

مروری بر پرو-ویسکوالاستیسیته در هیدروژل ها

تاریخ دریافت مقاله: آذر ۱۳۹۹

تاریخ پذیرش مقاله: دی ۱۳۹۹

حسن بهشتی سرشت

دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه شریف، تهران، ایران

نام نویسنده مسئول:

حسن بهشتی سرشت

چکیده

این روزها هیدروژل ها در میان محققان جایگاه بسیار مهمی را به خود اختصاص داده اند. هیدروژل ها در حال حاضر در طیف های مختلفی از صنعت، بخصوص صنعت پزشکی دنیا به کار میروند. به این دلیل، محققان به گسترش مدل های مکانیکی پرداخته اند تا بتوانند از زوایای مختلف این مواد را تحت بررسی قرار داده و شناختی مناسب در مورد نحوه رفتار این مواد بدست آورند که با توجه به هدف تحقیق، مدل های ارائه شده متفاوت میباشند. بررسی ساختار و تشخیص رفتار میکروساختار این مواد با استفاده از مدل های تحلیلی آسان تر خواهد شد. پس مطالعه در مورد تئوری های بیان شده در جهت تحلیل رفتار این مواد بسیار با اهمیت است و برای استفاده بهینه از آن ها در صنعت، باید وقت زیادی را صرف کرد تا بتوان رفتار مکانیکی را پیش بینی کرد.

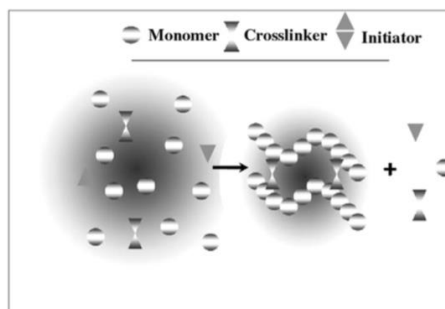
این مقاله مروری در نظر دارد تا پیشرفت های صورت گرفته در زمینه بررسی خواص مکانیکی هیدروژل ها را، بخصوص روش ترکیبی پروالاستیسته و ویسکوالاستیسیته که روش اصلی حل این مواد میباشد را، برای خواننده بیان کند تا خواننده بتواند دید کلی و تا حدی کامل از این زمینه تحقیقاتی در اختیار بگیرد. تلاش شده است تا در حین بررسی موضوعات مربوطه، مهمترین مراجع جهت مطالعه بیشتر معرفی شود تا با هزینه کردن وقتی کمتر، سریعتر به شناختی درخور دست یافت.

کلمات کلیدی: هیدروژل، الاستومر، ژل های پلیمری، پروالاستیسیته، پروویسکوالاستیسیته.

۱- مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌های سه بعدی می‌باشند که توانایی دربرگیری مقدار زیادی مولکول آب را در خود داشته و مولکول‌های آب می‌توانند به راحتی درون این شبکه حرکت کنند [۱،۲]. قابل ذکر است که هیدروژل‌ها می‌توانند تا ۹۸ درصد از آب تشکیل شده باشند. این مواد به دلیل داشتن حالتی متخلخل، بافتی نرم و توانایی دربرگیری مولکول‌های آب، بهترین جایگزین برای بافت‌های زنده می‌باشند [۳-۶] زیرا سازگاری زیستی با بافت‌های زنده از مهمترین ویژگی‌های یک ماده برای استفاده در صنعت پزشکی می‌باشد [۷].

هیدروژل‌ها را می‌توان به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم کرد که در صنعت، هیدروژل‌های مصنوعی دارای کاربرد بسیار زیادی می‌باشند. هیدروژل‌های مصنوعی از اجزا مختلفی تشکیل می‌شوند که از مهمترین آنها می‌شود به مونومرها (monomers)، آغازکننده‌ها (initiators) و اتصال دهنده‌ها (crosslinkers) اشاره کرد و نحوه شکل‌گیری آنها را در شکل (۱) می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۱: نمایش شکل‌گیری هیدروژل‌ها [۱۴]

هیدروژل‌ها قادرند تا به تغییرات محیطی به سرعت واکنش نشان دهند. به این معنی که با تغییرات یونی، مغناطیسی، نوری و دمایی در محیط، هیدروژل‌ها واکنش‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند که از مهمترین آنها می‌توان به تغییر در ساختار خود و در نتیجه تغییر در خواص مکانیکی خود اشاره کرد. به همین دلیل است که هیدروژل‌ها از دید محققان بهترین جایگزین برای بافت‌های زنده به شمار می‌آیند. در زیر می‌توان به طور خلاصه به برخی از کاربرد‌های پزشکی هیدروژل‌ها اشاره کرد.

• پوشش زخم:

یکی از مهمترین کاربرد‌های هیدروژل‌ها، استفاده از آنها در پوشش دادن زخم‌ها می‌باشد. یک ضایعه ایجاد شده بر روی پوست، زخم نامیده می‌شود که می‌تواند سطحی، جدی و یا مضمّن تلقی شود. زخم‌های مضمّن و پایدار، به مراقبت و پرستاری در طولانی مدت نیاز داشته و این باعث هدر رفت هزینه‌های زیاد و انرژی بسیاری می‌شود [۸،۹]. انتخاب بهترین پوشش برای یک زخم می‌تواند کاری بسیار دشوار در طول فرایند بهبود یک زخم باشد [۱۰]. هیدروژل‌ها بهترین انتخاب برای این فرایند می‌باشند، زیرا می‌توانند با ایجاد رطوبتی کافی در محیط و رساندن هوا به زخم با اجازه نفوذ دادن به مولکول‌های هوا [۱۱]، شرایط مناسب را برای بهبود زخم فراهم کنند [۱۲،۱۳].

• دارو رسانی:

دارو رسانی از کاربرد‌های دیگر هیدروژل‌ها می‌باشد که بسیار پر اهمیت است. مقالات بسیاری در مورد انتقال دارو به وسیله هیدروژل‌ها به چاپ رسیده است. با کنترل چگالی اتصال دهنده‌ها در ماتریس هیدروژل و ویژگی متخلخل بود آن‌ها، می‌توان هیدروژل‌ها را با توجه به شرایطی که بیمار در آن قرار دارد سازگار کرده و با توجه به انتظاری که از آنها می‌رود، این مواد را مورد کاربری قرار داد [۱۵]. به این معنی که بعد از قرار دادن دارو در ساختار هیدروژل‌ها، می‌توان آنها را قادر ساخت تا با روش‌های مختلف، دارو را با توجه به شرایط محیطی حاکم رها سازند که از پرکاربردترین این روش‌ها، روش کنترل نفوذ می‌باشد.

• مهندسی بافت:

مهندسی بافت اولین بار در سال ۱۹۸۸ [۸] بر سر زبان‌ها قرار گرفت. این زمینه تحقیقاتی به بیان استفاده از مواد مهندسی و روش‌های مصنوعی می‌پردازد که می‌توان به کمک آنها، جایگزینی مناسب برای بافت‌ها یا ارگان‌های خاصی از بدن تهیه یا در بهبود آن نقشی ایفا کرد. یکی از مهمترین مواد استفاده شده برای ساخت و تهیه اعضای بدن، غضروف‌های هیدروژلی می‌باشند [۱۶]. سازگاری بالای هیدروژل‌ها با محیط‌های زیستی، کمک می‌کند تا بدون ایجاد هیچ گونه مشکلی برای ارگان‌های زیستی پیرامونی، با آنها همزیستی داشته باشد [۱۷-۱۹]. مقالات بسیاری در خصوص این روش‌ها منتشر شده است که اغلب به بررسی خواص مکانیکی مناسب برای اعضای مصنوعی ساخته شده پرداخته‌اند.

بطور کلی، پیشرفت قابل توجهی در جهت انتخاب بهترین جایگزین برای ارگان های زیستی صورت گرفته است اما هنوز مسیری طولانی در پیش است. برای مثال، تا کنون محققان در مورد جایگزینی مناسب برای رگ های خونی [۲۰] به نتایج دلخواه دست پیدا نکرده اند و تلاش فراوانی را در این حوزه میطلبند.

۲- بررسی رفتار مکانیکی ماده

خواص مکانیکی خصوصیتی میباشند که محققان بر آنها استناد میکنند تا یک ماده مناسب را برای وظیفه ای که مد نظر است انتخاب کنند. مشخص و بررسی کردن خواص مواد یکی از مهمترین مراحل در انجام یک پروژه میباشد. به دلیل خصوصیات خاص هیدروژل ها، مشخص کرد خواص این مواد بسیار دشوار میباشد و از تئوری های ساده دیگر نمیتوان به تنهایی برای بیان رفتار این مواد کمک گرفت. تئوری های استفاده شده، بر اساس تغییرات ایجاد شده در زنجیره ها و ساختار ها میباشند که وابسته به زمان بوده و با گذشت زمان تغییراتی در نوع رفتار نمایش داده شده از آنها ایجاد میشود.

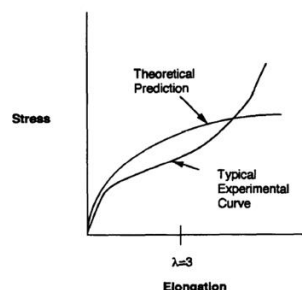
• خواص الاستیک الاستومر ها و لاستیک ها:

لاستیک ها موادی میباشند که تحت بارگذاری، بلافاصله پاسخ نشان داده و همچنین دارای تغییر شکلی بازگشت پذیر میباشند. لاستیک ها شبکه های متصل شده و تو در تویی میباشند که با تغییر شکل ساختاری و درونی شبکه های متصل شده، به تنش ها پاسخی سریع میدهند و این پاسخ ها در طول زمان دچار تغییراتی میشود. به دلیل این رفتار غیرخطی، پیش بینی واکنش دقیق این مواد به بارگذاری های مختلف کاری بسیار دشوار است و بیان قوانین ساختاری آنها، تلاش زیادی را میطلبند.

• الاستیسیته غیرخطی لاستیک ها:

یکی از خواص شبکه های پلیمری و مواد بیولوژیکی، رفتار تنش-کرنش غیرخطی آنها میباشد که باعث افزایش تغییر شکل های حاصله در آنها میشود. در این حالت میتوان آنها را مواد هایپرلاستیک نامید. هایپرلاستیک ها موادی الاستیک میباشند که تابع چگالی انرژی کرنشی (یک روش اندازه گیری انرژی ذخیره شده حاصل از تغییر شکل در مواد) برای آن ها موجود است.

برای مثال در شکل (۲) میتوان دید که تئوری های ترمودینامیک میتوانند رفتار ماده را در تغییر شکل های کوچک به خوبی نشان دهند، اما در تغییر شکل های بزرگ انحراف بسیاری بین مدلسازی حاصل از تئوری ترمودینامیک و نتایج آزمایشگاهی وجود دارد. با توجه به این رفتار میتوان تمایزی بین این مواد و موادی مانند شیشه ها و فولاد ها که رفتار تنش-کرنش خطی داشته، قائل شد.



شکل ۲: مقایسه رفتار تنش-کرنش یک ماده پلیمری با پیش بینی های عددی حاصل از تئوری ترمودینامیک [۲۱]

معادلات تنش-کرنش در این مواد، با استفاده از تابع انرژی کرنشی نوشته میشود. با استفاده از این تابع میتوان اولین و دومین تانسور تنش پیولا-کیرشف را که به ترتیب P و S نامیده میشوند، بصورت زیر، فرمول (۱)، بیان کرد:

$$P = \frac{\partial W}{\partial \dot{A}} \quad S = \frac{\partial W}{\partial \dot{E}} \quad (1)$$

که W نشان دهند تابع انرژی کرنشی و A نشان دهند یک تابع اسکالر از گرادیان پیکربندی (Configuration Gradient) میباشد و E تانسور کرنش لاگرانژ میباشد.

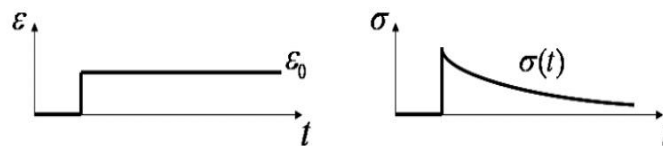
برای درک بهتر از توابع انرژی کرنشی باید توضیحاتی ارائه شود. برای یک ماده همسانگرد، گرادیان پیکربندی، A، را میتوان بصورت ترم های کرنش های اصلی بیان کرد ($\lambda_i = 1, 2, 3$). پس در این حالت، تابع انرژی کرنشی را نیز میتوان بصورت ترم هایی از کرنش های اصلی در نظر گرفت. اگر در شرایط اولیه کرنش های اصلی را برابر با یک ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$) فرض کنیم و $W = 0$ ، معادله ای کلی که بتواند تابع انرژی کرنشی را بیان کند به فرم معادله (۲) خواهد بود [۲۵]:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{i,j,k=0}^{\infty} a_{ijk} \{ [\lambda_1^i (\lambda_2^j + \lambda_3^j) + \lambda_2^i (\lambda_3^j + \lambda_1^j) + \lambda_3^i (\lambda_1^j + \lambda_2^j)] (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)^k - 6 \} \quad (2)$$

با توجه به نوع ماده و استراتژی حل معادلات، فرم معادله بالا میتواند تغییر کند و شکلی منحصر بفرد را به خود گیرد. اگر قصد نام بردن شناخته شده ترین توابع انرژی کرنشی را داشته باشیم، میتوان به توابع مونی-ریولین [۲۲-۲۳] و آگدن [۲۴] اشاره کرد که نقش مهمی را در توسعه تئوری های الاستیسیته غیرخطی برای مدل کردن موادی با خاصیت هایپرالاستیک ایفا کرده اند. پس از بررسی رفتار الاستیسیته هیدروژل ها، باید نگاهی کلی در مورد رفتار مکانیکی وابسته به زمان آن ها داشت. ویسکوالاستیسیته این رفتار را به خوبی تشریح میکند.

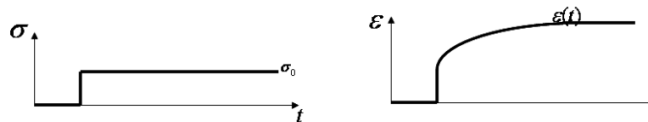
• ویسکوالاستیسیته :

خواص هایدروژل ها به شدت تحت تاثیر ساختار پلیمری آنها میباشد و به همین دلیل علاوه بر رفتار الاستیک (فنر)، رفتار ویسکوز (دمپر) را نیز بطور همزمان از خود نشان میدهند. مواد ویسکوالاستیک دارای رفتاری وابسته به زمان در تنش-کرنش خود میباشند و به همین دلیل، آسودگی (Relaxation) و خزش (Creep) از ویژگی های خاص این مواد میباشد. در یک تست آسودگی، یک کرنش ثابت (مطابق شکل (۳)) به عنوان ورودی در زمان t_0 بر ماده اعمال شده و ماده در این حالت نگه داشته میشود. با بررسی تنش های موجود در ماده، میتوان دید که در طول زمان تنش های درونی ماده کاهش یافته و به یک نقطه تعادلی دست پیدا میکنند. نحوه اعمال نیرو و رفتار تنش های موجود در ماده را در شکل زیر میتوان مشاهده کرد:



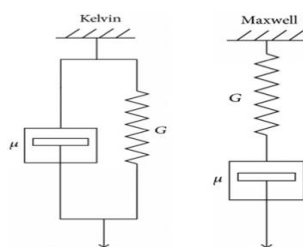
شکل ۳: نحوه انجام تست آسودگی و چگونگی رفتار کرنش و تنش ماده بر حسب زمان [۲۵]

اما در تست خزش، ماده در زمان t_0 تحت اعمال تنشی ثابت قرار گرفته و سپس با بررسی رفتار کرنش ماده، میتوان متوجه رفتار افزایشی کرنش آن در طول زمان شد. نحوه اعمال تنش و رفتار کرنش ماده را میتوان در شکل (۴) مشاهده کرد.



شکل ۴: نحوه انجام تست خزش و چگونگی رفتار کرنش و تنش ماده بر حسب زمان [۲۵]

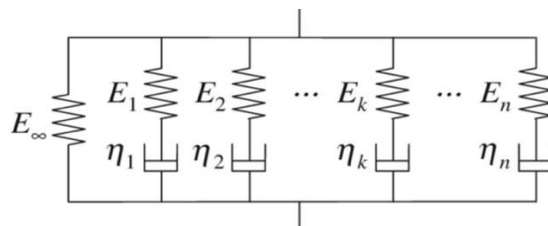
مواد ویسکوالاستیک معمولاً با مدل های رئولوژیکی و به صورت ترکیبی از فنر-دمپر در نظر گرفته میشوند. مدل ماکسول و مدل کلون-وویت از مهمترین مدل های فنر-دمپر مورد استفاده در مدل سازی مواد ویسکوالاستیک میباشند که در شکل (۵) آن ها را میتوان مشاهده کرد.



شکل ۵: نحوه ساختار مدل های ماکسول و کلون-وویت

البته باید خاطرنشان کردن که مدل های ماکسول و کلون-وویت بسیار ابتدایی و ساده میباشند و برای مدلسازی ماده با دقت بسیار بالا استفاده نمیشوند. به همین دلیل مدل های پیچیده تری از ترکیب فنر-دمپر توسط دانشمندان ارائه شده است که مدل استاندارد خطی جامد

(SLS) مهمترین آن ها میباشد که در مدلسازی رفتار ژل های پلیمری و هیدروژل ها کاربرد بسیاری دارد. در شکل (۶) نحوه چینش فنر و دمپر را در کنار هم میتوان مشاهده کرد.



شکل ۶: نحوه نمایش مدل استاندارد خطی جامد (Standard Linear Solid)

• پروالاستیسیته:

پروالاستیسیته یکی از مهمترین زمینه ها در رشته علم مواد و مکانیک میباشد که رفتار بین جریان مایع و تغییر شکل جامد را در یک محیط متخلخل تحت بررسی قرار میدهد و میتوان آن را یک ترکیبی از الاستیسیته و نفوذ نامید. تمام روابط در این حوزه بر این اساس است که تغییر شکل باعث ایجاد جریان میشود و بالعکس. این تئوری اولین بار توسط بایوت [۲۶] ارائه شد. تئوری پروالاستیسه کاربرد های فراوانی در زمینه ژئومکانیک، بیومکانیک، مکانیک بافت، مکانیک سلولی و میکرومکانیک [۷] دارد.

البته باید توجه داشت که برخی از دانشمندان برای بیان رفتار نفوذ از تئوری فلوری-رنر [۲۷] استفاده میکنند که مدلی کلی تر از رفتار محلول ها را با استفاده از مفهوم انرژی آزاد ارائه می دهد. در این مدل، انرژی آزاد کل سیستم را حاصل از انرژی آزاد شبکه پلیمری (الاستیک) و انرژی آزاد مایع درون (محلول) در نظر میگیرد، فرمول (۳)، که به ترتیب با A^{el} و A^{mix} نشان داده میشوند.

$$A = A^{el} + A^{mix} \quad (3)$$

برای درک بهتر میتوان به مطالعه مقالات بی شماری که بر اساس تئوری فلوری-رنر منتشر شده اند مراجعه کرد. در این بخش اساس تمام روابط ارائه شده، تئوری بایوت میباشد. موازنه جرم و تعادل تکانه، بنای محاسبات و معادلات را تشکیل میدهند که در زیر آمده اند.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{h}_1 \quad (4)$$

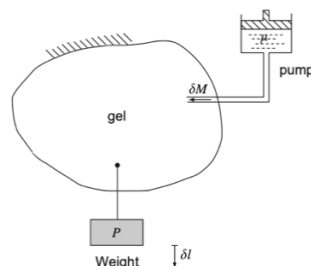
$$\nabla \cdot \bar{P} = 0 \quad (5)$$

که c_1 ضریب تمرکز مولکولی آب در حالت کنونی میباشد، t نمایانگر زمان، h_1 شار مولکولی آب میباشد و P اولین تانسور تنش پیولا-کیرشهوف میباشد که میتواند تنش را در المان تغییر شکل یافته به تنش در حال مرجع مرتبط کند. در تمام محاسبات انجام شده، آب و شبکه پلیمری هردو تراکم ناپذیر فرض میشوند. به این معنا که طبق معادله شماره (۶) تغییر حجم حاصل شده، ناشی از خروج یا ورود مولکول های مایع میباشد.

$$J = 1 + \Omega (c_1 - c_{10}) \quad (6)$$

که در معادله بالا J تغییر شکل صورت گرفته حالت کنونی نسبت به حالت مرجع میباشد، Ω حجم مولکولی آب و c_{10} ضریب تمرکز مولکولی آب در حالت مرجع میباشد.

وی هانگ [۲۸] با استفاده از تئوری انتقال جرم و تغییر شکل های بزرگ، فرمولاسیون خاصی را ارائه کرده است تا خواص مکانیکی ژل های پلیمری را بررسی کند. این کار شباهت بسیاری به کار ارائه شده توسط کاکاوا و لامبرت [۲۹] دارد، البته با نوشتاری متفاوت. این مقاله با در نظر گرفتن ژل در حالتی لاستیک شکل بیان میکند که فرایند تغییر طول زنجیره های پلیمری بسیار سریع تر از فرایند انتقال مولکول های محلول رخ میدهد. در شکل (۷) میتوان سیستم در نظر گرفته شده را مشاهده کرد که دو نوع کار بر روی آن صورت میگیرد. کار حاصل از نیروی بیرونی P که باعث ایجاد جابه جایی برابر با δl میشود و همچنین کار ناشی از پمپ که با ایجاد پتانسیل شیمیایی مناسب، تعدادی از مولکول های محلول را، δM ، به درون سیستم منتقل میکند.



شکل ۷: شماتیک مدل وی هانگ [۲۸]

با استفاده از تئوری غیرتعادلی ترمودینامیک، بعد از محاسبه گرادیان تغییر شکل و تنش اسمی، انرژی آزاد سیستم، G ، را میتوان بصورت تابعی از تغییرات پتانسیل ایجاد شده در نیرو و پمپ بیان کرد.

تعداد مولکول های کوچک که در واحد زمان وارد یک المان حجم میشوند برابر است با $r(X, t)dV(X)$ و تعداد مولکول های عبور کرده از یک المان سطحی برابر است با $i(X, t)dA(X)$. میتوان نتیجه گرفت که تعداد مولکول های عبور کرده از سطح یک المان برابر است با $J_k(X, t)N_k dA(X)$ و به این شکل، تعداد این مولکول در حجم یک المان برابر است با $C(X, t)dV(X)$. با این فرض که هیچ واکنش شیمیایی رخ نخواهد داد، تعداد مولکول ها ثابت باقی خواهد ماند. پس در یک حجم میتوان نوشت:

$$\frac{\partial C(X, t)}{\partial t} + \frac{\partial J_k(X, t)}{\partial X_k} = r(X, t) \quad (7)$$

همچنین رابطه حاکم بر جابه جایی مولکول ها در یک سطح به صورت زیر خواهد بود:

$$(J_k^+(X, t) - J_k^-(X, t))N_k(X, t) = i(X, t) \quad (8)$$

اگر $\Pi(X, t)$ یک میدان از ضرایب لاگرانژ و H_{ik} ترانزاده معکوس ماتریس تغییر شکل باشد، دومین تانسور تنش پیولا-کیرششف (S) و پتانسیل شیمیایی (μ) به شکل زیر بیان خواهد شد:

$$S_{ik} = \frac{\partial W(F, C)}{\partial F_{ik}} - \Pi H_{ik} \det(F) \quad (9)$$

$$\mu = \frac{\partial W(F, C)}{\partial C} + \Pi v \quad (10)$$

همچنین با توجه به رابطه ای قدیمی، دومین تانسور تنش پیولا-کیرششف به شکل زیر با تنش کوشی (σ) در ارتباط است:

$$\sigma_{ij} = \frac{s_{ik}F_{ik}}{\det(F)} = \frac{\partial W(F, C)}{\partial F_{ik}} \frac{F_{jk}}{\det(F)} - \Pi \delta_{ij} \quad (11)$$

در فرمول بالا، قسمت اول تنش الاستیک حاصل از تغییر شکل شبکه پلیمری را نشان میدهد و در قسمت دوم فشار گذرندگی (osmotic pressure) در محاسبات وارد شده است.

در شرایط کنونی، اگر فرض کنیم که $WdV(X)$ انرژی در حجم یک المان باشد، در نتیجه، نرخ تغییرات G برابر خواهد بود با:

$$\frac{\delta G}{\delta t} = \int \left(\frac{\partial W}{\partial F_{ik}} - s_{ik} \right) \frac{\delta F_{ik}}{\delta t} dV + \int \left(\frac{\partial W}{\partial C} - \mu \right) r dV + \int \left(\frac{\partial W}{\partial C} - \mu \right) i dA + \int J_k \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{\partial W}{\partial C} \right) dV \quad (12)$$

بر اساس قوانین ترمودینامیک، انرژی آزاد یک سیستم نباید افزایش یابد. پس

$$\frac{\delta G}{\delta t} \leq 0 \quad (13)$$

در نتیجه، هرکدام از انتگرال های موجود در فرمول (۱۲) باید برابر با صفر یا کوچکتر از صفر باشند. انتگرال های موجود در فرمول (۱۲) هر کدام بیانگر مکانیزم خاصی از اتلاف انرژی میباشد. انتگرال اول مرتبط با جابه جایی محلی و کوچک مولکول های محلول میباشد. انتگرال دوم و سوم مرتبط با پمپاژ مولکول های محلول توسط پمپ ها به درون سیستم بوده و انتگرال چهارم مرتبط با جابه جایی های بزرگ

مولکول های محلول میباشد. پس با دلایلی منطقی میتوان نشان داد که هرکدام از انتگرال ها مقادیری برابر صفر و یا منفی را به خود اختصاص میدهند، پس فرمول بالا برابر با صفر یا کوچکتر از صفر خواهد شد.

تفاوت اصلی بین تئوری فلوری-رنر و تئوری هایی که بر اساس معادلات بایوت بیان میشوند در نحوه تقسیم بندی انرژی آزاد سیستم میباشد. در تئوری فلوری-رنر، انرژی آزاد به شکل زیر بیان میشود:

$$W(F, C) = W_s(F) + W_m(C) \quad (14)$$

که در آن، W_s و W_m هرکدام به ترتیب مربوط به کرنش های ایجاد شده و مخلوط شدن (mixing) میباشد. به معنای دیگر، این تقسیم بندی در قسمت W_m مبنای شیمیایی داشته و در مورد رفتار بین مولکول های محلول و شبکه پلیمری صحبتی نمیکند. اگر λ_1 ، λ_2 و λ_3 کرنش های اصلی نامیده شوند، در این حالت انرژی آزاد حاصل از کرنش شبکه پلیمری، طبق بیان فلوری [۳۰] برابر است با:

$$W_s(F) = \frac{1}{2} NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 - 2 \log(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)) \quad (15)$$

که N تعداد زنجیره های پلیمری در واحد حجم، k ثابت بولتزمن و T دمای کامل میباشد. همچنین انرژی آزاد حاصل از مخلوط شدن برابر است با [۸۹-۹۰]:

$$W_m(C) = -\frac{kT}{v} \left[vC \log \left(1 + \frac{1}{vC} \right) + \frac{\chi}{1 + vC} \right] \quad (16)$$

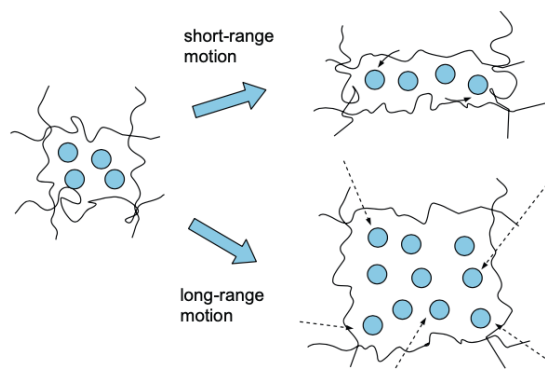
که χ یک ضریب بی بعد، v حجم هر مولکل محلول و C مرتبط به حجم مولکول های محلول میباشد. در رابطه با قوانین سینماتیک، با فرض اینکه مولکول های محلول درون ژل جابه‌جا میشوند، در حالت کنونی اگر $c(X, t)$ به عنوان تعداد مولکول های محلول در واحد حجم، $J_i(X, t)$ به عنوان تعداد مولکول های محلول که در واحد زمان از واحد سطح عبور میکنند (شار) و $\mu(X, t)$ به عنوان پتانسیل شیمیایی نامیده شوند، طبق فرمول شناخته شده فین من [۳۱] ارتباط بین شار و پتانسیل شیمیایی برابر خواهد بود با:

$$j_i = -\frac{cD}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} \quad (17)$$

برای نشان دادن کاربردی بودن فرمول بالا، شبیه سازی آزمایش خزش-تورفتگی (creep-indentation) توسط گروه فین من ارائه شده است که امکان پذیری و درستی فرمول بالا را تصدیق میکند. همچنین، شاون و چستر [۳۲] یک نظریه مکانیکی پیوسته را ارائه کرده اند که کوپل نفوذ و تغییر شکل های بزرگ ویسکوالاستیک را توسط ژل های پلیمری به خوبی نشان میدهند. علاوه بر این، با استفاده از مدل المان محدود و سابروتین UEL در برنامه آباکوس نشان دادند که این تئوری به خوبی میتواند رفتار ژل های پلیمری تحت فشار و آزمایش تورفتگی را به خوبی نشان دهد.

۳- پرو-ویسکوالاستیسیته

ژل های پلیمری ترکیبی از شبکه های پلیمری و محلول ها میباشد. نیروهای مکانیکی و تغییرات پتانسیل شیمیایی موجب رخداد دو پدیده بطور هم زمان میشوند: کوچ مولکول های محلول [۳۳-۴۰] و تغییرات ساختاری شبکه پلیمری. جابه‌جایی و کوچ مولکول های محلول مرتبط با مفهوم پروالاستیسیته میباشد و تغییرات ساختاری شبکه مرتبط با مفهوم ویسکوالاستیسیته. برای مثال، هیدروژل ها ترکیبی از شبکه های پلیمری و مولکول های آب میباشد. وقتی این مواد تحت بارگذاری مکانیکی یا تغییرات پتانسیل شیمیایی محیطی قرار میگیرند، تغییر شکل ایجاد شده به دو دلیل ایجاد میشود: ابتدا تغییر ساختار شبکه ماده که یک حرکت کوتاه مدت تلقی میشود و بعد از آن کوچ و جابه‌جایی مولکول های آب درون ساختار که یک حرکت بلند مدت نامیده میشود. دو پدیده ذکر شده بطور همزمان در ماده رخ داده که در شکل (۸) میتوان بصورت شماتیک این دو رخداد را مشاهده کرد.



شکل ۸: نحوه تغییر شکل اعمال شده حاصل از تغییر ساختار و کوچ مولکول های محلول [۲۸]

بدلیل اهمیت بسیار زیاد این مواد، مدل های ریاضی که بتواند رفتار مکانیکی این مواد را نشان دهند، بسیار بوده که در ادامه به کلیت مباحث مطرح شده در این مدل ها اشاره خواهد شد.

اولین تئوری در مورد انتقال جرم در مواد الاستیک در سال ۱۸۷۸ توسط گیسیس [۴۱] ارائه شد و در آن یک ماده الاستیک با تغییر شکل های بزرگ در نظر گرفته شد که با استفاده از تئوری ترمودینامیک، آن ماده به جذب مایع اقدام میکرد. باید بیان شود که مدل معروف به پروالاستیسیته که یک مدل شبیه به مدل گیسیس بود، از ترکیب روابط ترمودینامیک و قوانین دارسی توسط بایوت ارائه شد. تئوری پروالاستیسیته در آن نقطه متوقف نشد و بهبود های بسیاری توسط دانشمندان دیگر بر روی آن صورت گرفت. برای مثال، یکی از روش های بهبود این تئوری، ترکیب کردن آن با روابط ویسکوالاستیسیته میباشد که به طرق مختلفی میتوان این ترکیب را صورت داد. تمام روش های ارائه شده در این باره را میتوان در دو دسته طبقه بندی کرد: رویکرد تک فازی و رویکرد چند فازی. در رویکرد اول، ژل های پلیمری به عنوان یک ماده تک فاز در نظر گرفته میشوند که در برگیرنده اجزاء متفاوتی میباشد. اما در رویکرد دوم [۴۲-۴۷] ژل های پلیمری را ماده ای با حداقل دو فاز در نظر میگیریم: فاز پلیمری و فاز محلول. نام گذاری و جداسازی فاز ها، اولین بار توسط کاکاوو [۴۸] بیان شد. البته باید بیان کرد که رویکرد تک فازی نسبت به رویکرد چند فازی از نظر ترمودینامیکی، پایه و اساس بسیار قوی تری دارد.

یوهانگ هو و ژیانگ سو [۴۹] مقاله ای را به چاپ رسانده اند که تعریف بسیار دقیقی از رویکرد های تک فازی و چند فازی در آن بیان شده است که برای کسب درک بهتر نسبت به دو رویکرد اصلی بیان شده، مطالعه این مقاله به شدت توصیه میشود. البته این مقاله تمام فرمول ها را بر اساس شرایط دما-ثابت بیان کرده است که برای حل این مشکل، میتوان به سایر مقالات مراجعه کرد.

همانطور که بیان شد مقالات بسیاری در رابطه با شبیه سازی همزمان خواص ویسکوالاستیک و پروالاستیک ژل ها به چاپ رسیده اند [۵۵-۵۸].

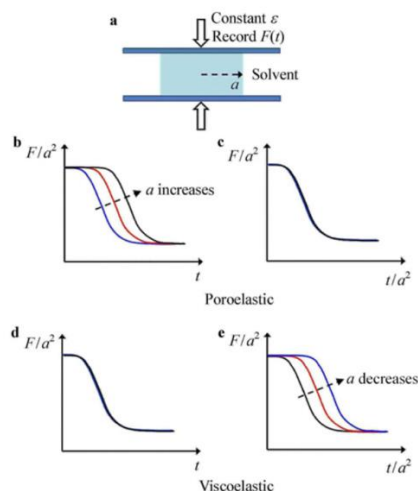
[۴۹] که اغلب با رویکردی تک فازی توانسته اند سازگاری این مدل را، بعضاً در حالت ۲-بعدی و ۳-بعدی [۵۸-۵۶]، به اثبات برسانند. گذشته از دو رویکرد بیان شده در بالا، هستند مقالاتی که این مواد را با مدل های مفهومی دیگری شبیه سازی کرده اند. برای مثال، وانگ و هونگ [۵۹] مدل ماده ساده ای را با استفاده از مدل ویسکوالاستیسیته کلین-وویت [۶۰] توسعه داده اند که از آن برای نوشتن یک کد عددی المان محدود استفاده شده است. در این مدل با ردیابی همزمان مولکول های محلول و حرکت شبکه پلیمری، توانستند میدان های ناهمگن تنش و پتانسیل شیمیایی را نمایان کنند. این روش، که میتوان گفت نمونه ای جدیدتر و بهبود یافته تر از مدل فلوری-هاگین [۶۱] در مورد اثر متقابل محلول و شبکه نامید، با استفاده از ترمودینامیک غیرتعادلی توسعه داده شده است که در آن هدررفتگی انرژی حاصل از خواص ویسکوالاستیسیته و پروالاستیسیته میباشد.

• جداسازی پروالاستیسیته و ویسکوالاستیسیته:

با توضیحات داده شده و موارد ذکر شده میتوان دریافت که بررسی همزمان دو پدیده ویسکوالاستیسیته و پروالاستیسیته در یک ماده، مشخص کردن خواص آن ماده را بسیار پیچیده و مشکل میسازد [62-71]. به همین دلیل، شناسایی شرایطی مختلف که در هر کدام یکی از این دو پدیده بصورت قالب عمل کنند، بسیار ارزشمند و مهم است. به بیان دیگر، باید مقیاس های زمانی خاصی را شناسایی کرد که در آن ها بتوان با تقریب خوبی فرض کرد که پدیده های ویسکوالاستیسیته و پروالاستیسیته هر کدام بصورت مستقل عمل کرده و همزمان رخ نمیدهند. همانطور که گفته شد، مقالات بسیاری این دو پدیده را بصورت کوپل و همزمان مورد بررسی قرار داده اند، اما مقالاتی که به مشخص کردن این مقیاس های زمانی پرداخته باشند بسیار کم تعداد میباشند. مقالاتی که قادر باشند تا تشخیص دهند کدام رفتار بصورت رفتار قالب ماده میتواند در هر بازه زمانی محسوب شود. ویسکوالاستیسیته یا پروالاستیسیته؟

برخی تئوری ها بیان میکنند که شناسایی آنکه کدام پدیده بصورت قالب در مقیاس های زمانی مختلف عمل میکند، میتواند از طریق خواص مشخصه ماده صورت گیرد. خواص مشخصه شامل ضریب نفوذ موثر محلول D و زمان ویسکوالاستیک τ_v میشود. با استفاده از این دو، میتوان خاصیتی از ماده به نام طول مشخصه را تعریف کرد که برابر است با $\sqrt{D\tau_v}$. طول مشخصه، طولی است که در آن مولکول های محلول در زمان τ_v میتوانند طی کنند. با استفاده از خواص مشخصه مواد میتوان مشاهدات میکروسکوپی که در طول مقیاس های زمانی

مختلف ثبت شده اند را مورد بررسی قرار داد تا شناسایی کرد که در هر مقیاس زمانی آیا پدیده ویسکوالاستیک یا پروالاستیک پایان یافته است و یا هنوز آغاز نشده است. در نتیجه، اگر طول نمونه آزمایشگاهی خود را بسیار بزرگتر و یا بسیار کوچکتر از طول مشخصه ماده قرار دهیم، در مقیاس های زمانی مختلف، پدیده های ویسکوالاستیک و پروالاستیک بصورت خاصیت قالب آن ماده عمل خواهند کرد و اینگونه میتوان هرکدام از آن ها را بصورت جداگانه مورد بررسی قرار داد. برای مثال، یک ژل به شکل دیسک با شعاع a را مطابق شکل (۹a) در نظر گیرید که با استفاده از یک جفت صفحه موازی، مورد تست آسودگی قرار گرفته و در کرنش ثابتی نگه داشته شده است. اگر نیروهای عکس العمل را بصورت تابعی از زمان ضبط کنیم، میتوان رفتار مکانیکی دیسک را تحت بررسی قرار داد و نشان داد که در چه زمان هایی دیسک مانند یک ماده پروالاستیک عمل میکند و در چه زمان هایی مانند یک ماده ویسکوالاستیک.



شکل ۹: (a) یک دیسک در تست آسودگی-تنش، (b) منحنی F/a^2 بر حسب t که نشان دهنده رفتار یک ماده پروالاستیک میباشد، (c) منحنی F/a^2 بر حسب t/a^2 برای یک ماده پروالاستیک، (d) منحنی F/a^2 بر حسب t برای یک ماده ویسکوالاستیک، (e) منحنی F/a^2 بر حسب t/a^2 برای یک ماده ویسکوالاستیک [۵۳]

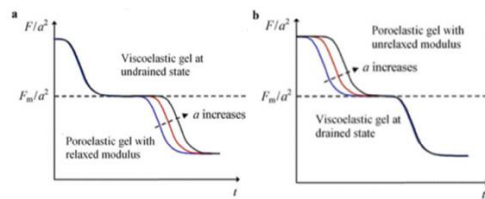
اگر دیسک را مانند یک ماده پروالاستیک در نظر گیریم، بعد از تحت فشار قرار گرفتن، نیروهای عکس العمل که بصورت تابعی از زمان ضبط شده اند، بصورت شکل (۹b) کاهش پیدا میکنند. جابه جایی و کوچ مولکول های محلول در طول شعاع دیسک به سمت بیرون، منجر به آسودگی پروالاستیک میشود. وابستگی منحنی F/a^2 بر حسب t را نسبت به ابعاد نمونه ها میتوان در شکل (۹b) مشاهده کرد و نتیجه ای که حاصل میشود آن است که هرچه ابعاد نمونه بزرگتر باشد، زمان آسودگی پروالاستیک کمتر است. علاوه بر این، میتوان عدم وابستگی منحنی F/a^2 بر حسب t/a^2 را در شکل (۹c) مشاهده کرد که نقش ابعاد و زمان را جهت تکمیل پدیده پروالاستیسیته در نمونه هایی با ابعاد مختلف را نشان میدهد [۷۲-۷۴، ۵۲]. حال دیسک مورد نظر را به عنوان یک لاستیک با رفتار ویسکوالاستیک در نظر گیرید. در این حالت، تنش آسودگی ویسکوالاستیک نتیجه بازچینش زنجیره های پلیمری بصورت محلی میباشد. به دلیل آنکه بازچینش خاصیتی محلی میباشد، این رخداد مستقل از ابعاد و اندازه نمونه است. در نتیجه، منحنی F/a^2 بر حسب t در شکل (۹d) مستقل از ابعاد است. اما منحنی F/a^2 بر حسب t/a^2 در شکل (۹e) مشهودی به ابعاد ماده را نشان میدهد.

کی مینگ وانگ [۵۳] یکی از افرادی میباشد که یک تئوری با این مفهوم را توسعه داده است. با تبدیل فرمولاسیون ارائه شده به قالب مدل المان محدود، میتوان جداسازی این دو پدیده را بصورت کامل مشاهده کرد و آن ها را بصورت جداگانه در یک ماده مورد بررسی قرار داد. مدل ارائه شده بر اساس تئوری بایوت و چند مدل بهبود یافته دیگر [۴۹-۵۳] بنا نهاده شده است. در این روش، تاکید بیشتری بر روی خواص ویسکوالاستیک مواد صورت گرفته و تمام خواص مشخصه ماده را در دو حالت آسوده (relaxed) و ناآسوده (unrelaxed) ویسکوالاستیکی بررسی میکند. اگر D_U و D_R را ضریب نفوذ موثر ماده در حالت ناآسوده و آسوده به ترتیب در نظر گیریم، طول مشخصه ژل در دو حالت بیان شده به ترتیب برابر خواهد بود با:

$$\Lambda_R = \sqrt{D_R \tau_{\max}} \quad \Lambda_U = \sqrt{D_U \tau_{\min}} \quad (18)$$

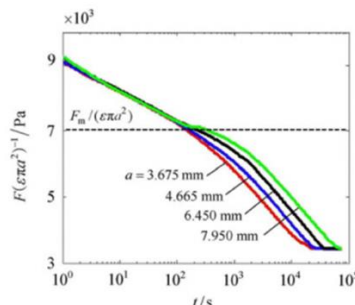
این روش با یک تست آسودگی-تنش میتواند به خوبی نشان داده شود. پس آزمایشی شبیه به تست شکل (۹a) را انجام میدهم. برای قسمت اول تست، شعاع نمونه را بسیار بزرگ تر از طول مشخصه آسوده ماده در نظر میگیریم، $a \gg \Lambda_R$. میتوان دید که در این حالت مقیاس زمانی آسودگی پروالاستیک ماده بسیار بزرگتر از مقیاس زمانی برای آسودگی ویسکوالاستیک ماده میباشد. در نتیجه، منحنی آسودگی-تنش در ابتدا مستقل از ابعاد نمونه است و ماده میتواند به عنوان یک لاستیک با خاصیت قالب ویسکوالاستیک در نظر گرفته شود. اما با گذشت زمان و با کاهش نیرو به زیر یک سطح متوسط، F_m ، تاثیر خواص ویسکوالاستیک محو شده و خواص پروالاستیک، بصورت

قالب، رفتار ماده را در بلندمدت تحت کنترل خود درآورده و منحنی آسودگی-تنش ماده به ابعاد نمونه وابستگی نشان میدهد، شکل (۱۰a). میتوان با استفاده از این منحنی، خواص ویسکوالاستیک و پروالاستیک ماده را بصورت جداگانه بدست آورد [۷۲، ۷۵، ۷۶].



شکل ۱۰: منحنی جداسازی خواص پروالاستیسیته و ویسکوالاستیسیته در یک ژل، (a) برای ابعاد بسیار بزرگ، (b) برای ابعاد بسیار کوچک [۵۳]

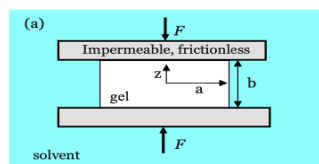
در مرحله بعد، شعاع نمونه را بسیار کوچک تر از طول مشخصه نآسوده ماده قرار میدهم، $a \ll \Lambda_R$. در این حالت، مقیاس زمانی برای آسودگی پروالاستیک ماده بسیار کوچکتر از مقیاس زمانی ماده برا آسودگی ویسکوالاستیک میباشد. در نتیجه، ژل در لحظه های ابتدایی بصورت یک ماده پروالاستیک خالص رفتار میکند و بخاطر شعاع کم نمونه، مولکول های محلول به محض اعمال بار، شروع به خارج شدن از آن کرده و به همین دلیل وابستگی منحنی آسودگی-تنش به ابعاد نمونه در شکل (۱۰b) کاملاً مشهود است، اما با گذر زمان و کاهش نیرو به زیر یک سطح متوسط، F_m ، خواص پروالاستیک ماده شروع به کاهش یافتن و ناپدید شدن کرده و رفتار ویسکوالاستیک بصورت خاصیت قالب بر ماده نمایان میشود. به همین دلیل، در منحنی آسودگی تنش، عدم وابستگی آن به ابعاد نمونه مشهود است (شکل (۱۰b)). بطور مشابه، رفتار ویسکوالاستیک و پروالاستیک ماده را میتوان بصورت جداگانه در مقیاس های زمانی مربوط به هر خاصیت مشخص کرد. برای مثال، خواص ماده پلی اکریل آمید- آلژینات که نوعی هیدروژل میباشد [۷۷-۷۹] با استفاده از مدل المان محدود این تئوری بدست آمده است [۷۴]. برای داشتن دیدی بهتر، در شکل (۱۱) داده های آزمایشگاهی این ماده نمایش داده شده است. این نتایج مربوط به نمونه هایی با شعاع های بسیار بزرگتر از طول مشخصه این ماده میباشد و تصدیق میکنند که خواص ویسکوالاستیک و پروالاستیک یک ژل میتوانند خود را بصورت جداگانه در مقیاس های زمانی مختلف آشکار کنند.



شکل ۱۱: نتایج آزمایشگاهی تست آسودگی-تنش پلی اکریل آمید-آلژینات [۵۳]

تئوری بالا میتواند کمک شایانی را در تسریع زمان شناسایی خواص مواد ارائه دهد، اما باید در نظر داشت که باز هم سوال هایی وجود دارند که این روش قادر به پاسخ دادن به آنها نمیشد. مشاهده و بررسی حالت گذرا در هر آزمایش از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. این تئوری قادر نیست تا دید کامل و درستی نسبت به حالت گذرای بین دو پدیده ویسکوالاستیک و پروالاستیک، در اختیار خواننده قرار دهد. سنگ کای [۸۰] با توسعه مدلی، توانست به خوبی حالت گذرا بین خاصیت ویسکوالاستیک و پروالاستیک را در یک ژل پلیمری نشان دهد. این مدل بر اساس تئوری بایوت پایه گذاری شده است و بیشتر مناسب تست های فشاری میباشد. این مدل با ارائه فرمولی برای بررسی رفتار آسودگی ژل های پلیمری تراکم پذیر، تلاش به استخراج خواص آن ماده میکند.

برای شروع، یک ژل دیسک مانند با ضخامت b و شعاع a را در نظر باید گرفت. برای بررسی از مختصات استوانه ای استفاده شده است (r, θ, z). دیسک را مورد تست آسودگی قرار داد و آن را تحت یک مقدار کرنش ثابت نگه داشته و نیروی عکس العمل را بصورت تابعی از زمان ضبط میکنیم.



شکل ۱۲: ابعاد ژل دیسک مانند [۵۳]

جابه‌جایی شعاعی، u ، تابعی از زمان و موقعیت شعاعی، اما مستقل از زاویه و ارتفاع می‌باشد، زیرا تغییر شکل دیسک را بصورت متقارن محوری فرض باید کرد. در نتیجه، تمام کرنش‌های برشی حذف شده و کرنش محوری در طول زمان مقدار ثابتی را به خود نسبت می‌دهد. اما کرنش حلقوی (hoop strain) و کرنش شعاعی (radial strain) که تابعی از زمان و موقعیت مکانی می‌باشند، در محاسبات باقی می‌مانند. باید توجه شود که جمع تنش محوری (σ_z) برابر با نیروی ضبط شده محوری ($F(t)$) توسط دستگاه آزمایش می‌باشد.

$$F(t) = -2\pi \int_0^a \sigma_z r dr \quad (19)$$

با در نظر گرفتن تراکم ناپذیری اجزاء و روابط حاکم بر جابه‌جایی مولکول‌های محلول که قبلاً بیان شده اند (۶، ۱۶)، روابط حاکم بر ماده پیش برده می‌شوند. با فرض آنکه ژل یک ماده ایزوتروپیک باشد و کرنش‌ها خطی رفتار کنند، معادلات حالت [۸۱] را برای ماده خواهیم نوشت. معادلات حالت بدست آمده بیانگر رابطه میان جابه‌جایی $u(r, t)$ ، پتانسیل شیمیایی $\mu(r, t)$ و تمرکز مولکول‌های محلول $c(r, t)$ می‌باشند و طبق فرمول‌های (۲۰-۲۲) بیان می‌شوند. برای اطلاع در مورد چگونگی بدست آمدن این روابط، میتوان به مقاله مرجع [۸۰] مراجعه کنید.

$$\frac{\partial(ru)}{r \partial r} + \varepsilon_z(t) = \Omega(C - C_0) \quad (20)$$

$$\frac{2(1-\nu)}{1-2\nu} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial(ru)}{r \partial r} \right] = \frac{\partial \mu}{G \Omega \partial r} \quad (21)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (22)$$

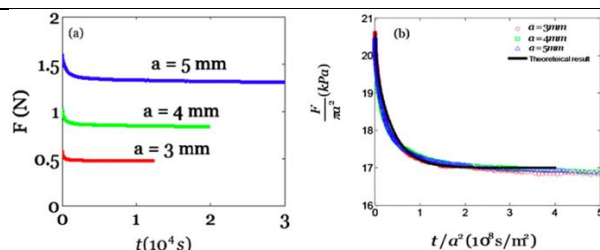
در معادلات بالا ε_z برابر با کرنش محوری، ν برابر با ضریب پواسون، G مدول برشی و D ضریب نفوذ ماده است. با استفاده از معادلات حالت، ابتدا شرایط مرزی برای دو زمان $t = 0$ و $t \rightarrow \infty$ بدست خواهند آمد. در $t = 0$ فرض شده است که بلافاصله بعد از اعمال نیرو، تغییر شکل بصورت همگن رخ دهد اما زمان آنقدر کوتاه است که مولکول‌های محلول فرصت خارج شدن از ساختار پلیمر را نداشته باشند. همچنین در زمان بی‌نهایت، $t \rightarrow \infty$ ، فرض می‌شود که ژل به تعادلی جدید دست پیدا کند و پتانسیل شیمیایی ژل با پتانسیل شیمیایی محیط یکسان شود. در این حالت، پس از رخداد پدیده آسودگی در ماده، تنش‌های حلقوی و شعاعی به صفر میل کرده و ناپدید می‌شوند. اما سوال اصلی آن است که از شروع آزمایش تا رسیدن به حالت تعادلی جدید چه اتفاقی برای تنش‌های موجود در نمونه رخ می‌دهد. با استفاده از معادلات حالت این ماده و شرایط مرزی، میتوان نوع رفتار ماده را بعد از اعمال ناگهانی بار تا زمان رسیدن به تعادل جدید بررسی کرد. با استفاده از روش تفکیک متغیرها و شرایط اولیه، معادلات حالت ماده حل خواهند شد. تنها نکته باقی مانده، حدس قالبی مناسب برای بیان میدان جابه‌جایی می‌باشد و در اینجا باید قالبی را برای میدان جابه‌جایی حدس زد تا بتواند فیزیک مسئله را توجیه کند. در این مقاله، قالب زیر در نظر گرفته شده است که در آن α یک ضریب و $f(r)$ تابعی از شعاع می‌باشد:

$$u(r, t) = \nu \varepsilon r + f(r) \exp(-\alpha t) \quad (23)$$

پس از حل معادلات با استفاده از شرایط مرزی حاکم بر مسئله و میدان جابه‌جایی در نظر گرفته شده، نیروی محوری به عنوان تابعی از زمان بدست خواهد آمد:

$$\frac{F(t)}{G \varepsilon \pi a^2} = 2(\nu + 1) - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \left(-4J_1(\lambda_n) + \frac{2(1-\nu)}{1-2\nu} \lambda_n J_0(\lambda_n) \right) \exp\left(-\lambda_n^2 \frac{Dt}{a^2}\right) \quad (24)$$

اکنون معادله ای که برای تعبیر رفتار مکانیکی یک ماده نیاز بود، بدست آمده است. معادله ای شامل ضریب پواسون، مدول برشی و ضریب نفوذ ماده. با مطابقت دادن داده‌های آسودگی آزمایشگاهی یک ماده با فرمول مطرح شده، میتوان این سه را برای هر ماده به دست آورد. در شکل (۱۳b)، میتوان تطابق فرمول بدست آمده با داده‌های آزمایشگاهی را مشاهده کرد.



شکل ۱۳: (a) نتایج حاصل تست آسودگی برای نمونه های هیدروژل آلژینات با شعاع مختلف، (b) منحنی رسم شده $F/\pi a^2$ بر حسب t/a^2 برای تمام نمونه ها و مقایسه آن با معادله ارائه شده [۵۳]

با روش بیان شده، اکنون میتوان دید بهتری در رابطه با پدیده هایی که در طول آزمایش در ماده رخ میدهد کسب کرد. برای مثال، نحوه تغییرات پتانسیل شیمیایی که از مهمترین مفاهیم مرتبط با این مواد میباشد را میتوان به صورت فرمول بندی شده بررسی کرد و رنج تغییرات آن را در جای جای نمونه مشاهده کرد.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله مروری، سعی شد تا روش های مختلف بررسی رفتار مکانیکی هیدروژل ها به طور کلی شرح داده شود. همانطور که در ابتدا بیان شد، رفتار پرو-ویسکوالاستیک مهمترین زمینه مطالعاتی برای بررسی رفتار ژل های نفوذپذیر میباشد که محققان هم اکنون نیز در حال بهبود منابع موجود در این زمینه میباشند. به همین دلیل، در اینجا تلاش شد تا این مبحث بصورت تخصصی زیر نظر قرار گیرد. روابط و مراجع ذکر شده در این نوشتار، میتواند خواننده را در زمینه مدلسازی المان محدود هیدروژل ها با استفاده از تئوری های مختلف یاری دهد. همچنین روش های شناسایی خواص ژل های پلیمری با استفاده از داده های آزمایشگاهی در این مقاله مروری بیان شده اند که میتوانند با تسریع در زمان شناسایی خواص مواد، زمان انتخاب ماده مناسب را برای هر فرد به شدت کوتاه کنند.

منابع و مراجع

- [1] N.A. Peppas, A.R. Khare, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 11 (1993) 1–35.
- [2] Tuszynski MH, Weidner N, McCormack M, Miller I, Powell H, Conner J. Grafts of genetically modified Schwann cells to the spinal cord: survival, axon growth, and myelination. *Cell Transplantation*. 7(2):187.
- [3] Fass JN, Odde DJ. Tensile force-dependent neurite elicitation via anti- 1 integrin antibody-coated magnetic beads. *Biophysical journal*. 2003;85(1):623-36.
- [4] Grimshaw PE, Nussbaum JH, Grodzinsky AJ, Yarmush ML. Kinetics of electrically and chemically induced swelling in polyelectrolyte gels. *The Journal of Chemical Physics*. 1990; 93:4462.
- [5] Heidemann SR, Buxbaum RE. Growth cone motility. *Current opinion in neurobiology*. 1991;1(3):339
- [6] Osada Y, Ross-Murphy SB. Intelligent gels. *Scientific American*. 1993;268(5):42- 7.
- [7] Williams D F 2008 On the mechanisms of biocompatibility *Biomaterials* 29 2941–53
- [8] Eccleston GM. The design and manufacture of medicines. 3rd ed. Aulton's *Pharmaceutics*, Churchill, Livingston, Elsevier; 2007. p. 598–605.
- [9] Medaghiale M, Demitri C, Sannino A, Ambrosio L. *Burn Trauma* 2014:153–61.
- [10] Beldon P. *Wound Essentials* 2010;5:140–4.
- [11] Stashak TS. *Clin Tech Equine Pract* 2004;3:148–63.
- [12] E. Caló, V. V. Khutornyanskiy, Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products, *European Polymer Journal*, Received 14 October 2014 , Received in revised form 17 November 2014 Accepted 19 November 2014, Available online 28 November 2014
- [13] Murphy PS, Evans GRD. *Plast Surg Int* 2012;2012:1–8.
- [14] E. M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, Received 14 March 2013, Received in revised form 7 July 2013 Accepted 8 July 2013, Available online 18 July 2013
- [15] Hoare TR, Kohane DS. *Polymer* 2008;49:1993–2007.
- [16] Drury JL, Mooney DJ. *Biomaterials* 2003;24:4337–51.
- [17] Chen J, Blevins WE, Park H, Park K. *J Control Release* 2000;64:39–51.

- [18] Hunt JA, Chen R, van Veen T, Bryan N. J Mater Chem B 2014;2:5319–38.
- [19] Jabbari E, Yaszemski MJ, Currier BL. EP 1 664 168 B1; 2006.
- [20] Lee KY, Mooney DJ. Chem Rev 2001;101:1869–80.
- [21] K.S. Anseth, C.N. Bowman, L. Brannon-Peppas, Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials* 17 (1996) 1647-1657.
- [22] Mooney M. A theory of large elastic deformation. *J Appl Phys* 1940;11:582–92.
- [23] Rivlin R. Large elastic deformations of isotropic materials. IV. Further developments of the general theory. *Philos Trans Roy Soc Lond A: Math Phys Eng Sci* 1948;241:379–97.
- [24] Ogden R. Large deformation isotropic elasticity-on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. *Proc Roy Soc Lond A: Math Phys Eng Sci: Roy Soc* 1972:565–84.
- [25] Harvey Thomas Banks, Shuhua Hu and Zackary R. Kenz, A Brief Review of Elasticity and Viscoelasticity for Solids, *Adv. Appl. Math. Mech.*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-51.
- [26] Biot, M.A., 1941. General theory of three-dimensional consolidation. *J. Appl. Phys.* 12 (2), 155–164.
- [27] Flory, P.J., Rehner, J., 1943. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling. *J. Chem. Phys.* 11 (11), 521–526.
- [28] Wei Hong, Xuanhe Zhao, Jinxiong Zhou, Zhigang Suo, A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels , *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56 (2008) 1779–1793
- [29] D. Caccavo , G. Lamberti, PoroViscoElastic model to describe hydrogels' behavior , *Materials Science and Engineering C* 76 (2017) 102–113
- [30] Flory, P.J., 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY.
- [31] Feynman, R.P., Leighton, R.B., Sands, M., 1963. *The Feynman Lectures on Physics*. p. I-43-9.
- [32] Shawn A. Chester; A constitutive model for coupled fluid permeation and large viscoelastic deformation in polymeric gels, *Soft Matter*, 2012, 8, 8223
- [33] Mow, V.C., Kuei, S.C., Lai, W.M. and Armstrong, C.G., Biphasic creep and stress relaxation of articular cartilage compression: theory and experiments. *Journal of Biomechanical Engineering*, 1980, 102: 73-84.
- [34] Kovach, I.S., A molecular theory of cartilage viscoelasticity. *Biophysical Chemistry*, 1996, 59: 61-73.
- [35] Huang, C.-Y., Mow, V.C. and Ateshian, G.A., The role of flow-independent viscoelasticity in the biphasic tensile and compressive responses of articular cartilage. *Journal of Biomechanical Engineering*, 2001, 123:410-417.
- [36] Li, L.P., Herzog, W. and Korhonen, R.K., The role of viscoelasticity of collagen fibers in articular cartilage: axial tension versus compression. *Medical Engineering & Physics*, 2005, 27: 51-57.
- [37] Leipzig, N.D. and Athanasiou, K.A., Unconfined creep compression of chondrocytes. *Journal of Biomechanics*, 2005, 38: 77-85.
- [38] Cheng, S. and Bilston, L.E., Unconfined compression of white matter. *Journal of Biomechanics*, 2007, 40: 117-124.
- [39] Ji, B. and Bao, G., Cell and molecular biomechanics: perspectives and challenges. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2011, 24: 27-51.
- [40] Buehler, M.J., Multiscale mechanics of biological and biologically inspired materials and structures. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2010, 23: 471-483.
- [41] Gibbs, J.W., 1878. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. pp. 184, 201, 215.
- [42] E. Birgersson, H. Li, S. Wu, Transient analysis of temperature-sensitive neutral hydrogels, *J. Mech. Phys. Solids* 56 (2008) 444–466
- [43] M. Doi, Gel dynamics, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 052001.
- [44] J.C. Kurnia, E. Birgersson, A.S. Mujumdar, Finite deformation of fast response thermo-sensitive hydrogels, a computational study, *Polymer* 53 (2012) 2500–2508. 105
- [45] J.C. Kurnia, E. Birgersson, A.S. Mujumdar, Analysis of a model for pH-sensitive hydrogels, *Polymer* 53 (2012) 613–622
- [46] W.M. Lai, J.S. Hou, V.C. Mow, A triphasic theory for the swelling and deformation behaviors of articular cartilage, *J. Biomech. Eng.* 113 (1991) 245–258.
- [47] L. Feng, Y. Jia, X. Chen, X. Li, L. An, A multiphasic model for the volume change of polyelectrolyte hydrogels, *J. Chem. Phys.* 133 (114904) (2010) 114901–114908.
- [48] D. Caccavo, S. Cascone, G. Lamberti, A.A. Barba, A. Larsson, Drug delivery from hydrogels: a general framework for the release modeling, *Curr. Drug Delivery*

- [49] Yuhang Hu Zhigang Suo, VISCOELASTICITY AND POROELASTICITY IN ELASTOMERIC GELS, *Acta Mechanica Solida Sinica*, Vol. 25, No. 5, October, 2012
- [49] S.A. Chester, L. Anand, A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials, *J. Mech. Phys. Solids* 58 (2010) 1879–1906.
- [50] W. Hong, Z. Liu, Z. Suo, Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load, *Int. J. Solids Struct.* 46 (2009) 3282–3289.
- [51] W.Hong, X.Zhao, Z.Suo, Large deformation and electrochemistry of poly electrolyte gels, *J. Mech. Phys. Solids* 58 (2010) 558–577.
- [52] J. Zhang, X. Zhao, Z. Suo, H. Jiang, A finite element method for transient analysis of concurrent large deformation and mass transport in gels, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 093522
- [53] Q.-M. Wang, A.C. Mohan, M.L. Oyen, X.-H. Zhao, Separating viscoelasticity and poroelasticity of gels with different length and time scales, *Acta Mech. Sinica* 30 (2014) 20–27.
- [54] M.K. Kang, R. Huang, A variational approach and finite element implementation for swelling of polymeric hydrogels under geometric constraints, *J. Appl. Mech.* 77 (2010) 061004.
- [55] A.Lucantonio, P.Nardinocchi, L.Teresi, Transient analysis of swelling-induced large deformations in polymer gels, *J. Mech. Phys. Solids* 61 (2013) 205–218.
- [56] S.A. Chester, A constitutive model for coupled fluid permeation and large viscoelastic deformation in polymeric gels, *Soft Matter* 8 (2012) 8223–8233
- [57] X.Wang, W.Hong, A visco-poroelastic theory for polymeric gels *Proceeding of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 2012.
- [58] X.Zhao, S.J.A.Koh, Z.Suo, Nonequilibrium thermodynamics of dielectric elastomers, *Int. J. Appl. Mech.* 03(2011)203–217.
- [59] X. Wang and W. Hong, A visco-poroelastic theory for polymeric gels, 2012 *The Royal Society*
- [60] Reddy, J. R. 2008 *An introduction to continuum mechanics*. pp. 315–317. Cambridge, UK: Cambridge University Press
- [61] Huggins, M.L., 1941. Solutions of long chain compounds. *J. Chem. Phys.* 9 (5), 440.
- [62] Galli, M., Fornasiero, E., Gugnoni, J. and Oyen, M.L., Poroviscoelastic characterization of particle-reinforced gelatin gels using indentation and homogenization. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, 4:610–617
- [63] Mak, A.F., Unconfined compression of hydrated viscoelastic tissues: a biphasic poroviscoelastic analysis. *Biorheology*, 1986, 23: 371–383.
- [64] DiSilvestro, M.R. and Suh, J.-K.F., A cross-validation of the biphasic poroviscoelastic model of articular cartilage in unconfined compression, indentation and confined compression. *Journal of Biomechanics*, 2001, 34: 519–525.
- [65] DiSilvestro, M.R., Zhu, Q., Wong, M., Jurvelin, J.S. and Suh, J.-K.F., Biphasic poroviscoelastic simulation of the unconfined compression of articular cartilage: I-Simultaneous prediction of reaction force and lateral displacement. *Journal of Biomechanical Engineering*, 2001, 123: 191–197.
- [66] Wilson, W., van Donkelaar, C.C., van Rietbergen, B. and Huiskes, R., A fibril-reinforced poroviscoelastic swelling model for articular cartilage. *Journal of Biomechanics*, 2005, 38: 1195–1204. *ACTA MECHANICA SOLIDA SINICA* 2012
- [67] Olberding, J.E., and Suh, J.-K.F., A dual optimization method for the material parameter identification of a biphasic poroviscoelastic hydrogel: potential application to hypercompliant soft tissues. *Journal of Biomechanics*, 2006, 39: 2468–2475.
- [68] Julkunen, P., Wilson, W., Jurvelin, J.S., Rieppo, J., Qu, C.-J., Lammi, M.J. and Korhonen, R.K., Stress-relaxation of human patellar articular cartilage in unconfined compression: prediction of mechanical response by tissue composition and structure. *Journal of Biomechanics*, 2008, 41: 1978–1986.
- [69] Hoang, S.K. and Abousleiman, Y.N., Poroviscoelastic two-dimensional anisotropic solution with application to articular cartilage testing. *Journal of Engineering Mechanics*, 2009, 135: 367–374.
- [70] Chiravambath, S., Simha, N.K., Namani, R. and Lewis, J.L., Poroviscoelastic cartilage properties in the mouse from indentation. *Journal of Biomechanical Engineering*, 2009, 131: 011004.
- [71] Raghunathan, S., Evans, D. and Sparks, J.L., Poroviscoelastic modeling of liver biomechanical response in unconfined compression. *Annals of Biomedical Engineering*, 2010, 38: 1789–1800
- [72] Hui, C.Y., Lin, Y.Y., Chuang, F.C., et al.: A contact mechanics method for characterizing the elastic properties and permeability of gels. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 44, 359–370 (2006)
- [73] Li, Y., Tanaka, T.: Kinetics of swelling and shrinking of gels. *The Journal of Chemical Physics* 92, 1365–1371 (1990).

-
- [74] Zhao, X., Huebsch, N., Mooney, D.J., et al.: Stress-relaxation behavior in gels with ionic and covalent crosslinks. *Journal of Applied Physics* 107, 063509 (2010)
 - [75] Hu, Y.H., Zhao, X.H., Vlassak, J.J., et al.: Using indentation to characterize the poroelasticity of gels. *Appl. Phys. Lett.* 96, 121904 (2010)
 - [76] Cai, S., Hu, Y., Zhao, X., et al.: Poroelasticity of a covalently crosslinked alginate hydrogel under compression. *Journal of Applied Physics* 108, 113514 (2010)
 - [77] Gong, J.P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., et al.: Double- network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Advanced Materials* 15, 1155–1158 (2003) 156
 - [78] Zhao, X.H.: A theory for large deformation and damage of interpenetrating polymer networks. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60, 319–332 (2012)
 - [79] Wang, X., Hong, W.: Pseudo-elasticity of a double network gel. *Soft Matter* 7, 8576–8581 (2011)
 - [80] Sengqiang Cai, Yuhang Hu, Xuanhe Zhao, and Zhigang Suo, Poroelasticity of a covalently crosslinked alginate hydrogel under compression, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 108, 113514, 2010
 - [81] Y. Hu, X. Zhao, J. Vlassak, and Z. Suo, *Appl. Phys. Lett.* 96, 121904, 201.