

Study of Some Properties of Polymer-Based Nanocomposites Using Molecular Dynamic Simulation

Polymerization
Quarterly, 2015
Volume 5, Number 1
Pages 4-26
ISSN: 2252-0449

S. Mahmood Fatemi Sh. and Masumeh Foroutan*

Department of Physical Chemistry, School of Chemistry, College of Science, University
of Tehran, P.O. Box: 14155-6455, Tehran, Iran

Received: 18 March 2014, Accepted: 15 June 2014

Abstract

Understanding the mechanism underlying the behavior of polymer-based nanocomposites requires investigations at molecular level that challenge experimental techniques. Molecular dynamic (MD) simulation as one of the most commonly used computation methods is being increasingly partnered with experiments. In the present work, we study some properties of polymer-based nanocomposites including carbon nanotube, boron nitrides nanotube, functionalized carbon nanotube and several polymers and copolymers. Radial distribution function, diffusion and radius of gyration are some physical chemistry properties that have been calculated for different polymer-based nano composites using MD simulation. Also, the interface of nanotube-polymer of polymeric nanocomposites is studied. The intermolecular interaction energy between carbon nanotubes and polymer molecules is computed and the morphology of polymers physisorbed to the surface of nanotubes is investigated by the radius of gyration and the dihedral angle. Our results show that the intermolecular interaction in our systems is strongly influenced by the specific monomer structure of polymer. The high values of intermolecular interaction energy of such composites suggest to us that an efficient load transfer would exist in the interface between nanotube and conjugated polymer, which is of a key role in the composite reinforcement practical applications.

Key Words

**molecular dynamic (MD)
simulation,
interaction energy,
radial distribution function,
diffusion,
radius of gyration**

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: foroutan@khayam.ut.ac.ir

مطالعه برخی از خواص نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

سید محمود فاطمی ششده، معصومه فروتن*

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، صندوق پستی ۱۴۱۵۵-۶۴۵۵

دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۳/۳/۲۵

بسپارش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال پنجم، شماره ۱،
صفحه ۲۶-۴، ۱۳۹۴
ISSN: 2252-0449

چکیده

درک سازوکار رفتار نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، نیازمند بررسی در سطح مولکولی است. این نوع بررسی با استفاده از فنون تجربی، چالش برانگیز است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به عنوان یکی از معمول‌ترین روش‌های محاسباتی، می‌تواند نقش مهمی در کمک به توجیه و تفسیر نتایج تجربی بازی کند. در کار حاضر، برخی از خواص شیمی فیزیکی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی، بورونیتریدی و استخلافدار، پلیمرها و کوپلیمرهای مختلف با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی می‌شود. برخی از ویژگی‌های شیمی فیزیکی یاد شده عبارت از توابع توزیع شعاع، نفوذ و شعاع چرخش است. همچنین، انرژی برهمکنش بین مولکولی بین نانولوله‌ها و مولکول‌های پلیمر محاسبه و شکل‌شناختی پلیمرهای جذب شده روی سطح نانولوله‌ها با شعاع چرخش و زاویه دوصفحه‌ای بررسی می‌شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، برهمکنش بین مولکولی در این سامانه‌ها به شدت تحت تأثیر ساختار ویژه مونومری پلیمر است. مقادیر زیاد انرژی حاصل از برهمکنش بین مولکولی چنین کامپوزیت‌هایی حاکی از آن است که انتقال بار مؤثری در فصل مشترک نانولوله کربنی و پلیمر مزدوج وجود خواهد دارد که نقش کلیدی در کاربردهای عملی برای تقویت کامپوزیت‌ها ایفا می‌کند.



سید محمود فاطمی ششده



معصومه فروتن

وازگان کلیدی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی،
انرژی برهمکنش،
تابع توزیع شعاع،
نفوذ،
شعاع چرخش

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
foroutan@khayam.ut.ac.ir

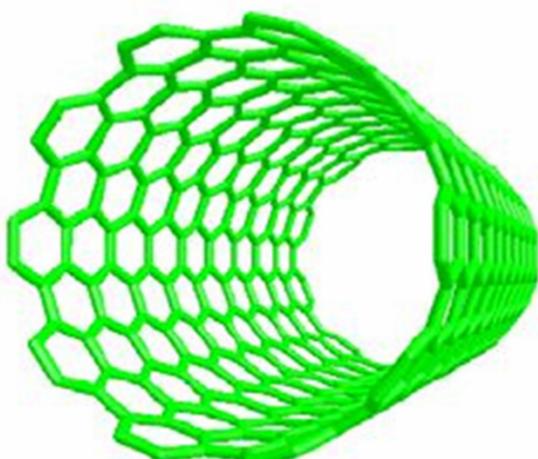
مقدمه

جلوگیری از صرف هزینه‌های اضافی انجام داد و در قالب پیشنهادهای مشاوره‌ای در اختیار آزمایشگران تجربی قرار داد.

پیشنه پژوهش**نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری حاوی نانولوله‌های کربن**

برای نخستین بار در سال ۱۹۹۱، ایجیما [۱] با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک زیاد نانولوله‌های کربن چندجداره را مشاهده کرد. وی در سال ۱۹۹۳، موفق به کشف نانولوله‌های تک‌جداره شد. شکل ۱ نمایی از این نانولوله را نشان می‌دهد.

هیبرید شدن تشکیل پیوند در نانولوله کربن از نوع sp^2 است. با این حال، وجود انحنای حلقوی منجر به هیبرید شدن مجدد $sp-\pi$ می‌شود که در آن سه پیوند σ اندکی خارج از صفحه قرار می‌گیرند. برای جبران این امر، اریتال π بیشتر در خارج از نانولوله مستقر است [۲]. این امر باعث می‌شود تا نانولوله به لحاظ مکانیکی مقاوم‌تر، از نظر الکتریکی و گرمایی رساناتر و به لحاظ شیمیایی و زیستی فعال‌تر از گرافیت باشد. موضوع برهم‌کش فیزیکی و شیمیایی مولکول‌ها با نانولوله، در گام نخست اساساً باید از دیدگاه جذب سطحی مطالعه شود. امروزه، پدیده جذب روی سطوح خارجی و داخلی نانولوله‌ها بخش اعظم پژوهش‌ها را در حوزه دانش نانولوله‌ها به خود اختصاص داده است. برهم‌کنش‌های گونه‌های زیستی با نانولوله‌ها، فرایندهای عامل‌دار کردن سطح آنها و برهم‌کنش مولکول‌های پلیمری با نانولوله‌ها در مواد کامپوزیتی، همگی در زمرة این حوزه به حساب می‌آیند. در این راستا



شکل ۱- ساختار نانولوله تک‌جداره [۲].

از زمان کشف نانولوله‌های کربن تاکنون، خواص و کاربردهای آنها به طور گسترش داشته‌اند. از مهم‌ترین کاربردهای عملی این دسته از مواد، استفاده از آنها در نانوکامپوزیت‌ها به عنوان تقویت‌کننده‌های لیفی‌شکل است. در بین نانوکامپوزیت‌ها، بیشترین توجه به نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری معطوف شده است. از دلایل گسترش استفاده از این نانوکامپوزیت‌ها، خواص بی‌نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آنهاست. نانوکامپوزیت‌های پلیمری عموماً دارای استحکام زیاد، وزن کم، پایداری گرمایی زیاد، رسانایی الکتریکی قابل توجه و مقاومت شیمیایی زیاد هستند. به طور کلی، تقویت پلیمرها با استفاده از مواد آلی و معدنی بسیار مرسوم است. برخلاف تقویت‌کننده‌های مرسوم که در مقیاس میکرونی هستند، در نانوکامپوزیت‌ها، تقویت‌کننده‌ها ذراتی در ابعاد نانومتراند. با افزودن درصد کمی از نانوذرات به یک پلیمر خالص، استحکام کششی افزایش چشمگیری می‌یابد. آزمایش‌های اخیر نشان داده است، افزایش مقدار کمی از نانولوله‌های کربن به ماتریس پلیمری می‌تواند خواص مکانیکی، الکتریکی، گرمایی و نوری آن را به طرز چشمگیری بهبود بخشد. اخیراً داده‌های تجربی نشان داده‌اند، تنها با افزایش یک درصد وزنی از نانولوله‌های کربن چندجداره به ماتریس پلیمری، مقدار استحکام کشسانی نانوکامپوزیت‌های تولید شده تا مقدار چهل درصد افزایش می‌یابد.

نتایج پژوهش‌های اخیر ثابت کرده است، ساختار و ویژگی‌های شیمی فیزیکی و خواص فصل مشترک نانولوله‌های کربن و بورونیترید با پلیمر، نقش مهم و اساسی را در تعیین استحکام و یکپارچگی ساختاری چنین نانوکامپوزیت‌هایی ایفا می‌کند. بنابراین، به منظور بهره‌گیری از استحکام نانولوله‌های کربن و بورونیترید در استفاده‌های عملی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، مطالعه خواص مذکور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

از آنجا که مطالعه و بررسی برخی از خواص یادشده با استفاده از آزمایش‌های تجربی دشوار بوده و تعیین مقدار دقیق برخی از آنها با روش‌های فعلی غیرممکن است، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی می‌تواند به طور موثری در بررسی کامپوزیت‌های نانولوله‌پلیمر استفاده شوند. بنابراین، نتایج کارهای پژوهشی حاصل از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی می‌توانند از اهمیت قابل توجهی برای گروه‌های پژوهشی تجربی فعل در ساخت نانوکامپوزیت‌ها، برخوردار باشند. در واقع می‌توان این گونه بررسی‌ها را پیش از ساخت تجربی نانوکامپوزیت‌ها به منظور پیش‌بینی خواص و

نانولوله های بورونیترید را می توان به شکل ورقه های گرافیتی رول شده مجسم کرد که در آن تمام اتم های کربن با بور و نیتروژن جایگزین شده اند. پیوند بور- نیتروژن در نانولوله های بورونیترید به طور جزئی خاصیت یونی دارد. نانولوله های بورونیترید در مقایسه با نانولوله های کربن دارای تفاوت ها و شباهت هایی هستند. از جمله شباهت های آنها می توان به سختی و رسانندگی گرمایی زیاد اشاره کرد. نانولوله های بورونیترید خواص نیمه رسانا نشان می دهند که تقریباً مستقل از کایرالیته، قطر و تعداد دیواره های لوله ای شکل آن است. در نتیجه، آنها متفاوت از نانولوله های کربن بوده و می توانند نیمه رسانا یا رسانا باشند.

نانولوله های بورونیترید می توانند به عنوان نسل جدید نانوپرکننده ها در نظر گرفته شوند. این نانولوله ها در مواد کامپوزیتی خشی با رسانندگی گرمایی زیاد و در عین حال با نارسانایی الکتریکی، به کار گرفته می شوند. این ویژگی، کاربردهای جدید و زیادی را برای نانولوله های بورونیترید به ارungan می آورد. برای مثال، آنها به عنوان ابزارهای الکتروپاتیکی در مصارف صنعتی به کار رفته اند. فراتر از خواص الکترونیکی، مقاومت گرمایی زیاد نانولوله های بورونیترید در برابر اکسایش، این نانولوله ها را برای کاربرد در دماهای زیاد به شکل منحصر به فردی سودمند می سازد. پایداری شیمیایی این دسته از مواد، آنها را در برابر بیشتر اسیدها و بازها بی اثر می سازد [۹]. به طور کلی، این ویژگی های فوق العاده به نانولوله های بورونیترید این امکان را می دهد که مواد مکمل نانولوله های کربن یا حتی در برخی موارد جایگزین آنها شوند، به ویژه به منظور کاربری در مواردی که مستلزم پایداری شیمیایی، مقاومت گرمایی زیاد یا عایق الکتریکی باشد. استفاده از نانولوله های بورونیترید به عنوان پرکننده های کامپوزیت ها، تابع خواص مکانیکی فوق العاده و رسانندگی گرمایی زیاد آنهاست که پیش از این نیز گفته شد. خواص عالی آنها، استفاده از نانولوله های بورونیترید را در مواد بر پایه نانولوله یا ابزارهای به کار گرفته در محیط های اکسایشی و خطرناک یا در دماهای زیاد، بسیار سودمند می سازد.

برخلاف کامپوزیت های پلیمر- نانولوله های کربن، مطالعات انجام شده مربوط به کامپوزیت های پلیمر- نانولوله های بورونیترید اندک است، چرا که تهیه یک فاز کاملاً خالص از این نانولوله ها با بازده به اندازه کافی زیاد، به منظور ساخت و امتحان یک ماده کامپوزیتی بسیار مشکل است. هم نانولوله های کربن و هم نانولوله های بورونیترید در هیچ حلال متعارفی انحلال پذیر نیستند و تمایل شدید آنها در به هم چسبیدن مانع از عمل آوری و

فرانکلند و همکاران [۳] در مطالعه شبیه سازی دینامیک مولکولی پیشنهاد کردند، انتقال بار فیزیکی در کامپوزیت های نانولوله- پلیمر، می تواند به طور مؤثر با افروden پیوند های شیمیایی بین نانولوله ها و ماتریس پلیمری افزایش یابد. چن و همکاران [۴] اثر کایرالیته نانولوله و اصلاح شیمیایی را بر اتصال فصل مشترک نانولوله کربن- پلی استیرن بررسی کردند. آنها نشان دادند، نوع صندلی نانولوله های کربن می تواند بهترین نوع نانولوله برای تقویت کامپوزیت باشد. نانولوله های تک جداره، که با گروه های متیل یا فنیل اصلاح شیمیایی شده اند، می توانند به خوبی با پلی فنیل استیلن (پلی(پارا- فنیل وینیلن)) پوشانده شوند. در حالی که نانولوله های تک جداره اصلاح شده با سایر گروه ها مثل هیدروکسی و فلوئورید، این قابلیت را ندارند. گروه پژوهشی کانگ [۵] در یک کار ترکیبی تجربی- شبیه سازی نشان دادند، پلیمر خطی مزدوج دومحیط دوست پلی[پارا(۲-۵-بیس(۳-پر پوکسی سولفونیک اسید سدیم) فنیلن)] اتنینیلن به طور مؤثری نانولوله های تک جداره را در فاز آبی پراکنده می کند. داده های دقیق میکروسکوپی آشکار ساخته است، برهم کنش پلی[پارا(۲-۵-بیس(۳-پر پوکسی سولفونیک اسید سدیم) فنیلن)] اتنینیلن با نانولوله های تک جداره منجر به شکل گیری یک ابر ساختار خودآرا می شود که در آن یک لایه پلیمری به طور مارپیچ به دور نانولوله می پیچد. طول پلیمر تاب خورده، پیش بینی های به دست آمده از شبیه سازی های دینامیک مولکولی را تأیید می کند.

یعنی [۶] برهم کشن پلیمر پلی(متا- فنیلن وینیلن- کو- ۵، ۲- ۵- بیس(۳- پر اکتیلوکسی- پارا(فنیلن وینیلن) با نانولوله کربن را با شبیه سازی دی اکتیلوکسی- پارا(فنیلن وینیلن) با نانولوله کربن را با شبیه سازی دینامیک مولکولی بررسی کرد. این پلیمر به طور وسیعی در کاربردهای اپتو الکترونیک به عنوان تقویت کننده نانولوله کربن مطالعه شده است و دارای قابلیت ذاتی پیچ خوردن به دور نانولوله هایی را دارد که محدوده مشخصی از قطرها را شامل می شوند. این قابلیت، نقش مهمی در پراکنش نانولوله های کربن جمع شود.

نانو کامپوزیت های پایه پلیمری حاوی نانولوله های بورونیترید

پس از کشف نانولوله های کربن، طولی نکشید تا تلاش هایی برای یافتن نانولوله های غیر کربن انجام گرفت. در سال ۱۹۹۴، بلاژ و همکاران [۷] به طور نظری، وجود نانولوله های بورونیترید (boron nitride nanotube, BNNT) را با کشف شباهت بین صفحات شش ضلعی بورونیترید و گرافیت پیشنهاد کردند. این پیش بینی کمتر از یک سال بعد به حقیقت پیوست. در سال ۱۹۹۵ نانولوله های بورونیترید، برای اولین بار توسط چپرا و همکاران [۸] سنتز شدند.

ابزارهای نوری داشته باشند.

نانوکامپوزیت های پایه پلیمری حاوی نانولوله های کربن استخلاف دار

همان طور که پیشتر گفته شد، نانولوله ها به علت دارا بودن پیوندهای کووالانسی² بسیار پایدارند و عمدها در حلال ها انحلال ناپذیراند. در برخی از حلال ها، برای جلوگیری از تجمع نانولوله ها و افزایش انحلال پذیری آنها از امواج صوتی قوی استفاده می شود. این کار باعث پراکنده شدن نانولوله ها در سطح حلال می شود. از بزرگ ترین مشکلات استفاده از این روش، تجمع نانولوله ها بالافاصله پس از قطع امواج صوتی است [۱۳]. از دیگر روش های ممانعت از تجمع ناخواسته نانولوله ها، استخلاف دار کردن آنهاست. مقدار افزایش انحلال پذیری نانولوله های استخلاف دار به مقدار واکنش پذیری شیمیایی استخلاف های آنها بستگی دارد. پایداری بیش از حد نانولوله ها مشکلات زیادی را در زمینه ایجاد استخلاف روی نانولوله ها به وجود می آورد. با این حال، پیشرفت های زیادی در زمینه استخلاف دار کردن نانولوله ها حاصل شده است. گروه های استخلافی مختلفی با موقیت روی بدنه و در انتهای نانولوله ها قرار داده شده اند. از نانولوله های استخلاف دار می توان در زمینه های مختلف مانند ساخت کاتالیزورها، حسگرها و ذخیره سازی گازها استفاده کرد [۱۴]. رویکردهای اصلی برای استخلاف دار کردن ساختار نانولوله های کربن، که منجر به تغییر رفتار آنها می شوند، عبارتند از [۱۵]:

الف- ایجاد پیوندهای کووالانسی با گروه های شیمیایی که از راه واکنش با پیوندهای مزدوج نانولوله های کربن انجام می گیرد.

ب- جذب غیرکووالانسی یا قرار گرفتن گروه های استخلافی (به ویژه پلیمرها) در اطراف نانولوله های کربن.

از میان گروه های مختلفی که به نانولوله های کربن متصل می شوند، کربوکسیلیک اسیدها گزینه مناسبی برای تامین اهداف مختلف هستند [۱۶]. زیرا، از یک سو کربن کربوکسیلیک اسید، پیوند کووالانسی با نانولوله های کربن برقرار می کند و از سوی دیگر گروه هیدروکسی انتهایی گروه کربوکسیل می تواند با سایر مولکول های شیمیایی واکنش داده و زمینه اتصال مولکول های پیچیده تری از جمله آمینواسیدها یا DNA را فراهم سازد. اخیراً رامانتان و همکاران [۱۷] موفق شده اند تا برای متصل کردن گروه های آمیدی و آمینی از استخلاف کربوکسیک اسید موجود روی نانولوله ها استفاده کنند. پژوهش های دیگری هم در باره استخلاف دار کردن به روش غیرکووالانسی انجام شده که از آن جمله می توان به افزایش پلیمر

به کارگیری آنها در نانوکامپوزیت ها می شود [۱۰]. از این رو، رویکردهای عامل دار کردن کووالانسی و غیرکووالانسی به طور گسترده در جهت عامل دار کردن و انحلال پذیری نانولوله ها استفاده شده است. برای مثال، عامل دار کردن کووالانسی نانولوله های بورونیترید برای اولین بار با پیوند زدن پلی استیرن و پلی متیل متاکریلات روی نانولوله های بورونیترید با روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم انجام شده است.

بیشترین کار پژوهشی که روی عامل دار کردن غیرکووالانسی نانولوله های بورونیترید انجام شده، درباره انحلال پذیری آنها از راه پیچیدن پلی (متا-فنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) به دور آنهاست [۱۱]. نانولوله های بورونیترید، که از راه پوشاندن سطحی با پلی (متافنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) به دست آمده اند، کاملاً در کلروفرم، N,N-دی متیل استامید و تتراهیدروفوران محلول و در آب و اتانول نامحلول اند. نکته مهم اینکه چنین فرایندی به طور کامل خواص ذاتی نانولوله های بورونیترید را حفظ می کند که این به دلیل ویژگی منحصر به فرد عامل دار کردن غیرکووالانسی است. ساختار پلی (متافنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) مشابه نمونه استاندارد پلی فنیلن وینیلن است. زنجیری از این نوع پلیمر تمایل دارد که به دور خود حلقه شود که در نتیجه ساختار مارپیچی به وجود می آورد. آزمایش های تجربی دقیق بر هم کنش های قوی π-π را بین نانولوله های بورونیترید و پلی (متافنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) نشان داده اند. مشاهده می شود، پیکربندی در هم پیچیده پلی (متافنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) به راحتی دور نانولوله می پیچد و منجر به مجاورت مولکولی و پیدایش بر هم کنش های π-π می شود. در اینجا فرض می شود، که این بر هم کنش ها چسبندگی کامل بین پلیمر و نانولوله های بورونیترید موجود را فراهم می آورند. پدیده مشاهده آن به طور گسترده طی عامل دار کردن نانولوله های کربن مشاهده شده است [۱۲]. باید خاطر نشان ساخت، نانولوله های بورونیترید در مقایسه با نانولوله های کربن بر هم کنش های قوی تری با پلی (متافنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) دارند. در حقیقت این موضوع طی آزمایش های تجربی به اثبات رسیده است. آزمایش های بیشتر نشان داده اند، انتقال بار الکتریکی مؤثری بین نانولوله های بورونیترید و پلیمرها به دور نانولوله های بورونیترید جدید حاصل از پیچیدن پلیمرها به دور خود، ممکن است به دلیل پراکنده گی خوب و خواص نورتابی بی نظیر آنها، کاربردهای بی شمار بالقوه ای در کامپوزیت ها و

نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری حاوی نانولوله‌های کربن و مواد سطح فعال

مواد سطح فعال ترکیباتی هستند که باعث کاهش کشش سطحی در مایعات یا بین دو مایع یا میان یک مایع و یک جامد می‌شوند. از مواد سطح فعال در شوینده‌ها، عوامل خیس کننده، پایدار کننده و پف دهنده و پراکنده‌سازها استفاده می‌شود. عبارت ماده سطح فعال از ترکیب عامل فعال سطحی تشکیل شده است. معمولاً مواد سطح فعال ترکیبات آلی با خواص دوگانه‌دoustی هستند. بدین معنی که این مواد، هم دارای گروه آبدوست و هم گروه آبگریزاند. گروه آبدوست شامل سر ماده سطح فعال و گروه آبگریز شامل دُم آن است. بنابراین، مولکول ماده سطح فعال هم دارای اجزای انحلال‌پذیر و هم انحلال‌ناپذیر در آب (یا انحلال‌پذیر در روغن) است. تجمع و قرار گرفتن مولکول‌های ماده سطح فعال در سطح آب باعث تغییر خواص آن یا سطح مشترک آب-روغن می‌شود. مولکول‌های ماده سطح فعال با جذب آب-گاز در آب باعث کاهش کشش سطحی آب می‌شوند. همچنین، با جذب آب-آب باعث کاهش کشش سطحی بین آب و روغن می‌شود. بسیاری از مواد سطح فعال در محلول با یکدیگر تجمع می‌کنند و به شکل توده در می‌آیند. مثالی از این تجمع، میسل‌ها هستند. از پرکاربردترین کارابی‌های ماده سطح فعال، استفاده از آن برای جلوگیری از تجمع ناخواسته نانولوله‌های کربن-بورونیترید است.

به طور واضح مشخص شده است، ساختار و خواص بین نانولوله‌ها و ماده سطح فعال، نقش مهمی در تعیین کارابی و تقویت ساختاری چنین نانوکامپوزیت‌هایی ایفا می‌کند. تلاش و کوشش‌های بسیاری در حال انجام است تا بتوان ساختار خود تجمیعی ماده سطح فعال را در اطراف نانولوله‌های کربن پیش‌بینی کرد. در همین راستا، زریتو و همکاران [۲۴] در هم‌پیچی ماده سطح فعال با ساختار میسلی، نیمه‌میسلی و استوانه‌ای را به دور نانولوله‌های کربن تجزیه و تحلیل کردند. آنها بعد از انجام شبیه‌سازی به این نتیجه رسیدند که برهم‌کنش ماده سطح فعال با نانولوله‌های کربن به حالت میسلی و استوانه‌ای جذب تصادفی است. همچنین، این ساختارها ممکن است با تغییر غلظت و نوع ماده سطح فعال به آرامی از یک حالت به دیگری تغییر یابند. ساختارهای مزبور بسیار فعال و رفتاری مشابه با پرده حفاظتی گروه زنبورها در اطراف ملکه را دارند. سطح نانولوله‌های آبگریز به دم ماده سطح فعال که آبگریز است، تمایل دارند و سر آبدوست ماده سطح فعال به سمت محلول تمایل دارد. به هر حال در غلظت کم ماده سطح فعال، رقابتی بین کشش سطحی و میسل شدن ماده سطح فعال وجود دارد. استریولو

خطی مانند پلی‌وینیل پیرولین و پلی‌استر سولفونات اشاره کرد [۱۸]. در همین زمینه لوردی و یائو محاسبات مختلفی را در زمینه حداقل‌سازی انرژی به روش مکانیک مولکولی انجام داده‌اند [۱۹]. با توجه به اینکه افزایش استخلاف کربوکسیل روی بدنه یا انتهای باز نانولوله‌های کربن به روش تجربی انجام گرفته است، می‌توان امیدوار بود که ستز نانولوله کربن استخلاف‌دار با افزودن گروه‌های عاملی مناسب آبدوست منجر به کاهش آبگریزی نانولوله‌های کربن شود.

این نکته حائز اهمیت است که قرار دادن تعداد زیادی استخلاف بر نانولوله‌های کربن، منجر به افزایش تخریب پیکربندی اصلی نانولوله کربن می‌شود. زیرا در این حالت، تعداد بیشتری از پیوندهای کووالانسی SP^2 به SP^3 تبدیل می‌شوند. از این رو مناسب است تا برای افزایش آبدوستی نانولوله‌های کربن، استخلاف‌های مناسب‌تر با تعداد کمتری در نظر گرفت. به طور کلی، بررسی خواص شیمیایی نانولوله‌های کربن استخلاف‌دار، بخش وسیعی از توجه پژوهشگران را به خود اختصاص داده است.

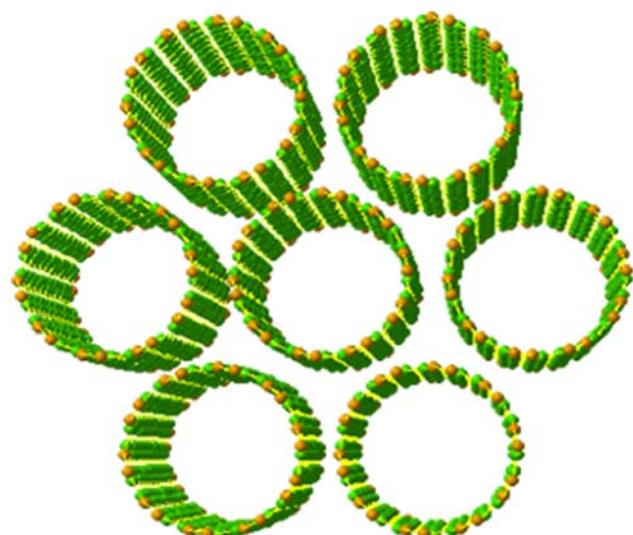
همان‌طور که گفته شد، استخلاف‌دار کردن به روش غیرکووالانسی از روش‌هایی است که انحلال‌پذیری کم نانولوله‌ها را، که ناشی از برهم‌کنش‌های قوی واندروالسی بین آنهاست، از بین می‌برد [۲۰]. پژوهشگران از راه واکنش نانولوله‌های کربن با استخلاف کربوکسیل با تائورین (taurine)، گلوزامین (gluzamine)، ۲-آمینوتیول و لایسین (laysine) سعی در افزایش انحلال‌پذیری نانولوله‌های کربن دارند [۲۱]. راهبرد مشخصی برای بهبود اتصال فصل مشترک این دسته از مواد، عامل دار کردن شیمیایی آنها با متصل کردن زنجیرهای جانبی به نانولوله‌های کربن است. برای نمونه، کازمانی و همکاران [۲۲]، گروه‌های عاملی مختلفی نظیر $-COOH$ ، $-OH$ و $-F$ - را مستقیماً به نانولوله‌های کربن متصل کردند. آنها سپس این گروه‌های ساده را با واکنش‌های جانشینی تغییر دادند. از آنجا که خواص مکانیکی فوق العاده نانولوله‌های کربن به ساختار شیمیایی ویژه آنها بستگی دارد، بنابراین عامل دار کردن شیمیایی نانولوله‌ها باعث ایجاد نقص‌ها و معایب مهمی می‌شود. اول این که فرایند مزبور فرایندی پیچیده است. دوم این که طی آن، نقص‌های اتمی و فشارهای داخلی متعددی به ساختار نانولوله‌ها وارد می‌شود که در نتیجه خواص مکانیکی آنها را تضعیف می‌کند [۲۳]. بنابراین شایسته است تا امکان بهینه کردن برهم‌کنش‌های بین مولکولی غیرکووالانسی بین نانولوله‌های کربن و پلیمرها به منظور دست‌یابی به یک اتصال فصل مشترک قوی در آنها بررسی شود.

می‌کند. همچنین مشخص شده است، در طول فرایند جذب سطحی ماده سطح فعال غیریونی، مانند سدیم دودسیل بنزن سولفونات، روی سطوح نانولوله‌های کربن، نیروی کلونی نقش بارزی ندارد. اما، برهم‌کنش آبگریزی بین دم ماده سطح فعال و دیواره نانولوله اثرگذارتر است. فقط در مقداری از pH، که با بار نقطه صفر فاصله دارد، نیروهای کلونی اثر بیشتری دارند. بنابراین، نیروی آبگریزی بین دیواره‌های نانولوله‌های کربن و دم ماده سطح فعال در پایداری ساختار نانولوله‌های کربن در محیط آبی اثرگذار است.

نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری حاوی نانولوله‌های کربن، نانولوله‌های کربن دسته‌ای و رزین‌ها

پس از کشف نانولوله‌های کربن، تمام تلاش‌ها برای ساختن دسته‌های نانولوله‌های کربن انجام شد. تا اینکه در سال ۲۰۰۶ میلادی کینگ و همکاران [۳۱] دسته‌ها را به نظم درآورده و در یک ردیف قرار دادند و نانولوله‌ها را در یک شبکه سه‌گوشه ستبر کردند. با مشخص کردن یک نانولوله در مرکز دسته و حلقه‌های شش ضلعی، نانولوله در اطراف آن قرار می‌گیرد. در شکل ۲ ساختار شیمیابی دسته نانولوله کربن مشاهده می‌شود.

این دسته از نانولوله‌ها موجب رسانایی و استحکام فوق العاده در پلیمرها می‌شوند. این دسته از کامپوزیت‌ها به دلیل خواص منحصر به فرد، به طور گسترده در صنایع خودرو، هوا فضا و بسته‌بندی مواد غذایی گسترش یافته‌اند. از دیگر کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلیمری پوشش‌های مقاوم به سایش و خوردگی، پلاستیک‌های رسانا، حسگرهای آسترها مقاوم در دمای زیاد و غشاها جداسازی گازها و سیالات نفتی هستند. در اینجا خواص



شکل ۲- ساختار شیمیابی دسته‌های نانولوله کربنی [۲].

[۲۵] نشان داد، برهم‌کنش ماده سطح فعال-ماده سطح فعال با جذب سطحی، بسیار محتمل‌تر و مطلوب‌تر است تا اینکه ماده سطح فعال به طور پراکنده روی سطح هموار نانولوله‌های کربن قرار گیرند. هنگامی که ماده سطح فعال اطراف سطوح هموار نانولوله‌های کربن پراکنده می‌شود، باعث کاهش سطوح قرار گرفته در معرض آب نانولوله‌های کربن می‌شود. در حالی که این کار باعث افزایش سطح از دم ماده سطح فعال قرار گرفته در معرض آب می‌شود. این رخدادها تغییری در انرژی آزاد کل شبکه ایجاد نمی‌کنند. با این وجود، مواد سطح فعال در بعضی موارد، به تجمع با یکدیگر تمایل دارند تا اینکه اطراف سطوح نانولوله‌های کربن پراکنده شوند. این اثر به خاطر برهم‌کنش‌های آبگریز دم-دم ماده سطح فعال و همچنین دم-سطوح آبگریز نانولوله‌های کربن ایجاد می‌شود. غلظت زیاد ماده سطح فعال باعث کاهش آنتروپی انتقالی می‌شود [۲۶]. آنتالپی، عامل غالب‌تری است، بنابراین، مواد سطح فعال اطراف نانولوله‌های کربن می‌پیچند. شکل‌شناسی این انتقالات به پارامترهای انرژی برهم‌کنش بین ماده سطح فعال-ماده سطح فعال و همچنین ماده سطح فعال-نانولوله‌ها وابسته است و از لحاظ کمی به وسیله شبیه‌سازی آنها توصیف می‌شود. علت موقیت شبیه‌سازی این مواد سطح فعال، احتمالاً به علت رفتار ذاتی آنها در پراکنش نانولوله‌های کربن است. این رفتار مواد سطح فعال، مشابه پراکنده کردن ذرات جامد در کلوئیدهای [۲۷]. افزون بر این، نتیجه شبیه‌سازی مواد سطح فعال، باید دارای کاربرد عمومی برای انواع این مواد، مانند آنیونی، کاتیونی، خشی و دوقطبی باشد. در تغییر جذب سطحی مواد سطح فعال روی نانولوله‌های کربن، نیروی کلونی اثر بسزا و موثری ندارد. اما برهم‌کنش آبگریزی بین دم ماده سطح فعال و دیواره نانولوله‌ها، نقش مهمی را ایفا می‌کند که معین کننده ساختار پایدار ماده سطح فعال در پراکنش نانولوله‌های کربن است [۲۸]. چگونگی تعیین چیدمان، نظم و قرار گرفتن مولکول‌های ماده سطح فعال اطراف نانولوله‌های کربن به چگونگی جذب یک ماده سطح فعال خاص روی نانولوله‌های کربن با یک قطر، طول و کایریتی خاص وابسته است. این موضوع ممکن است روی واکنش‌های نانولوله‌های کربن در طراحی پایداری بهتر آنها اثرگذار باشد. از این اصل، مثلاً در طراحی پیتیدهای چرخه‌ای برای پایداری بهتر نانولوله‌های کربن در تعليق‌های آبی استفاده می‌شود [۲۹]. جذب سطحی مواد سطح فعال نقش مهمی در رویه استاندارد تولید کسر وزنی زیاد و پراکندگی منحصر به فرد نانولوله‌های کربن ایفا می‌کند [۳۰]. به هر حال، کارهای تجربی نشان می‌دهند، باز الکتروکی نانولوله‌های کربن با تغییر pH محیط اطراف آنها تغییر

دسته‌ای از یکدیگر انژری نسبتاً زیادی مورد نیاز است. بنابراین، تلاش‌های جدیدی آغاز شده است تا بتوان در زمینه‌های مختلف از نانولوله‌های کربن دسته‌ای به جای تکنالوژه‌ها استفاده کرد و مشکل جداسازی آنها از یکدیگر را حذف کرد. همچنین، به علت استحکام بسیار زیاد نانولوله‌های کربن دسته‌ای، می‌توان در زمینه‌های مختلف از آنها بهره گرفت. برای مثال، پالیکل و همکاران [۳۲] به طور تجربی رفتار کشسانی موضعی دسته‌های نانولوله کربن ساخته شده از نانولوله‌های تک‌جداره و انتقال بار در کامپوزیت‌ها را بررسی کردند و به کمک طیف‌بینی رaman به بررسی نتایج پرداختند.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در اینجا روش بررسی نانوکامپوزیت‌ها مبتنی بر انجام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آن است. دینامیک مولکولی نوعی از شبیه‌سازی رایانه‌ای است که در آن به اتم‌ها و مولکول‌ها اجازه داده می‌شود تا برای یک دوره زمانی بر اساس معادلات شناخته شده فیزیک که نحوه حرکت ذرات را بیان می‌کند، با یکدیگر برهم کنش داشته باشند.

از آن جا که گرفتن تصاویر لحظه‌ای از ساختار بلوری و جست‌وجوی ویژگی‌های حرکت مولکول با NMR و سایر فنون متداول تجربی اجازه دسترسی به تمام گام‌های زمانی با تفکیک‌پذیری زیاد را در همه زمان‌ها نمی‌دهند، استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی راه جالب و به اصطلاح فن میکروسکوپی مجازی است که داده‌هایی با قدرت تفکیک‌پذیری زیاد ارائه می‌دهد. در اصل، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به پژوهشگران اجازه می‌دهد تا به حرکت تک تک اتم‌ها دقیق شوند، به طوری که در آزمایشگاه‌های تجربی این کار امکان‌پذیر نیست.

اساس شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حل معادله حرکت نیوتون است. طراحی شبیه‌سازی با تعداد محدودی از اتم‌ها یا مولکول‌ها آغاز می‌شود. برای انجام شبیه‌سازی، اتم‌ها و مولکول‌ها درون جعبه شبیه‌سازی قرار می‌گیرند. دینامیک مولکولی معمولاً برای سامانه‌های حاوی چند صد یا چند هزار اتم به کار می‌رود. در این سامانه‌های کوچک، آثار سطحی بسیار مهم‌اند که برای حذف آنها از شرایط مرزی متناوب استفاده می‌شود. برای اطلاع بیشتر می‌توان به کتاب‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در مراجع ۳۶ تا ۳۷ مراجعه کرد.

برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نانوکامپوزیت‌های با پایه پلیمری، ابتدا مدل‌های مولکولی نانولوله‌های کربن و پلیمرهای مورد نظر بر اساس ساختارهای تجربی آنها ساخته می‌شود. سپس

نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه رزین اپوکسید، بررسی می‌شود. رزین‌های اپوکسی به عنوان رزین‌های اپوکسید نیز شناخته می‌شوند. ویژگی مشخصه این رزین‌ها دارا بودن بیش از یک گروه اپوکسی در ساختار مولکولی است. این گروه ممکن است در بدنه زنجبیر باشد، اما معمولاً در انتهای قرار دارد. قبل از رزین اپوکسی تقریباً تنها به عنوان پوشش سطح استفاده می‌شد. در حال حاضر، نیمی از رزین‌های تولید شده در کاربردهای پوشش سطح استفاده می‌شوند و باقی‌مانده در صنایع الکتریکی و الکترونیک، هوافضا و ساختمان و سایر کاربردها به کار می‌رود.

رزین‌های اپوکسی از اهمیت فوق العاده‌ای در صنایع هوایپیمائی برخوردارند. بسیاری از قطعات ساختاری از جنس الیاف کربن و رزین اپوکسی جایگزین آلیاژهای فلزی مرسوم شده و نتایج مطلوبی نیز داشته‌اند. همچنین از این رزین به همراه الیاف آرامید، در ساخت موتور راکت و کپسول‌های تحت فشار به روش رشتہ‌پیچی استفاده می‌شود. افزون بر این، رزین‌های اپوکسی به طور گسترده به همراه الیاف و ساختارهای لانه زنی برای ساخت ملخ هلیکوپتر به کار می‌رود. رزین‌های اپوکسی تقویت شده با الیاف کربن و آرامید، به جای پلی‌استر-شیشه در ساخت قایق‌هایی استفاده می‌شوند که در آنها ضمن حفظ وزن، استفاده بیشتر از فضا با همان استحکام مدنظر است. اپوکسی یا پلی‌اپوکسید، پلیمری گرماسخت است که از برهم‌کنش رزین اپوکسید و پلی‌آمین به عنوان سخت کننده تشکیل شده است. اپوکسی‌ها دارای کاربردهای بسیاری هستند. اپوکسی از دو ماده شیمیایی متفاوت رزین و سخت کننده تشکیل شده است. رزین شامل مونومرهای زنجبیرکوتاه دارای گروه اپوکسید در یک از دو انتهای زنجبیر است. همان‌طور که گفته شد، سامانه‌های اپوکسی رزین‌ها به دلیل رسانایی، دوام و استحکام زیاد، همچنین کاهش وزن و سبکتر کردن کامپوزیت‌های الیاف-تقویت‌کننده در هوافضا، خودروها، زیردریایی‌ها و وسایل ورزشی کاربردهای فراوانی دارند.

با توجه به هزینه زیاد جداسازی نانولوله‌های کربنی از نانولوله‌های کربنی دسته‌ای، از آنها به شکل دسته‌ای در نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. در اینجا چند نمونه از کارهایی که در آنها از نانولوله‌های کربن دسته‌ای استفاده شده، ذکر می‌شود.

جالب توجه است که به طور کلی نانولوله‌ها یا به دلیل برهم‌کنش‌های واندروالسی قوی یا برهم‌کنش‌های آبگریزی، به ویژه در محلول‌ها تمایل دارند به شکل نانولوله‌های کربن دسته‌ای در کنار یکدیگر قرار گیرند. به طور طبیعی، نانولوله‌های کربن طول زیادی دارند. بنابراین، برای جداسازی نانولوله‌ها از نانولوله‌های کربن

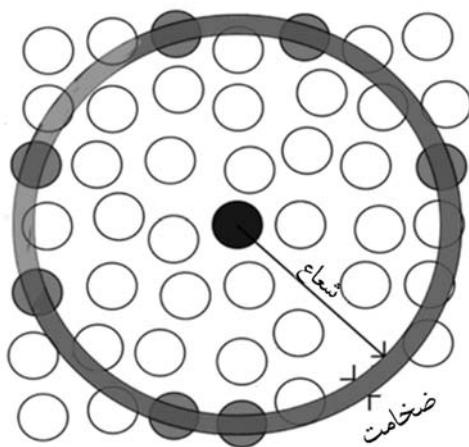


پتانسیل شیمیایی را با فرض برهم‌کنش‌های جفتی بین ذرات می‌توان محاسبه کرد. از طرفی، اطلاعات مربوط به تابع توزیع شعاعی، محاسبه انتگرال‌های تابع همبستگی مستقیم را، که نقش اساسی در نظریه افت و خیز دارند، ممکن می‌سازد. همچنین، تابع توزیع شعاعی بهترین مشخصه ماهیت ساختاری مواد، به ویژه سیالات است و می‌تواند راهنمای خوبی برای تشخیص حالت ماده و سامانه شبیه‌سازی شده باشد. تابع توزیع شعاعی، نظمی را که اتم‌ها در اطراف یک اتم دارند، نشان می‌دهد. به طور اختصاصی تر، تابع توزیع جفتی، (r)g، احتمال پیدا شدن یک اتم را در فاصله r از یک اتم دیگر، نسبت به توزیع گاز کامل بیان می‌کند. بنابراین، (r)g توزیع جفتی اشاره می‌کند.

از آنجا که مکان اتم‌های منفرد به عنوان تابعی از زمان در محاسبات دینامیک مولکولی وارد می‌شود، تابع توزیع شعاعی را می‌توان به آسانی به دست آورد. بدین منظور، اتم‌های مجاور هر اتم در فواصل زمانی مشخصی در درون هیستوگرام‌هایی ذخیره می‌شوند که تابع توزیع شعاعی متناظر با آن از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$g(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{(1/2) N \rho V(r, \Delta r)} \quad (2)$$

که $N(r, \Delta r)$ تعداد اتم‌ها در پوسته کروی به شعاع r و ضخامت Δr چگالی عددی ($\rho = N/V$)، N تعداد کل اتم‌ها و $V(r, \Delta r)$ حجم پوسته کروی است. شکل ۳ تصویر این پوسته کروی و کمیت‌های مربوط را نشان می‌دهد. از میانگین زمانی تابع توزیع شعاعی باید پس از مرحله تعادل به منظور گزارش نتایج استفاده شود.



شکل ۳- برش عرضی از پوسته کروی به ضخامت dr حول اتم مرکزی [۳۵].

بر مبنای مدل‌های تعریف شده، پتانسیل‌های مناسب به تمام اتم‌ها و اجزای سامانه اعمال می‌شود. مهم‌ترین بخش کار، تعریف پتانسیل مناسب است، زیرا صحت و درستی نتایج تا حد زیادی به اعمال پتانسیل‌های مناسب بستگی دارد. سپس، دینامیک و حرکت مولکول‌ها با اعمال الگوریتم حرکتی مناسب توصیف می‌شود. پس از مرحله متعادل‌سازی، شبیه‌سازی‌ها تا مدت زمان حداقل یک نانوثانیه ادامه پیدا می‌کند. با استفاده از خروجی‌ها و انجام محاسبات موردنیاز مقادیر مورد نظر معین می‌شود. در بخش بعدی، روابط و تعاریف کمیت‌هایی که در بخش نتایج آمده‌اند، ارائه می‌شود.

انرژی برهم‌کنش بین مولکولی

به طور کلی، انرژی برهم‌کنش بین مولکولی دو مولکول A و B، از روی اختلاف بین انرژی پتانسیل مولکول A بدون مولکول B و انرژی پتانسیل مولکول B بدون مولکول A است. جداگانه مولکول‌های A و B طبق معادله (۱) تخمین زده می‌شود:

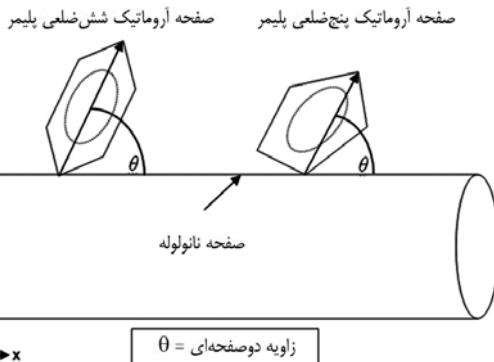
$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

که $E_{\text{interaction}}$ انرژی برهم‌کنش بین مولکولی، E_{total} انرژی پتانسیل مجموع دو مولکول A و B، E_A انرژی پتانسیل مولکول A بدون مولکول B و E_B انرژی پتانسیل مولکول B بدون مولکول A است. به عبارت دیگر، انرژی برهم‌کنش می‌تواند از روی اختلاف بین انرژی حداقل و انرژی در فاصله بین مولکول A و B محاسبه شود. در حقیقت، انرژی برهم‌کنش بین مولکولی به شکل حاصل جمع تمام عبارات انرژی بین مولکولی تعریف می‌شود که تنها بین اتم‌های دو مولکول متقابل محاسبه شود. علامت منفی مقدار $E_{\text{interaction}}$ نشان از جاذبه دو مولکول A و B به سوی هم دارد. در حالی که علامت مثبت آن بیانگر دافعه بین مولکولی است. بنابراین، هرقدر که $E_{\text{interaction}}$ مقدار منفی بزرگتری داشته باشد، نیروی جاذبه بین دو مولکول و چسبندگی بین مولکولی بیشتر خواهد بود.

تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی (RDF) کمیتی کلیدی در مکانیک آماری است. زیرا مشخص می‌کند، چگونه همبستگی ذرات با یکدیگر در یک ماده، با افزایش فاصله کاهش می‌یابد. اطلاعات مربوط به تابع توزیع شعاعی به چند دلیل اهمیت دارد. با در دست داشتن تابع توزیع شعاعی، خواص ترمودینامیکی نظیر فشار، انرژی داخلی و

دیگر قسمی



شکل ۵- تعریف زاویه دوصفحه‌ای بین سطح نانولوله و صفحه حلقه آروماتیک [۴۰].

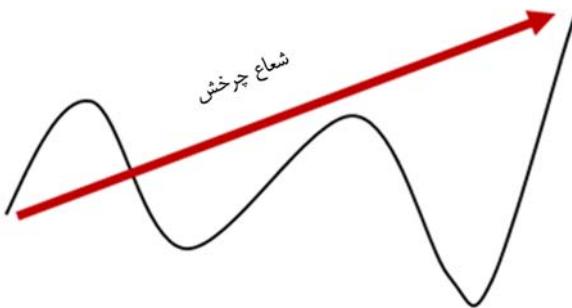
خودنفوذی که در سامانه‌های در حالت تعادل رخ می‌دهد. شار J خواست از نفوذ انتقالی را می‌توان با استفاده از قانون اول نفوذ فیک توضیح داد. در یک سامانه تک‌بعدی، جریان یک گونه ویژه را می‌توان مطابق قانون اول فیک به گرادیان غلظت ارتباط داد (طبق معادله (۴)):

$$\bar{J} = -D_t \nabla C = -D_t \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4)$$

که در آن، D_t ضریب نفوذ انتقالی، x مختصات فضایی، C غلظت و ∇C گرادیان غلظت است. از آنجا که نفوذ همان ظهور ماکروسکوپی تمایل یک سامانه برای رسیدن به تعادل است، منشأ این پدیده همان گرادیان پتانسیل شیمیایی است. برخلاف نفوذ انتقالی که در آن وجود گرادیان پتانسیل شیمیایی ضروری است، خودنفوذی فرایندی تعادلی است. چنین نفوذی را می‌توان با نشانه‌گذاری برخی مولکول‌ها و پیگیری نحوه ادغام شدن مولکول‌های نشانه‌گذاری شده و نشده بررسی کرد. در اینجا نیز می‌توان از معادله (۵) برای توصیف جریان مولفه‌های نشانه‌گذاری شده استفاده کرد:

$$J^* = -D \frac{\partial C^*}{\partial x_i} \Bigg|_{C=\text{const.}} \quad (5)$$

که در آن علامت ستاره به معنای نشانه‌دار بودن مولفه مطالعه شده است و D در این حالت، ضریب خودنفوذی است. لازم به توضیح است، در اینجا برخلاف نفوذ انتقالی، غلظت کل ثابت است و صرفاً تغییرات غلظت یک جزء مشخص از سیال نسبت به مختصه x مطالعه می‌شود. بدین ترتیب، می‌توان ضریب خودنفوذی را به یک کمیت میکروسکوپی به نام متوسط مربع جابه‌جایی (mean-square displacement, MSD)، r^2 ، ارتباط داد. متوسط



شکل ۶- شعاع چرخش (R_g) زنجیر مولکولی پلیمر [۳۵].

شعاع چرخش

در فیزیک پلیمر، شعاع چرخش پلیمر (R_g) برای توصیف اندازه و ابعاد زنجیر پلیمری به کار می‌رود. شکل ۶ بیانگر تعریف R_g است.

شعاع چرخش یک زنجیر مولکولی (زنジیر پلیمر، آلکان، ماده سطح فعال و...) را می‌توان با استفاده از ثبت مختصات اتمی مولکول مورد نظر طی شبیه‌سازی و با استفاده از معادله (۳) به دست آورد:

$$R_g = \left(\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (r_i - r_{cm})^2 \right\rangle \right)^{1/2} \quad (3)$$

که R_g شعاع چرخش زنجیر مولکول مورد نظر و r_i و r_{cm} به ترتیب، بردار موقعیت هر اتم در زنجیر مولکولی و بردار مرکز جرم کل زنجیر مولکولی هستند. افزایش R_g زنجیر مولکولی به انبساط زنجیر مولکولی اشاره دارد. در حالی که کاهش آن، جمع شدن زنجیر مولکولی را نشان می‌دهد.

زاویه دوصفحه‌ای بین نانولوله و حلقه آروماتیک

به منظور مطالعه برهم‌کنش‌های بین یک نانولوله و پلیمر نیاز است که جهت‌گیری صفحات حلقه آروماتیکی زنجیر پلیمر نسبت به سطح نانولوله بررسی و محاسبه قرار گیرد. شکل ۵ تصویر مربوط به تعریف زاویه دوصفحه‌ای بین سطح نانولوله و صفحه حلقه آروماتیکی زنجیر پلیمر را نشان می‌دهد. زاویه دوصفحه‌ای عبارت از زاویه دووجهی است که بین صفحه حلقه آروماتیک و سطح نانولوله وجود دارد.

خودنفوذی (Self-Diffusion)

نفوذ در نتیجه حرکت گرمایی و برخوردهای بی در بی مولکول‌ها حاصل می‌شود که می‌توان آن را به دو نوع مجزا تقسیم‌بندی کرد. نفوذ انتقالی (transport diffusion) ناشی از گرادیان غلظت و

مربع جابه‌جایی به شکل معادله (۶) تعریف می‌شود:

$$\text{MSD} = \left\langle \vec{r}^2(t) \right\rangle = \left\langle \left| \vec{r}(t) - \vec{r}(0) \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right)^2 \quad (6)$$

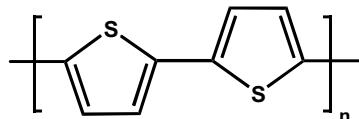
که در آن، N تعداد ذرات موجود در سامانه و $\vec{r}(t)$ موقعیت ذره i در زمان t است که در واقع همان متوسط مربع مسافتی است که ذره در زمان t پیموده است. با فرض اینکه ذرات به طور تصادفی حرکت می‌کنند، می‌توان نشان داد که متوسط مربع جابه‌جایی در زمان‌های به قدر کافی طولانی با زمان رابطه خطی دارد:

$$\text{MSD} = 6D\Delta t \quad (7)$$

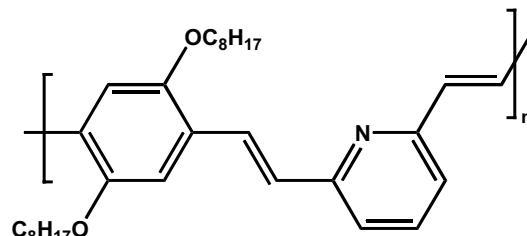
معادله (7) به معادله آئیشتین [۳۶] معروف است که حد متوسط مربع جابه‌جایی ذرات را در زمان بی‌نهایت به خودنفوذی آنها مرتبط می‌سازد. این معادله، به شکل معادله (۸) بازآرایی می‌شود:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\left\langle \left| \vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t) \right|^2 \right\rangle}{\Delta t} \quad (8)$$

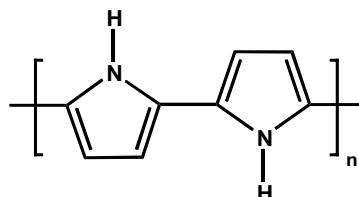
ضرایب خودنفوذی D از روی شبیه‌سازی متوسط مربع



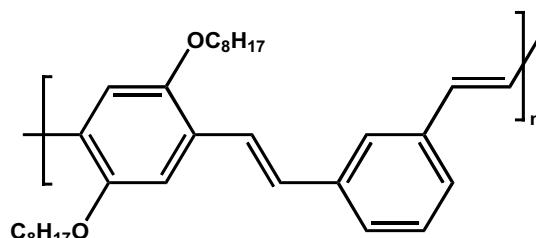
پلی‌تیوفن



پلی(۴-((۴-پروپیل‌فنیل)مکتیلیدن)پری‌نیلن-کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن)



پلی‌پیروول



پلی(متا-فنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن)

شکل ۶- ساختار شیمیایی پلیمرهای مطالعه شده [۳۷].

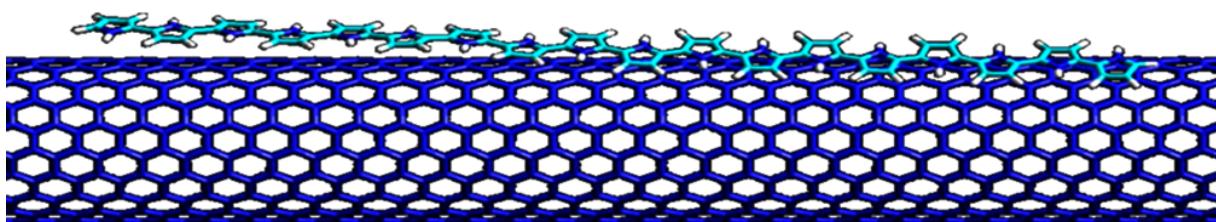
بیانگر آن است که مقادیر انرژی حاصل از این برهمکنش‌ها و در نتیجه قدرت اتصال فصل مشترک نانولوله کربن-پلیمر و نهایتاً مقدار استحکام نانوکامپوزیت پلیمری به شدت تحت تاثیر ساختار مونومری پلیمرهاست. این رفتار قابل پیش‌بینی بود، زیرا قدرت برهمکنش در سامانه‌های پلیمری به ترتیب قرارگرفتن واحدهای تکرار شونده در پلیمرها حساس است. اثر ترتیب قرارگرفتن واحدهای تکرار شونده در کوپلیمرهای قطعه‌ای بر رفتار فازی آنها توسط فروتن و جعفری‌زاده [۳۹] با استفاده از نظریه میدان محاسبه شده است. شکل ۷ تصاویر مربوط به تابخوردگی پلیمرها به دور سطح نانولوله‌های کربن (۱۰، ۱۰) را نمایش می‌دهد.

نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های بورونیترید و پلیمرهای

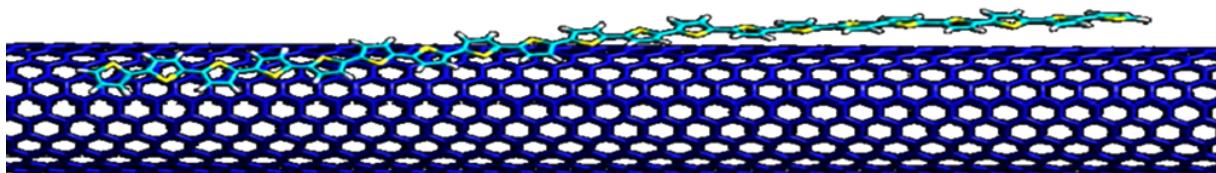
مزدوچ ناجور حلقه [۴۰]

در این قسمت، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی راروی نانولوله‌های بورونیترید (۱۰، ۱۰) با مولکول‌های منفرد پلی(متافنیلن وینیلن-

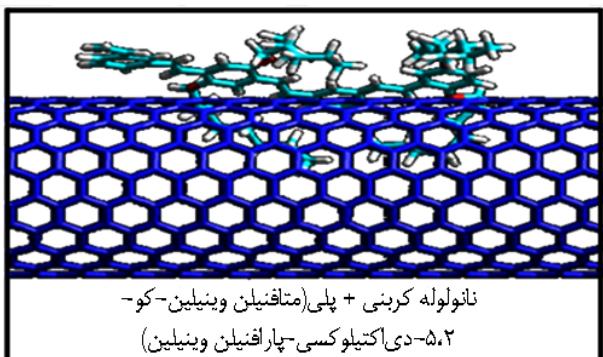
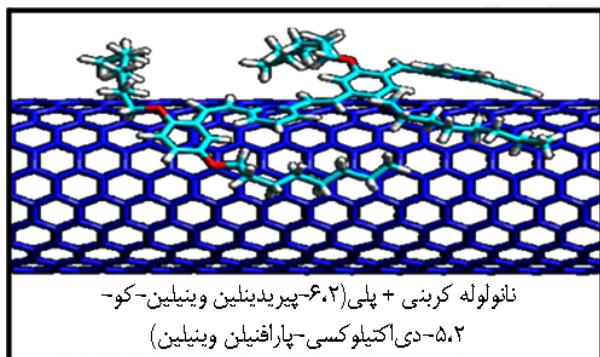
چشمگیر است، بنابراین انتقال بار موثری در فصل مشترک نانولوله کربن-پلیمر یادشده وجود دارد. این موضوع از اهمیت قابل توجهی در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استحکام زیاد برخوردار است. از آنجا که جزئیات شبیه‌سازی مولفان بسیار نزدیک به کار یانگ و همکاران است [۳۸]، رفتار سامانه‌های مطالعه شده آنان با سامانه پلیمری مولفان قابل مقایسه است. انرژی‌های برهمکنش بین مولکولی -100 و -54 kcal/mol، به ترتیب برای پلیمرهای PPA و PPV گزارش شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، از میان پلیمرهای بررسی شده، پلی‌تیوفن قوی‌ترین برهمکنش را با نانولوله‌های کربن دارد. پس از آن به ترتیب، پلی‌پیروول، پلی(۲،۶-متافنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) و در نهایت پلی(۶،۲-پیریدینیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) است. بدین ترتیب، نقش مهم ساختار ویژه مونومری پلیمر در برهمکنش‌های پلیمر-CNT به خوبی آشکار می‌شود. مهم‌ترین دستاوردهای این کار پژوهشی



نانولوله کربنی + پلی‌پیروول



نانولوله کربنی + پلی‌تیوفن



شکل ۷- تصاویر لحظه‌ای از نمای جانبی پیچ‌خوردگی پلیمرها به دور نانولوله‌های کربنی (۱۰، ۱۰) [۳۷].

پلی‌تیوفن مشاهده می‌شود. پس از آن، پلی(متافنیلن وینیلن-کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن) و در نهایت پلیاستیرن که مشابه بخش قبل است.

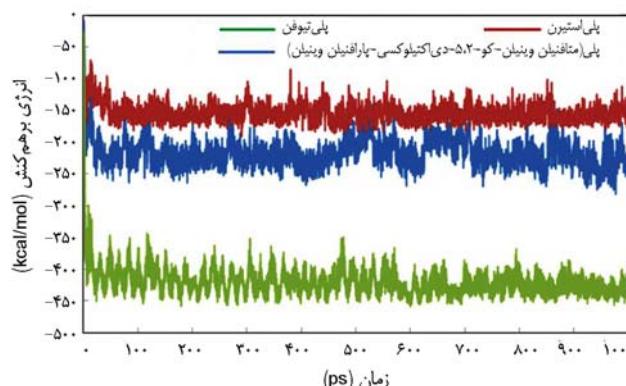
قطبیت زیاد پلیاستیرن علت اصلی قوی‌تر بودن انرژی برهم‌کنش آن با نانولوله‌های بورونیترید است. زیرا بیشترین سهم در برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در اینجا با برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی معین می‌شود. قطبیت کم پلیاستیرن، عامل اصلی کمتر بودن انرژی برهم‌کنش آن با نانولوله‌های بورونیترید است. تصاویر لحظه‌ای شبیه‌سازی‌ها به ما نشان دادند، تمام زنجیرهای پلیمری در ابتدا باز می‌شوند و به سمت سطح نانولوله می‌روند. نهایتاً زنجیرها روی سطح نانولوله به شکل مارپیچ تاب می‌خورند و به این حرکت ادامه می‌دهند. این پدیده هم برای نانولوله‌های کربن و ۹ نانولوله‌های بورونیترید مشاهده می‌شود. شکل ۱۰ را نمایش می‌دهد.

شکل‌های ۹-د و ۹-و، کامپوزیت‌های پلی‌تیوفن- نانولوله‌های بورونیترید را نشان می‌دهد که در آن اسکلت پلیمری به سطح نانولوله می‌چسبد. این کار منجر به هم‌پوشانی بیشتر پلی‌تیوفن با سطح نانولوله می‌شود. هنگامی که یک پلیمر با نانولوله برهم‌کش می‌کند، جهت‌گیری اجزای سازنده زنجیر پلیمری در امتداد سطح نانولوله می‌تواند منجر به تغییرات ساختاری پلیمر شود.

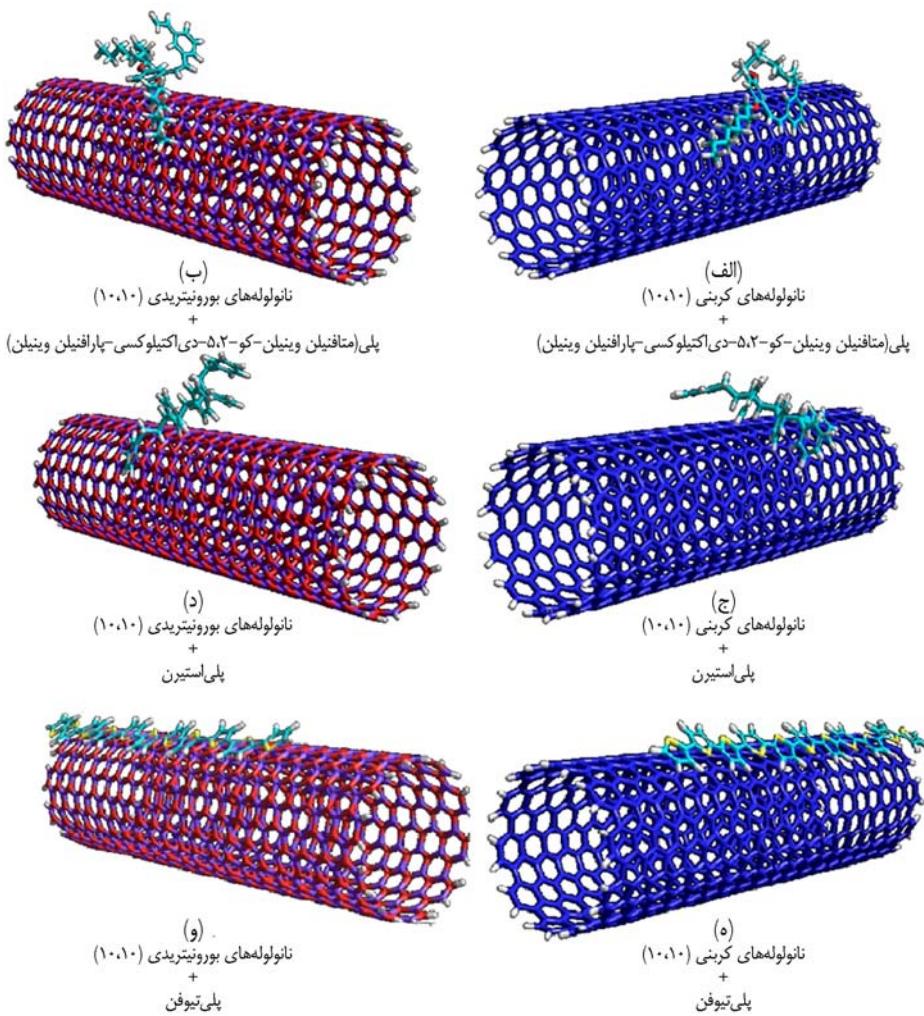
نتایج مطالعات پیشین نشان می‌دهد، حلقه‌های آروماتیک زنجیر پلیمری برهم‌کنش جاذبه‌ای قدرتمندی با سطح نانولوله‌ها برقرار می‌کنند [۵۵]. این موضوع نقش مهمی را در فراهم آوردن چسبندگی مؤثر پلیمر به نانولوله ایفا می‌کند. افزون بر این، بررسی‌ها نشان می‌دهد، جهت‌گیری حلقه‌های آروماتیک زنجیر پلیمر نسبت به سطح نانولوله سهم معین‌کننده در مقدار برهم‌کنش‌های نانولوله-پلیمر دارد. بنابراین در اینجا جنبه‌های ساختاری برهم‌کنش‌های نانولوله-پلیمر در سطح موضعی بررسی و بر جهت‌گیری حلقه‌های آروماتیک نسبت به شش ضلعی‌هایی که سطح نانولوله را می‌سازند، متوجه می‌شود. طی شبیه‌سازی‌های فرایند پیچ خوردن پلیمر به دور نانولوله ملاحظه شد، حلقه‌های آروماتیکی مولکول‌های پلیمری به تدریج صفحات حلقه‌های آروماتیک خود را موازی سطح نانولوله می‌سازند. با این حال، مقدار این هم‌پوشانی برای انواع پلیمرهای مطالعه شده متفاوت است. بدین منظور، زوایای دو صفحه‌ای نانولوله-پلیمر محاسبه شد. مقادیر میانگین زمانی زاویه دو صفحه‌ای نانولوله-پلیمر برای نانولوله‌های (۱۰، ۱۰) در جدول ۱ آورده شده است.

کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیلن وینیلن)، پلی‌تیوفن و پلیاستیرن (PS) انجام شده است. انرژی‌های برهم‌کنش بین‌مولکولی طی ۱ ns از فرایند تاب خوردن پلیمر به دور نانولوله‌های بورونیترید محاسبه شده که نتایج آن در شکل ۸ به نمایش درآمده است.

مقادیر انرژی‌های برهم‌کنش بین‌مولکولی کامپوزیت‌های پلیمر- نانولوله‌های بورونیترید بسیار بیشتر از کامپوزیت‌های مشابه پلیمر- نانولوله‌های کربن است. این رفتار برای تمام پلیمرهای بررسی شده مشاهده می‌شود که چسبندگی سطحی کاملاً قوی‌تری را در فصل مشترک کامپوزیت‌های پلیمر-نانولوله‌های بورونیترید نسبت به کامپوزیت‌های پلیمر-نانولوله‌های کربن نشان می‌دهند. اتصال فصل مشترک قوی‌تر پلیمرها به نانولوله‌های بورونیترید به علت قطبش الکتریکی نانولوله‌های بورونیترید است که این خود مستقیماً باعث ایجاد برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک قوی در آنها می‌شود. این برهم‌کنش‌های بزرگ جاذبه‌ای موجب می‌شوند تا پلیمرها قویاً به نانولوله‌های بورونیترید متصل شوند و به خوبی دور تا دور آنها را فرآگیرند. در حقیقت، افزون بر برهم‌کنش‌های شناخته شده $\pi-\pi$ برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک به طور محسوسی انرژی‌های برهم‌کنش پلیمر-نانولوله‌های بورونیترید را تحت تأثیر خود قرار می‌دهند. در حالی که تنها برهم‌کنش‌های واندروالس در فصل مشترک پلیمر-نانولوله‌های کربن وجود دارند. بنابراین، همان طورکه انرژی‌های برهم‌کنش پلیمر-نانولوله‌های بورونیترید نشان می‌دهد، نانولوله‌های بورونیترید می‌توانند به عنوان نامزدهای بهتری در مقایسه با نانولوله‌های کربن مشابه خود برای کاربری در تقویت نانوکامپوزیت‌های پلیمری مطرح شوند. نتیجه حاصل در تطابق خوبی با مشاهده‌های تجربی اخیر در برهم‌کنش‌های پلیمر-نانولوله‌های بورونیترید و مقایسه آنها با نانولوله‌های کربن است [۴۱]. از سوی دیگر، در ابتدا قوی‌ترین چسبندگی برای



شکل ۸- تحول زمانی انرژی برهم‌کنش کامپوزیت‌های پلیمر- نانولوله‌های بورونیتریدی (۱۰، ۱۰) در دمای K [۴۰] [۳۰۰].



شکل ۹- تصاویر لحظه‌ای از برهم‌کنش پلیمرهای مطالعه شده با مولکولهای نانولوله‌ای کربنی و نانولوله‌ای بورونیتریدی (۱۰،۱۰) در دمای K [۳۰۰] [۴۰].

حالت نیازمند پیچش قابل توجه پیوندهاست). در عوض، حلقه‌های آروماتیکی در گروه‌های جانبی دور از سطح نانولوله می‌چرخند و نسبت به یکدیگر مماس می‌شوند تا برهم‌کنش متقابل آنها بهینه شود. چنین جهت‌گیری از سوی پلی استیرن، علت اصلی برهم‌کنش ضعیفتر آن با نانولوله‌هاست. زیرا این صورت بندی برهم‌کنش‌های قوی $\pi-\pi$ حلقه‌های آروماتیک را با سطح نانولوله به طور محسوسی کاهش می‌دهد. با این حال، در پلی(متافنیل وینیلن-کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیل وینیلن) و پلی تیوفن، هم زنجیر اصلی

در جدول ۱ مشاهده می‌شود، در پلی استیرن، صفحه حلقه‌های آروماتیکی تمایل دارد که به شکل عمودی نسبت به سطح نانولوله قرار گیرد. در حالی که برای پلیمرهای دارنده حلقه‌های آروماتیکی در زنجیر اصلی، مانند پلی تیوفن و پلی(متافنیل وینیلن-کو-۵،۲-دی‌اکتیلوکسی-پارافنیل وینیلن)، این حلقه‌ها تمایل دارند که مماس با سطح نانولوله قرار گیرند. برای پلی استیرن، جهت‌گیری موازی گونه زنجیر اصلی پلیمر با سطح نانولوله در سازگاری با جهت‌گیری سطحی حلقه‌های آروماتیک در گروه‌های جانبی نیست (که در این

جدول ۱- میانگین زمانی زوایای دو صفحه‌ای بین حلقه‌های آروماتیک پلیمر و سطح نانولوله‌ها [۴۰].

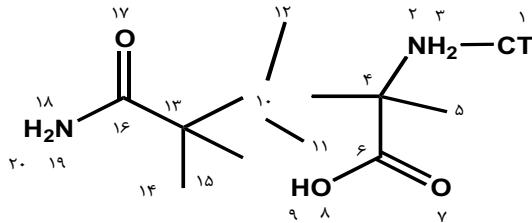
CNT-PT	BNNT-PT	CNT-PS	BNNT-PS	CNT-PmPV	BNNT-PmPV	نانوکامپوزیت
۳/۸۹	۱/۳۶	۸۶/۴۲	۸۸/۳۴	۸/۵۸	۵/۵۶	زاویه دو صفحه‌ای (درجه)

پلیمر و هم حلقه‌های آروماتیکی موجود در آن مماس با سطح نانولوله می‌شوند. این موضوع به نحو چشمگیری برهم‌کنش‌های کلی نانولوله-پلیمر را افزایش می‌دهد. همان طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، بالاترین درجه جهت‌گیری موازی نسبت به سطح نانولوله برای پلی‌تیوفن مشاهده می‌شود که در توافق با انرژی‌های برهم‌کنش آنهاست.

نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربن استخلافدار

در این بخش، ابتدا نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربن استخلافدار شبیه‌سازی می‌شوند. سپس، حلال دوستی آنها بررسی می‌شود. در واقع موضوعی که در اینجا مطالعه می‌شود، بررسی اثر وجود استخلاف‌های شیمیایی بر انحلال‌پذیری نانولوله‌های کربن است. از میان نتایج مختلف شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سامانه‌های داشده، در اینجا فقط به نتایج نفوذ اشاره می‌شود. سایر نتایج به طور مفصل در مرجع آمده‌اند. همان‌طور که پیشتر گفته شد، ایجاد پیوندهای کووالانسی با گروه‌های شیمیایی که از راه واکنش با پیوندهای مزدوج π نانولوله‌های کربن انجام می‌گیرد، باعث انحلال‌پذیری نانولوله‌های کربن می‌شود. از گروه شیمیایی گلوتامین برای استخلافدار کردن نانولوله‌های کربن استفاده شده است. ساختار بسته گلوتامین به شکل $\text{NH}_2\text{-C}(\text{COOH})\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-NH}_2$ بوده که در شکل ۱۰ شماره‌گذاری شده است.

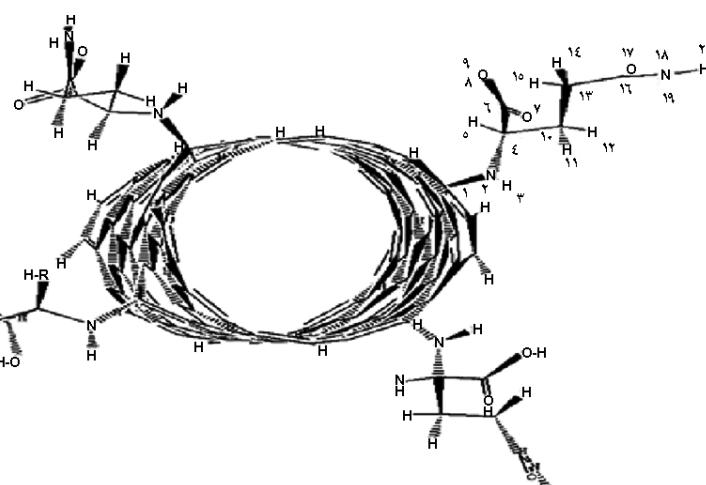
نماد CT مربوط به کربنی از بدنه نانولوله است که استخلاف روی آن قرار گرفته است. در این مطالعه برای بررسی اثر استخلاف، ۶ نوع سامانه درنظر گرفته می‌شود. بدین ترتیب، سامانه حاوی نانولوله کربن ساده (بدون استخلاف) و ۸۶۴ مولکول آب را سامانه الف می‌نامیم. نانولوله کربن با استخلاف گلوتامین که چهار



شکل ۱۰- ساختار باز گلوتامین $\text{NH}_2\text{-C}(\text{COOH})\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-NH}_2$ [۴۲]

استخلاف در چهار طرف بدنه نانولوله قرار داده شده است، در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود. سامانه شبیه‌سازی نانولوله یادشده به همراه ۸۶۴ مولکول آب سامانه ب نامیده می‌شود. سامانه ج که دو استخلاف در دو انتهای نانولوله و دو استخلاف در دو طرف بدنه آن به همراه ۸۶۴ مولکول آب است. سامانه شبیه‌سازی نانولوله فوق به سامانه‌های د و ه که در به ترتیب همانند سامانه‌های ب و ج طراحی شده با این تفاوت که به جای استخلاف گلوتامین گروه عاملی COOH قرار گرفته است. همچنین، سامانه و مجموع نانولوله کربن استخلاف شده با ۱۶ گروه عاملی COOH و ۸۶۴ مولکول آب است.

در شکل شماره ۱۲ منحنی‌های ضریب نفوذ سامانه‌های الف تا ه که دارای چهار استخلاف با دو نوع متغیر طول زنجیر بلند (گلوتامین) و طول زنجیر کوتاه (گروه کربوکسیل) با سامانه و مقایسه شده است. مقایسه ضرایب نفوذ به دست آمده برای سامانه مزبور ثابت می‌کند، افزایش تعداد استخلاف باعث کندی بیشتر حرکت نانولوله کربن در محیط آبی می‌شود که نشان دهنده افزایش مقدار برهم‌کنش‌های نانولوله کربن استخلافدار شده با محیط آبی و کاهش میل آبگریزی آن است.



شکل ۱۱- نانولوله استخلاف شده با گلوتامین دارای چهار طرف بدنه نانولوله [۴۲].

جدول ۳- ساختار شیمیایی فنیل استیلن و وینیل پیرولیدین [۴۳].

ساختار	نشانه مونومر
$R-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}\right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}\right]_n-R$	M
$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{O} \end{array}\right)_n$	N

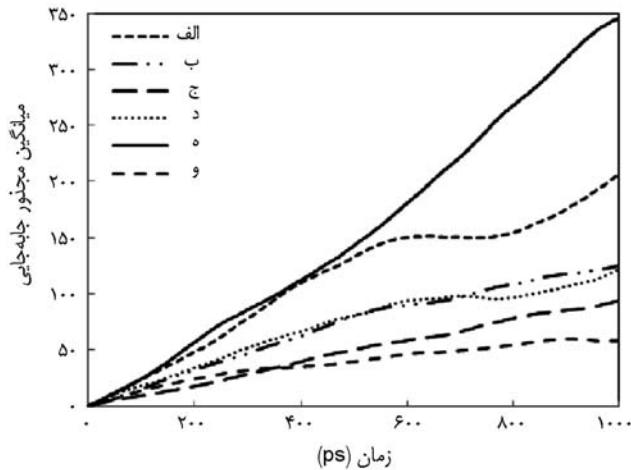
نانولوله‌های کربن استخلاف شده با گلوتامین، که در مقایسه با تعداد مشابه از گروه کربوکسیل موثرتراند، با نanolوله کربن استخلاف شده با شانزده عدد گروه کربوکسیل مشخص شد، افزایش تعداد استخلاف‌ها با طول زنجیر کوتاه، موثرتر از افزایش طول زنجیر بلند به تعداد کم روی نanolوله کربن بوده است.

نانوکامپوزیت‌های حاوی نanolوله‌های کربن و کوپلیمرها
دو مونومر آبدوست وینیل پیرولیدین (با علامت اختصاری N) و مونومر آبگریز وینیل استات (با علامت اختصاری M) در نظر بگیرید. ساختار شیمیایی دو مونومر وینیل استات و وینیل پیرولیدین در جدول ۳ آمده است. بسته به قرار گرفتن این مونومرها در ساختار یک کوپلیمر می‌توان انتظار داشت، پلیمر آبدوست الف، پلیمر آبگریز ب، دودسته‌ای ج، کوپلیمر متناوب د، کوپلیمر سه‌دسته‌ای ه و طبق جدول ۴ وجود داشته باشند.

در کار حاضر، نانوکامپوزیت‌های حاوی پلیمرها-کوپلیمرهای مزبور و نanolوله کربن بررسی شده‌اند تا ویژگی‌های این نانوکامپوزیت‌ها، که تحت تاثیر ترتیب قرار گرفتن مونومرهاست، بررسی شود. از بین بررسی‌های انجام شده، در اینجا به مقادیر انرژی‌های برهمنش نanolوله کربن و پلیمر-کوپلیمر اشاره می‌شود.

جدول ۴- ساختار پلیمرها و کوپلیمرهای بررسی شده [۴۳].

ساختار	نشانه
NNNNNNNN (پلیمر آبگریز)	الف
MMMMMM (پلیمر آبدوست)	ب
NNNMMMM (کوپلیمر دودسته‌ای)	ج
NMNMNM (کوپلیمر متناوب)	د
NNMMNN (کوپلیمر سه‌دسته‌ای)	ه
MMNNNM (کوپلیمر سه‌دسته‌ای)	و

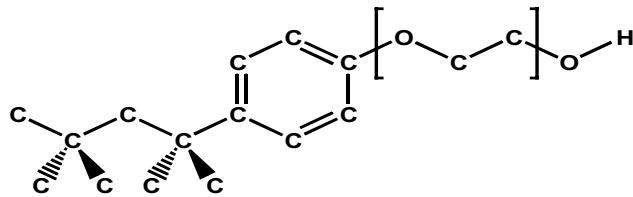


شکل ۱۲- میانگین مجذور جایه‌جایی نanolوله سامانه‌های الف تا و در آب در ps ۱۰۰۰. شبیه‌سازی نمودارهای این شکل در زمان ps ۸۰۰ به ترتیب از بالا به پایین به سامانه‌های الف تا و اشاره می‌کند [۴۲].

در جدول ۲ مقادیر ضریب نفوذ تمام سامانه‌های کار شده با هم مقایسه شده است. همان‌طور که مشخص شده سامانه و کوچک‌ترین مقدار ضریب نفوذ را نشان می‌دهد. از شکل ۱۲ و نیز مقادیر ضرایب نفوذ در جدول ۲ می‌توان نتیجه گرفت، افزایش مقدار میل آبدوستی نanolوله کربن بسته به نوع و تعداد استخلاف‌های روی آن متفاوت است. در مقایسه ضریب نفوذ نanolوله کربن با تعداد مساوی چهار استخلاف آبدوست با طول زنجیر بلند (گلوتامین) و طول زنجیر کوتاه (کربوکسیل) روی نanolوله کربن، افزایش میل آبدوستی یا کندی حرکت بیشتری در استخلاف با طول زنجیر بلند دیده می‌شود. همچنین شایان ذکر است، محل قرار گرفتن استخلاف‌ها با طول زنجیر بلند نیز روی کاهش آبگریزی نanolوله کربن موثر است، به طوری که وجود دو استخلاف در دو انتهای باز نanolوله کربن و دو استخلاف روی بدنه اثر بیشتری بر کاهش ضریب نفوذ نanolوله کربن داشته است، از بررسی ضرایب نفوذ بین

جدول ۲- مقادیر ثابت‌های نفوذ [۴۲].

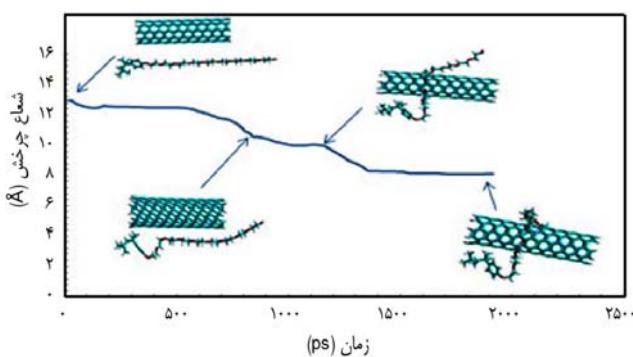
سامانه	MSD ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)
الف	۰/۰۵۱۳۰۰
ب	۰/۰۲۵۰۸۳
ج	۰/۰۱۸۴۶۷
د	۰/۰۲۶۸۸۳
ه	۰/۰۴۶۱۶۷
و	۰/۰۰۹۰۵۸



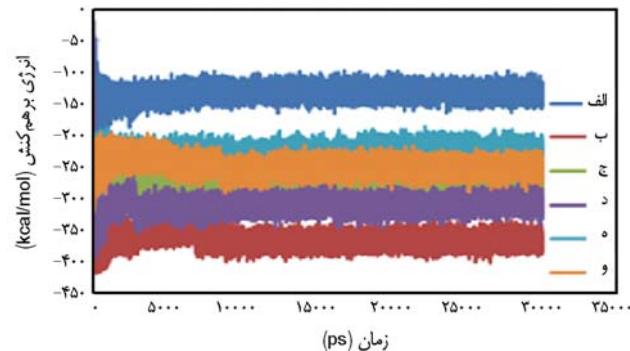
شکل ۱۴- ساختار شیمیایی ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد اتم های هیدروژن برای دید بهتر حذف شده اند [۴۴].

صد در شبیه سازی های دینامیک مولکولی استفاده شدند. حلقه آروماتیک ماده سطح فعال دارای تعامل بسیار قوی برای جذب سطحی روی دیواره نانولوله های کربن است که نقش قابل توجهی در برهم کنش تریپتون ایکس صد با نانولوله های کربن ایفا می کند. طی شبیه سازی ها مشاهده شد، تقریباً حلقه های آروماتیکی ماده سطح فعال نسبت به سطح نانولوله به طور مماس قرار می گیرند. این موضوع برهم کنش های کلی نانولوله - ماده سطح فعال را افزایش می دهد. به منظور توصیف اندازه کلی زنجیرهای ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد روی سطح نانولوله های کربن، مقادیر شعاع چرخش ماده سطح فعال با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد. افزایش شعاع چرخش بیانگر انبساط ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد بوده و کاهش آن، بیانگر جمع شدن ماده سطح فعال است. با انجام شبیه سازی های دینامیک مولکولی روی مولکول های ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد و در نبود نانولوله های کربن، مقدار $12/93 \text{ \AA}$ برای شعاع چرخش ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد در دمای 300 K بدست آمد.

شعاع چرخش ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد در برهم کنش با نانولوله ها کمتر از مقدار شعاع چرخش ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد در نبود نانولوله است. این کم شدن شعاع چرخش ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد در برهم کنش با نانولوله ها که در شکل ۱۵ مشاهده می شود، حاکی از جمع شدن ماده سطح فعال تریپتون



شکل ۱۵- برهم کنش ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد با نانولوله کربنی و کاهش شعاع چرخش آن [۴۴].



شکل ۱۶- انرژی های برهم کنش بین مولکولی طی ۳ ns شبیه سازی بین نانولوله کربنی و پلیمر - کوپلیمر (سامانه های الف - د) [۴۳].

سایر بررسی ها در مرجع آورده شده است. در شکل ۱۳ انرژی های برهم کنش بین مولکولی بین نانولوله کربن و پلیمر - کوپلیمر سامانه های الف تا و مشاهده می شود.

همان طور که در این شکل مشاهده می شود، پلیمر الف و ب با بیشترین و کمترین تعداد مونومرهای آبدوست و آبگریز، به ترتیب دارای بیشترین و کمترین انرژی برهم کنش با نانولوله های کربن هستند. پس از پلیمر ب، کوپلیمر د بیشترین انرژی را با نانولوله های کربن دارد. تمام کوپلیمرهای ج، د و و دارای سه مونومر آبگریزاند. اما، کوپلیمر د بیشترین انرژی را با نانولوله های کربن دارد، که به علت برهم کنش بیشتر با نانولوله های کربن است. نتایج به دست آمده نشان داد، برهم کنش های بین مولکولی در سامانه های شبیه سازی شده به شدت تحت تاثیر توزیع ترتیب مونومرهای آبدوست و آبگریز در کوپلیمرهای یاد شده است. نتایج نشان می دهد، برهم کنش قوی بین کوپلیمرها و نانولوله های کربن می تواند با انتخاب مناسب از یک توزیع از مونومرها تحت تاثیر قرار گیرد. به نظر می رسد، چنین کوپلیمرهایی با توزیع مونومر مناسب می توانند کاندیدهای مناسبی برای ساخت نانو کامپوزیت های با ویژگی های تحت کنترل باشد.

نانو کامپوزیت های حاوی نانولوله های کربن و مواد سطح فعال

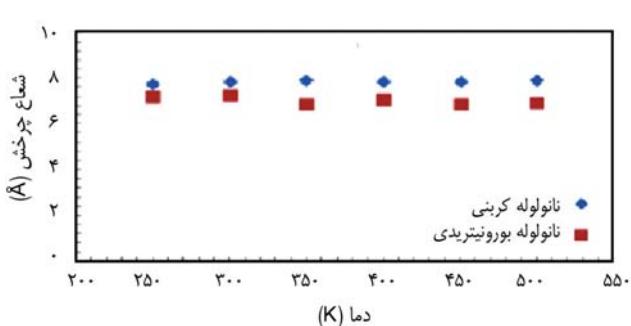
[۴۴]

در این بخش، برهم کنش ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد را با نانولوله های کربن در نظر گرفته می شود. ماده سطح فعال تریپتون ایکس صد، که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱۴ مشاهده می شود، حاوی 100 atm است. در ابتدا، مرحله کمینه سازی انرژی به منظور دست یابی به شکل شناسی پایدار ماده سطح فعال انجام گرفت تا پیکربندی با حداقل انرژی پتانسیل برای مولکول های ماده سطح فعال حاصل شود. این پیکربندی های به دست آمده با حداقل انرژی، به عنوان پیکربندی های آغازین مولکول ماده سطح فعال تریپتون ایکس

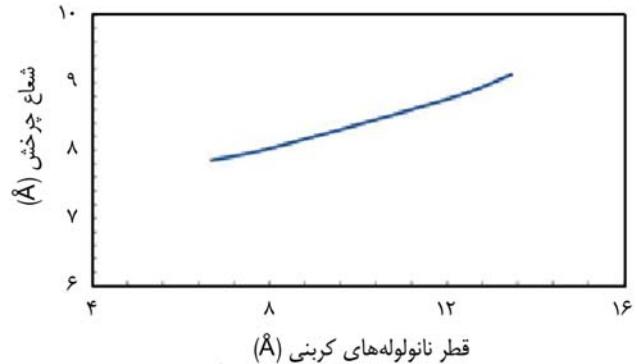
جدول ۵- انرژی‌های برهم‌کنش کامپوزیت‌های ماده سطح فعال تریتون ایکس صد، نanolوله کربنی و بورونیتریدی به شکل تابعی از قطر نanolوله در دمای K [۴۵] ۳۰۰.

انرژی برهم‌کنش با ماده سطح فعال (kcal/mol)	قطر (Å)	نانولوله
۵/۸۲	۶/۶۸	کربنی (۵,۵)
-۴۴/۴۹	۸/۷۰	کربنی (۶,۶)
-۵۶/۸۲	۱۲/۱۱	کربنی (۹,۹)
-۵۸/۳۱	۱۳/۴۶	کربنی (۱۰,۱۰)
-۹۶/۶۶	۶/۹۵	بورونیتریدی (۵,۵)
-۱۰۱/۵۲	۸/۳۲	بورونیتریدی (۶,۶)
-۱۱۲/۳۵	۱۲/۴۵	بورونیتریدی (۹,۹)
-۱۲۴/۶۲	۱۳/۸۳	بورونیتریدی (۱۰,۱۰)

برای همه سامانه‌های حاوی nanolوله بورونیترید و نanolوله کربنی افزایش می‌یابد. علت آن است که با افزایش قطر nanolوله، سطح تماس بین nanolوله و ماده سطح فعال تریتون ایکس صد افزایش می‌یابد. این موضوع باعث افزایش برهم‌کنش جاذبه‌ای بین ماده سطح فعال تریتون ایکس صد و nanolوله‌ها می‌شود. این مسئله نشان می‌دهد، افزایش انحنای صفحات گرافیتی و صفحات شش‌ضلعی بورونیتریدی که به ترتیب، nanolوله‌های کربنی و بورونیترید را می‌سازند، قدرت چسبندگی ماده سطح فعال تریتون ایکس صد به nanolوله را کاهش می‌دهد. بنابراین، هرچه انحنای nanolوله بیشتر باشد، انرژی برهم‌کنش بین nanolوله-ماده سطح فعال تریتون ایکس صد کمتر خواهد بود. همان‌طورکه مقادیر مندرج در جدول ۵



شکل ۱۷- نمودار تحول زمانی شعاع چرخش ماده سطح فعال هنگام برهم‌کنش با nanolوله کربنی (۵,۵) و nanolوله بورونیتریدی (۵,۵) [۴۵].



شکل ۱۶- نمودار تحول زمانی شعاع چرخش ماده سطح فعال هنگام برهم‌کنش با nanolوله‌های کربنی با قطرهای مختلف در دمای ۳۰۰ K [۴۴].

ایکس صد و تاب خوردن به دور nanolوله‌های است. سپس، تغییرات شعاع چرخش ماده سطح فعال در هنگام برهم‌کنش با nanolوله‌های با قطرهای مختلف ارزیابی شدند.

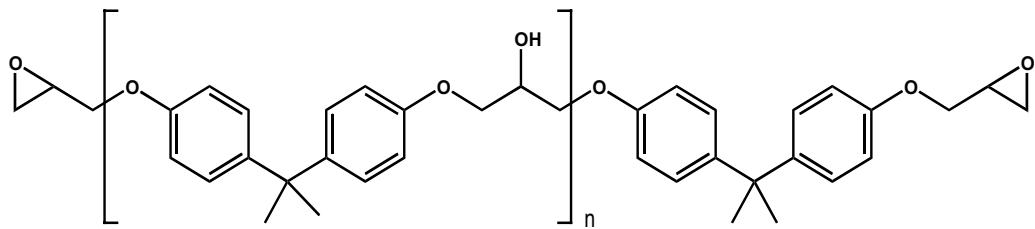
شکل ۱۶، نمودار تحول زمانی شعاع چرخش ماده سطح فعال تریتون ایکس صد را با nanolوله‌های کربن در قطرهای مختلف نشان می‌دهد. در این آزمایش از nanolوله با کایرالیته (۵,۵) با قطر ۶,۶۸ Å با قطر ۶,۶ Å با ۸,۰۷ Å نanolوله (۹,۹) با قطر ۱۲/۱۱ Å و نanolوله (۱۰,۱۰) با قطر ۱۳/۴۶ Å استفاده شد.

افزایش مقادیر شعاع چرخش با قطر nanolوله‌های کربن، به خاطر وجود زنجیرهای انعطاف‌پذیر آبگریز پلی‌اتیلن اکسید است. این موضوع، قابلیت پیچ‌خوردن آزادانه به دور nanolوله را به ماده سطح فعال ایجاد می‌کند و باعث افزایش شعاع چرخش آن می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۶ مشاهده می‌شود، با افزایش قطر nanolوله‌های کربن، شعاع چرخش ماده سطح فعال تریتون ایکس صد نیز افزایش می‌یابد.

نانوکامپوزیت‌های حاوی nanolوله‌های کربن، بورونیترید و مواد سطح فعال [۴۵]

به منظور تعیین اثر قطر nanolوله‌ها بر چسبندگی ماده سطح فعال تریتون ایکس صد، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی روی هر دو نوع nanolوله کربنی و بورونیترید انجام شد. پس از مرحله تعادل، انرژی‌های برهم‌کنش بین مولکولی به مدت زمان ۲ ns ثبت شد. سپس، از آن میانگین‌گیری شد. در جدول ۵ مقادیر میانگین زمانی انرژی‌های برهم‌کنش کامپوزیت‌های حاوی ماده سطح فعال nanolوله‌های کربن و بورونیترید با قطرهای مختلف و در دمای ثابت ۳۰۰ K آمده است.

مشاهده می‌شود، با افزایش قطر nanolوله، انرژی برهم‌کنش



شکل ۱۸- ساختار رزین اپوکسی، n نشان دهنده تعداد واحدهای تکراری است که می‌تواند بین ۰ تا ۲۵ باشد [۴۶].

که ماده سطح فعال به دور نanolوله بورونیترید بیشتر تجمع می‌کند. نتایج نشان می‌دهد، افزایش دما اثری بر اندازه کلی ماده سطح فعال تریتون ایکس صد ندارد.

نانوکامپوزیت‌های دارای نanolوله‌های کربن و رزین‌ها [۴۶]

در اینجا برهمکنش رزین پلیمر اپوکسی با نanolوله‌های کربن با طول‌های متفاوت بررسی می‌شود. ساختار رزین پلیمر اپوکسی در شکل ۱۸ مشاهده می‌شود.

برای بررسی اثر طول نanolوله بر چگونگی پیچ‌خوردگی پلیمر از زنجیر پلیمری با ۲۱۳ اتم که در آن تعداد واحدهای تکراری در رزین اپوکسید (n) مساوی ۴ است، استفاده شده است. همچنین، ۵ نanolوله (۵,۵) با طول‌های به ترتیب ۱۰، ۳۰، ۳۵ و ۴۵ Å بررسی شده‌اند. در جدول ۶ انرژی برهمکنش بین رزین اپوکسید و نanolوله‌های با طول‌های متفاوت درج شده است.

بزرگی و مقدار برهمکنش بین مولکولی، معیار مناسبی برای قدرت پیوند پلیمر و نanolوله است. همچنان که جدول ۶ نشان می‌دهد، نanolوله‌های با طول ۴۵ و ۱۰ Å به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار

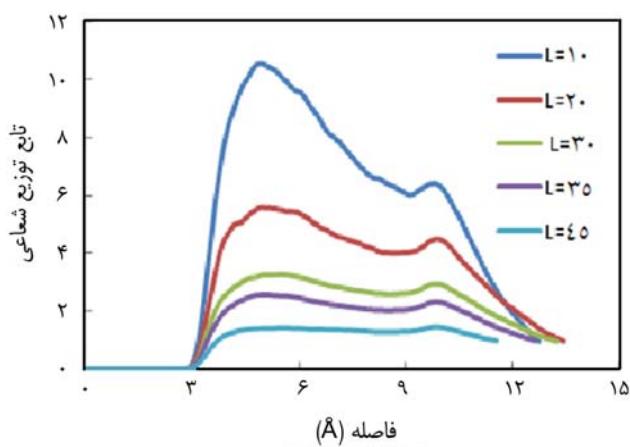
نشان می‌دهد، انرژی برهمکنش ماده سطح فعال تریتون ایکس صد-نانولوله بورونیترید در تمامی قطرهای بررسی شده بیشتر از نanolوله کربن مشابه خود است که این امر ناشی از آن است که برهمکنش‌های جاذبه‌ای ماده سطح فعال تریتون ایکس صد-نانولوله بورونیترید از نوع برهمکنش‌های الکتروستاتیک-واندوالس است، بنابراین مقادیر آنها، به دلیل سهم بزرگ برهمکنش‌های الکتروستاتیکی بسیار بیشتر از کامپوزیت‌های ماده سطح فعال تریتون ایکس صد-نانولوله کربن مشابه است.

زمانی که ماده سطح فعال تریتون ایکس صد با نanolوله برهمکنش می‌کند، جهت‌گیری اجزای سازنده زنجیر این ماده در امتداد سطح نanolوله، می‌تواند منجر به تغییرات ساختاری آن شود. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد، حلقه‌های آروماتیک زنجیر تریتون ایکس صد، برهمکنش جاذبه‌ای قدرتمندی با سطح نanolوله‌ها برقرار می‌کند. این موضوع نقش مهمی را در فراهم آوردن چسبندگی مؤثر ماده سطح فعال به نanolوله ایفا می‌کند. شکل ۱۷ شاعع چرخش ماده سطح فعال تریتون ایکس صد را در برهمکنش با نanolوله‌های کربنی و بورونیترید در دماهای متفاوت نشان می‌دهد.

همان‌طور که از این شکل پیداست، شاعع چرخش ماده سطح فعال تریتون ایکس صد به هنگام برهمکنش با نanolوله بورونیترید کمتر از برهمکنش آن با نanolوله کربن است. این موضوع به دلیل آن است

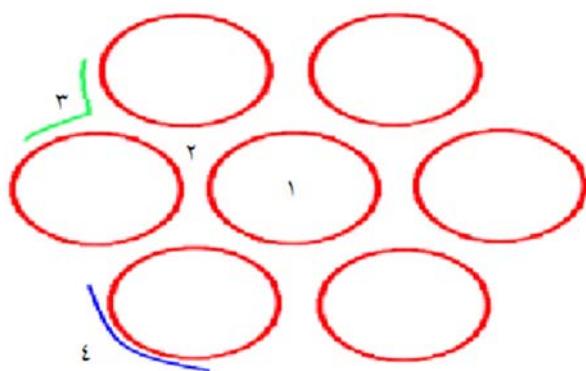
جدول ۶- انرژی برهمکنش بین رزین اپوکسید و نanolوله‌های با طول‌های متفاوت [۴۶].

انحراف استاندارد	متوسط انرژی برهمکنش (kcal/mole)	طول نanolوله (Å)
۹/۸۷۵	-۲۷/۲۲۴	۱۰
۹/۸۷۸	-۴۲/۸۸۱	۲۰
۹/۲۳۷	-۴۷/۱۳۹	۳۰
۱۰/۲۹۸	-۴۹/۹۹۴	۳۵
۱۰/۱۶۳	-۵۰/۸۸۳	۴۵



شکل ۱۹- نمودار تابع توزیع شعاعی مقایسه‌ای نanolوله کربن نسبت به کربن حلقه‌های بنزنی رزین اپوکسید برای طول‌های متفاوت نanolوله [۴۶].

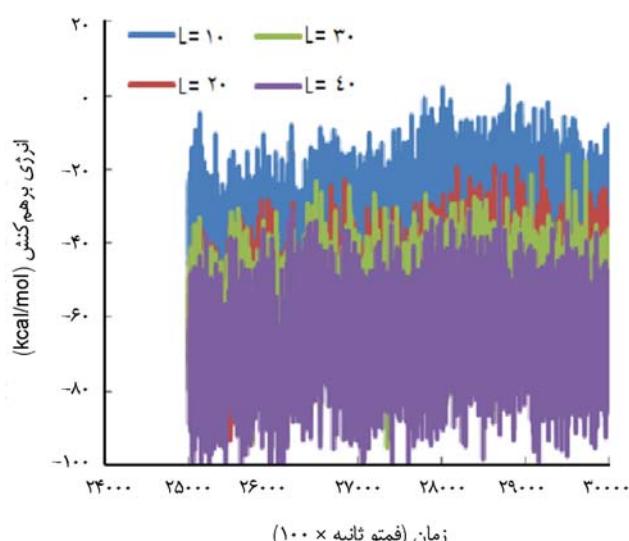
دیگر متن



شکل ۲۱- موضع بالقوه نانولوله های کربنی دسته ای برای جذب پلیمر [۴۸].

تصاویر لحظه ای شکل ۲۰ نشان می دهند، رزین اپوکسید عمدتاً روی نواحی ۳ و ۴ نانولوله های کربن دسته ای جذب می شوند. همچنین، رزین اپوکسید ترجیحاً وارد برهم کنش های درون زنجیری می شود تا در اطراف نانولوله های کربن دسته ای تاب بخورد. رفتار مزبور برای پلیمرهایی با پیکره انعطاف پذیر با گروه های آروماتیک در شاخه جانبی مثل پلی استرین و پلی متیل متاکریلات مشاهده شده است [۴۹].

این تاب نخوردن پلیمر اطراف نانولوله های کربن دسته ای احتمالاً به دلیل آن است که غلبه بر برهم کنش های درون مولکولی پلیمر از جای تاب خوردن روی نانولوله های کربن دسته ای و برهم کنش با آن، با خود برهم کنش دهنده. برای نانولوله های کربن دسته ای کوتاه، سطح تماس کافی برای پلیمر وجود ندارد و در نتیجه برهم کنش های پلیمر با دو سر نانولوله های کربن دسته ای روی



شکل ۲۲- مقایسه تغییرات انرژی برهم کنش رزین اپوکسید- نانولوله های کربنی دسته ای با طول های متفاوت بر حسب زمان [۴۸].

انرژی برهم کنش را دارند. این مسئله دور از انتظار نیست، زیرا با افزایش طول نانولوله سطح برهم کنش بین پلیمر و نانولوله افزایش می یابد. این انرژی های برهم کنش به برهم کنش های $\pi-\pi$ حلقه های آروماتیک پلیمر با سطح نانولوله نسبت داده می شوند. همچنین، پدیده مزبور تحت عنوان چسبندگی π -stacking (π -stacking) نیز شناخته شده است [۴۷]. در شکل ۱۹ نمودارتابع توزیع شعاعی مقایسه ای کربن نانولوله نسبت به کربن حلقه های بنزنی رزین اپوکسید برای طول های متفاوت نانولوله مشاهده می شود.

گرچه در این شکل به ظاهر با افزایش طول نانولوله، بزرگی تابع توزیع شعاعی کاهش می یابد، اما در واقع این طور نیست. با توجه به نحوه محاسبه تابع توزیع شعاعی این مسئله منطقی است، زیرا با افزایش طول نانولوله، تعداد اتم های کربن نانولوله افزایش می یابد. بنابراین، متوسط تعداد اتم های کربن در حلقه بنزنی رزین اپوکسید در اطراف کربن نانولوله کم می شود و در نتیجه مقدار تابع توزیع شعاعی کاهش می یابد.

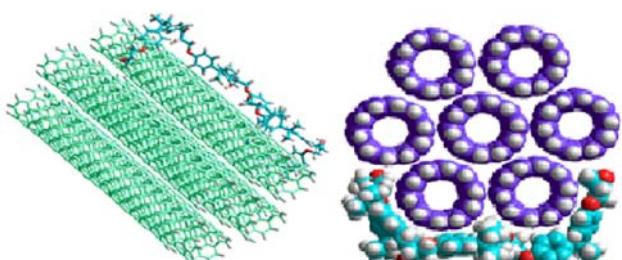
نانو کامپوزیت های حاوی نانولوله های کربن دسته ای و رزین اپوکسید [۴۸]

در این بخش رفتار پلیمر رزین اپوکسید با ۲۱۳ اتم در اطراف نانولوله های کربن دسته ای با طول های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ Å انجام شده است. نانولوله های کربن دسته ای استفاده شده در شبیه سازی ها از ۷ کربن نانولوله (۵,۵) صندلی تشکیل شده است. تصاویر لحظه ای شبیه سازی این سامانه در شکل ۲۰ مشاهده می شود.

مکان های بالقوه نانولوله های کربن دسته ای برای جذب سطحی رزین روی سطح نانولوله های کربن دسته ای عبارتند از:

الف- مکان های تهی درون نانولوله های کربن دسته ای (ناحیه ۱).
ب- بین نانولوله ها (ناحیه ۲).

ج- شیارهای روی حاشیه های نانولوله (ناحیه ۳).
د- سطح بیرونی نانولوله ها (ناحیه ۴)، که در شکل ۲۱ مشاهده می شود.



شکل ۲۰- تصاویر لحظه ای شبیه سازی پلیمر رزین اپوکسید و نانولوله های کربنی دسته ای نانولوله های کربنی با طول ۴۰ Å [۴۸].

جدول ۷- متوسط انرژی برهمکنش بین رزین اپوکسید و نانولوله‌های کربنی دسته‌ای با طول‌های متفاوت [۴۸].

انحراف استاندارد	متوجه انرژی برهمکنش (kcal/mol)	طول نانولوله‌های کربنی دسته‌ای (Å)
۱۰/۳۹۴	-۳۷/۴۴۴	۱۰
۱۰/۹۴۵	-۵۶/۴۱۵	۲۰
۱۱/۵۶۵	-۶۲/۴۷۰	۳۰
۱۲/۰۱۹	-۶۹/۸۸۹	۴۰

می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲۰ قابل مشاهده است، شیارهای روی بدنه خارجی نانولوله‌های کربن دسته‌ای و عدم قرار گرفتن رزین اپوکسید در این نواحی منجر به قرار گرفتن رزین اپوکسید در راستای موازی با راستای طولی نانولوله‌های کربن دسته‌ای می‌شود. بدین ترتیب، برهمکنش‌های رزین اپوکسید با نانولوله‌های کربن دسته‌ای به بیشینه خود می‌رسد. وجود همین شیارها روی بدنه خارجی نانولوله‌های کربن دسته‌ای از تابخوردگی کامل رزین اپوکسید اطراف نانولوله‌های کربن دسته‌ای ممانعت می‌کند.

تغییرات انرژی برهمکنش رزین اپوکسید و نانولوله‌های کربن دسته‌ای طی ۳ ns در شکل ۲۲ نشان داده شده است. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد، نانولوله‌های کربن دسته‌ای با طول‌های ۴۰ و ۱۰ Å به ترتیب بیشینه و کمینه مقدار انرژی برهمکنش را به خود اختصاص می‌دهند. همچنین، هرچه طول نانولوله‌های کربن دسته‌ای افزایش یابد، انرژی برهمکنش آن با پلیمر بیشتر می‌شود. برای مقایسه بهتر، در جدول ۷ مقدار میانگین انرژی برهمکنش‌ها به دست آمده است.

نتیجه‌گیری

بر پایه مقادیر به دست آمده از انرژی‌های برهمکنش بین مولکولی حاصل از شبیه‌سازی‌ها، مشاهده شد که پلیمرهای PPy و PT بeter

مراجع

- Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
- Kleiner A. and Eggert S., Curvature, Hybridization, and STM Images of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, **64**, 113402-113405, 2001.
- Frankland S.J.V., Caglar A., Brenner D.W., and Griebel M.J., Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon-Nanotube Polymer

- Interfaces, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3046-3048, 2002.
4. Chen H., Xue Q., Zheng Q., Xie J., and Yan K., Influence of Nanotube Chirality, Temperature, and Chemical Modification on the Interfacial Bonding between Carbon Nanotubes and Polyphenylacetylene, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16514-16520, 2008.
 5. Kang Y.K., Lee Y.S., Deria P., Kim S.H., Park T.H., Bonnel D.A., Saven J.G., and Therien M.J., Helical Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Water Soluble Poly(p-phenyleneethynylene), *Nano Lett.*, **9**, 1414-1418, 2009,
 6. Wenhui Y., Malkovskiy A., Chu Q., Sokolov A.P., Colon M.L., Meador M., and Pang Yi., Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by a π -Conjugated Polymer: The Role of Polymer Conformation-Controlled Size Selectivity, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12263-12269, 2008.
 7. Blasé X., Rubio A., Louie S.G., and Cohen M.L., Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes, *Europhys. Lett.*, **28**, 335-340, 1994.
 8. Chopra N.G., Luyken R.J., Cherrey K., Crespi V.H., Cohen M.L., Louie S.G., and Zettl A., Boron Nitride Nanotubes, *Science*, **269**, 966-967, 1995.
 9. Chen J., Hamon A.M., Hui H., Chen Y., Rao A.M., Eklund P.C., and Haddon R.C., Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, **282**, 95-98, 1998.
 10. Velayudham S., Lee C.H., Xie M., Blair D., Bauman N., Yap Y.K., Green S.A., and Liu H., Noncovalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes with Poly(p-phenylene-ethynylene)s and Polythiophene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 104-110, 2010.
 11. Zhi C., Bando Y., Tang C., Honda S., Sato K., Kuwahara H., and Golberg D., Purification of Boron Nitride Nanotubes through Polymer Wrapping., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1525-1528, 2006.
 12. Dalton A.B., Stephan C., Coleman J.N., McCarthy B., Ajayan P.M., Lefrant S., Bernier P., Blau W.J., and Byrne H.J., Selective Interaction of a Semi-conjugated Polymer with Single Wall Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10012-10016, 2000.
 13. Thosenson E.T., Ren Z.F., and Chou T.W., Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: A Review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899-1912, 2001.
 14. Veloso M.V., Filho S.A.G., and Mota R., A Initio Study of Covalently Functionalized Carbon Nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, **430**, 71-74, 2006.
 15. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., and Prato M., Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.*, **116**, 1105-1136, 2006.
 16. Chiu P., Duesberg G.S., Weglikowska W.D., and Roth S., Interconnection of Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3811-3813, 2002.
 17. Ramanathan T., Fisher F.T., Ruoff R.S., and Brinson L.C., Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems, *Chem. Mater.*, **17**, 1290-1295, 2005.
 18. O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M., Huffman C., Wang Y., Haroz E., Ausman K.D., and Smalley R.E., Reversible Water-Solubilization of Single Wall-Carbon Nanotube by Polymer Wrapping, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 265-271, 2001.
 19. Lordi V. and Yao N., Molecular Mechanics of Binding in Carbon-Nanotube-Polymer Composites, *J. Mater. Res.*, **15**, 2770-2779, 2000.
 20. Wang Y., Iqbal Z., and Mitra S., Rapidly Functionalized, Water-Dispersed Carbon Nanotubes at High Concentration., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 95-99, 2006.
 21. Li B., Shi Z., Lian Y., and Gu Z., Aqueous Soluble Single-Wall Carbon Nanotube, *Chem. Lett.*, **30**, 598-599, 2001.
 22. Kuzmany H., Kukovecz A., Simon F., Holzweber M., Kramberger C., and Pichler T., Functionalization of Carbon Nanotubes, *Synth. Met.*, **141**, 113-122, 2004.
 23. Wagner D.H., Nanotube-Polymer Adhesion: A Mechanics Approach, *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 57-61, 2002.
 24. Zerbetto F., Calvaresi M., and Dallavalle M., Wrapping Nanotubes with Micelles, Hemimicelles, and Cylindrical Micelles, *Small*, **5**, 12191-12198, 2009.
 25. Tummala N.R. and Striolo A., SDS Surfactants on Carbon Nanotubes: Aggregate Morphology, *ACS Nano*, **3**, 595-602, 2009.
 26. Dill K.A. and Bromberg S., *Molecular Driving Force: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*, Garland Science, New York, 2003.
 27. Vaisman L., Wagner H.D., and Marom G., The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **37**, 128-130, 2006.
 28. Matarredona O., Rhoads H., Li Z., Harwell J.H., Balzano L., and Resasco D.E., Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaD-DBS, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13357-13367, 2003.

29. Acevedo A.O., Xie H., Zorbas V., Sampson W.M., Dalton A.B., Baughman R.H., Draper R.K., Musselman I.H., and Dieckmann G.R., Diameter-Selective Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Reversible Cyclic Peptides, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9512–9517, 2005.
30. Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M., Johnson A.T., and Yodh A.G., High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water, *Nano Lett.*, **3**, 269-273, 2003.
31. Kang J.W., Song K.O., Hwang H.J., and Jiang Q., Nanotube Oscillator Based on a Short Single-Walled Carbon Nanotube Bundle, *Nanotechnology*, **17**, 2250–2258, 2006.
32. Ajayan P.M., Schadler L.S., Giannaris C., and Rubio A., Single-Walled Carbon Nanotube–Polymer Composites: Strength and Weakness, *Adv. Mater.*, **12**, 750-753, 2000.
33. Cramer C.J., *Essentials of Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, UK, 2002.
34. Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, UK, 1999.
35. Allen M.P. and Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, 1st ed., Clarendon, Oxford, 1987.
36. Arora G., Wagner N.J., and Sandler S.I., Adsorption and Diffusion of Molecular Nitrogen in Single Wall Carbon Nanotubes, *Langmuir*, **20**, 6268-6277, 2004.
37. Foroutan M. and Nasrabadi A.T., Investigation of the Interfacial Binding between Single-Walled Carbon Nanotubes and Heterocyclic Conjugated Polymers, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 5320–5326, 2010.
38. Yang M.J., Koutsos V., and Zaiser M., Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10009-10014, 2005.
39. Foroutan M. and Jafarizadeh M.A., Effects of Polydispersity on the Phase Coexistence Diagrams in Multiblock Copolymers with Laser Block Length Distribution, *Physica A*, **329**, 337-349, 2003.
40. Foroutan M. and Nasrabadi A.T., Interactions between Polymers and Single-Walled Boron Nitride Nanotubes: A Molecular Dynamics Simulation Approach, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 15429–15436, 2010.
41. Zhi C., Bando Y., Tang C., Honda S., Sato K., Kuwahara H., and Golberg D., Characteristics of Boron Nitride Nanotube–Polyaniline Composites, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7929–7932, 2005.
42. Foroutan M. and Moshari M., Molecular Dynamics Simulations of Functionalized Carbon Nanotubes in Water: Effects of Type and Position of Functional Groups, *Physica E*, **43**, 359–365, 2010.
43. Foroutan M. and Moshari M., Effects of Hydrophilic Unit and its Distribution on Interfacial Binding between Single-Walled Carbon Nanotubes, Vinyl Pyrrolidone and Vinyl Acetate Copolymers, *Physica E*, **43**, 1659–1665, 2011.
44. Foroutan M. and Fatemi S.M., Structure and Dynamics of a Nonionic Surfactant Within a Carbon Nanotube Bundle by Molecular Dynamics Simulation, *J. Colloid Sci. Biotech.*, **2**, 41-44, 2013.
45. Foroutan M. and Fatemi S.M., Study of the Dynamic Behavior of Boron Nitride Nanotube (BNNT) and Triton Surfactant Complexes Using Molecular Dynamics Simulations, *Adv. Sci. Eng. Med.*, **6**, 583-590, 2014.
46. Foroutan M. and Masouleh R.H., Wrapping Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Bundles by Epoxide Resin: The Effects of Radius of Nanotube and Length of Resin, *Adv. Sci. Eng. Med.*, **6**, 501-507, 2014.
47. Chen R.J., Zhang Y., Wang D., and Dai H., Noncovalent Side-wall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3838–3839, 2001.
48. Foroutan M. and Masouleh R.H., Possibility Study of Wrapping Carbon Nanotube/Carbon Nanotube Bundle by Epoxide Resin, *J. Surface Interfaces Mat.*, Accepted.
49. Tallury S.S. and Pasquinelli M.A., Molecular Dynamics Simulations of Flexible Polymer Chains Wrapping Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 4122-4126, 2010.