مدل‌سازی کنش خزشی نانوکامپوزیت‌های پلی‌دی‌ال‌لاکتید/پلی‌کاپرولاکتون و شیشهٔ زیست‌فعال، تأثیر فاز استحکام بخش شیشهٔ زیست‌فعال، نویدبخش تولید پیچ‌های ترمیم لیگامان صلیبی قدامی

چکیده

پیش زمینه: مطالعهٔ کنش خزشی (creep behavior) یک سری از نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر (biodegradable) همچون پیچ‌های زیستی که به عنوان تجهیزات قابل کاشت در داخل بدن استفاده می‌شوند، یک موضوع حیاتی است. در این تحقیق، به منظور بررسی بیشتر کنش خزشی و خزشی - بازیابی این مواد زیستی، از چند مدل کلاسیک جهت بازسازی این کنش‌ها استفاده شد.

روش: کنش‌های خزشی و بازیابی نانوکامپوزیت‌های متشکل از آمیختهٔ پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر پلی دال لاکتید، PDLLA (poly-D,L-lactic acid)، و پلی‌کاپرولاکترون، PCL (polycaprolactone)، تقویت شده با مقادیر مختلف ۱، ۳ و۶ درصد وزنی از نانوذرات شیشهٔ زیست‌فعال m-BGn (modified bioactive glass nanoparticles) برای مدل‌سازی انتخاب شدند. چند فرضیهٔ مدل‌سازی همچون مدل توانی فایندلی (Findley)، مدل برگر (Burgers) و مدل ویبول (Weibull) استفاده شدند تا ارتباط بین نحوهٔ توزیع و پراکندگی فاز m-BGn بر کنش خزشی و بازیابی نهایی نانوکامپوزیت دریافت شود.

نتایج: در مدل فایندلی تأیید شد که کمترین مقدار پارامتر A و بیشترین مقدار پارامتر n متعلق به نمونه با بیشترین مدول الاستیک است. A دامنهٔ کُرنش خزشی گذرا «transient creep strain» و n پارامتر توانی زمان است و نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با آمیختهٔ PCL/PDLLA، دارای مقدار کمتر A و بیشتر n هستند که می‌توان به تأثیر بازدارندگی m-BGn در کُرنش خزشی مرتبط دانست. علاوه بر این نتایج، مدل برگر نشان داد که همه پارامترهای ویسکوالاستیک و ویسکوپلاستیک برای نانوکامپوزیت‌ها از مقادیر بیشتری نسبت به آمیخته‌های خالص PDLLA/PCL برخوردارند. این بدین معناست که افزودن نانوذرات شیشهٔ زیست‌فعال که منجر به کاهش کُرنش خزشی می‌شود، سبب افزایش مقادیر پیش‌بینی‌کنندهٔ مدل برگر شده است که این مقادیر با $\boldsymbol{\varepsilon(t)}$ رابطهٔ عکس دارد. علاوه بر این، مدل توزیع ویبول تصدیق می‌کند که افزودن m-BGn به داخل آمیخته‌های پلیمری PDLLA/PCL منجر به کاهش مقادیر بازیابی کرنشی ویسکوالاستیک می‌شود. این اثر نیز می‌تواند ناشی از تاثیر بازدارندگی m-BGn بر کنش بازیابی خزشی نانوکامپوزیت‌ها باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج به دست آمده از مدل سازی کنش خزش- بازیابی آمیخته‌های PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن ثابت کرد که نانوذرات استحکام بخش شیشهٔ زیست‌فعال یک نقش ممانعت‌کنندگی مناسب در کنش‌های خزشی و بازیابی خزشی بازی می‌کنند.

کلمات کلیدی: آمیختهٔ PDLLA/PCL، نانوذرات شیشهٔ زیست‌فعال، کنش‌های خزشی و خزشی- بازیابی، مدلسازی ریاضی

دریافت مقاله: ۴ ماه قبل از چاپ؛ **مراحل اصلاح و بازنگری:** ۱ بار؛ **پذیرش مقاله:** ۳ ماه قبل از چاپ

[*]دکتر جواد اسماعیل‌زاده، [**]دکترسعید حصارکی، [**]دکتر سیدمحمدمحمدی هادوی، [***]دکتر محمد حسین ابراهیم زاده

[*]مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، اسفراین، ایران
[**]گروه بیومتریال، دانشکده نانوفناوری و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، تهران، ایران
[***]مرکز تحقیقات ارتوپدی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

نویسنده مسئول:
دکتر جواد اسماعیل‌زاده
Email:
Esmaeilzadehj@Esfarayen.ac.ir

مقدمه

کامپوزیت‌های پایه پلیمری و از جملهٔ آنها «پیچ‌های زیستی»، به منظور کاشتن در داخل بدن و برای دوره‌های زمانی نسبتا طولانی به کارمی‌روند. این مواد دارای خاصیت مکانیکی ویژه‌ای هستند که وابسته به زمان و تنش‌های اعمال شده تغییر می‌کند[(۱)]. علاوه بر این، ضروری است که این کاشتنی‌ها تحت بارهای دائمی به طور قابل توجهی دچار تغییر فرم نشوند که در صورت بروز این کاستی ممکن است جابجایی‌های اضافی در داخل تونل استخوانی ایجاد شود. برای این منظور، در طراحی موادی که جهت استئوسنتز (پیچ‌ها و صفحات) استفاده می‌شوند باید این مقوله را در نظر گرفت که این مواد مقاومت خزشی نسبتاً بالایی از خود بروز دهند. خزش (creep)، یک فرایند تغییر فرم دایمی و آهسته است که در شرایط بارگذاری ثابت، در مقادیر کمتر از بار تسلیم[۱] مواد برای دوره‌های زمانی طولانی مدت اتفاق می‌افتد[(۲)].

1. Yield: (واژه مصوب فرهنگستان زبان فارسی) تغییر شکل مومسان جسم جامد که بر اثر تنش بیش از حد کشسانی پدید آید.

به عبارت دیگر خزش، یک کنش ویسکوالاستیک - ویسکوپلاستیک معمول است که در آن کُرنش (strain) با گذشت زمان افزایش می‌یابد[۳]. بازیابی خزش همچنین کنشی است که مربوط به بخش باربرداری است که با یک کرنش بازیابی شده سریع آغاز و در ادامهٔ روند بازیابی خزشی به تدریج با گذشت زمان کاهش می‌یابد تا به یک مقدار ثابت برسد[۴]. در این زمینه فاکتورهای متعددی همچون ماهیت زمینهٔ پلیمری، اندازه، مورفولوژی (ریخت‌شناسی)، کسر حجمی و توزیع فاز پرکننده در داخل زمینهٔ پلیمری ممکن است کنش خزشی و بازیابی خزشی کامپوزیت‌های پایه پلیمری را تحت تاثیر قرار دهد[۵تا۷].

ما در گذشته کنش‌های مکانیکی آمیخته‌های PDLLA[۲]/PCL[۳] و نانوکامپوزیت‌های آن را با هدف نویدبخش برای کاربرد به عنوان پیچ‌های ترمیمی رباط صلیبی قدامی (ACL) مورد مطالعه قرار دادیم[۸و۹]. علاوه براین، کنش‌های خزشی و بازیابی خزشی سیستم‌های PDLLA/PCL اصلاح شده با شیشهٔ زیست‌فعال در کاری دیگر مورد بررسی قرار گرفت[۱۰]. در مقالهٔ حاضر، کنش خزشی و بازیابی خزشی آمیختهٔ پلیمری PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن با شیشهٔ زیست‌فعال، تحت تنش‌ها و دماهای مختلف توسط برخی از مدل‌های معمول خزشی، بازسازی و بررسی شدند. هدف این کار، آشکار کردن تأثیر ترکیب کامپوزیت و افزودن شیشهٔ زیست‌فعال بر روی تغییر فرم ویسکوالاستیک سیستم‌های دو جزئی پلیمری PDLLA/PCL بود. اثر فاز پرکننده بر کنش خزشی و بازیابی خزشی کامپوزیت‌های پلیمری و مدل‌سازی آن به دفعات بررسی شدند[۱۱و۱۲]. به عنوان نمونه، در یک مطالعه، اثر الیاف چوب بر کنش خزشی «پلی‌بوتیلن ادیپاترفتالات/پلی‌لاکتیک اسید» (PLA/PBAT[۴]) آنالیز شدند و به وسیلهٔ مدل برگر و مدال توانی فایندلی بازسازی شدند[۱۳]. نتایج نشان می‌دهدکه الیاف چوب می‌توانند عملکرد خزشی آمیخته‌های PBAT/PLA را از طریق افزایش در پارامترهای برگر و کاهش در پارامتر توانی A بهبود بخشند. در تحقیقی دیگر، روند خزشی الیاف PLA/PCL آنالیز و داده‌های حاصل مدل‌سازی خطی شدند، نتایج نشان داد که یک آستانهٔ تنش وجود دارد که در کمتر از آن مدل برگر به منظور پیش‌بینی کنش خزشی می‌تواند به کار رود، در مقادیر بالاتر از آستانهٔ تنشی که سیستم کنش ویسکوالاستیک غیرخطی دارد مدل برگر قابل استفاده نیست[۱۴].

بهترین بررسی‌های ما، هیچ نوع آنالیز و یا داده‌ای بر روی مدل‌سازی کنش خزشی کامپوزیت‌های پلیمری سه جزئی به خصوص بر روی سیستم PDLLA/PCL و شیشهٔ زیست‌فعال نشان نداده است. بنابراین مطالعه بیشتر بر روی کنش‌های خزشی نیازمند تحقیقات عمیق‌تری است. در این مقاله اثرات نانوذرات شیشهٔ زیست‌فعال بر روی مدل‌سازی کنش‌های خزشی و بازیابی خزشی آمیخته‌های PDLLA/PCL در طی به کارگیری تنش‌ها و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش‌های تجربی

نانوکامپوزیت‌های PDLLA/PCL/m-BGn[۵] با استفاده از تکنیک ریخته‌گری انحلالی تهیه شدند که جزئیات روش ساخت آنها در مقالهٔ گذشته تشریح شده است[۹]. آزمایش‌های خزشی و بازیابی خزشی در حالت کشش و در ناحیهٔ ویسکوالاستیک خطی برای آمیخته‌های خالص PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن با مقادیر ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی فاز پرکنندهٔ m-BGn، با استفاده از آنالیزگر مکانیکی-دینامیکی[۶] انجام شد. کُرنش‌های خزشی و بازیابی به صورت تابعی از زمان تعیین شدند و آزمون‌ها در شرایط مختلف همچون دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و تنش ۳ مگاپاسکال (۲۵ C°-۳ MPa)، دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و تنش ۳ مگاپاسکال (۳۷ C°-۳ MPa) و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و تنش ۶ مگاپاسکال (۳۷ C°-۶ Mpa) انجام شدند. همچنین مدت زمان اندازه‌گیری‌های خزشی و بازیابی به ترتیب ۲۰ دقیقه و ۳۰ دقیقه انتخاب شد. نمونه‌های مستطیل شکل با ابعاد ۵mm ×۰/۵mm × ۲۰mm (ضخامت×پهنا×طول) برای هر مورد آزمون استفاده شد. جهت مدل‌سازی خزشی و بازیابی، به ترتیب از مدل توانی فایندلی و مدل برگر و همچنین مدل توزیع ویبول استفاده شد.

نتایج

کنش‌های خزشی و بازیابی خزشی PDLLA/PCL با مقادیر متفاوت از فاز پرکنندهٔ m-BGn در دماهای کاربردی ۲۵ و ۳۷ درجهٔ سانتی‌گراد (مشابه دمای بدن انسان) و تنش‌های ۳ و ۶ مگاپاسکال با جزئیات در بررسی گذشته مطالعه شدند[۱۰]. به

2. poly-D,L-lactic acid.
3. Polycaprolactone.
4. poly Butylene adipateterephthalate.
5. modified bioactive glass nanoparticles.
6. DMA-triton, Tritec 2000 DMA, Triton Technology Co. England.

جدول۱- مقادیر میانگین پارامترهای به دست آمده از مدل توانی فایندلی منطبق شده بر نمونه‌های آمیخته PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن

Test condition	25°C / 3 MPa		37°C / 6 MPa		37°C / 6 MPa	
Model parameters	**A**	**n**	**A**	**n**	**A**	**n**
PDLLA/PCL blends	12.48	0.0077	38.9	0.0085	19.15	0.0148
PDLLA/PCL/1wt% m-BGn	12.25	0.007	15.28	0.0112	17.76	0.01652
PDLLA/PCL/3wt% m-BGn	0.0396	0.4571	21.14	0.011	21.53	0.01585
PDLLA/PCL/6wt% m-BGn	3.484	0.007	7.146	0.022	13.15	0.01886

MPa: Mega pascal; PDLLA: poly-D,L-lactic acid; PCL: Polycaprolactone; m-BGn: modified bioactive glass nanoparticles

منظور بررسی بیشتر تأثیر افزودن m-BGn در کنش‌های خزشی و بازیابی، چندین مدل مورد استفاده قرار گرفت. یکی از پرکاربردترین مدل‌های خزشی اساسی، مدل توانی است که توسط فایندلی و همکارانش توسعه یافته است[۱۵]. معادلهٔ رابطه توانی به صورت زیر (رابطه ۱) تعیین می‌شود:

رابطه (۱):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o + At^n$$

در رابطه ۱، $\varepsilon(t)$ و ε_o به ترتیب کُرنش خزشی در زمان t و کُرنش اولیه است. A دامنه کُرنش خزشی گذرا و n پارامتر توانی زمان است. مقادیر ε_o را می توان از نقطهٔ اول دریافت شده از آزمون خزش به دست آورد و پارامترهای A و n را می‌توان از انطباق مدل توانی بر داده‌های خام خزشی به دست آورد. نتایج مدل توانی منطبق شده بر داده‌های حاصل از آزمون خزشی برای انواع نمونه‌های آزمایشی و همچنین شرایط مختلف آزمونی در جدول ۱ آورده شده است.

همچنین، منحنی مدل توانی برای آزمون‌ها تحت شرایط مختلف تطبیق داده شده است. مدل توانی فایندلی از تطابق خوبی با داده‌های کُرنش خزشی آزمایشگاهی برای آمیختهٔ PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن برخوردار است.

همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود برای آزمون‌هایی که در شرایط (۳ MPa-۲۵ C°) انجام شده است، مقادیر پارامتر A و n به صورت تابعی از مقدار m-BGn به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. با در نظر گرفتن نتایج خزش آمیختهٔ PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن می‌توان دریافت که نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی شیشهٔ زیست‌فعال دارای بهترین کنش خزشی در مقایسه با نمونه‌های دیگر است[۱۰]. مفهوم آن این است که این نمونه در داخل بدن انسان نوعی کاشتنی است که دیرتر دچار تغییر فرم می‌شود. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که این نانوکامپوزیت کمترین A و بیشترین n را دارد. این روند به طور واضحی برای نتایج سایر آزمون‌های خزش در شرایط دیگر دیده می‌شود، جایی که نمونه با سطح کُرنش خزشی کمتر، بیشینه A و کمینه n را دارد.

مدل شناخته شدهٔ مهم دیگری که برای مطالعهٔ کنش ویسکوالاستیک-ویسکوپلاستیک نانوکامپوزیت‌ها با مقادیر مختلف شیشه و آمیختهٔ پلیمری خالص استفاده شد، مدل برگر بود. کُرنش کلی در مدل برگر به صورت زیر (رابطه ۲) تعریف می شود.

رابطه (۲):

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_E} + \frac{\sigma}{E_{VI}}\left(1 - \exp\left(\frac{-tE_{VI}}{\eta_{VI}}\right)\right) + \frac{\sigma}{\eta_{VP}}t$$

در رابطهٔ ۲، E_E مدول الاستیک، EV_I مدول ویسکوالاستیک و همچنین η_{VI} و η_{VP} به ترتیب گرانروی ویسکوالاستیک و گرانروی ویسکوپلاستیک و $\boldsymbol{\sigma}$ تنش اعمال‌شده و t زمان خزش است. منطبق کردن مدل برگر بر داده‌های آزمایشگاهی، مقادیر متغیر E_E، E_{VI} ، η_{VI} و η_{VP} را به دست می‌دهد. مقادیر حاصل برای چهار متغیر مدل برگر در جدول ۲ نمایش داده شده است. مدل برگر منطبق شده بر داده‌های آزمایشگاهی از تطابق خوبی برای آمیخته و نانوکامپوزیت‌های آن برخوردار است.

همهٔ پارامترهای ویسکوالاستیک و ویسکوپلاستیک برای نانوکامپوزیت‌ها دارای مقادیر بالاتری در مقایسه با آمیختهٔ

جدول ۲- مقادیر میانگین پارامترهای به دست آمده از مدل پیش‌بینی برگر منطبق شده بر نمونه‌های آمیخته PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن

	Condition	Sample	η_{VI}(GPa.s)	E_{VI}(GPa)	η_{VP}(GPa.s)	E_E(MPa)
a	σ (MPa) = 3T(ºC)=25	PDLLA/20PCL	0.3615	0.355	32.9	0.752
		PDLLA/20PCL/1wt % m-BGn	0.8473	0.6350	54.57	1.355
		PDLLA/20PCL/3 wt % m-BGn	8.88	3.52	79.1	4.462
		PDLLA/20PCL/6 wt % m-BGn	6.294	2.536	58.55	2.264
b	σ (MPa) = 3T(ºC)=37	PDLLA/20PCL	0.439	0.181	17.8	1.23
		PDLLA/20PCL/1wt % m-BGn	0.6168	0.308	21.31	0.8711
		PDLLA/20PCL/3 wt % m-BGn	0.8716	0.4561	30.73	1.57
		PDLLA/20PCL/6 wt % m-BGn	2.344	0.6617	64.3	0.965
c	σ (MPa) = 6 T(ºC)=37	PDLLA/20PCL	1.15	0.5905	28.06	1.56
		PDLLA/20PCL/1wt % m-BGn	1.363	0.7106	31.76	2.017
		PDLLA/20PCL/3 wt % m-BGn	1.128	0.6148	23.86	1.936
		PDLLA/20PCL/6 wt % m-BGn	3.195	0.7375	82.7	2.019

MPa: Mega pascal; PDLLA: poly-D,L-lactic acid; PCL: Polycaprolactone; m-BGn: modified bioactive glass nanoparticles

پلیمری هستند. بالاتر بودن این مقادیر نشان می‌دهد که افزودن شیشهٔ زیست‌فعال بر آمیختهٔ پلیمری سبب بهبود کنش خزشی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. در ادامه، تغییرات پارامتر E_E در مدل برگر برای نمونه‌های تست شده در شرایط «۲۵ C°-۳ MPa» که مشابه با روند تغییرات مدول یانگ این نمونه‌ها می‌باشد، لیست شده است.

بیشترین مقدار η_{VI} متعلق به نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی m-BGn و کمترین مقدار η_{VI} مربوط به نمونه آمیختهٔ خالص PDLLA/PCL است. همچنین می‌توان روندی مشابه برای η_{VP} مشاهده کرد، جایی که بیشترین و کمترین مقادیر به ترتیب متعلق به نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی m-BGn و آمیختهٔ خالص است.

نتایج به دست آمده از آزمون «۳۷ C°-۳ MPa» نشان داد که مقادیر η_{VI} و η_{VP} از بیشینه به کمینه، به ترتیب برای نمونه‌های ۶ درصد وزنی، ۳ درصد وزنی، ۱ درصد وزنی m-BGn و نمونهٔ آمیختهٔ خالص صدق می‌کند. علاوه براین، نتایج مدل برگر برای آزمون های «۳۷ C°-۶ MPa» تعیین کرد که بیشینه η_{VI} و η_{VP} به نانوکامپوزیت حاوی ۶ درصد وزنی $m\text{-}BGn$ مربوط می‌شود و ترتیب نمونه‌های دیگر به صورت زیر مرتب می‌شود:

نانوکامپوزیت حاوی 3 Wt% m- BGn، آمیختهٔ خالص پلیمری PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت حاوی 6 Wt% m- BGn.

روند تغییرات مدول ویسکوالاستیک، E_{VI} با افزودن فاز m-BGn نشان داد که E_{VI} ارتباطی معکوس با کُرنش خزشی دارد. به عبارت دیگر، نمونهٔ دارای بیشترین مدول یانگ که ناشی از توزیع همگن ذرات شیشه در داخل زمینه پلیمری باشد، بیشترین مدول ویسکوالاستیک را دارد[۹و۱۰]. این روند برای نمونه‌هایی که از کمترین سطح کُرنش خزشی برخوردارند، کاملاً واضح است[۱۰].

نتایج نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت‌های حاوی ۳ درصد وزنی m-BGn برای آزمون‌های «۲۵ C°-۳ MPa» و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۶ درصد وزنی m-BGn برای آزمون‌های

جدول ۳- مقادیر میانگین پارامترهای به دست آمده از مدل پیش‌بینی توزیع ویبول منطبق شده بر نمونه‌های آمیختهٔ PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن

Condition		Sample	η_r (s)	β_r	$\varepsilon_{VP}(\%)$
a	σ (MPa) = 3T(ºC)=25	PDLLA/20PCL	4.43	0.394	0.247
		PDLLA/20PCL/ 1wt % m-BGn	1.588	0.453	0.242
		PDLLA/20PCL/ 3 wt % m-BGn	0.326	1.018	0.0215
		PDLLA/20PCL/ 6 wt % m-BGn	0.646	0.876	0.062
b	σ (MPa) = 3T(ºC)=37	PDLLA/20PCL	3.668	0.385	1.232
		PDLLA/20PCL/ 1wt % m-BGn	2.339	0.767	0.759
		PDLLA/20PCL/ 3 wt % m-BGn	0.866	0.768	0.622
		PDLLA/20PCL/ 6 wt % m-BGn	0.099	1.168	0.429
c	σ (MPa) = 6 T(ºC)=37	PDLLA/20PCL	4.371	0.578	1.067
		PDLLA/20PCL/ 1wt % m-BGn	1.6	0.905	0.925
		PDLLA/20PCL/ 3 wt % m-BGn	2.84	0.586	1.09
		PDLLA/20PCL/ 6 wt % m-BGn	1.366	1.017	0.595

MPa: Mega pascal; PDLLA: poly-D,L-lactic acid; PCL: Polycaprolactone; m-BGn: modified bioactive glass nanoparticles

«۳۷ C°-۳ MPa» و «۳۷ C°-۶ Mpa» کمترین ε_{VP} را دارند. با درنظر گرفتن کنش‌های بازیابی خزشی همهٔ نمونه‌های تست‌شده در شرایط مختلف[۱۰] و نتایج ارائه شده در جدول ۳، می‌توان دریافت که نمونه‌های با مقدار کرنش خزشی غیرقابل بازیابی کمتر، از ε_{VP} کمتر برخوردارند. بیشترین مقادیر، متعلق به نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی شیشه است که در شرایط آزمونی «۲۵ C°-۳ MPa» ارزیابی شده‌اند و همچنین متعلق به نانوکامپوزیت‌های حاوی ۶ درصد وزنی شیشه هستند که در شرایط آزمونی «۳۷ C°-۳ MPa» و «۳۷ C°-۶ Mpa» ارزیابی شده‌اند.

همچنین تغییرات β_r بر اساس مدل کردن ویبول نشان داد، که بیشینهٔ این پارامتر برای نانوکامپوزیت‌های حاوی ۳ درصد وزنی شیشهٔ تست شده در شرایط «۲۵ C°-۳ MPa» و نانوکامپوزیت‌های ۶ درصد وزنی شیشه تست شده در «۳۷ C°-۳ MPa» و «۳۷ C°-۶ Mpa» به دست می‌آید.

بحث

در مطالعهٔ پیشین، کنش خزشی و بازیابی خزشی آمیختهٔ PDLLA/PCL خالص و نانوکامپوزیت‌های آن با ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی m-BGn، بررسی شده است[۱۰]. نتایج تأیید کرد که افزودن شیشهٔ زیست‌فعال به زمینهٔ پلیمری PDLLA/PCL منجر به بهبود کنش خزشی و بازیابی خزشی می‌شود[۱۰]. همچنین، بهترین عملکرد خزشی برای نانوکامپوزیت‌های حاوی ۳ درصد وزنی شیشهٔ زیست‌فعال در شرایط آزمونی «۲۵ C°-۳ MPa» و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۶ درصد وزنی شیشهٔ زیست‌فعال برای شرایط‌های آزمونی «۳۷ C°-۳ MPa» و «۳۷ C°-۶ Mpa» به دست آمد. این نتایج ناشی از توزیع خوب و پیوند مناسب m-BGn به عنوان فاز استحکام‌بخش با زمینهٔ پلیمری PDLLA/PCL در این نانوکامپوزیت‌ها است[۹]. به طور کلی نتایج به دست آمده ثابت کرد که نانوکامپوزیت‌ها، کنش‌های خزشی و بازیابی خزشی بهتری نسبت به آمیخته‌های پلیمری خالص دارند. نتایج مدل توانی فایندلی نشان داد که پارامترهای این مدل یعنی n و A، با افزودن فاز m-BGn به نمونهٔ آمیختهٔ خالص تغییر می‌کند (به جدول ۱ رجوع شود). مقادیر پارامتر A به صورت تابعی از مقدار شیشهٔ زیست‌فعال، بسته به کنش‌های خزشی نمونه‌ها کاهش یافته است. این روند برای پارامتر n به صورت معکوس می‌باشد. به عبارت دیگر، در مقایسهٔ آمیختهٔ PDLLA/PCL که کُرنش خزشی بالاتری نسبت به نانوکامپوزیت‌ها دارد، نانوکامپوزیت با مدول یانگ بالاتر، که سبب کُرنش خزشی کمتر می‌شود، دارای پارامتر A با مقادیر

کمتر و پارامتر n با مقادیر بیشتر است. چنین نتایج مشابهی، در سیستم‌های پلی‌یورتان/ نانوتیوب‌های کربنی (PU/CNT)[7] [11] و PCL/SiO2 [12] نیز مشاهده می‌شود. افزایش مقدار n نشان می‌دهد که آمیختهٔ PDLLA/PCL در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های آن نیاز به زمان بیشتری برای رسیدن به یک سطح کرنشی خزشی معین دارد. این روند در رابطه با پارامتر A قویاً معکوس است. از آنجایی که افزودن نانو ذرات شیشه به زمینهٔ پلیمری سبب کاهش کرنش خزشی می‌شود، ممکن است دلیل افزایش مقادیر پارامتری مدل برگر باشد که خود رابطهٔ عکس با ε(t) دارد. همان طور که مشاهده می‌شود بیشینهٔ E_E متعلق به نانوکامپوزیت با بیشترین مقدار فاز شیشهٔ زیست‌فعال است[9]. این بدین معناست که نانوکامپوزیت دارای ۳ درصد وزنی m-BGn برای آزمون‌های «۳ MPa-۲۵ C°» و نانوکامپوزیت‌های ۶ درصد وزنی m-BGn برای آزمون‌های «۳ MPa-۳۷ C°» و «۶ MPa-۳۷ C°» مقادیر بیشینهٔ E_E را دارند. مقادیر E_E برای نمونه‌های دیگر آزمون شده در شرایط مختلف، دارای رابطهٔ عکس با میزان کُرنش خزشی هستند. به عبارت دیگر مقادیر این پارامتر تطابق خوبی با کُرنش خزشی فوری دارند، جایی که بیشترین E_E متعلق به کمترین کُرنش خزشی فوری است. یعنی نمونه‌ای که صلب‌تر است، دیرتر در آن کُرنش مشاهده می‌شود. این یک خصیصهٔ مناسب جهت کاشتنی‌های تحت بارهای دینامیکی است. گرانروی ویسکوالاستیک روندی مشابه با متغیر E_E دنبال می‌کند، به گونه‌ای که نمونه با کمترین سطح کرنش خزش، دارای بیشترین مقدار η_{VI} است[10]. از آنجایی که η_{VI} به حرکت زنجیره‌های پلیمری مربوط است، نمونه‌هایی با مقدار کمتر در کُرنش خزشی، η_{VI} بالاتری نسبت به دیگر نمونه‌ها دارند. این بدان معناست که افزودن فاز m-BGn صلب به فاز پلیمری ممکن است از حرکت بیشتر بخش‌های زنجیرهٔ پلیمر برای اعمال تنش، ممانعت کند. بر اساس کنش بازیابی خزشی در همهٔ نمونه‌ها[10] می‌توان دریافت که مقادیر گرانروی ویسکوپلاستیک، روندی معکوس با کُرنش خزشی بازیابی نشده دارند. یعنی هر چقدر نمونه‌ای بعد از باربرداری، بیشتر به حالت اولیهٔ خود برگردد و در واقع تغییر فرم کمتری در نمونه باقی مانده باشد، دارای η_{VP} کمتری است. برای همهٔ انواع مواد، افزودن m-BGn به زمینهٔ پلیمری سبب افزایش η_{VP} می‌شود. به عبارت دیگر روند افزایشی η_{VP} نشان می‌دهد که مقدار تغییر فرم دائمی در نمونه‌ها کاهش یافته است. نتایج مشابه همچنین برای نانوکامپوزیت‌های PU/CNT گزارش شده است[11]. با بررسی مقادیر پارامترهای به دست آمده از نمونه‌های مختلف که در جدول ۳ ارائه شده است، می‌توان دریافت که ε_{VP} روند قابل پیش‌بینی را دنبال می‌کند؛ به طوری که نمونهٔ با مقدار تغییر فرم دائمی کمتر، ε_{VP} کمتری دارد. این ممکن است به دلیل اثر ممانعت‌کنندگی m-BGn در زمینهٔ PDLLA/PCL باشد. افزایش در بازیابی کُرنش ویسکوپلاستیک ناشی از توزیع مناسب نانوذرات m-BGn در میان زنجیره‌های پلیمری PDLLA/PCL است که از ایجاد تغییرات فرم دائمی زیاد در نمونه ممانعت می‌کند. مشخصهٔ پارامتر لایف، η_r، بیان می‌کند که نرخ بازیابی کُرنش در نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به آمیختهٔ پلیمری خالص بیشتر، فرم دائمی کمتر؛ به جهت تأثیر ممانعت‌کنندگی فاز صلب m-BGn، دارای η_r بیشتر است. مفهوم آن این است که نمونه تمایل دارد که سریع‌تر به حالت پایدار خود بعد از باربرداری برگردد. همان طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود می توان فهمید که پارامتر شکل β_r روندی معکوس با مقدار کُرنش بازیابی دارد، به گونه‌ای که این پارامتر از مقادیر بیشتری برای ترکیباتی که تغییر فرم دائمی کمتر دارند، برخوردار است. چنین روندی برای همه نوع نمونه که در شرایط تنشی و دمایی مختلف تست شده‌اند، قابل مشاهده است.

نتیجه‌گیری

از یافته‌های این تحقیق می‌توان به نتیجه‌گیری‌های زیر اشاره کرد:

کنش خزشی و بازیابی خزشی آمیختهٔ PDLLA/PCL و نانوکامپوزیت‌های آن به زیبایی با انواع مدل‌های ریاضی همچون مدل توانی فایندلی، برگر و ویبول مدل‌سازی شدند.

نتایج مدل فایندلی نشان داد که کمترین مقدار A و بیشترین مقدار n متعلق به نانوکامپوزیت با مدول یانگ بالاتر است.

بر اساس مدل برگر، نمونه‌های با بالاترین مدول یانگ، بالاترین E_E و E_{VI} را دارند و نمونه‌های با کمترین کُرنش خزشی و کمترین کُرنش بازیابی خزشی به ترتیب بیشترین η_{VI} و η_{VP} را دارند.

بر اساس مدل توزیع ویبول، ترکیب با کمترین کُرنش خزشی، بالاترین η_r، و β_r را دارند که تأییدکنندهٔ وجود یک روند معکوس با کُرنش بازیابی خزشی است.

7. polyurethane/carbon nano tube.

منابع

1. Chopek J, Kmita G, Rosó P. Lifetime Prediction of Polymer Composite Implants Based on Creep and Fatigue Tests, Annals of trasnplantation, 2004; 9: 26-29.
2. CyrasV. P, MartucciJ F, IannaceS., Vázquez A. Influence of the Fiber Content and the Processing Conditions on the Flexural Creep Behavior of Sisal–PCL–Starch Composites, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2002; 15(3): 253-265.
3. Kim JS, Muliana AH. A combined viscoelastic–viscoplastic behavior of particle reinforced composites, International Journal of Solids and Structures, 2010; 47: 580–594.
4. Daver F, Kajtaz M, Brandt M, Shanks RA. Creep and Recovery Behavior of polyolefin-Rubber Nanocomposites Developed for Additive Manufacturing, Polymers (Basel), 2016; 8(12): 437.
5. Hanemann T, Dorothée Vinga Szabó. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications, Materials, 2010; 3: 3468-3517.
6. Pegoretti A, Kolarik J, Peroni C, Migliaresi C. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties, Polymer, 2004; 45: 2751-58.
7. Perez CJ, Alvarez VA, Azquez AV. Creep behavior of layered silicate/starch– polycaprolactone blends nanocomposites, Materials Science and Engineering A, 2008; 480: 259–265.
8. Esmaeilzadeh J, Hesaraki S, HadaviS M, Ebrahimzadeh MH, Esfandeh M. Microstructure and mechanical properties of biodegradable poly (D/L) lactic acid/ polycaprolactone blends processed from the solvent-evaporation technique, Materials Science and Engineering: C, 2017; 71: 807-819.
9. Esmaeilzadeh J, Hesaraki S, Hadavi SM, Ebrahimzadeh MH, Esfandeh M. Poly (d/l) lactide / polycaprolactone/bioactive glass nanocomposites materials for anterior cruciate ligament reconstruction screws: The effect of glass surface functionalization on mechanical properties and cell behaviors. Materials science and Engineering C,2017; 77: 978-989.
10. Esmaeilzadeh J, Hesaraki S, Ebrahimzadeh MH, Asghari GhH, Kachoei AR. Creep behavior of biodegradable triple-component nanocomposites based on PLA/PCL/bioactive glass for ACL interference screws, The archive of bone & joint surgery, 2019, 7 (6) 531-537.
11. Yao Z, Wu D, Chen C, Zhang M. Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes, Composites: Part A, 2013; 50: 65–72.
12. Perez CJ, Alvarez VA, Azquez AV. Creep behavior of layered silicate/starch– polycaprolactone blends nanocomposites, Materials Science and Engineering A, 2008; 480: 259–265.
13. Georgiopoulos, E. Kontou. The effect of wood-fiber type on the thermo-mechanical performance of a biodegradable polymer matrix, Journal of applied polymer science, 2015; 132(27), 42185.
14. Martins C, Pinto V, Guedes RM, Marques AT. Creep and Stress Relaxation Behaviour of PLA-PCL Fibres – A Linear Modelling Approach, Procedia Engineering, 2015; 114: 768-775.
15. Findley WN, La JS, Onaran K: Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials with an Introduction to Linear Viscoelasticity, Dover Publications Inc, NewYork, 1998.
16. Ward IM: Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley and Sons Ltd,Weinheim, 1983.
17. Fancey KS. A mechanical model for creep, recovery and stress relaxiation in polymeric materials, J. Mater. Sci. 2005; 40: 4827–4831.