

## Effect of Pluronic Introduction to Polycaprolactone Substrate on the Blend Hydrophilicity by Molecular Dynamic Simulation

Mohammad Masoud Mirhosseini, Vahid Haddadi-Asl\*, and Seyed Shahrooz Zargarian

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,  
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 23 December 2015, accepted: 29 February 2016

### ABSTRACT

Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) has been widely investigated for medical applications because of its good physicochemical properties; however hydrophobic nature of PCL has been a colossal obstacle toward achieving scaffolds which offer satisfactory cell attachment and proliferation. To date, different methods have been proposed to lower the hydrophobicity of PCL. Moreover, molecular dynamic simulation (MD) is an excellent method to predict and study the chemical and physical properties of polymeric systems. To this end, MD study was assigned to evaluate the PCL/Pluronic blend. Moreover, some experimental data on PCL/Pluronic blend were collected and compared with the simulated results. Thermodynamic properties of neat and blended PCL were also calculated using MD simulation. The blend of PCL/Pluronic possessed lower density and higher free volume in comparison with neat PCL because of high mobility and low glass transition temperature of Pluronic chains and due to good molecular interactions between polypropylene oxide blocks of Pluronic and PCL. The ratio of the bulk to shear modulus revealed a toughened PCL blended substrate in comparison to its pure form. Moreover, a high interaction energy between the PCL/Pluronic blend and water molecules was observed due to the thermodynamically favored interactions of polyethylene oxide blocks of Pluronic and water molecules. Mean square displacement of water molecules at the bulk and in the surface of water layer placed in the vicinity of neat and blended PCL was calculated. The results revealed a difference between the behavior of the bulk and interfacial water molecules. Water contact angle measurements were carried out in order to evaluate the simulation results and demonstrated a considerable improvement in hydrophilicity of the PCL thin layers when blended with Pluronic.

#### Keywords:

poly( $\epsilon$ -caprolactone),  
Pluronic,  
blend,  
hydrophilicity,  
molecular dynamic simulation

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [Haddadi@aut.ac.ir](mailto:Haddadi@aut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Mirhosseini M.M., Haddadi-Asl V., and Zargarian S.Sh., Effect of Pluronic Introduction to Polycaprolactone Substrate on the Blend Hydrophilicity by Molecular Dynamic Simulation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 286-300, 2016.

# اثر افزودن پلورونیک به بستر پلی‌کاپرولاکتون برای افزایش آبدوستی آمیخته با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

محمد مسعود میرحسینی، وحید حدادی اصل\*، سید شهرز زرگریان

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲، پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و نهم، شماره ۳،  
صفحه ۳۰۰-۲۸۶، ۱۳۹۵  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

از پلی‌کاپرولاکتون به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب به‌طور گسترده در کاربردهای پزشکی استفاده می‌شود. با وجود این، آگریزی ذاتی این پلیمر مانعی برای رسیدن به چسبندگی، رشد و تکثیر سلولی مطلوب در مقایسه با سایر پلیمرهای آبدوست زیست‌سازگار است. تاکنون، روش‌های متفاوتی برای کاهش آگریزی پلی‌کاپرولاکتون پیشنهاد شده است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روش مناسبی برای پیش‌بینی و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی سامانه‌های پلیمری است. در همین راستا، آمیخته‌سازی پلی‌کاپرولاکتون با پلورونیک در این مطالعه، شبیه‌سازی و بررسی شد. خواص ترمودینامیکی حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای دو سامانه محاسبه و تحلیل شد. تحرک کم و زیادبودن دمای انتقال شیشه‌ای زنجیرهای پلورونیک نسبت به پلی‌کاپرولاکتون و برهم‌کنش مناسب قطعه‌های پلی‌پروپیلن اکسید با پلی‌کاپرولاکتون به‌عنوان دلایل اصلی کاهش چگالی و افزایش حجم آزاد سامانه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک نسبت به پلی‌کاپرولاکتون خالص در نظر گرفته شد. با بررسی نسبت مدول توده به برشی، چقرمه‌ترشدن آمیخته پلی‌کاپرولاکتون نسبت به حالت خالص آشکار شد. از طرفی، بیشتر بودن انرژی برهم‌کنش سامانه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک نسبت به پلی‌کاپرولاکتون خالص با آب نشان‌دهنده آبدوست‌تر بودن آمیخته به علت تمایل زیاد ترمودینامیکی قطعه‌های آبدوست پلی‌اتیلن اکسید به مولکول‌های آب است. در نهایت، جابه‌جایی مربع میانگین برای مولکول‌های توده و بین‌سطحی آب در مجاورت دو سامانه پلیمری محاسبه شد. نتایج گویای تفاوت رفتار مولکولی لایه آب بین‌سطحی و فاز آب توده است. در راستای اعتبارسنجی نتایج حاصل از شبیه‌سازی، آزمون زاویه تماس آب انجام شد. کاهش زاویه تماس آب، نشان‌دهنده افزایش آبدوستی فیلم نازک پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک نسبت به پلی‌کاپرولاکتون خالص است.

## واژه‌های کلیدی

پلی‌کاپرولاکتون،  
پلورونیک،  
آمیخته،  
آبدوستی،  
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[haddadi@aut.ac.ir](mailto:haddadi@aut.ac.ir)

## مقدمه

پلی کاپرولاکتون پلیمر مصنوعی و نیمه بلوری است، که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی (زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، خواص مکانیکی مناسب، سهولت فراورش و امتزاج پذیری خوب با سایر پلیمرها) به طور گسترده در کاربردهای پزشکی، مانند مهندسی بافت و سامانه های دارورسانی استفاده می شود. با وجود این، استفاده از پلی کاپرولاکتون به عنوان داربست در مهندسی بافت به علت ماهیت آبگریز آن با محدودیت هایی مواجه است [۱،۲].

آبگریزی ماتریس پلیمر در برهم کنش با سلول ها به کاهش تراکم بذرافشانی اولیه سلولی، توزیع ناهماهنگ سلول روی داربست، سرعت رشد کم سلول ها و فقدان برهم کنش ویژه با آن منجر می شود. با توجه به دلایل گفته شده، استفاده از پلیمرهای آبدوست در مهندسی بافت اهمیت فراوانی دارد. افزایش ترشوندگی، فرایندی قابل کنترل بوده که نتیجه آن بهبود چسبندگی سلولی است [۳]. تاکنون روش های متعددی برای آبدوست کردن پلیمرهای آبگریز مانند عمل آوری با پلاسما [۴]، پیوند زدن سطح [۵] و آمیختن توده ای [۶] توسط پژوهشگران ارائه شده است. از میان این روش ها، ترکیب کردن پلیمر هدف با پلیمرهای آبدوست، روشی مؤثر برای اصلاح طیف گسترده ای از ویژگی های فیزیکوشیمیایی محسوب می شود که از جمله آن ها می توان به بهبود آبدوستی، خواص مکانیکی خوب و حصول برهم کنش های بهتر سلولی اشاره کرد [۷،۸].

پلورونیک کوپلیمر سه قطعه ای است که از قطعه های اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید تشکیل شده است. این ساختار، کوپلیمری آبدوست-آبگریز حاصل می کند که طول قطعه های آبدوست اتیلن اکسید و آبگریز پروپیلن اکسید مقدار آبدوستی یا آبگریزی آن را مشخص می سازد [۹]. پلورونیک در زمینه های مختلف پزشکی، مانند مهندسی بافت، سامانه های دارورسانی و ژن درمانی کاربرد دارد. همچنین، به دلیل داشتن ساختار دو محیط دوست، به عنوان ماده سطح فعال استفاده می شود و قابلیت برهم کنش با سطوح آبگریز و زیست غشاها را دارد. تاکنون پژوهشگران برای بهبود خواص آبدوستی طیف گسترده ای از پلیمرهای آبگریز از ترکیب پلورونیک با این پلیمرها بهره برده اند [۱۰،۱۱]. Liu و همکاران [۱۲] اثر پلورونیک را بر افزایش آبدوستی پلی کاپرولاکتون برای استفاده از آمیخته حاصل در مهندسی بافت پوست بررسی کردند. در پژوهشی مجزا، Kwon و همکاران [۱۳] ترمیم بافت نای را با استفاده از داربست متخلخل پلورونیک-پلی کاپرولاکتون ارزیابی کرده اند. همچنین به تازگی، میرحسینی و همکاران [۱۴] خواص داربست های نانوالیافی متشکل از آمیخته پلورونیک و پلی کاپرولاکتون را بررسی کرده اند.

متأسفانه به دلیل مشکلات و هزینه های زیاد آزمون های تجربی، درک عمیقی از برهم کنش پلیمرها با یکدیگر و نیز برهم کنش های سطحی آن ها با آب، در مقیاس مولکولی و اتمی حاصل نمی شود. شبیه سازی رایانه ای ابزار مناسبی برای رسیدن به این مهم است. از روش های شبیه سازی رایانه ای، می توان به دینامیک مولکولی [۱۵]، مونت کارلو [۱۶] و نظریه تابعیت چگالی [۱۷] اشاره کرد. در شبیه سازی دینامیک مولکولی، رفتار دینامیکی واقعی سامانه محاسبه می شود که با استفاده از آن می توان میانگین زمانی خواص سامانه را محاسبه کرد. با اعمال معادله های حرکت نیوتن، مجموعه ای از موقعیت های اتمی به شکل پی درپی به دست می آید. دینامیک مولکولی قابلیت پیش بینی حالت سامانه را در زمان های آتی برحسب حالت فعلی آن دارد. در شبیه سازی دینامیک مولکولی، پیکربندی های پی درپی سامانه با انتگرال گیری از قوانین حرکت نیوتن به دست می آید. نتیجه، مسیری است که چگونگی تغییر موقعیت ها و سرعت های ذرات سامانه را با زمان نشان می دهد. با استفاده از مسیرهای دینامیک مولکولی می توان خواص ترمودینامیکی و وابسته به زمان را محاسبه کرد [۱۸].

شبیه سازی دینامیک مولکولی به عنوان جایگزینی برای روش های تجربی به طور گسترده در مطالعات برهم کنش های سطح مواد و مولکول های آب استفاده شده است. با وجود این، بسیاری از گزارش ها براساس سطوح ایده آل یا سطوح با ساختار شبکه ای منظم، مانند بلور سیلیکا [۱۹]، صفحه گرافن [۲۰]، بلور میکا [۲۱] و تک لایه های خودآراست [۲۲]. Dai و همکاران [۲۳] با استفاده از شبیه سازی رایانه ای، اثر عامل دار کردن سطح پلی پروپیلن را بر خواص آبدوستی این پلیمر بررسی کردند. به تازگی، Dick و همکاران [۲۴] اثر غلظت گروه های کربوکسیلیک پیوند خورده به سطح پلی وینیلیدن فلئورید را روی برهم کنش با مولکول های آب مطالعه کردند.

چگونگی ترشدگی سطوح پلیمری و عوامل اثرگذار بر آن، به ندرت بررسی شده است. از این رو در پژوهش حاضر، برای مطالعه اثر افزودن پلورونیک به پلی کاپرولاکتون بر خواص فیزیکی و شیمیایی آمیخته از جمله خواص ترمودینامیکی، مکانیکی و آبدوستی و آبگریزی شبیه سازی دینامیک مولکولی به کار گرفته شد. گفتنی است، تاکنون سامانه مزبور به روش رایانه ای شبیه سازی نشده است. همچنین، برای راست آزمایی نتایج آبدوستی و آبگریزی حاصل شده از شبیه سازی، آزمون زاویه تماس آب روی فیلم های نازک پلی کاپرولاکتون و پلی کاپرولاکتون-پلورونیک انجام شد.

## تجربی

$$E_{\text{valence}} = \sum_b [K_2(b-b_0)^2 + K_3(b-b_0)^3 + K_4(b-b_0)^4] \quad (2)$$

$$+ \sum_{\theta} [H_2(\theta-\theta_0)^2 + H_3(\theta-\theta_0)^3 + H_4(\theta-\theta_0)^4]$$

$$+ \sum_{\phi} [\nu_2[1-\cos(\phi-\phi_1^0)] + \nu_2[1-\cos(2\phi-\phi_2^0)] + [\nu_3[1-\cos(3\phi-\phi_3^0)]]]$$

$$+ \sum_{\chi} K_{\chi}\chi^2 + E_{\text{UB}}$$

$$E_{\text{cross-term}} = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) \quad (3)$$

$$+ \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0)$$

$$+ \sum_b \sum_{\phi} F_{b\phi}(b-b_0)[V_1\cos\phi + V_2\cos2\phi + V_3\cos3\phi]$$

$$+ \sum_{b'} \sum_{\phi} F_{b'\phi}(b'-b'_0)(b'-b'_0)[F_1\cos\phi + F_2\cos2\phi + F_3\cos3\phi]$$

$$+ \sum_{\theta} \sum_{\phi} F_{\theta\phi}(\theta-\theta_0)[V_1\cos\phi + V_2\cos2\phi + V_3\cos3\phi]$$

$$E_{\text{non-bond}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] + E_{\text{H-bond}} \quad (4)$$

که  $b$  و  $b_0$  طول پیوندها،  $\theta$  زاویه دو پیوند،  $\phi$  زاویه پیچش،  $\chi$  زاویه خروج از صفحه،  $q$  بار اتمی،  $\epsilon$  ثابت دی‌الکتریک و  $r_{ij}$  فاصله جدایی اتمی  $i$ - $j$  است.

$K_i(i=2-4)$ ،  $H_i(i=2-4)$ ،  $\phi_i^0(i=1-3)$ ،  $V_i(i=1-3)$ ،  $F_{bb'}$ ،  $F_{\theta\theta'}$ ،  $F_{b\theta}$ ،  $F_{b\phi}$ ،  $F_{b'\phi}$ ،  $F_{\theta\phi}$ ،  $A_{ij}$  و  $B_{ij}$  براساس محاسبات مکانیک کوانتوم برازش شده‌اند. گفتنی است، میدان نیروی کامپس در پیش‌بینی رفتار و خواص سامانه‌های پلیمری شامل پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان [۲۶]، پلورونیک-آب [۲۷] و جذب پلورونیک روی سطوح پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و سلولوز [۲۸] موفق بوده است. بدین ترتیب که ابتدا زنجیرهای پلی‌کاپرولاکتون و پلورونیک از واحدهای تکرارشونده خود ساخته می‌شوند (طرح ۱) و پس از آن دو جعبه شبیه‌سازی شامل زنجیرهای پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک در دمای محیط، با چگالی اولیه  $0.4 \text{ g/cm}^3$  و در شرایط مرزی متناوب ساخته شدند. جعبه‌های پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک سطح انرژی زیادی دارند، از این رو، کمینه‌سازی انرژی برای حذف برهم‌کنش‌های نامطلوب و کم کردن سطح انرژی به کار گرفته شد. در حالت کلی فرایند بهینه‌سازی، به یافتن بهترین پاسخ از میان تمام پاسخ‌های ممکن مسئله می‌پردازد. بنابراین، در بهینه‌سازی باید شرایط بهینه پاسخ، روش‌های عددی برای محاسبه پاسخ بهینه، تحلیل هم‌گرایی و کارایی عددی روش‌ها، بحث و بررسی شوند. از اساسی‌ترین روش‌ها برای حل مسائل بهینه‌سازی، روش تندترین کاهش است که اغلب روش گرادیان نامیده می‌شود و Cauchy آن را در سال ۱۸۴۷ ارائه کرده است [۲۹]. هم‌گرایی کند روش تندترین کاهش، پژوهشگران را به اصلاح این روش واداشت. در پی این تلاش‌ها، روش‌های شبه‌نیوتن و روش‌های گرادیان مزدوج ارائه شدند. از این میان، روش‌های گرادیان

## مواد و روش‌ها

پلی‌کاپرولاکتون، با متوسط عددی وزن مولکولی  $80000 \text{ g/mol}$  و پلورونیک با متوسط عددی وزن مولکولی  $5800 \text{ g/mol}$  از شرکت شیمیایی Sigma-Aldrich و کلروفرم با خلوص ۹۹٪ از شرکت Merck خریداری شد. تمام مواد با کیفیت خریداری شده استفاده شدند.

## تهیه فیلم‌های نازک پلیمری و بررسی تجربی خواص آبدوستی و آبگریزی آن‌ها

محلول پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک در سامانه حلالی کلروفرم تهیه شد. بدین ترتیب که پلیمرها با دو ترکیب درصد مختلف (۱۰۰/۰ و ۷۵/۲۵) به حلال اضافه شدند و تا حاصل شدن محلولی شفاف به مدت ۱۸ h همزده شدند. سپس، با تبخیر حلال، فیلم نازکی از پلیمرها تشکیل شد. برای تعیین اثر پلورونیک در آبدوستی پلی‌کاپرولاکتون، آزمون زاویه تماس آب با استفاده از سامانه تجاری بررسی شکل قطره انجام شد. ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}$  از فیلم نازک پلیمری جدا شد و به مدت ۱۲ h تحت خلأ برای جلوگیری از ورود ناخالصی نگه‌داری شد. پس از آن فیلم‌های نازک پلیمری روی اسلاید شیشه‌ای قرار گرفت. اندازه‌گیری زاویه تماس فقط با قطره آب مقطر (با حجم  $4 \mu\text{L}$ ) به کمک سامانه مجهز به دوربین CCD با قابلیت عکس‌برداری از قطره و دارای نرم‌افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح مدنظر انجام شد. این سامانه تولید شرکت Dataphysics و مدل آن OCA 15 plus است.

## شبیه‌سازی رایانه‌ای

شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی با نرم‌افزار materials studio انجام شد. در تمام مراحل شبیه‌سازی و بهینه‌سازی، از میدان نیروی کامپس (compass) استفاده شد. این میدان نیرو، قابلیت بهینه‌سازی و محاسبه خواص فیزیکی و شیمیایی مواد آلی و پلیمری را دارد. بنابراین، درباره سامانه‌های پلیمری نتایج قابل قبول و دقیقی را ارائه می‌دهد [۲۵]. در میدان نیروی کامپس به‌طور عمومی، انرژی پتانسیل کل از معادله (۱) و از مجموع انرژی‌های پیوندی، جمله ترکیبی و غیرپیوندی به دست می‌آید:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{cross-term}} + E_{\text{non-bond}} \quad (1)$$

اجزای انرژی پتانسیل کل در معادله‌های (۲) تا (۴) تمیز داده شده‌اند:

ورله با گام زمانی ۱ فمتوثانیه انجام شد. سرعت‌های اولیه ذرات از توزیع ماکسول-بولتزمن در دمای مدنظر انتخاب شد. در تمام مراحل بهینه‌سازی و شبیه‌سازی، شعاع قطع ۱/۲۵ nm برای برهم‌کنش‌های لنارد-جونز و روش جمع‌اوالد درنظر گرفته شده است.

## نتایج و بحث

### سامانه‌های پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک

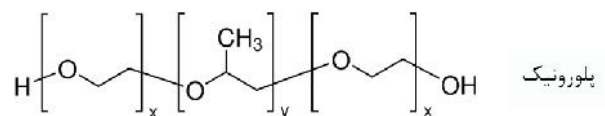
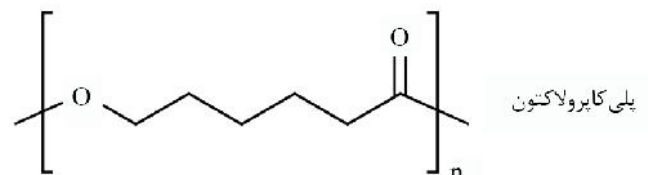
#### چگالی

برای تعیین اثر افزودن پلورونیک به پلی‌کاپرولاکتون بر خواص فیزیکی و شیمیایی آن، ابتدا سامانه‌های پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک بررسی شدند. نمایش چگالی زنجیرهای پلی‌کاپرولاکتون در طول شبیه‌سازی هنگرد NPT در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، زمان ۵۰۰ ps برای حصول چگالی واقعی کافی است و ثابت‌شدن تقریبی چگالی پس از گذشت ۲۵۰ ps، تأییدی بر به تعادل رسیدن سامانه طی زمان اعمال شده است. افزون بر این، چگالی نهایی به دست آمده تطابق مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی پلی‌کاپرولاکتون دارد. داده‌های چگالی پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک گویای این نکته است که روند افزایش چگالی سامانه، همانند سامانه پلی‌کاپرولاکتون است و سامانه پس از گذشت زمان شبیه‌سازی به چگالی واقعی خود رسیده است. گفتنی است، چگالی نهایی سامانه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک کمتر از پلی‌کاپرولاکتون است. علت را می‌توان به ورود زنجیرهای کوتاه پلورونیک به سامانه نسبت داد که کاهش چگالی آن را باعث شده است. در جمع‌بندی این نتیجه حاصل می‌شود که چگالی پیش‌بینی شده از شبیه‌سازی به نتایج حاصل از آزمون‌های تجربی نزدیک بوده و این موضوع نشانگر به تعادل رسیدن ترمودینامیکی سامانه‌های شبیه‌سازی شده است. به عبارت دیگر در این مطالعه، زمان درنظر گرفته شده برای آزمون شبیه‌سازی چگالی کاملاً بهینه است. چگالی سامانه‌های یاد شده در جدول ۱ آمده است.

#### حجم آزاد

پیکربندی سامانه پلیمری از دو فاز مجزا تشکیل شده است و شامل فاز جامد که دربرگیرنده حجم اشغال شده با زنجیرهای پلیمری و فاز فضای خالی که به‌عنوان حجم آزاد شناخته می‌شود. نفوذ مولکولی در غشای پلیمری به شکل‌شناسی و حجم‌آزاد وابستگی نزدیکی دارد. حجم آزاد از جمع حفره‌های ایستا حاصل می‌شود. این حفره‌ها از فشردگی زنجیرها یا فواصل حدگذار ایجاد می‌شود

مزدوج به دلیل استفاده بهینه از حافظه ماشین و هم‌گرایی سراسری موضعی و مناسب، به روشی ایده‌آل برای حل مسائل بهینه‌سازی نامقید در مقیاس بزرگ تبدیل شده‌اند. روش گرادیان مزدوج را اولین بار Hestenes برای حل دستگاه‌های خطی به‌کار گرفت [۳۰]. با توجه به مطالب بیان شده، برای بهینه‌سازی زنجیرهای پلیمری، به دلیل هم‌گرایی کند روش تندترین کاهش، اعداد بزرگ‌تری مانند ۱۰۰۰ kcal/mol در مرحله اول انتخاب شد. اما، در روش گرادیان مزدوج، به دلیل هم‌گرایی سریع از اعداد کوچک‌تری مانند ۱۰ kcal/mol استفاده شد. گفتنی است، در مرحله بهینه‌سازی ساختاری حداکثر تعداد مراحل، ۱۰۰۰ درنظر گرفته شد. سپس برای دستیابی هر چه بهتر به شرایط واقعی برای زنجیرهای پلیمری، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ابتدا تحت دینامیک فشار و دمای ثابت (هنگرد NPT) به مدت ۵۰۰ ps (پیکوثانیه) انجام شد. سپس، بعد از رسیدن به چگالی و ابعاد جعبه تثبیت شده، شبیه‌سازی دینامیک حجم و دمای ثابت (هنگرد NVT) تا رسیدن به تعادل کامل، در بازه زمانی قبل انجام شد. برای تعیین اثر پلورونیک بر آبدوستی پلی‌کاپرولاکتون، سامانه‌های آب-پلی‌کاپرولاکتون و آب-پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک ساخته شدند. روند کار بدین شکل بود که با استفاده از زنجیرهای پلیمری به تعادل رسیده لایه پایینی سامانه ساخته شد. سپس، روی زنجیرهای پلیمری لایه‌های متشکل از ۵۵۵ مولکول آب قرار داده شد. برای حذف تماس‌های نامطلوب میان دو لایه، ۲۰۰۰۰ مرحله کمینه‌سازی انرژی با استفاده از روش‌های گفته شده (تندترین کاهش و گرادیان‌های مزدوج) انجام شد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در این دو سامانه تحت هنگرد NPT به مدت ۲۰۰ ps انجام شد. از دمای اندرسون و فشاریای برندنسن به ترتیب برای کنترل دما (۲۹۸°C) و فشار (۰/۰۰۰۱ GPa) در مدت شبیه‌سازی استفاده شد. انتگرال‌گیری از معادله نیوتن با استفاده از الگوریتم

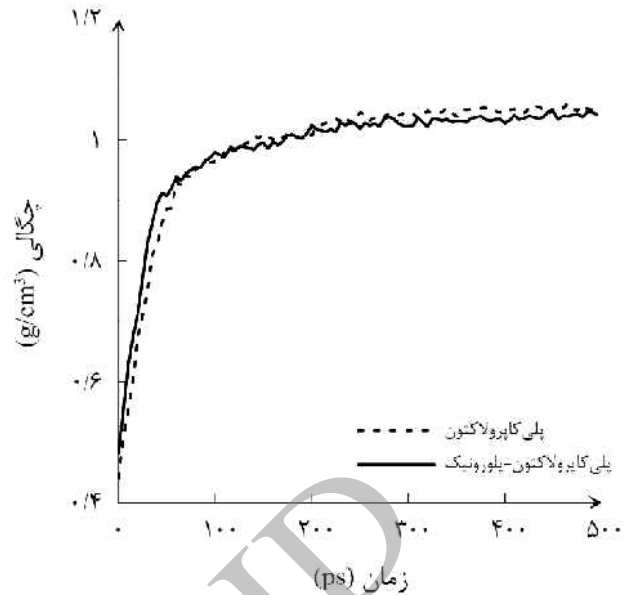


طرح ۱- واحد تکرارشونده زنجیرهای پلیمری: (الف) پلی‌کاپرولاکتون و (ب) پلورونیک.

می یابد. به طور کلی، حجم آزاد بر بسیاری از خواص پلیمری اثرگذار است [۳۱]. از روش هایی که می توان حجم آزاد را به طور مستقیم محاسبه کرد، روش وریتولت است [۳۲]. در این روش، مقدار در نقطه ای واقع در شبکه از فاصله بین اتم میهمان و نزدیک ترین اتم میزبان محاسبه می شود. اگر فاصله نقطه واقع در شبکه نسبت به نزدیک ترین اتم از مجموع شعاع واندروالس اتم میهمان و میزبان ( $R_p + R_v$ ) دورتر باشد، مقدار صفر برای آن در نظر گرفته می شود. اما، اگر مقدار نقطه واقع در شبکه کمتر از شعاع واندروالس نزدیک ترین اتم باشد، مقدار بیشینه C برای آن در نظر گرفته می شود. در غیر این حالت، مقداری بین ۰ تا C محاسبه شده و بدان تعلق می گیرد. معادله (۵) مربوط به روش وریتولت است:

$$F_{sq}(x,y,z) = \begin{cases} 0 & \text{for } d > R_p + R_v \\ C \cdot \frac{(R_p + R_v)^2 - d^2}{(R_p + R_v)^2 - R_v^2} & \text{for } R_v < d < R_p + R_v \\ C & \text{for } d < R_v \end{cases} \quad (5)$$

در این معادله، d فاصله مش ( $z,y,x$ ) تا نزدیک ترین اتم،  $R_v$  شعاع واندروالس نزدیک ترین اتم،  $R_p$  شعاع بیشینه جست و جوگر و C مقدار ثابت بیشینه مش است. برای توصیف کارایی فشردگی زنجیرهای پلیمری و مقدار حجم آزاد موجود در آن، نسبت حجم آزاد (FFV) تعریف می شود. به طور کلی، پارامتر FFV از روش تساهمی گروه بوندی و با محاسبه نسبت اختلاف بین حجم کل توده پلیمری و حجم

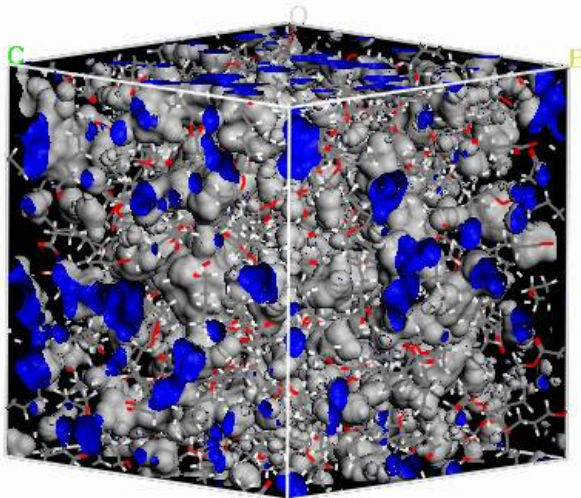


شکل ۲- نوسانات چگالی هنگام شبیه سازی دینامیک مولکولی.

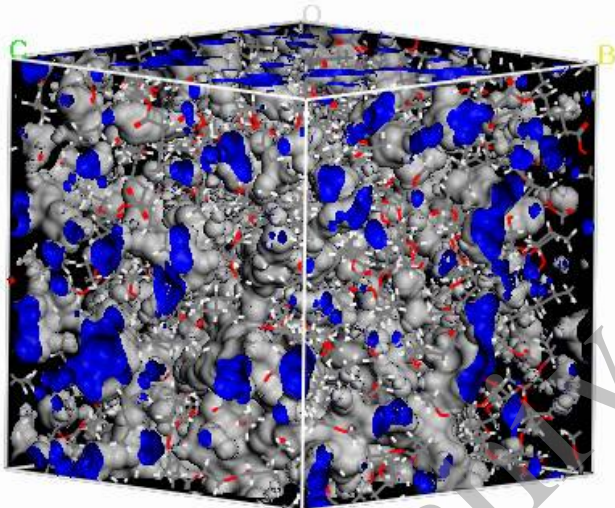
که از راه آرایش یافتگی القا شده در اثر گرما شکل می گیرند و برای مولکول های نفوذکننده مسیری با مقاومت کم مهیا می سازند. واضح است، با افزایش اندازه حجم آزاد ماده، مولکول های بزرگ تر قابلیت عبور از آن را ندارد. حجم آزاد به طور مستقیم بر انحلال پذیری گاز و سایر مولکول ها از جمله دارو در غشای پلیمری اثرگذار است. همچنین، با افزایش حجم آزاد انحلال پذیری گاز یا مولکول افزایش

جدول ۱- چگالی، حجم آزاد و خواص ترمودینامیکی حاصل شده از شبیه سازی دینامیک مولکولی.

پلی کاپرولاکتون-پلورونیک	پلی کاپرولاکتون	خاصیت
۱/۰۴	۱/۰۶	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )
۳۳۳۵۷/۰۴	۲۹۳۲۳/۷۱	حجم اشغال شده ( $\text{\AA}^3$ )
۷۴۰۲/۰۵	۶۲۷۶/۵۴	حجم آزاد ( $\text{\AA}^3$ )
۰/۱۸۱۶	۰/۱۷۶۳	نسبت حجم آزاد
۴۸۶/۵۷	۶۵۰/۹۰	ظرفیت گرمایی هم فشار ( $\text{kcal/molK}$ )
۲۴۸/۳۰	۲۷۲/۶۵	ظرفیت گرمایی ایزومتری ( $\text{kcal/molK}$ )
۰/۱۸۷۴	۰/۲۹۴۴	ضریب انبساط گرمایی ( $\text{K}^{-1}$ )
۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۸	ضریب فشار گرمایی ( $\text{GPa/K}$ )
۱۴۱/۱۸	۱۵۹/۸۱	تراکم پذیری بی درو ( $\text{GPa}^{-1}$ )
۲۷۶/۶۵	۳۸۱/۵۲	تراکم پذیری هم دما ( $\text{GPa}^{-1}$ )
۰/۰۱۷۲	۰/۰۱۵۸	پارامتر گرانیسن
۷۰۹/۷۰	۷۴۴/۳۹	ضریب ایزوآنتالپی ژول تامسون ( $\text{K/GPa}$ )
-۲۳۹۹۱۸۵	-۳۳۶۶۳۹۳	ضریب همدمای ژول تامسون ( $\text{\AA}^3$ )
۸۸/۰۷	۸۱/۶۷	سرعت صوت ( $\text{m/s}$ )



(الف)



(ب)

شکل ۲- جعبه‌های شبیه‌سازی حجم آزاد سامانه‌ها: (الف) پلی کاپرولاکتون و (ب) پلی کاپرولاکتون-پلورونیک.

بولتزمن ( $k_B$ )، دما ( $T$ )، فشار ( $P$ ) و حجم ( $V$ ) سامانه طی دینامیک مولکولی هنگرد NPT از معادله (۸) به دست می‌آید:

$$C_p = \frac{1}{k_B T^2} (\delta(E_K + U + PV))^2 \quad (8)$$

همچنین، سرعت صوت از معادله (۹) حاصل می‌شود:

$$\omega = \left( \frac{C_p P}{C_v \rho} \right)^{1/2} \quad (9)$$

با توجه به اعداد محاسبه شده پس از انجام شبیه‌سازی مولکولی برای

اشغال شده به وسیله زنجیره‌های پلیمری به حجم کل توده پلیمری تخمین زده می‌شود. حجم اشغال شده به وسیله زنجیره‌های پلیمری تقریباً  $1/3$  حجم واندروالس زنجیره‌های پلیمری است (معادله (۶)):

$$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t} = \frac{V_t - 1.3V_{vdW}}{V_t} \quad (6)$$

در این معادله،  $V_0$ ،  $V_t$  و  $V_{vdW}$  به ترتیب حجم کل توده پلیمری، حجم اشغال شده به وسیله زنجیره‌های پلیمری و حجم واندروالس زنجیره‌های پلیمری است. مقادیر محاسبه شده در جدول ۱ آمده است. **شکل ۲** نشان‌دهنده جعبه‌های شبیه‌سازی حاوی پلی کاپرولاکتون و پلی کاپرولاکتون-پلورونیک است که مشخص‌کننده حجم اشغال شده (نواحی خاکستری رنگ) و حجم آزاد (نواحی آبی رنگ) است. طبق نتایج شکل ۲ و محاسبات حجم آزاد، حجم آزاد سامانه پلی کاپرولاکتون-پلورونیک بیشتر از پلی کاپرولاکتون خالص است. به نظر می‌رسد، تحرک زیاد زنجیره‌های پلورونیک نسبت به پلی کاپرولاکتون در توجیه این مشاهدات نقش کلیدی دارد. طول زنجیره‌های پلی کاپرولاکتون در حالت کاملاً کشیده تقریباً ۲۰ برابر طول زنجیره‌های پلورونیک در شبیه‌سازی فعلی است. از طرفی، واکنش‌های بین‌زنجیری میان قطعه‌های پلی پروپیلن اکسید پلورونیک و پلی کاپرولاکتون سبب می‌شود، قطعه‌های پلی اتیلن اکسید پلورونیک آزادی بیشتری برای تحرک داشته باشند و نیز زنجیره‌های پلی کاپرولاکتون به‌طور منظم‌تر در ساختار بلوری قرار گیرند. **شکل ۳** گویای این مدعاست. انرژی برهم‌کنش قطعه‌های پلی پروپیلن اکسید با پلی کاپرولاکتون ۷۰٪ بیشتر از این نسبت برای قطعه‌های پلی اتیلن اکسید پلورونیک است. به عبارت دیگر، تمایل بین قطعه پلی پروپیلن اکسید پلورونیک و پلی کاپرولاکتون بر فشردگی زنجیره‌های پلی کاپرولاکتون مؤثر بوده و حفره‌های ایستای بیشتری را نسبت به حالت پلی کاپرولاکتون خالص به وجود می‌آورد. با در نظر گرفتن این فرضیه‌ها، افزایش حجم آزاد با اضافه کردن پلورونیک به پلی کاپرولاکتون توجیه‌پذیر است.

### خواص ترمودینامیکی

رابطه بین خواص ترمودینامیکی با نوسانات هنگرد، از نتایج مهمی است که از مکانیک آماری به دست می‌آید. نوسانات هنگرد خواص طبق معادله (۷) تعریف می‌شود:

$$\delta X = X - \langle X \rangle_{ens} \quad (7)$$

که  $X$  خاصیت ساختاری و  $\langle X \rangle_{ens}$  میانگین هنگرد  $X$  است. ظرفیت گرمایی به شکل تابعی از انرژی پتانسیل و جنبشی ( $E_K, U$ )، ثابت

دارد. در پژوهش حاضر از روش ایستا برای امکان‌سنجی استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در پیش‌بینی خواص مکانیکی پلیمرها استفاده شد. پس از اتمام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، ساختارهای پلیمری تغییر شکل یافته برای تعیین ثابت‌های کشسان بررسی شدند. محاسبه ثابت‌های کشسان پیکربندی اتمی نهایی با استفاده از روش پیشنهادی Theodorou و Suter انجام شد [۳۳]. در این روش، ثابت‌های کشسان به شکل معادله (۱۰) تعریف می‌شوند:

$$C_{lmnk} = \frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \varepsilon_{nk}} \Big|_{T, \varepsilon_k} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{lm} \partial \varepsilon_{nk}} \Big|_{T, \varepsilon_{lm}, \varepsilon_{nk}} \quad (10)$$

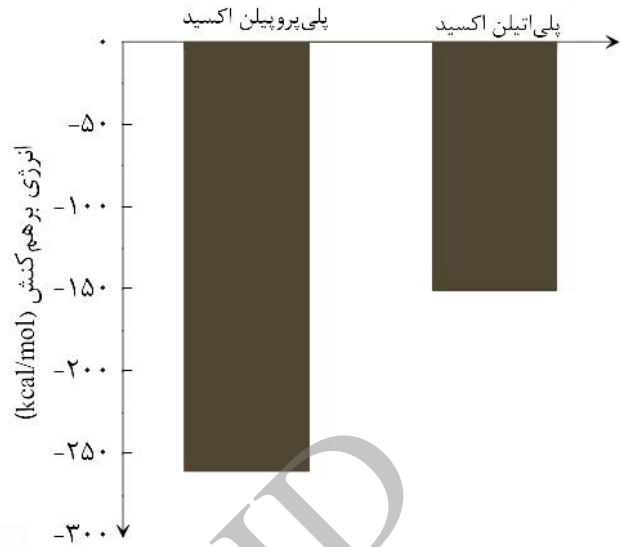
در این معادله،  $A$  نشان‌دهنده انرژی آزاد هلمهولتز،  $\varepsilon$  مؤلفه کرنش،  $\sigma$  مؤلفه تنش و  $V_0$  حجم جعبه شبیه‌سازی شده است. فرض بر این است که سهم ناشی از تغییرات در آنتروپی پیکربندی بر تغییر شکل مؤثر است و از وابستگی کرنشی شکل گرفته از نوسانات لرزشی برای پلیمرهای شیشه‌ای صرف‌نظر می‌شود. بنابراین، امکان آن وجود دارد که ضرایب سختی کشسان با استفاده از برآوردهای عددی تخمین زده شود:

$$d^2U/d\varepsilon_i d\varepsilon_j = [d\sigma_i/d\varepsilon_j] \quad (11)$$

در این معادله،  $U$  انرژی پتانسیل سامانه است. برای هر یک از پیکربندی‌های ارائه شده، مرحله اول تجزیه و تحلیل ایستای ثابت‌های کشسان، کمیته‌سازی انرژی است. پس از این مرحله، سه تغییر شکل کششی و سه تغییر شکل برشی خالص روی ساختار بهینه شده اعمال شد و پس از کمیته‌سازی دوباره سامانه، در نهایت تانسور تنش‌های درونی محاسبه شد. می‌توان ضرایب سختی کشسان را با تخمین مشتق دوم انرژی تغییر شکل نسبت به کرنش و با محاسبه  $\Delta \sigma_i / \Delta \varepsilon_{ij}$  برای هر یک از کرنش‌های اعمال شده به دست آورد.  $\sigma_i$  اجزای تانسور تنش هستند که از معادله ویریال محاسبه می‌شود:

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left[ \left( \sum_{i=1}^N m_i (v_i v_i^T) \right) + \left( \sum_{i < j} r_{ij} f_{ij}^T \right) \right] \quad (12)$$

زیروند  $i$  دربرگیرنده تمام ذرات یکم تا  $N$ ،  $m_i$ ،  $v_i$  و  $f_i$  به ترتیب جرم، سرعت و نیروی اعمال شده بر ذره  $i$  است. همچنین،  $V_0$  نشان‌دهنده حجم سامانه است. در روش ایستا، جمله اول سمت راست از معادله مزبور حذف می‌شود [۳۴]. همچنین، خواص مکانیکی به دست آمده در **جدول ۲** و ماتریس ثابت‌های کشسان دو سامانه مزبور در **شکل ۴** آمده است. در نگاه کلی، برخی از خواص مکانیکی سامانه



شکل ۳- انرژی برهم‌کنش قطعه‌های سازنده پلورونیک با پلی‌کاپرولاکتون.

مقادیر ظرفیت گرمایی و سرعت صوت دو سامانه پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک نقش اساسی آمیخته‌سازی پلیمری با وزن مولکولی و دمای شیشه‌ای کم با پلی‌کاپرولاکتون نمایان‌تر می‌شود. ظرفیت گرمایی و سرعت صوت در توده پلی‌کاپرولاکتون پس از آمیخته‌سازی با پلورونیک به‌طور تقریبی به ترتیب ۲۵٪ کاهش و ۸٪ افزایش داشته است. کاهش ظرفیت گرمایی به‌طور مستقیم به تحرک زنجیرهای پلورونیک در آمیخته مربوط است. دمای انتقال شیشه‌ای پلورونیک از پلی‌کاپرولاکتون در وزن مولکولی‌های مطالعه شده در این پژوهش کمتر است و زنجیرهای پلورونیک آزادی حرکت بیشتری دارند. بنابراین، مقدار انرژی مصرفی برای افزایش دمای آمیخته، به وسیله زنجیرهای پلورونیک جذب شده و انتقال داده می‌شود. به اصطلاح دیگر توان انتقال گرما به وسیله زنجیرهای پلورونیک نسبت به پلی‌کاپرولاکتون بسیار بیشتر بوده و همین مهم سبب کاهش ظرفیت گرمایی آمیخته می‌شود. از طرف دیگر، تحرک‌های زیاد زنجیرهای پلورونیک در آمیخته سبب پدیدار شدن حجم آزاد بیشتری شده و باعث تسهیل در انتقال صوت می‌شود. گفتنی است، سایر خواص ترمودینامیکی پلی‌کاپرولاکتون و آمیخته پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک در **جدول ۱** آمده است.

### خواص مکانیکی

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سه روش مختلف ایستا، نوسانی و دینامیکی برای ارزیابی خواص مکانیکی سامانه‌های پلیمری وجود



## سامانه‌های آب-پلی‌کاپرولاکتون و آب-پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک

### به تعادل رسیدن سامانه‌ها

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، حصول اطمینان از رسیدن سامانه به تعادل مهم است. در مرحله قبل، برای تعیین تعادل سامانه‌های پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک از بررسی چگالی سامانه برحسب زمان شبیه‌سازی استفاده شد. از روش‌های بررسی تعادل سامانه شبیه‌سازی شده می‌توان به تعقیب انرژی پتانسیل و دمای سامانه نیز اشاره کرد. از این رو، برای اطمینان یافتن از نتایج حاصل از سامانه‌های آب-پلی‌کاپرولاکتون و آب-پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک نمودار انرژی و دما برحسب زمان شبیه‌سازی رسم شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در گذر زمان نمودارها روند پایدار و ثابتی دارند. همچنین، نوسانات نمودارها کم و ناچیز است. براساس نتایج به دست آمده سامانه‌های آب-پلی‌کاپرولاکتون و آب-پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک به تعادل رسیده‌اند و خواص محاسبه شده از اعتبار کافی برخوردار است.

### انرژی برهم‌کنش

انرژی برهم‌کنش زنجیرهای پلیمری با مولکول‌های آب نشان‌دهنده مقدار انرژی لازم برای جداکردن زنجیرهای پلیمری از سطح آب است. به بیان دیگر، این انرژی مشخص‌کننده مقدار دافعه یا جاذبه زنجیرهای پلیمری به مولکول‌های آب است. انرژی برهم‌کنش به شکل تفاضل انرژی کل سامانه از انرژی زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های آب بیان می‌شود:

$$E_{\text{interacton}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{polymer}} + E_{\text{water}}) \quad (13)$$

انرژی برهم‌کنش بین زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های آب مربوط به دو سامانه در جدول ۳ آمده است.

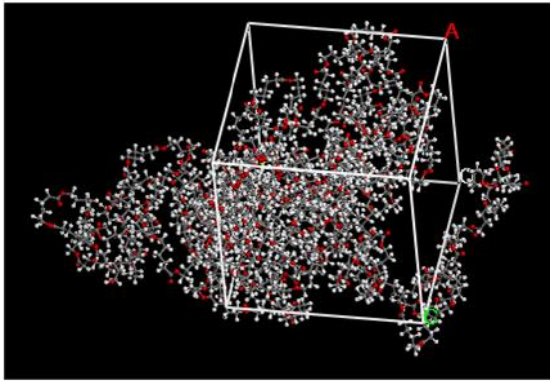
همان‌طور که مشاهده می‌شود، قدر مطلق مقدار انرژی برهم‌کنش سامانه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک با آب تقریباً ۱/۵ برابر پلی‌کاپرولاکتون خالص است. با مقایسه این مقادیر، از آنجا که انرژی

پلی‌کاپرولاکتون پس از آمیخته‌سازی با پلورونیک بهبود می‌یابد. در مطالعه Liu و همکاران [۳۵] به رابطه بین مقدار ترک‌خورگی و مدول توده اشاره شده است. آن‌ها افزایش مدول توده را سبب کاهش مقدار ترک‌خورگی دانسته‌اند. از طرفی، مدول توده به‌عنوان مهم‌ترین پارامتر کنترل‌کننده تغییر شکل ماده در نظر گرفته می‌شود. مدول توده یا به اختصار پارامتر تغییر شکل‌پذیری، نشان‌دهنده مقدار تغییر شکل ماده در پاسخ به هرگونه تنش خارجی است. گفتنی است، تغییر مدول توده (ناشی از شکل ناهمگن مواد) حتی به مقدار جزئی می‌تواند باعث افزایش شدید تنش در ماده شود. این پارامتر به‌عنوان مقدار ورودی در اکثر تحلیل‌های عددی اجزای محدود و اجزای مرزی، به منظور مطالعه توزیع تنش و جابه‌جایی استفاده می‌شود [۳۶].

با توجه به مطالب بیان شده و اعداد موجود در جدول ۲، افزایش مدول توده در سامانه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک، نشان‌دهنده افزایش توان شکل‌پذیری این سامانه در برابر تنش‌های خارجی و کاهش ترک‌خورگی نسبت به پلی‌کاپرولاکتون خالص است. همچنین، ظهور ترک و رشد آن به چقرمگی ماده مربوط است. نسبت مدول توده به مدول برشی توصیفی مناسب از چقرمگی است. افزایش ۶۲٪ این نسبت برای آمیخته پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک نسبت به پلی‌کاپرولاکتون خالص نشان‌دهنده چقرمه‌تر بودن سامانه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک است. مدول برشی نوعی مقاومت مکانیکی است که نمونه در برابر تنش برشی تحمل می‌کند. مدول‌های یانگ و برشی پلی‌کاپرولاکتون هنگام آمیخته‌سازی با پلورونیک تغییر چندانی نمی‌کنند. در مطالعه Liu و همکاران، ثابت ماندن مدول یانگ سامانه آمیخته شده با پلورونیک در درصد‌های وزنی کم به کم بودن وزن مولکولی پلورونیک نسبت داده شده است [۱۲]. در مقابل، ضریب لامه، تعبیری از مقدار تغییر شکل ماده را با توجه به حجم آزاد آن ارائه می‌دهد. از این منظر، ضریب با تفسیر مدول توده که به شکل‌پذیری ماده اشاره دارد، همسوست. هردو ضریب لامه و مدول برشی، خاصیت کشسانی پلیمر را مشخص می‌کنند [۳۷]. افزایش حجم آزاد سامانه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک نسبت به پلی‌کاپرولاکتون خالص (جدول ۱)، افزایش توان تغییر شکل و در نتیجه ازدیاد ضریب لامه این سامانه را موجه می‌سازد.

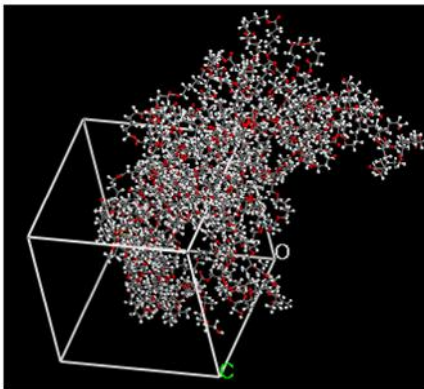
جدول ۲- خواص مکانیکی حاصل شده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.

سامانه	مدول یانگ (GPa)	نسبت پواسون	مدول توده (GPa)	مدول برشی (GPa)	ضریب لامه اول (GPa)
پلی‌کاپرولاکتون	۱/۴۴۸	۰/۳۰۴۶	۱/۲۳۵	۰/۵۵۴۹	۰/۱۸۶۵۱
پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک	۱/۹۱۶	۰/۳۷۳۲	۲/۵۱۹	۰/۶۹۷۸	۲/۰۵۴



(الف)

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} 0.4594 & 1.642 & -0.7487 & 1.071 & 1.904 & 0.3806 \\ 2.493 & 4.466 & -1.121 & 1.521 & 1.424 & 0.5932 \\ 2.081 & 0.8445 & 0.9991 & -0.1038 & -2.32 & 1.952 \\ -1.113 & 0.4036 & -2.062 & 0.1572 & -0.08844 & -0.3395 \\ -1.494 & -0.3761 & -0.924 & -0.8424 & -1.324 & 1.371 \\ 3.02 & -0.2271 & 1.407 & -1.339 & 0.549 & -0.08347 \end{bmatrix} \text{ GPa}$$



(ب)

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} 4.417 & 3.709 & 1.173 & -0.07389 & 0.7569 & 0.0219 \\ 1.948 & 3.436 & 0.4823 & 1.447 & 0.2779 & -1.416 \\ 2.085 & 2.924 & 2.494 & -0.2505 & -0.2006 & 0.8354 \\ 0.4315 & 0.3591 & 1.047 & 0.8812 & 0.196 & 0.2338 \\ -1.508 & 0.1282 & -0.1858 & 1.067 & 0.4301 & 0.165 \\ -0.08299 & -0.5633 & 0.3547 & 0.1342 & 0.7199 & 0.4643 \end{bmatrix} \text{ GPa}$$

شکل ۴- ثابت‌های کشسان سامانه‌های: (الف) پلی‌کاپرولاکتون و (ب) پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک.

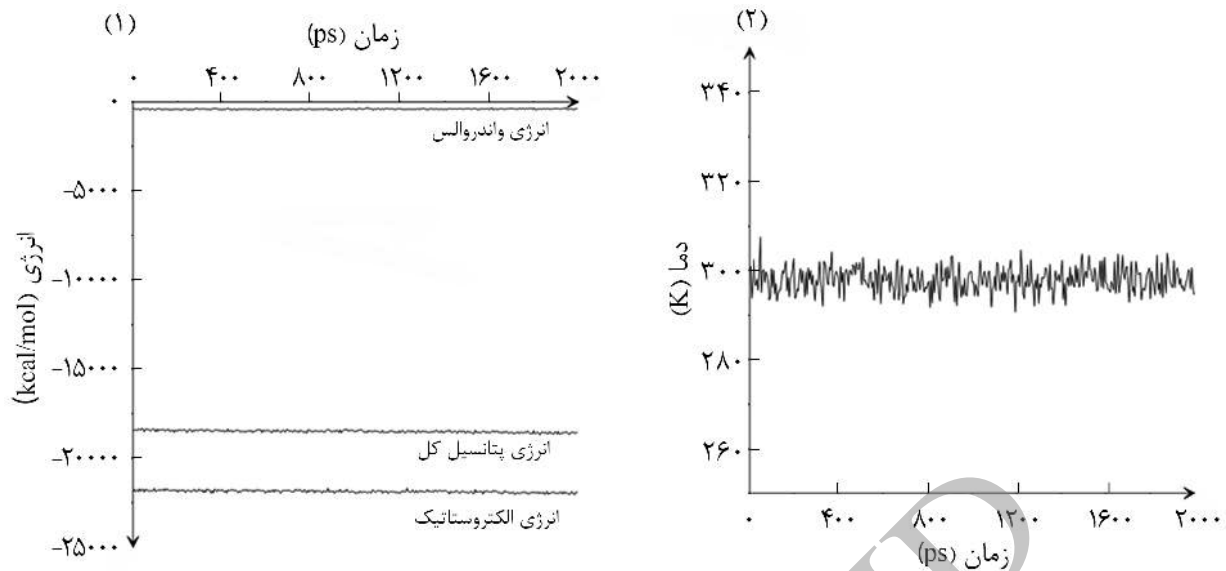
$$MSD = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (14)$$

که  $r_i(t)$  و  $r_i(0)$  به ترتیب موقعیت اتم  $i$  در زمان  $t$  و صفر است. مطالعات نشان می‌دهد، دینامیک لایه توده و بین‌سطحی مایعات گسترش یافته روی یک سطح متفاوت است [۲۳]. از این رو، جابه‌جایی مربع میانگین مولکول‌های آب توده و بین‌سطحی برای سامانه‌های آب-پلی‌کاپرولاکتون و آب-پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک محاسبه شده است. از نمودار جابه‌جایی مربع میانگین برحسب زمان شبیه‌سازی می‌توان دریافت، حرکت مولکول‌های توده آب تحت تأثیر آبدوستی ماتریس است (شکل ۶). پلی‌کاپرولاکتون آبریز اثر ضعیفی بر حرکت مولکول‌های توده آب دارد. تحرک مولکول‌های توده آب با افزایش آبدوستی ماتریس پلیمری به علت تمایل به برقراری برهم‌کنش‌های جدید با قطعه‌های آبدوست اتیلن اکسید افزایش می‌یابد و لایه توده آب بیشتر به سمت لایه پلیمری حرکت کرده است. اما با مطالعه دینامیک مولکول‌های آب بین‌سطحی (شکل ۷) مشخص شد، مولکول‌های آب بین‌سطحی مرتبط با پلی‌کاپرولاکتون-

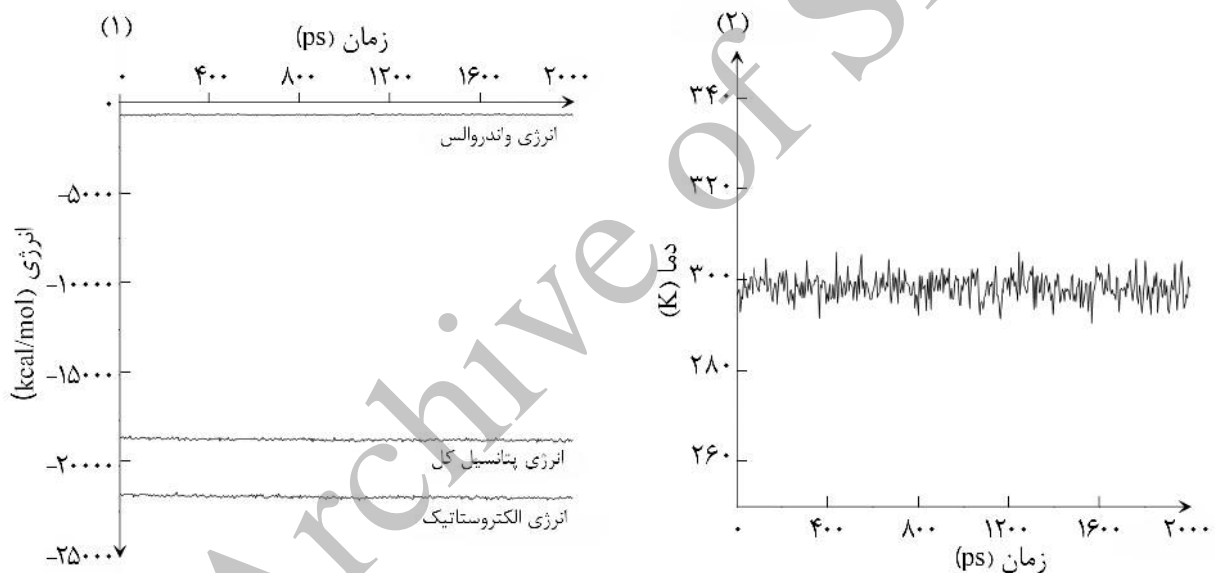
برهم‌کنش منفی‌تر نشان‌دهنده جاذبه بیشتر است، نتیجه‌گیری می‌شود که برهم‌کنش آب با زنجیرهای پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک قوی‌تر است. ورود زنجیرهای پلورونیک به بستر پلی‌کاپرولاکتون باعث افزایش تمایل زنجیرهای پلیمری به مولکول‌های آب و در نتیجه افزایش انرژی برهم‌کنش می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده شد، انرژی برهم‌کنش قطعه‌های پلی‌پروپیلن اکسید با پلی‌کاپرولاکتون نسبت به قطعه‌های پلی‌اتیلن اکسید بیشتر است. از این رو، قطعه‌های آبدوست پلی‌اتیلن اکسید آزادی تحرک بیشتری در مواجهه با مولکول‌های آب دارند که نتیجه آن برهم‌کنش قوی‌تر با مولکول‌های آب است.

#### بررسی دینامیک مولکول‌های آب

در برهم‌کنش مولکول‌های آب با پلیمر، آبدوستی و آبریزی اثر زیادی بر دینامیک مولکول‌های آب دارد. برای بررسی دینامیک مولکول‌های آب، جابه‌جایی مربع میانگین (MSD) این مولکول‌ها از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی طبق معادله (۱۴) محاسبه شد:



(الف)



(ب)

شکل ۵- نوسانات انرژی و دما هنگام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای سامانه‌های: (الف) پلی‌کاپرولاکتون و (ب) پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک.

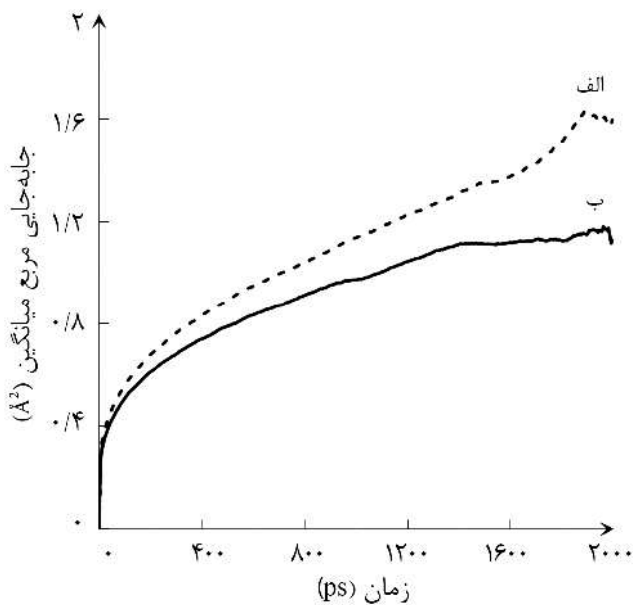
### آزمون زاویه تماس آب

برای مقایسه نتایج آبدوستی و آبگریزی به دست آمده از شبیه‌سازی رایانه‌ای با نتایج تجربی، آزمون زاویه تماس آب روی فیلم‌های نازک

پلورونیک به علت برقراری برهم‌کنش قوی‌تر تحرک کمتری در مواجهه با پلی‌کاپرولاکتون دارد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد، رفتار مولکولی لایه آب بین سطحی کاملاً متفاوت از فاز آب توده است.

جدول ۳- انرژی برهم‌کنش (kcal/mol) بین سامانه‌های مطالعه شده و مولکول‌های آب.

سامانه	انرژی کل سامانه	انرژی زنجیره‌های پلیمر	انرژی مولکول‌های آب	انرژی برهم‌کنش
آب-پلی‌کاپرولاکتون	-۱۸۵۵۸/۶۶	-۱۶۷۸/۱۹	-۱۶۰۱۷/۵۱	-۸۶۲/۹۵
آب-پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک	-۱۸۵۸۸/۲۸	-۱۸۵۵/۲۲	-۱۵۴۵۴/۴۳	-۱۲۷۸/۶۱

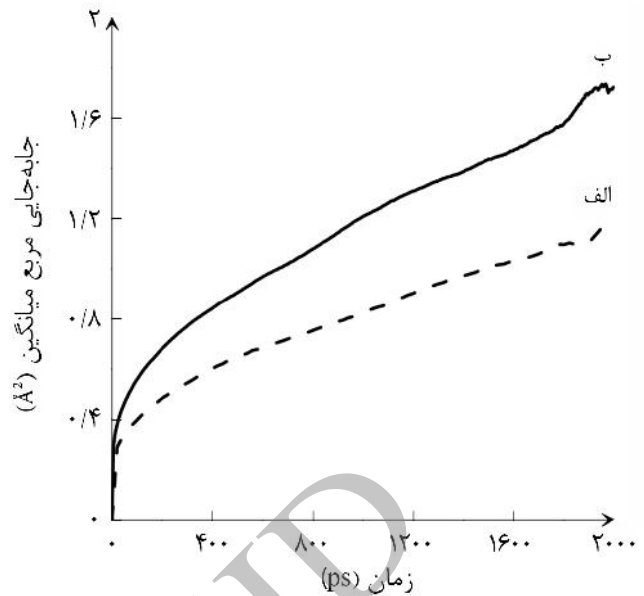


شکل ۷- جابه‌جایی مربع میانگین مولکول‌های بین‌سطحی آب در سامانه‌های: (الف) پلی‌کاپرولاکتون و (ب) پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک.

پلی‌کاپرولاکتون است [۳۹]. زاویه تماس آب به‌طور چشمگیری برای نمونه پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک کاهش می‌یابد و به صفر درجه می‌رسد که نشان‌دهنده آبدوستی زیاد این نمونه است. شکل‌گیری برهم‌کنش‌های آبریز میان گروه‌های متیل پلورونیک و گروه‌های اتیل پلی‌کاپرولاکتون، باعث می‌شود که قطعه‌های پلی‌پروپیلن اکسید در زنجیرهای پلی‌کاپرولاکتون لنگراندازی کند و قطعه‌های پلی‌اتیلن اکسید شانه‌ای شکل در تماس با آب قرار گیرند (شکل ۱۰).

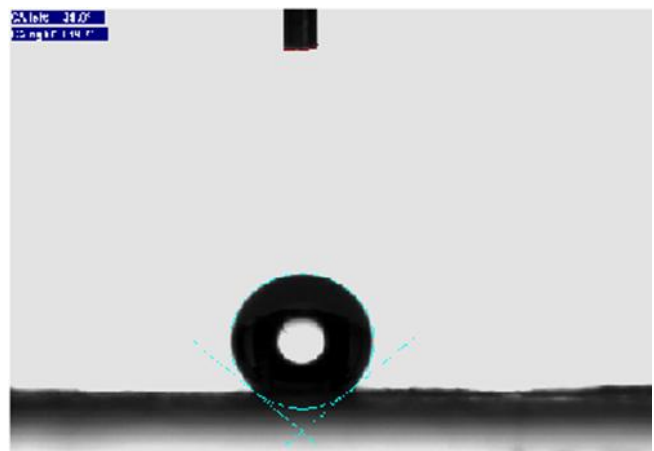


(ب)



شکل ۶- جابه‌جایی مربع میانگین مولکول‌های توده آب در سامانه‌های: (الف) پلی‌کاپرولاکتون و (ب) پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک.

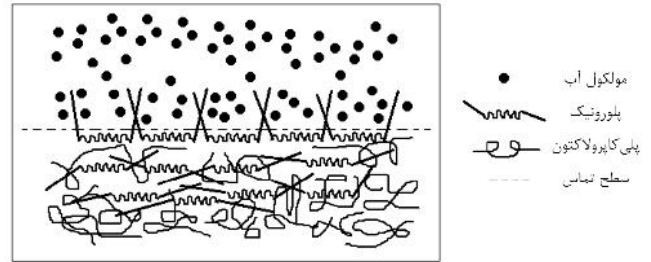
پلی‌کاپرولاکتون و آمیخته پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک انجام شد. به‌طور کلی، زاویه تماس بین ۰ تا ۳۰° نشان‌دهنده آبدوستی سطح است، در حالی که سطوح با آبدوستی کمتر زاویه تماس تا ۹۰° دارند. در مقابل، مواد آبریز زاویه تماس بیش از ۹۰° دارند [۳۸]. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، نمونه پلی‌کاپرولاکتون دارای زاویه تماس آب ۱۴۰° است، که از ماهیت آبریز این پلیمر ناشی می‌شود. دلیل اصلی این آبریزی وجود گروه‌های اتیل در پیکره



(الف)

شکل ۸- زاویه تماس آب در فیلم‌های نازک: (الف) پلی‌کاپرولاکتون و (ب) پلی‌کاپرولاکتون-پلورونیک.

پلورونیک نسبت به پلی کاپرولاکتون باعث به وجود آمدن حجم آزاد اضافی در آمیخته می شود و بنابراین سرعت صوت از میان توده افزایش می یابد. همچنین، انتقال گرما در توده به دلیل کمتر بودن دمای انتقال شیشه ای پلورونیک نسبت به پلی کاپرولاکتون آسان می شود و ظرفیت گرمایی آمیخته کاهش می یابد. با محاسبه ثابت های کشسان و مدول توده و برشی، چقرمه تر بودن سامانه پلی کاپرولاکتون-پلورونیک نسبت به پلی کاپرولاکتون خالص مشخص شد. بیشتر بودن انرژی برهم کنش سامانه پلی کاپرولاکتون-پلورونیک با آب نسبت به پلی کاپرولاکتون با آب نشان دهنده آبدوست تر بودن آمیخته به علت تمایل زیاد ترمودینامیکی قطعه های آبدوست پلی اتیلن اکسید به مولکول های آب است. جابه جایی مربع میانگین برای مولکول های توده و بین سطحی آب در مجاورت دو سامانه پلیمری محاسبه شد. رفتار مولکولی لایه آب بین سطحی کاملاً متفاوت از فاز آب توده است. مطابقت نتایج شبیه سازی دینامیک مولکولی با نتایج تجربی از جمله نتایج آزمون زاویه تماس، صحت و دقت روش شبیه سازی و نتایج به دست آمده را تأیید کرد. با توجه به آبدوستی، حجم آزاد زیاد و خواص مکانیکی مطلوب سامانه پلی کاپرولاکتون-پلورونیک، این بستر گزینه مناسبی برای استفاده در کاربردهای پزشکی همانند داربست های مهندسی بافت و سامانه های دارورسانی است.



شکل ۹- نمایی از ترشدگی فیلم پلی کاپرولاکتون-پلورونیک در مجاورت مولکول های آب.

## نتیجه گیری

در این پژوهش، از روش دینامیک مولکولی برای شبیه سازی اثر افزودن پلورونیک به پلی کاپرولاکتون بر خواص ترمودینامیکی، مکانیکی و ترشدگی استفاده شد. جعبه های شبیه سازی پلی کاپرولاکتون و پلی کاپرولاکتون-پلورونیک ساخته و به تعادل رسانده شد. چگالی و حجم آزاد دو سامانه محاسبه و تحلیل شد. همچنین، خواص ترمودینامیکی سامانه ها استخراج و دو خاصیت ظرفیت گرمایی و سرعت صوت بررسی شد. با افزودن زنجیرهای پلورونیک ظرفیت گرمایی و سرعت صوت به ترتیب کاهش و افزایش یافت. تحرک زیاد زنجیرهای

## مراجع

1. Dash T.K. and Konkimalla V.B., Poly-ε-Caprolactone Based Formulations for Drug Delivery and Tissue Engineering: A Review, *J. Control. Rel.*, **158**, 15-33, 2012.
2. Harrison K.L. and Jenkins M.J., The Effect of Crystallinity and Water Absorption on the Dynamic Mechanical Relaxation Behaviour of Polycaprolactone, *Polym. Int.*, **53**, 1298-1304, 2004.
3. Oh S.H. and Lee J.H., Hydrophilization of Synthetic Biodegradable Polymer Scaffolds for Improved Cell/Tissue Compatibility, *Biomed. Mater.*, **8**, 014101, 2013.
4. De Valence S., Tille J.C., Chaabane C., Gurny R., Bochaton-Piallat M.L., Walpoth B.H., and Möller M., Plasma Treatment for Improving Cell Biocompatibility of a Biodegradable Polymer Scaffold for Vascular Graft Applications, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **85**, 78-86, 2013.
5. Sun H., Wirsén A., and Albertsson A.C., Electron Beam-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid and Immobilization of Arginine-Glycine-Aspartic Acid-Containing Peptide onto Nanopatterned Polycaprolactone, *Biomacromolecules*, **5**, 2275-2280, 2004.
6. Sionkowska A., Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials: Review, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1254-1276, 2011.
7. Kim C.H., Khil M.S., Kim H.Y., Lee H.U., and Jahng K.Y., An Improved Hydrophilicity via Electrospinning for Enhanced Cell Attachment and Proliferation, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **78**, 283-290, 2006.
8. Zhang Q., Lv S., Lu J., Jiang S., and Lin L., Characterization of Polycaprolactone/Collagen Fibrous Scaffolds by Electrospinning and Their Bioactivity, *Int. J. Biol. Macromol.*, **76**, 94-101, 2015.
9. Pitto-Barry A. and Barry N.P., Pluronic® Block-Copolymers in Medicine: From Chemical and Biological Versatility to Rationalisation and Clinical Advances, *Polym. Chem.*, **5**, 3291-3297, 2014.

10. Vasita R., Mani G., Agrawal C.M., and Katti D.S., Surface Hydrophilization of Electrospun PLGA Micro-/Nano-Fibers by Blending with Pluronic® F-108, *Polym. J.*, **51**, 3706-3714, 2010.
11. Kurusu R.S. and Demarquette N.R., Blending and Morphology Control to Turn Highly Hydrophobic SEBS Electrospun Mats Superhydrophilic, *Langmuir*, 2015.
12. Liu N.H., Pan J.F., Miao Y.E., Liu T.X., Xu F., and Sun H., Electrospinning of Poly( $\epsilon$ -caprolactone-co-lactide)/Pluronic Blended Scaffolds for Skin Tissue Engineering, *J. Mater. Sci.*, **49**, 7253-7262, 2014.
13. Kwon S.K., Song J.J., Cho C.G., Park S., Kim J.R., Oh S.H., and Lee J.H., Tracheal Reconstruction with Asymmetrically Porous Polycaprolactone/Pluronic F127 Membranes, *Head Neck*, **36**, 643-651, 2014.
14. Mirhosseini M.M., Haddadi-Asl V., and Zargarian S.S., Fabrication and Characterization of Hydrophilic Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Pluronic P123 Electrospun Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 1-11, 2016.
15. Shadlou S., Ayatollahi M.R., and Shokrieh M.M., Studies on Fracture Behavior of Epoxy/DWNT Nanocomposites by Molecular Dynamics Simulation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 315-322, 2012.
16. Najafi M., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., and Haddadi-Asl V., A Comparative Study Between FRP and ATRP of Styrene by Monte Carlo Simulation: Effect of Free Radical Mobility, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 387-395, 2010.
17. Moradi M. and Khordad R., Binary Fluid Mixture of Hard Ellipses: Integral Equation and Weighted Density Functional Theory, *Physica A*, **384**, 187-198, 2007.
18. Frenkel D. and Smit B., *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic, **1**, 2001.
19. Argyris D., Cole D.R., and Striolo A., Dynamic Behavior of Interfacial Water at the Silica Surface, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19591-19600, 2009.
20. Werder T., Walther J.H., Jaffe R., Halicioglu T., and Koumoutsakos P., On the Water-Carbon Interaction for Use In Molecular Dynamics Simulations of Graphite Aand Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1345-1352, 2003.
21. Wang J., Kalinichev A.G., and Kirkpatrick R.J., Asymmetric Hydrogen Bonding and Orientational Ordering of Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces: A Comparison of Water/Vapor, Water/Talc, and Water/Mica Interfaces, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11077-11085, 2009.
22. Ismail A.E., Grest G.S., and Stevens M.J., Structure and Dynamics of Water Near the Interface with oligo (ethylene oxide) Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, **23**, 8508-8514, 2007.
23. Dai Z.W., Ling J., Huang X.J., Wan L.S., and Xu Z.K., Molecular Simulation on the Interactions of Water with Polypropylene Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 10702-10708, 2011.
24. Dick V.V. and Klein P., Molecular Simulation of the Hydrodynamics of Water in Contact with Hydrophilized Poly(vinylidene fluoride) Surfaces, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **432**, 70-76, 2014.
25. Sun H., Ren P., and Fried J., The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes, *Comput. Theor. Polym. S.*, **8**, 229-246, 1998.
26. Gu C., Gu H., and Lang M., Molecular Simulation to Predict Miscibility and Phase Separation Behavior of Chitosan/Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) Binary Blends: A Comparison with Experiments, *Macromol. Theor. Simul.*, **22**, 377-384, 2013.
27. Dong S., Cui X., Zhong S., Gao Y., and Wang H., Effects of Temperature and Concentration on the Structure of Ethylene Oxide-Propylene Oxide-Ethylene Oxide Triblock Copolymer (Pluronic P65) in Aqueous Solution: A Molecular Dynamics Simulation Study, *Mol. Simulat.*, **37**, 1014-1022, 2011.
28. Li Y., Liu H., Song J., Rojas O.J., and Hinestroza J.P., Adsorption and Association of a Symmetric PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer on Polypropylene, Polyethylene, and Cellulose Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2349-2357, 2011.
29. Goldstein A.A., Cauchy's Method of Minimization, *Numer. Math.*, **4**, 146-150, 1962.
30. Hestenes M.R. and Stiefel E., Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **49**, 409-436, 1952.
31. Golzar K., Amjad-Iranagh S., Amani M., and Modarress H., Molecular Simulation Study of Penetrant Gas Transport Properties into the Pure and Nanosized Silica Particles Filled Polysulfone Membranes, *J. Member. Sci.*, **451**, 117-134, 2014.
32. Voorintholt R., Kosters M., Vegter G., Vriend G., and Hol W., A Very Fast Program for Visualizing Protein Surfaces, Channels and Cavities, *J. Mol. Graphics*, **7**, 243-245, 1989.
33. Theodorou D.N. and Suter U.W., Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses, *Macromolecules*,

- 19, 139-154, 1986.
34. Mantena P.R., Al-Ostaz A., and Cheng A.H., Dynamic Response and Simulations of Nanoparticle-Enhanced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 772-779, 2009.
35. Lu Y., Yang Y., Zheng F., Wang B.T., and Zhang P., Electronic, Mechanical, and Thermodynamic Properties of Americium Dioxide, *J. Nucl. Mater.*, **441**, 411-420, 2013.
36. Warby M.K., Whiteman J.R., Jiang W.G., Warwick P., and Wright T., Finite Element Simulation of Thermoforming Processes for Polymer Sheets, *Math. Comput. Simulat.*, **61**, 209-218, 2003.
37. Caruthers J.M., Adolf D.B., Chambers R.S., and Shrikhande P., A Thermodynamically Consistent, Nonlinear Viscoelastic Approach for Modeling Glassy Polymers, *Polymer*, **45**, 4577-4597, 2004.
38. Gholipour-Kanani A., Bahrami S.H., Joghataie M.T., and Samadikuchaksaraei A., Nanofibrous Scaffolds Based on Poly(caprolactone)/Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blend for Skin Tissue Engineering, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 159-170, 2013.
39. Zargarian S.S. and Haddadi-Asl V., A Nanofibrous Composite Scaffold of PCL/Hydroxyapatite-Chitosan/PVA Prepared by Electrospinning, *Iran. Polym. J.*, **19**, 457-468, 2010.

Archive of SID