhesion and Antimigration Properties of the Propellant Charge, *ACS Omega*, **7**, 6335-

- 6344, 2022.
7. Fu J., Ren H., Liu X., Sun J., and Wu G., Analysis and Prediction for Dynamic Migration Behavior of NEPE Propellant/Liner Interface Layer Full Components, *Polym. Test.*, **140**, 108583, 2024.
 8. Aslam M., Kalyar M.A., and Raza Z.A., Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **58**, 2018.
 9. Fu X-l., Fan X-Z., Ju X-H., Qi X-F., Li J-Z., and Yu H-J., Molecular Dynamic Simulations on the Interaction between an HTPe Polymer and Energetic Plasticizers in a Solid Propellant, *RSC Adv.*, **5**, 52844-52851, 2015.
 10. Chen F., Yang H., Lu Q., Yang J., Xiao L., Wang Y., Zhao F., Jiang W., and Hao G., Molecular Dynamic Simulation on the Interaction and Compatibility between Ammonium Dinitramide and Typical Fluoropolymers in Solid Propellants, *Mater. Today Commun.*, **35**, 106254, 2023.
 11. Yang L., Wu X., Li J., Chen T., Liu M., and He Q., Structure and Property of Propellant Based on Nitroglycerine/Glycerol Triacetate Mixed Plasticizers: Molecular Dynamics Simulation and Experimental Study, *R. Soc. Open Sci.*, **8**, 211033, 2021.
 12. Manu S., Varghese T., Mathew S., and Ninan K., Compatibility of Glycidyl Azide Polymer with Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Plasticizers, *J. Propuls. Power.*, **25**, 533-536, 2009.
 13. Pei J., Wu Z., Hu Y., Fu X., Wang J., Song X., Sun Zh., and Wang M., Molecular Dynamic Simulations and Experimental Study on pBAMO-*b*-GAP Copolymer/Energetic Plasticizer Mixed Systems, *FirePhysChem*, **2**, 67-71, 2022.
 14. Gao L., Yuan R., Qiao L., Tu C., Tan R., and Xu S., Comparative Analysis of Bio-Based Plasticizers: Biocompatibility, Plasticizing Mechanisms, and Molecular Dynamics Insights, *RSC Adv.*, **15**, 4487-4495, 2025.
 15. Lei Q., Yi X., Yu W., Cheng J., Ou S., Xue Q., and Jiang H., Molecular Dynamics Simulation of Plasticizing Effect of Mixed Dioctyl Phthalate and Isosorbide Diheptanoate on Polyvinyl Chloride Material, *Polymer*, **17**, 1655, 2025.
 16. Wang L., Zeng Z., Liu Z., and Sun, L., Effects of Plasticizers on the Mechanical Properties of Polyvinyl Butyral: A Combined Molecular Dynamics and Experimental Study, *Mater. Today Commun.*, **46**, 112502, 2025.
 17. Henrik-Klemens Å., Edlund U., Westman G., and Larsson A., Dynamic Mechanical Analysis of Plasticized and Esterified Native, Residual, and Technical Lignins: Compatibility and Glass Transition, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **13**, 1648-1656, 2025.
 18. Dong K., Che R., Li W., Tang X., Xue C., Nan H., Xu S., Yang G., and Zhong H., Influence of Synergistic Plasticization of Epoxy 1,6-Hexanediol Oleate and DOA on the Properties of PVC Films, *Polym. Bull.*, **82**, 6549-6567, 2025
 19. Yuan R., Gao L., Liu J., Tu C., Tan R., and Xu S., Effect of Hydrophobic Alkyl Chains on the Plasticization Properties of Citrate: Experiments and MD Simulation, *Eur. Polym. J.*, **203**, 112644, 2024.
 20. Gao L., Yuan R., Tu C., Tan R., and Xu S., Effects of Branched Chains on Plasticization Properties of Trioctyl Citrate: Experiments and Molecular Dynamic Simulations, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, e55942, 2024.
 21. Sarafrazi M., Ghasemi A.R., and Hamadani M., Optimization of Curing Conditions and Effect of Plasticizer Amount on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 479-495, 2021.
 22. Mirhosseini M.M., Haddadi-Asl V., and Zargarian S.Sh., Effect of Pluronic Introduction to Polycaprolactone Substrate on the Blend Hydrophilicity by Molecular Dynamic Simulation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 287-301, 2016.
 23. Barghamadi M., Karrabi M., Ghoreishy M.H.R., and Naderi G., Multiscale Modeling of Mechanical Properties of Green Tire Tread Compound, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 177-189, 2023.
 24. Agreement S., 4147: Chemical Compatibility of Ammunition Components with Explosives (Non-nuclear Applications), *NATO Military Agency for Standardization*, Brussels, Belgium, 2001.
 25. Yu Y., Chen S., Li X., Zhu J., Liang H., Zhang X., and Ju X.H., Molecular Dynamics Simulations for 5,5'-Bistetrazole-1,1'-Diolate (TKX-50) and Its PBXs, *RSC Adv.*, **6**, 20034-20041, 2016.
 26. Hang G-y., Yu W-l., Wang T., Wang J-t., and Li Z., Theoretical Insights into Effects of Molar Ratios on Stabilities, Mechanical Properties and Detonation Performance of CL-20/RDX Cocrystal Explosives by Molecular Dynamics Simulation, *J. Mol. Struct.*, **1141**, 577-583, 2017.
 27. Hildebrand J.H., Solubility. xii. Regular Solutions1., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 66-80, 1929.
 28. Abou-Rachid H., Lussier L.S., Ringuette S., Lafleur-Lambert X., Jaidann M., and Brisson J., On the Correlation between Miscibility and Solubility Properties of Energetic Plasticizers/ Polymer Blends: Modeling and Simulation Studies, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **33**, 301-310, 2008.