

## Molecular Simulation of Poly (2-oxazoline) Adsorption on Graphene Nanosheet

Samira Foroutan, Ahmad Asadinezhad\*

Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology,  
84156-83111, Isfahan, Iran

### Abstract

**Research subject:** Poly (2-oxazoline) (PEOX) polymers are a family of synthetic macromolecules with biodegradable and biocompatible features. They resemble polypeptides in structure and therefore, have recently taken put to use in drug delivery. Nonetheless, these polymers suffer from relatively low thermal and mechanical performance and thus are reinforced with nanoparticles as nanocomposites. The molecular details of the reinforcement mechanism of PEOX have not yet been elucidated.

**Research approach:** This research work was done to reach an understanding on interaction of 2-oxazoline-based polymers with 2D nanoscale reinforcements and to shed light on the mechanism of reinforcing the respective nanocomposites. To this end, conformation and dynamics of poly (2-ethyl-2-oxazoline), as a known representative member of this family, near a functionalized graphene nanosheet were studied via classical molecular dynamics for a period of 10 ns. The effects of various temperatures and polymer chain lengths on polymer conformation and dynamics were assessed.

**Main results:** Molecular dynamics snapshots exhibited effective interaction of the polymer chain with the graphene nanosheet leading to adsorption, whereby conformation and dynamics of the chain underwent transition. The adsorbed polymer chain adopted a flat, folded arrangement parallel with the graphene plane. Also, the gyration radius was found to increase, when the polymer chain approached the graphene nanosheet. Pair correlation function curves revealed that the adsorption correlation length was on the order of the repeating unit end-to-end distance. Mean-square-displacement of the polymer chain decreased as it moved towards graphene. An increase in temperature led to a change in structure and dynamics of the adsorbed polymer chain.

### key words

poly (2-oxazoline)  
molecular dynamics  
graphene  
simulation  
adsorption

\*To whom correspondence should be addressed: asadinezhad@iut.ac.ir

## شبیه‌سازی مولکولی جذب سطحی پلی (۲-اکسازولین) بر روی نانوصفحه گرافن

سمیرا فروتن، احمد اسدی نژاد\*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱ اصفهان، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای

سال ششم، شماره ۳، نسخه ۱

پاییز ۱۴۰۱، صفحه ۲۹-۳۹

### چکیده

**موضوع تحقیق:** پلی (۲-اکسازولین‌ها) خانواده‌ای از پلیمرهای مصنوعی هستند که دارای زیست تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری مطلوبی بوده و به دلیل شباهت ساختاری با پلی‌پپتیدها اخیراً در کاربردهای دارورسانی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. از آنجا که این پلیمرها خواص گرمایی و مکانیکی نسبتاً پایینی دارند به کمک نانوذرات مناسب نظیر گرافن و نانولوله، تقویت شده و به صورت نانوکامپوزیت استفاده می‌شوند. سازوکار تقویت‌کنندگی نانوذرات در ماتریس این پلیمرها هنوز از دیدگاه مولکولی کاملاً مشخص نشده است.

**روش تحقیق:** این پژوهش به منظور فهم بهتر برهم‌کنش پلیمری بر پایه ۲-اکسازولین با تقویت‌کننده‌های نانویی دوبعدی و رفتار این پلیمر در مجاورت آن‌ها صورت گرفت. صورت‌بندی و دینامیک تک زنجیر پلی (۲-اتیل-۲-اکسازولین)، به عنوان نماینده شناخته‌شده‌ای از این گروه، در مجاورت نانوصفحه گرافن عامل‌دار شده، به کمک دینامیک مولکولی کلاسیک و در بازه زمانی ۱۰ نانوثانیه‌ای شبیه‌سازی شد. همچنین، اثر تغییر دما به همراه تغییر تعداد مونومرهای زنجیر پلیمر بر روی صورت‌بندی و دینامیک پلی (۲-اتیل-۲-اکسازولین) بررسی شد.

**نتایج اصلی:** تصاویر لحظه‌ای به دست آمده در زمان‌های مشخص نشان دادند که زنجیر پلیمر با نانوصفحه گرافن برهم‌کنش موثری نشان داده و جذب سطحی به سرعت رخ می‌دهد. این رویداد با تغییر صورت‌بندی زنجیر و دینامیک آن همراه است. زنجیر پلیمری در مجاورت نانوصفحه گرافن به صورت تقریباً موازی قرار گرفته و تاخوردگی ایجاد می‌شود. شعاع چرخش زنجیر در اثر این برهم‌کنش افزایش یافته و همچنین طول همبستگی جذب سطحی در حد ابعاد واحد تکراری زنجیر است. جابه‌جایی مربع میانگین زنجیر پلی (۲-اتیل-۲-اکسازولین) نیز با نزدیک شدن زنجیر پلیمر به نانوصفحه گرافن کاهش می‌یابد.

### کلمات کلیدی

پلی (۲-اکسازولین)

دینامیک مولکولی

گرافن

شبیه‌سازی

جذب سطحی

\*مسئول مکاتبات:

asadinezhad@iut.ac.ir

## ۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، شبیه‌سازی رایانه‌ای به ابزار مهمی در گسترش دانش پلیمر تبدیل شده است که به تکمیل و تایید یافته‌های حاصل از ابزار تجربی کمک شایانی می‌کند [۱]. در بسیاری از کاربردها، زنجیرهای پلیمری با تقویت‌کننده‌های نانویی مخلوط شده که این اختلاط، سبب تغییر زیادی در صورت‌بندی و دینامیک زنجیرهای پلیمری خواهد شد [۲-۵]. این امر، به دلیل محدود شدن هندسی زنجیر پلیمر در مقیاس طولی نانو است که به سختی و با هزینه و صرف وقت زیادی قابل ردیابی با ابزار تجربی است. به همین دلیل، بررسی‌های رایانه‌ای در چارچوب شبیه‌سازی مولکولی جذابیت زیادی در حوزه فیزیک زنجیرهای پلیمری نیمه‌منعطف در فضای محدود شده دارند. در همین راستا، مطالعه برهم‌کنش بین تقویت‌کننده‌های دوبعدی- نظیر گرافن- با زنجیر پلیمر، به کمک بسته‌های نرم‌افزاری جدید، قادر به پیش‌بینی خواص نانوکامپوزیت‌ها خواهد بود. شبیه‌سازی بر اساس دینامیک مولکولی، ساختار زنجیر پلیمر، به همراه جزئیات شیمیایی آن را به صورت هم‌زمان لحاظ کرده و به همین دلیل برای بررسی سامانه‌های پلیمر/گرافن اخیراً به میزان زیادی استفاده شده است [۶-۸].

پلی(۲-اتیل-۲-اکسازولین)، با نام اختصاری PEOX، پلیمر نیمه‌منعطف آلیفاتیکی بوده که دارای خواص زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری است و از پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتیونی (cationic ring opening polymerization) مونومر ۲-اتیل-۲-اکسازولین تهیه می‌شود [۹-۱۱]. این پلیمر، اخیراً به دلیل شباهت ساختاری به پلی‌پپتیدها و خاصیت دفع پروتئین‌ها، کاربرد زیادی در داروسازی پیدا کرده است. همچنین، رقیبی برای پلی‌اتیلن‌گلیکول در مصارف زیست‌پزشکی محسوب می‌شود. این در حالی است که PEOX به دلایلی همچون خواص مکانیکی و گرمایی ضعیف، نیاز به بهبود داشته تا بتواند کاربری بیشتری داشته باشد [۱۲]. افزودن مقدار کمی از تقویت‌کننده نانویی دوبعدی مناسب، نظیر گرافن، به ماتریس پلیمری می‌تواند بهبود خواص قابل‌ملاحظه‌ای به وجود آورد [۱۳-۱۵]. تقویت‌کنندگی در مقیاس نانو به دلیل برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی است که مابین اتم‌های گرافن و زنجیر پلیمر رخ می‌دهد، به علاوه اینکه صورت‌بندی و دینامیک زنجیر پلیمری نیز تحت تاثیر این فصل مشترک جدید قرار می‌گیرد. برای اینکه تاثیر گرافن در بهبود خواص پلیمر قابل‌ملاحظه باشد لازم است پراکندگی آن در ماتریس پلیمر به خوبی انجام شود (ورقه‌ورقه‌ای شدن). به همین منظور غالباً آن را به روش‌های مختلف عامل‌دار کرده تا سازگاری آن با پلیمرهای قطبی افزایش یابد. عامل‌دار کردن به کمک مواد شیمیایی اکسیدکننده صورت گرفته و گرافن

حاصل شده به گرافن‌اکسید با نام اختصاری GO معروف است. پژوهش‌های محدودی در خصوص نانوکامپوزیت بر پایه PEOX و GO انجام شده است که نشان می‌دهد زنجیرهای این پلیمر به‌طور غیرکووالانسی به سطح صفحات GO پیوند خورده و خواص گرمایی PEOX به دلیل پخش مناسب صفحات GO در ماتریس افزایش می‌یابد و همچنین سمیت سلولی GO در حضور PEOX کاهش می‌یابد [۱۶-۱۸]. البته در این پژوهش‌ها سازوکار تقویت‌شوندگی و برهم‌کنش زنجیر PEOX با نانوصفات گرافن در مقیاس اتمی بررسی نشده است.

هدف از پژوهش حاضر، فهم کامل‌تر رفتار زنجیر PEOX در مجاورت نانوصفحه گرافن عامل‌دار شده (FGNS) در مقیاس اتمی است که با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیک، تحت میدان نیروی تعمیم‌یافته حاصل می‌شود. یافته‌های حاصل می‌تواند به درک بهتر سازوکار تقویت‌شوندگی PEOX توسط GO کمک نماید. اثر دما و تعداد مونومرها بر صورت‌بندی و دینامیک زنجیر PEOX نیز بررسی خواهد شد. بر اساس جستجوهای صورت‌گرفته توسط نویسندگان در منابع مختلف، مشابه این پژوهش تاکنون انجام نشده است.

## ۲. بخش نظری

از میدان نیروی Gromos-96 53a برای ایجاد توپولوژی زنجیر PEOX با لحاظ نمودن بارهای الکتریکی جزئی اتم‌ها استفاده شد [۱۹، ۲۰]. دو انتهای زنجیر پلیمر با گروه‌های هیدروکسیل و متیلن بسته شد. میدان نیروی مذکور از نوع اتم متحد بوده که در آن، کلیه هیدروژن‌های متصل به کربن در محاسبات لحاظ نمی‌شوند. به منظور بررسی اثر طول زنجیر، PEOX با سه حالت مختلف- از لحاظ تعداد مونومرهای تشکیل‌دهنده آن- مدل شد. اگر  $n$  بیانگر تعداد واحد تکراری زنجیر PEOX (طول آن) باشد، به منظور بررسی اثر تعداد واحد تکراری زنجیرها بر رفتار سامانه‌ها، سه طول مختلف  $n=10, 20, 30$  - بررسی شدند. توپولوژی نانوصفحه گرافن (GNS) به شکل مربع با ابعاد  $20 \text{ nm}$  در  $20 \text{ nm}$  تحت میدان نیروی اتمیستیک OPLS-AA ایجاد شد [۲۱]. برای ساخت FGNS، از گروه عاملی هیدروکسیل به همراه ۱۳۶ گروه عاملی کربوکسیل، که به‌طور کووالانسی به یک طرف GNS متصل شدند، استفاده شد و این، تقریباً معادل ۳٪ وزنی عامل‌دار شدن است. به منظور ایجاد توپولوژی FGNS، میدان نیروی OPLS-AA به‌طور مناسبی به لحاظ پارامتریک اصلاح شد که جزئیات اصلاح مربوطه در مقاله کلیچ و همکاران آمده است [۸]. ساختار FGNS تولید شده تحت شرایط مرزی متناوب لحاظ شد تا اثرات لبه‌ای گرافن به حداقل ممکن برسد و خطایی ایجاد نشود. جزئیات بیشتر از سامانه‌های شبیه‌سازی شده در جدول ۱ آمده است.

انرژی) در مجاورت FGNS قرار داده شد، به طوری که بخشی از آن در محدوده شعاع قطع نسبت به FGNS بود. سپس با انجام حداقل‌سازی انرژی سامانه به کمک الگوریتم سریع‌ترین فرود (steepest descent) [۲۴]، پیکربندی اولیه سامانه آماده شد. در طول اجرای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، دما و انرژی پتانسیل سامانه‌ها رصد شد تا به تعادل رسیدن آن‌ها محرز شود. در انتهای هر اجرا، خط سیر دینامیک مولکولی به صورت تصویری به کمک نرم‌افزار VMD [۲۵] ثبت شده و خواص استاتیک و دینامیک زنجیر PEOX به کمک ابزار درون‌ساخته GROMACS ۴,۵,۱ به دست آمد.

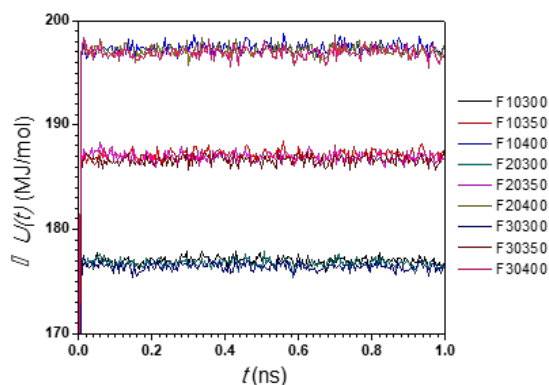
### ۳. نتایج و بحث

به منظور کسب اطمینان از به تعادل رسیدن سامانه‌های شبیه‌سازی شده، از نمودارهای انرژی پتانسیل کل در مقابل زمان می‌توان استفاده کرد. شکل ۱ انرژی پتانسیل کل ( $U(t)$ ) در مقابل زمان تولید ( $t$ ) را برای سامانه‌های شبیه‌سازی شده نشان می‌دهد. از روند نمودارها چنین برمی آید که ابتدا نوسان قابل‌ملاحظه‌ای در تراز انرژی رخ داده که به سرعت، دامنه نوسانات کاهش پیدا کرده و تراز انرژی هموار می‌شود و این به معنای متعادل شدن سامانه است. افزایش دمای شبیه‌سازی از  $300\text{ K}$  به  $400\text{ K}$  سطح انرژی را بالا برده، درحالی که تغییر تعداد واحد تکراری زنجیر، چندان تأثیری بر سطح انرژی نمی‌گذارد، هرچند زمان رسیدن به این تعادل، با افزایش تعداد واحد تکراری زنجیر به طور نسبی افزایش می‌یابد.

از بسته شبیه‌ساز GROMACS ۴,۵,۱ [۲۲] جهت اجرای دینامیک مولکولی با استفاده از ابررایانه موجود در مرکز محاسبات دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده شد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر اساس میدان نیروی GROMOS ۹۶-۵۳a۶ انجام شده و جعبه شبیه‌سازی به صورت مکعب مستطیل در مختصات کارتیزین با ابعاد  $35\text{ nm}$  در  $35\text{ nm}$  در  $20\text{ nm}$  در نظر گرفته شد به طوری که محور  $Z$  مختصات، در جهت کوتاه‌ترین ضلع و عمود بر صفحه FGNS انتخاب شد. مبدا مختصات کارتیزین (Cartesian) در گوشه جعبه انتخاب شد و شبیه‌سازی‌ها تحت شرایط مرزی متناوب در چارچوب هنگرد کانونی (canonical ensemble) اجرا شد. به منظور بررسی تأثیر دما بر رفتار زنجیر پلیمر، اجرای شبیه‌سازی در سه دمای  $300\text{ K}$ ،  $350\text{ K}$  و  $400\text{ K}$  تحت شرایط خلا انجام شد. برای تثبیت دما، سامانه به الگوریتم ترموستات مقیاس‌بندی سرعت (velocity rescaling) متصل شد [۲۳] که ثابت زمانی آن  $0.5\text{ ps}$  انتخاب شد. انتخاب این سه دما بر اساس فاصله نسبی آن‌ها از دمای انتقال شیشه‌ای PEOX انجام شد (دمای انتقال شیشه‌ای نمونه تجاری PEOX در حدود  $340\text{ K}$  است [۱۹]). کلیه اجراها برای مدت زمان  $10\text{ ns}$  انجام شده و گام زمانی برای اجرا برابر  $1\text{ fs}$  در نظر گرفته شد. شعاع قطع برهم‌کنش‌های لنارد-جونز (Lennard-Jones) و کلمب (Coulomb) برابر  $1/5\text{ nm}$  در نظر گرفته شد. جهت انجام شبیه‌سازی، ابتدا یک زنجیر FGNS در مرکز جعبه قرار گرفت، به طوری که بردار نرمال صفحه آن در راستای محور  $Z$  بود. سپس، زنجیر متعادل شده PEOX (پس از انجام حداقل‌سازی

جدول ۱ - مشخصات سامانه‌های شبیه‌سازی شده  
Table 1. Specifications of simulated systems

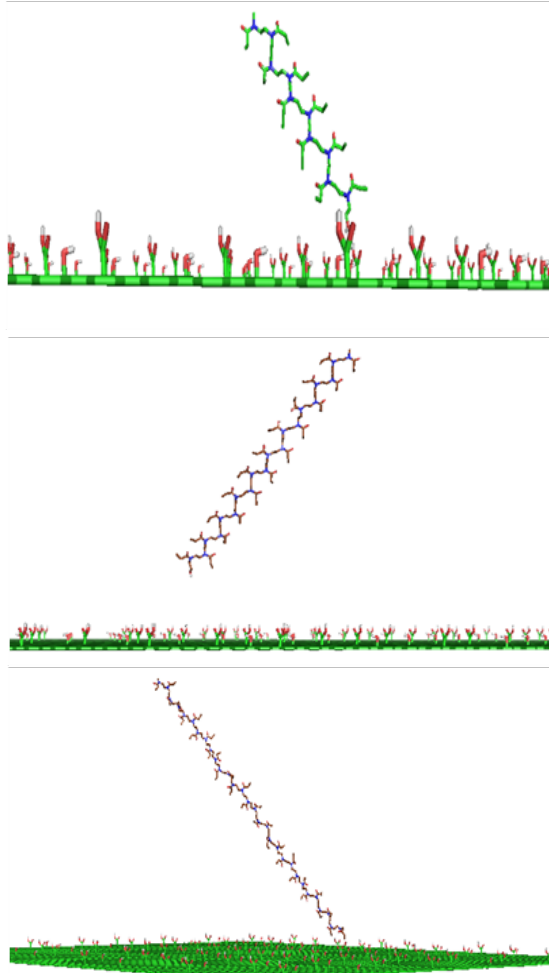
Number of N atoms in PEOX	Number of O atoms in PEOX	Number of C atoms in PEOX	Number of O atoms in FGNS	Number of C atoms in FGNS	T (K)	n	System Code
10	10	51	658	15958	300	10	F10300
10	10	51	658	15958	350	10	F10350
10	10	51	658	15958	400	10	F10400
20	20	101	658	15958	300	20	F20300
20	20	101	658	15958	350	20	F20350
20	20	101	658	15958	400	20	F20400
30	30	151	658	15958	300	30	F30300
30	30	151	658	15958	350	30	F30350
30	30	151	658	15958	400	30	F30400



شکل ۱ - نمودار تغییرات کل انرژی پتانسیل سامانه‌های مختلف در مقابل زمان شبه‌سازی  
Figure 1. Plot of Total potential energy of simulated systems against production time

و جذب FGNS شده، به طوری که بردار انتها تا انتهای آن تقریباً موازی با صفحه FGNS قرار می‌گیرد. علاوه بر آن، دیده می‌شود که زنجیر پلیمر، صورت‌بندی مارپیچ و تاخوردگی اتخاذ کرده و به صورت تک‌لایه جذب می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که برهم‌کنش‌هایی از نوع جاذبه‌ای میان PEOX و FGNS رخ داده به طوری که حتی شکل FGNS نیز از یک حالت

شکل‌های ۲ و ۳ تصاویر لحظه‌ای به دست آمده از خط سیر شبه‌سازی از سامانه‌های مختلف را در زمان اولیه (شکل ۲) و زمان نهایی (شکل ۳) نشان می‌دهند. به دلیل تعداد زیاد شکل‌ها، تصاویر لحظه‌ای از زمان‌های میانی نشان داده نشده است. در لحظه اول ( $t=0$ )، صورت‌بندی زنجیر پلیمر به صورت کشیده و شبه‌میله‌ای است، در حالی که پس از ۱۰ ns، زنجیر PEOX تغییر مکان داده



شکل ۲ - تصاویر لحظه‌ای از سامانه‌های مختلف در زمان اولیه (زمان صفر): F10300 (تصویر بالا)، F20300 (تصویر میانی)، F30300 (تصویر پایین)  
Figure 2. snapshots from simulated systems at initial time: F10300 (upper panel), F20300 (middle panel), F30300 (lower panel)

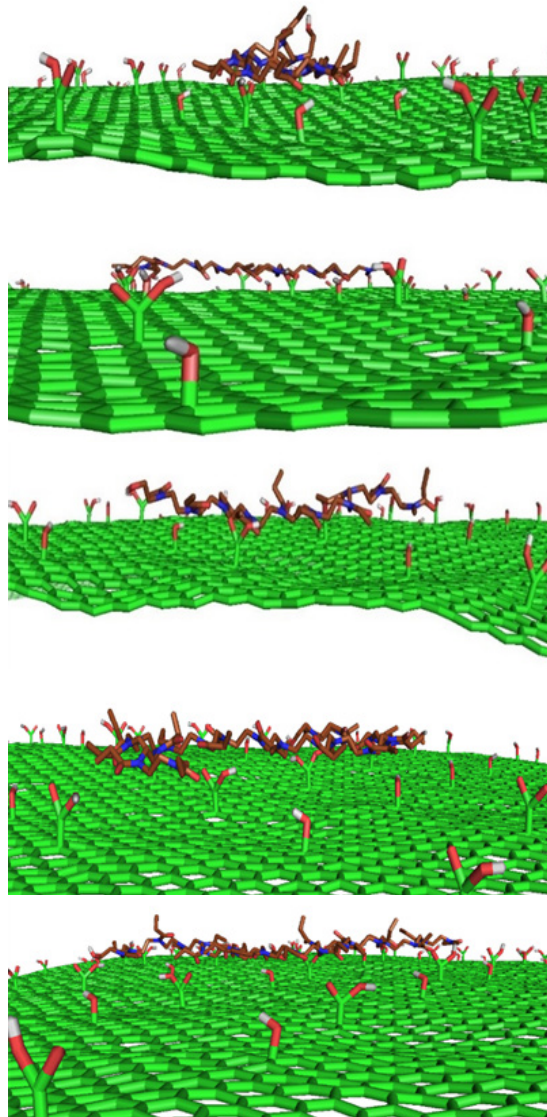


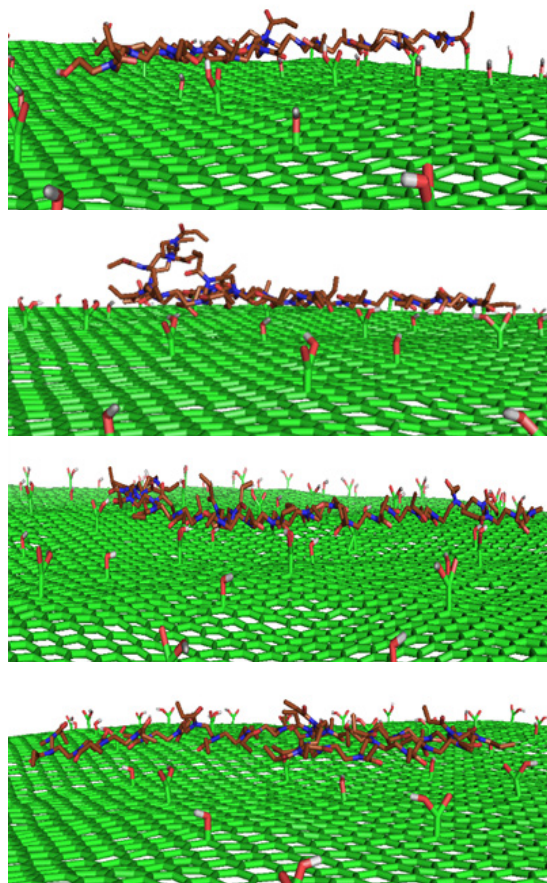
که عمده برهم‌کنش میان پلیمر و گرافن بر نقاطی متمرکز است که گروه‌های عاملی گرافن در آن قرار دارند. بنابراین، جذب سطحی پلیمر به FGNS عمدتاً در کنترل برهم‌کنش‌های گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل واقع بر صفحه گرافن با اتم‌های PEOX است. البته در چارچوب میدان نیروی استفاده شده، هیچ پیوند کووالانسی جدیدی طی برهم‌کنش PEOX با FGNS تشکیل نمی‌شود و پیوندی هم گسسته نمی‌شود. بنابراین برهم‌کنش غالب در سامانه‌ها از نوع وان‌دروالسی است.

شکل ۴ تابع توزیع شعاعی (RDF) سامانه‌های شبیه‌سازی را نشان می‌دهد که در آن  $\rho GP(r)$  توزیع میانگین تعداد اتم‌ها بوده و  $r$  مبین فاصله عمودی از صفحه FGNS است. نمودارهای موجود در شکل فوق، پیک نامتقارن و بزرگ را نشان می‌دهند که حاکی از انباشتگی اتم‌های زنجیر پلیمر به صورت تک‌لایه در مجاورت FGNS است. مکان پیک، معادل فاصله تعادلی دو اتم کربن غیرپیوندی با یکدیگر است. با افزایش تعداد واحد تکراری پلیمر، شدت پیک افزایش یافته

صفحه‌ای منظم به صورت موج‌دار می‌شود. این اعوجاج هندسی در FGNS، اساساً ناشی از نوسانات گرمایی و برهم‌کنش‌های بین‌اتمی بوده که قبلاً نیز مشابه آن گزارش شده است [۱۷].

شکل ۳ حاکی از آن است که افزایش دما میزان این اعوجاج را افزایش می‌دهد. مختصات مرکز جرم FGNS در جعبه شبیه‌سازی، طی ۱۰ ns تغییر نمی‌کند که این امر، به دلیل تناوبی بودن ساختار FGNS در شبیه‌سازی است که اجازه حرکت‌های چرخشی/انتقالی را نمی‌دهد. افزایش دما در سامانه‌ها، به‌طور نسبی، نظم زنجیر پلیمر جذب شده به FGNS را می‌افزاید، که این می‌تواند به دلیل سهولت بیشتر تحرک زنجیر در کنار FGNS و بازآرایی آن در اثر افزایش دما باشد. از آنجا که اساساً PEOX پلیمری نیمه‌منعطف است، افزایش تعداد واحدهای تکراری در آن به افزایش انعطاف و مارپیچ‌شوندگی آن منجر می‌شود و در نتیجه، افزایش طول زنجیر سبب انتروپی بیشتر و نظم کمتر در جذب سطحی می‌شود. نگاه دقیق‌تر به تصاویر لحظه‌ای مربوط به زمان انتهایی شبیه‌سازی نشان می‌دهد





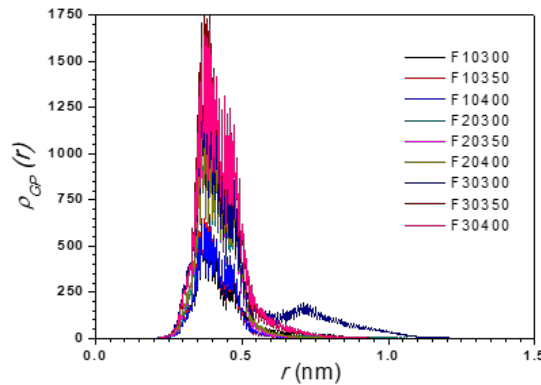
شکل ۳ - تصاویر لحظه‌ای از سامانه‌های شبیه‌سازی شده مربوط به زمان نهایی (از بالا به پایین: F10300، F10350، F10400، F20300، F20350، F20400، F30300، F30350، F30400)

Figure 3. Snapshots from simulated systems at final time (from top to bottom: F10300, F10350, F10400, F20300, F20350, F20400, F30300, F30350, F30400)

بوده به طوری که صورتبندی زنجیر پلیمر، آرایه‌ای دوبعدی از چیدمان این قطرات خواهد بود. لذا شکل ۴ مبین آن است که  $\xi$  معادل فاصله‌ای است که پیک اصلی منحنی‌ها در آن گسترده شده که تقریباً برابر  $nm$   $0.35$  است. این در حقیقت معادل بعد مشخصه قطره بوده و هر قطره مقدار  $kT$  به انرژی جذب سطحی زنجیر اضافه می‌کند که در آن  $k$  ثابت بولتزمن است. جالب توجه است که  $\xi$  در حد طول دو انتهای واحد تکراری زنجیر PEOX است که نشان می‌دهد ضخامت لایه جذب سطحی شده تقریباً با طول واحد تکراری زنجیر برابر است. در نتیجه می‌توان گفت انرژی جذب سطحی زنجیر از مرتبه  $nkT$  خواهد بود.

در شکل ۵ تغییرات شعاع ژیراسیون زنجیر پلیمر ( $R_g$ ) در مقابل  $t$  برای سامانه‌های مختلف نشان داده شده است. برای سهولت در مشاهده تغییرات، از مقیاس لگاریتمی استفاده شده است. مقادیر  $R_g$  برای تمامی سامانه‌ها در هر لحظه پس از زمان اولیه، کمتر از طول کاننور زنجیر است که نشان می‌دهد صورتبندی زنجیر، مارپیچ است. کاهش ناگهانی شعاع ژیراسیون در لحظه اول نشان از انتقال سریع صورتبندی زنجیر از میله‌ای به مارپیچ است. این کاهش، در سامانه‌های

و در عین حال، عرض آن نیز بیشتر می‌شود که این به پهن‌تر شدن توزیع اشاره دارد. در مورد سامانه  $F30300$  علاوه بر پیک اصلی، پیک ضعیفی در فاصله بیشتر ظاهر شده که به دلیل آن است که بخشی از زنجیر PEOX در این سامانه، در فاصله‌ای دورتر از سطح FGNS قرار گرفته است. به عبارت دیگر، نظم فضایی لایه جذب شده در سامانه  $F30300$  کمتر است. شدت این پیک ضعیف با افزایش دما بازهم کمتر شده که به دلیل سهولت در انباشتگی اتم‌های زنجیر (افزایش احتمال تماسها و برهمکنشها) در لایه اصلی است و منجر به تشدید بزرگی پیک اصلی می‌شود [۱۷]. از دیدگاه شیمی فیزیکی می‌توان داده‌های مربوط به RDF را اینگونه تفسیر کرد که زنجیر PEOX، خود را به FGNS نزدیک کرده تا انرژی جذب سطحی بیشتری به دست آورد که ماهیت انتالپیک دارد. از سوی دیگر، با محدود کردن خود در یک لایه، با ضخامتی کمتر از طول کاننور، بخشی از انرژی پیکربندی خود را از دست می‌دهد. فیزیکدانان این ضخامت مشخصه تک‌لایه را طول همبستگی ( $\xi$ ) نامیده که به قطره (blob) نیز مشهور است. بنابراین، ضخامت قطره، یک مقیاس طولی بحرانی از لایه پلیمر جذب سطحی شده

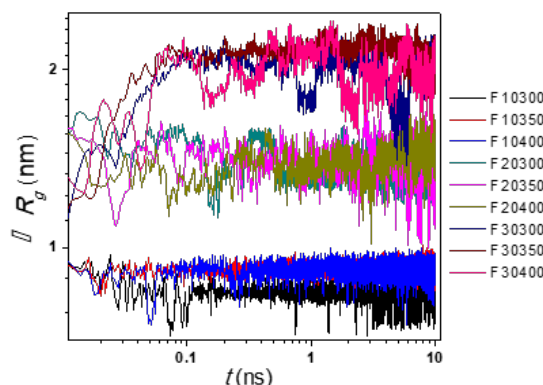


شکل ۴ - نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به سامانه‌های مختلف در مقابل فاصله عمودی از سطح گرافن  
Figure 4. Plot of RDF for simulated systems with respect to vertical distance from FGNS plane

آن، حکایت از نوع دینامیک زیرنفوذ یا ابرنفوذ بسته به شیب تغییرات دارد. در تمامی منحنی‌ها، یک بخش خطی در ابتدا دیده می‌شود که مربوط به مرحله اول جذب سطحی PEOX است. در این مرحله، مرکز جرم زنجیر حرکت نفوذی نشان داده و در محدوده شعاع قطع قرار می‌گیرد. در این بازه کوتاه، زنجیر پلیمری، وجود گرافن را احساس می‌کند و سپس، یک بخش غیرخطی در منحنی MSD ظاهر می‌شود که نشان می‌دهد زنجیر پلیمر محدود شده است. بنابراین، دینامیک زنجیر از یک رژیم خطی به رژیم غیرخطی، گذار می‌کند. با توجه به شیب تغییرات، سازوکار دینامیک در وضعیت غیرخطی، زیرنفوذی است [۷] که نشان از بروز محدودیت در حرکت به دلیل برهم‌کنش‌های قوی میان زنجیر و گرافن دارد. افزایش دما نشان می‌دهد که مقادیر MSD، افزایش یافته که این برای بخش غیرخطی نمودار مشهودتر است. این به دلیل تسهیل در حرکت اتم‌های زنجیر پلیمر است. از سوی دیگر، مقایسه منحنی‌ها نشان می‌دهد که افزایش تعداد واحدهای تکراری پلیمر به کاهش نسبی MSD منجر می‌شود، زیرا طبیعتاً از تحرک پلیمر در اثر افزایش طول آن کاسته می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که این تأثیر در بخش غیرخطی منحنی‌ها (زمان‌های بیشتر) مشهودتر است.

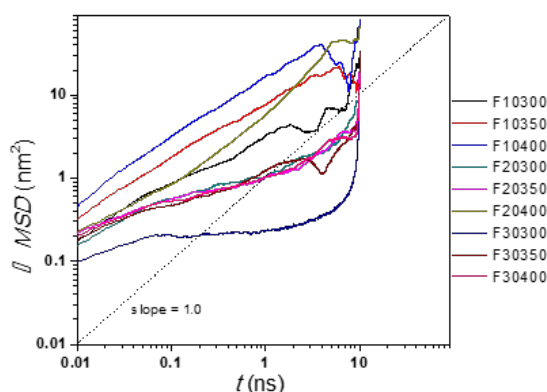
دارای زنجیر کوتاه‌تر پرنوسان‌تر است زیرا تحرک بالاتری دارند و به دلیل ازدحام منحنی‌ها به سختی قابل مشاهده است. با افزایش تعداد واحد تکراری زنجیر در سامانه‌ها، شعاع ژیراسیون افزایش یافته در حالی که تغییر دما تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای در مقادیر  $R_g$  ندارد. روند منحنی‌ها نشان می‌دهد که برهم‌کنش زنجیر با گرافن دارای رژیم دومرحله‌ای است که در مرحله اول، زنجیر به سرعت جذب گرافن شده و سپس در مجاورت صفحه، بازآرایی می‌کند. مرحله اول به لحاظ سینتیکی سریع و ناگهانی و مرحله دوم آهسته بوده و طی آن پلیمر به صورت تندی مسطح می‌رسد. نوسانات کم‌دامنه در منحنی‌ها به دلیل ذات آماری الگوریتم دینامیک مولکولی است که با افزایش دما و طول زنجیر تشدید می‌شود [۱۹].

رفتار دینامیکی زنجیر PEOX در کنار FGNS را می‌توان با استفاده از کمیت جابه‌جایی مربع میانگین (MSD) و تغییرات زمانی آن رصد کرد. شکل ۶ نمودار MSD در مقابل  $t$  را در مقیاس لگاریتمی برای تمامی سامانه‌ها نشان می‌دهد. جابه‌جایی مربع میانگین مربوط به مرکز جرم PEOX بوده که نسبت به لحظه صفر منظور شده است. خطی بودن تغییرات منحنی فوق به معنی آن است که سازوکار حرکت زنجیر از نوع نرمال (نفوذی) بوده در حالی که غیرخطی شدن



شکل ۵ - نمودار تغییرات شعاع ژیراسیون در سامانه‌های مختلف در مقابل زمان شبیه‌سازی  
Figure 5. Plot of gyration radius of PEOX in simulated systems against production time





شکل ۶ نمودار تغییرات جابه‌جایی مربع میانگین مرکز جرم زنجیر پلیمر در سامانه‌های مختلف در مقابل زمان شبه‌سازی  
Figure 6. Plot of PEOX center of mass MSD against production time for simulated systems

نتایج حاکی از آن است که تعداد واحدهای تکراری پلیمر به همراه دما، میزان این تغییرات را تحت تأثیر قرار می‌دهند. هرچند برای فهم کامل‌تر رفتار پلیمر در کنار گرافن، نیاز به انجام شبه‌سازی با مقیاس بزرگ‌تر با حضور چندین زنجیر پلیمری و نانوصفحه گرافن است. علاوه بر آن، جایگزینی گرافن با نانولوله‌های کربنی، اثر همدسه تقویت‌کننده نانویی را بر رفتار و شکل زنجیر پلیمر نیز مشخص می‌کند. این موضوعات، در حال حاضر در دست بررسی هستند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

شبه‌سازی‌های دینامیک مولکولی اجرا شده روی سامانه‌های PEOX/FGNS بینش نسبتاً دقیقی از ساختار و رفتار پلیمر در کنار تقویت‌کننده نانویی فراهم می‌کند. یافته‌ها نشان می‌دهند هنگامی که PEOX-که نماینده‌ای از پلیمرهای بر پایه ۲-اکسازولین است- در مجاورت FGNS قرار می‌گیرد، دستخوش تغییرات شگرفی در صورتبندی و دینامیک می‌شود. این تغییرات که به کاهش انتروپی زنجیر و افزایش محدودیت حرکتی آن منجر می‌شود می‌تواند توضیحی در خصوص سازوکار تقویت شونده‌گی آن باشد. همچنین،

#### علائم و اختصارات

**PEOX:** poly (2-ethyl-2-oxazoline)  
**GO:** Graphene oxide  
**GNS:** graphene nanosheet  
**FGNS:** Functionalized graphene nanosheet  
**MSD:** mean square displacement  
**RDF:** radial distribution function  
**t:** simulation time  
**n:** number of repeating unit  
**T:** temperature  
**U(t):** total potential energy  
 **$\rho_{GP}(\mathbf{r})$ :** ensemble-average RDF  
**k:** Boltzmann constant  
 **$R_g$ :** radius of gyration  
 **$\xi$ :** correlation length

## مراجع

- [1] Asadi R., Farhadi K., Soltaniani M.H. and Ghaffarzadeh M., Investigation of Detonation of Glycidyl triazolium methyl nitrate as a New Energetic Polymer in Propellant Rockets with Molecular Dynamic Simulation, *J. Appl. Res. Chem-Polym. Eng.*, 1, 3, 2018.
- [2] Zhang X. Rajaraman X., Liu H. and Ramakrishna S., Graphene's Potential in Materials Science and Engineering, *RSC Adv.*, 4, 28987, 2014.
- [3] Wang X. and Shi G., An Introduction to the Chemistry of Graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 28484, 2015.
- [4] Zhu j., Chen M., He Q., Shao L., Wei S. and Guo, Z., An Overview of the Engineered Graphene Nanostructures and Nanocomposites, *RSC Adv.*, 3, 22790, 2013.
- [5] Flynn G.W., Perspective: The Dawning of the Age of Graphene, *J. Chem. Phys.*, 135, 05091, 2011.
- [6] Rissanou A.N., Power A.J. and Harmandaris V., Structural and Dynamical Properties of Polyethylene/Graphene Nanocomposites through Molecular Dynamics Simulations, *Polymers*, 7, 390, 2015.
- [7] Asadinezhad A. and Kelich P., Effects of Carbon Nanofiller Characteristics on PTT Chain Conformation and Dynamics: A Computational Study, *Appl. Surf. Sci.*, 392, 981, 2017.
- [8] Kelich P. and Asadinezhad A., Adsorption of Poly (ethylene succinate) Chain onto Graphene Nanosheets: A Molecular Simulation, *J. Mol. Graph. Model.* 69, 26, 2016.
- [9] Hoogenboom R., Poly (2-oxazoline)s: a Polymer Class with Numerous Potential Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 7978, 2009.
- [10] Bernard A.M., Molecular Modeling of Poly (2-ethyl-2-oxazoline), PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2008.
- [11] Boel E., A., Vergaalen M., De la Rosa V.R., Hoogenboom R. and Van den Mooter G., Comparative Study of the Potential of Poly(2-ethyl-2-oxazoline) as Carrier in the Formulation of Amorphous Solid Dispersions of Poorly Soluble Drugs, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 144, 79, 2019.
- [12] Shubha A. and Manohara S.R., Thermal, Conductivity, and Dielectric Properties of Poly(2-ethyl-2-oxazoline)-Polyvinylpyrrolidone Blends, *J. Polym. Res.*, 25, 174, 2018.
- [13] Yarahmadi E., Didehban K., Shabaniyan M., Saeb M.R., Assessing the Crosslinking Behavior of Nanocomposites Based on Epoxy and Starch-modified Graphene Oxide Nanosheets Potent to be Applied as Engineering Coatings, *J. Appl. Res. Chem-Polym. Eng.*, 1, 61, 2017.
- [14] Khabiri M., Jafari S.H., Pourhossaini M.R., Khonakdar H.A., Influence of Swelling Phenomenon on Filler Structure in Nitrile-Silica Nanocomposite as Resistant Rubber Compound to Solvent, *J. Appl. Res. Chem-Polym. Eng.*, 1, 51, 2018.
- [15] Khonakdar H.A., Ehsani M., Asadinezhad A., Jafari S.H. and Wagenknecht U., Nanofilled Polypropylene/Poly (trimethylene terephthalate) Blends: A Morphological and Mechanical Properties Study, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 52, 897, 2013.
- [16] Rao C.N. and Sood A.K., Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena, John Wiley and Sons, Weinheim, 2013.
- [17] L. Niranjnmurthi, C. Park and Lim K.T., Synthesis and Characterization of Graphene Oxide /Poly (2-ethyl- 2-oxazoline) Composites, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 564, 206, 2012.
- [18] Wang M., Gustafsson O.J.R., Siddiqui G., Javed I., Kelly H.G., Blin T., Yin H., Kent S.J., Creek D.J., Kempe K., Ke P.C. and Davis T.P., Human Plasma Proteome Association and Cytotoxicity of Nano-graphene Oxide Grafted with Stealth Polyethylene Glycol and Poly(2-ethyl-2-oxazoline), *Nanoscale*, 10, 10863, 2018.
- [19] Kelich P. and Asadinezhad A., Molecular Simulation Study on Brushes of Poly (2-ethyl-2-oxazoline), *Mater. Today Commun.*, 21, 100681, 2019.
- [20] Oostenbrink C., Villa A., Mark A.E. and Gunsteren W.F., A Biomolecular Force Field Based on the Free Enthalpy of Hydration and Solvation: the GROMOS Force-field Parameter Sets 53A5 and 53A6., *J. Comput. Chem.*, 25, 1656, 2004.
- [21] Jorgensen W.L., Maxwell D.S. and Tirado-Rives J., Development and Testing of the OPLS All-atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225, 1996.
- [22] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B.,

Groenhof G., Mark A.E. and Berendsen H.J.C., GROMACS: Fast, Flexible, and Free, J. Comput. Chem. 26, 1701, 2005.

[23] Bussi G., Donadio D. and Parrinello M.J., Canonical Sampling through Velocity Rescaling, J. Chem. Phys. 126, 014101, 2007.

[24] Steinhauser M.O., Computational Multiscale Modelling of Fluids and Solids: Theory and Applications, Springer, Heidelberg. 2008.

[25] Humphrey W., Dalke A. and Schulten K., VMD: Visual Molecular Dynamics, J. Mol. Graph., 14, 33, 1996.