

УДК 538.9

Лазаренко М. М., Забашта Ю. Ф., Вергун Л. Ю., Свечнікова О. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики, E-mail: liena.vergun@knu.ua

ORCID: ¹ <https://orcid.org/0000-0003-0719-3522>

² <https://orcid.org/0000-0003-2835-4057>

³ <https://orcid.org/0009-0005-6086-6548>

⁴ <https://orcid.org/0000-0002-2337-6727>

Зсувна пружність гелів та метод крутильних коливань

Запропоновано варіант методу крутильних коливань для визначення модуля зсуву гелів. Визначення модуля зсуву гелів як параметра, що характеризує деформаційні властивості, є актуальним завданням у розробці

нових методів та препаратів для лікування деструкцій сполучної тканини, а також у тканинній інженерії. Задачею останньої, як відомо, є створення гелів, які б могли служити заміниками пошкодженої біологічної тканини. При вирішенні цієї задачі важливою характеристикою є реологічні параметри гелів, що створюються для цієї мети.

У статті наведено загальну характеристику методу крутильних коливань та його реалізацію з використанням різних експериментальних методик. Показано, що існує клас гелів, деформаційні властивості яких наближаються до властивостей твердого тіла. Умовно ці гелі названі високомодульними. Визначено особливості застосування методу крутильних коливань при дослідженні високомодульних гелів, які пов'язані зі зміною напруженого стану в системі.

Особливістю запропонованого у статті варіанту визначення модуля зсуву гелів є конкретні зразки. Ці зразки являють собою полімерні трубки, заповнені гелем. Кінці трубок закривають металеві пробки. Такий тип зразка мінімізує похибки, характерні для досліджень зсувної пружності гелів. У досліджуваному зразку площа, зайнята гелем між денцями металевих пробок, має форму циліндра та вільна від стискаючих напружень. Крім того, оскільки система полімер-розчинник розташована в трубіці, випаровування розчинника не відбувається. Концентрація полімеру в гелі дорівнює концентрації полімеру у вихідному розчині.

Запропонований варіант реалізовано за допомогою крутильного маятника. Розроблено метод розрахунку модуля зсуву на основі отриманих експериментальних даних частот вільних затухаючих коливань порожньої трубки та трубки, яка заповнена високомодульним гелем.

Запропонований варіант протестовано на прикладі желатинового гідрогелю. Значення модуля зсуву для желатинового гідрогелю з концентрацією 20% було отримано як $G' = (1,7 \mp 0,2) \cdot 10^7$ Па, що узгоджується з модулем зсуву хрящової тканини.

Ключові слова: гель, модуль зсуву, крутильний маятник

Вступ. За визначенням [1] гель – це система «полімер-розчинник», в якій полімерні ланцюги утворюють сітку (каркас).

Актуальність дослідження гелів пов'язана, в першу чергу, з їх застосуванням в медицині [2], зокрема, в тканинній інженерії. Задачею останньої, як відомо, є створення гелів, які б могли служити заміниками пошкодженої біологічної тканини. При вирішенні цієї задачі на перший план виступають деформаційні властивості створюваних для цієї мети гелів.

Як відомо, при вивченні деформаційних властивостей фізичних систем використовують модель, в якій фізична система розглядається як суцільне середовище (континуум).

Візитною карткою такого середовища є його реологічне рівняння стану [3].

$$\boldsymbol{\sigma} = \widetilde{\mathbf{A}}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (1)$$

де $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напружень, $\boldsymbol{\varepsilon}$ – тензор деформації, $\widetilde{\mathbf{A}}$ – оператор.

Коли йдеться про пружні та в'язкопружні деформації, оператор $\widetilde{\mathbf{A}}$ є лінійним. В цьому випадку, якщо середовище є ізотропним і реалізується напружений стан зсуву, рівняння (1) набуває вигляду

$$\tau = \widetilde{G}\gamma, \quad (2)$$

де τ – дотичне напруження, γ – кут зсуву, \widetilde{G} – оператор зсувного модуля.

При періодичному навантаженні з частотою ω рівняння (2) виражається формулою

$$\tau = G^*\gamma, \quad (3)$$

де $G^* = G' + iG''$ – комплексний зсувний модуль, G' – динамічний зсувний модуль, G'' – зсувний модуль втрат.

Обидві складові G' та G'' залежать від частоти

$$G' = G'(\omega), \quad (4)$$

$$G'' = G''(\omega). \quad (5)$$

Далі називатимемо G' зсувним модулем.

При $\omega \rightarrow 0$ формула (3) набуває вигляду

$$\tau = G'(0)\gamma. \quad (6)$$

Позначимо через τ_0 границю пружності при зсуві. Згідно з рівністю (6) деформація γ_0 , що відповідає границі пружності визначається формулою

$$\gamma_0 = \tau_0 / G'(0). \quad (7)$$

Отже, лінійна залежність (3) має місце лише в інтервалі $\gamma < \gamma_0$. При $\gamma > \gamma_0$ залежність $\tau = \tau(\gamma)$ стає нелінійною, і відповідно поняття «зсувний модуль» втрачає сенс.

Для суцільних середовищ, що служать моделями гелів, має місце нерівність [1].

$$G' \ll G_S, \quad (8)$$

де G_S – зсувний модуль твердого тіла.

Згідно з нерівністю (8) гелі займають проміжне місце між твердими тілами та рідинами – для останніх зсувний модуль прийнято вважати рівним нулеві. Тому в фізиці гелів зсувний модуль відіграє особливу роль: він розглядається як характерна ознака речовин, які належать до класу гелів. Відповідно принципового значення набуває проблема експериментального визначення зсувного модуля гелів.

Про експериментальні методики, призначені для визначення зсувного модуля гелів, йдеться в даній статті. Вона є продовженням циклу, присвячених гелям робіт, опублікованих в Українському фізичному журналі в 2022-23рр.[4-6].

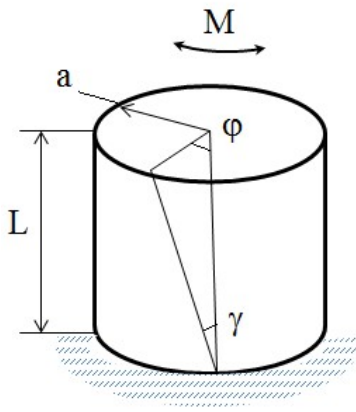


Рис.1. Загальна схема деформування зразка в методі крутильних коливань

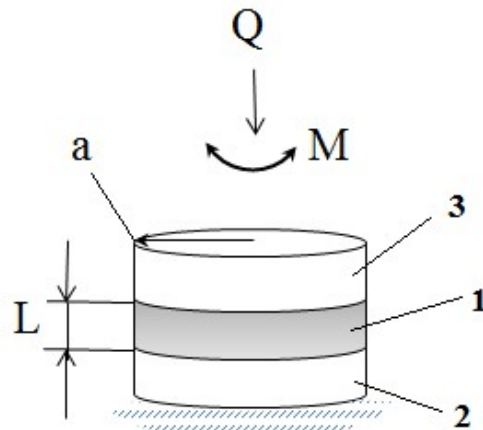


Рис.2. Схема деформування зразка в реометрі: 1- зразок, 2,3-нижня та верхня пластини

Загальна характеристика методу крутильних коливань. Одним із методів, що використовуються для експериментального визначення зсувного модуля, є метод крутильних коливань [7]. Схему деформування досліджуваного зразка, характерну для цього методу, зображено на рис.1.

Нехай зразок має форму циліндра з радіусом a та довжиною L . Нижній переріз циліндра закріплено. До верхнього перерізу прикладено обертаючий момент M , який повертає верхній переріз відносно нижнього на кут φ . При цьому в кожній точці зразка виникає напружений стан зсуву, що характеризується кутом γ . Як видно з рис.1, між кутами φ та γ існує співвідношення

$$\gamma = \frac{a}{L} \varphi. \quad (9)$$

Напрямок обертання верхнього перерізу періодично змінюється, внаслідок чого циліндр зазнає крутильних коливань відносно осі. Амплітуда цих коливань зменшується по мірі наближення до нижнього перерізу. Параметром, який вимірюється в даному методі є кут φ .

Метод крутильних коливань широко використовується в дослідженнях зсувної пружності твердого тіла. Поширеним приладом, за допомогою якого цей метод реалізується є крутильний маятник. Його конструкція описана в роботі [7].

Вільні коливання крутильного маятника описують [7] рівнянням

$$I \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -C^* \varphi, \quad (10)$$

де $C^* = C' + iC''$ - комплексна крутильна жорсткість зразка, I -момент інерції маятника. Розв'язок рівняння (10) має вигляд

$$\varphi = \varphi_0 \exp(i\omega^* t), \quad (11)$$

де $\omega^* = \omega' + i\omega''$ - комплексна частота.

Підставляючи формулу (11) в рівняння (10), отримуємо

$$C' = I(\omega'^2 - \omega''^2), \quad (12)$$

$$C'' = 2I\omega'\omega''. \quad (13)$$

Зазвичай має місце нерівність $\omega'' \ll \omega'$, то ж формулу (12), як правило, записують у вигляді

$$C' = I\omega'^2. \quad (14)$$

Далі називатимемо C' просто жорсткістю. Теорія пружності [8] дає для жорсткості C' формулу:

$$C' = \frac{JG'}{L}. \quad (15)$$

де J – полярний момент інерції, який визначається рівністю

$$J = \frac{\pi a^4}{2}. \quad (16)$$

Метою експерименту є визначення частоти ω' коливань маятника. Визначивши цю частоту, за допомогою формули (14) розраховуємо жорсткість C' . Підставивши C' в формулу (15), отримуємо значення зсувного модуля G' .

Постановка питання. Метод крутильних коливань також застосовується для визначення зсувного модуля гелів [9-17]. Поширеним приладом, за допомогою якого реалізується цей метод є реометр типу Physica MCR фірми “Anton Paar”.

Робоча комірка цього приладу (рис.2) складається з двох паралельних пластин у вигляді дисків з діаметром 25мм.

Досліджуваними зразками є гелеві плівки у формі дисків того ж діаметра, що й «пластинка»; товщина плівок $2 \div 2.5$ мм.

Зразок розміщується на нижній пластині і притискається до неї верхньою пластиною із силою Q . В процесі вимірювання нижня пластина залишається нерухомою, а верхня пластина зазнає крутильних коливань, створюваних обертаючим моментом M .

Умовно розділимо гелі на два класи: низько- та високомолекулярні, для яких виконуються умови $G' < 10kPa$ та $G' > 10kPa$.

Варіант методу крутильних коливань, який ґрунтується на застосуванні реометра призначений для дослідження низькомолекулярних гелів, про що свідчать результати згаданих вище робіт [9-17], де найбільш отримані значення G' мають порядок $10kPa$.

Мета даної роботи-розробити варіант методу крутильних коливань для дослідження високомолекулярних гелів.

Особливості застосування методу крутильних коливань при дослідженні гелів. При згаданому застосуванні виникають, принаймні три проблеми, позначені далі літерами А, В, С.

А. Зчеплення зразка з поверхнями пластини здійснюється силами тертя. Відповідно виміряне значення зсувного модуля залежить від сили Q . При малій величині Q стає можливим просковзування зразка відносно поверхонь пластин, що призведе до згаданих змін зсувного модуля. При збільшенні ж сили Q зсув замінюється складним напруженим станом, для якого формули методу крутильних коливань, що зв'язують φ та G' , стають непридатними. Застосування ж цих формул знову призведе до згаданих змін зсувного модуля.

В. Для дисків, які служать зразками, виконується наближена рівність $a/L \approx 5$. Цей факт, як це впливає з формули (9), свідчать про можливість появи значних деформацій γ при порівняно невеликих кутах φ . При цьому виникає небезпека перевищення граничного значення γ_e . Відповідно значення зсувного модуля, розрахунок якого не передбачає такої ситуації, виявляється спотвореним.

С. Як уже згадувалось серед параметрів, які визначають поведінку гелів, зсувний модуль посідає чільне місце, справляючи значний, якщо не вирішальний, вплив на протікання багатьох процесів у гелі. При цьому, принципово, важливою виявляється залежність зсувного модуля від концентрації c в гелі.

Позначимо через T температуру, через Δ_S та Δ_G – температурні інтервали, в яких система «полімер-розчинник» має відповідно золь- та гель структуру.

Як відомо, для виготовлення гелю необхідно виконати дві операції:

- 1) при температурі $T_1 \in \Delta_S$ ввести полімер в розчинник (початкову концентрацію утвореного розчину позначимо через c_0);
- 2) витримати певний час утворену систему «полімер-розчинник» при температурі $T_2 \in \Delta_G$.

При утворенні гелевих плівок система «полімер-розчинник» має значну вільну поверхню, що сприяє випаровуванню розчинника. В принципі, застосовуючи певні засоби, можна загальмувати процес випаровування. Але запобігти процесу в повній мірі не вдається.

Варіант методу крутильних коливань для дослідження високомодульних гелів. Відмінною рисою цього варіанту є те, що досліджуваний зразок – це полімерна трубка, заповнена гелем. Згаданий варіант передбачає виконання наступних операцій:

1. трубка, нижній кінець якої закрито металевою пробкою, заповнюється полімерним розчином – золем при температурі $T_1 \in \Delta_S$ (рис.3а);
2. трубка, яка заповнена полімерним розчином і обидва кінці якої закрито металевими пробками, витримується на протязі часу t_2 при температурі $T_2 \in \Delta_G$ (рис.3b);
3. після закінчення золь-гель переходу до трубки з утвореним гелем приєднуються затискачі (рис.4а; 4b);
4. трубка із приєднаними до неї затискачами розташовується в крутильному маятнику; нижній затискач приєднується до нерухомого дна робочої комірки, а верхній – до підвісу крутильного маятника (рис.4с).
5. Визначаємо частоту ω'_1 коливань маятника, в якому розташовано заповнену трубку;
6. Визначаємо частоту ω'_2 коливань маятника, в якому розташовано порожню трубку.

Розрахунок значення G' зсувного модуля гелю по вимірним значенням частот ω'_1 та ω'_2 проводимо наступним чином.

Позначимо через C' , C'_1 та C'_2 жорсткості гелевого циліндра, заповненої та порожньої трубок. Очевидною є рівність

$$C'_1 = C' + C'_2. \quad (17)$$

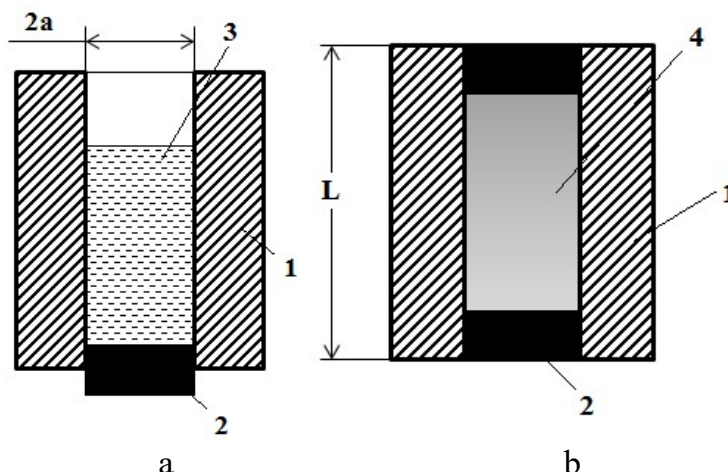


Рис.3. Досліджуваний зразок: а-заповнення трубки золю, б – утворення гелю (1-трубка, 2- пробка, 3 – золь, 4- гель)

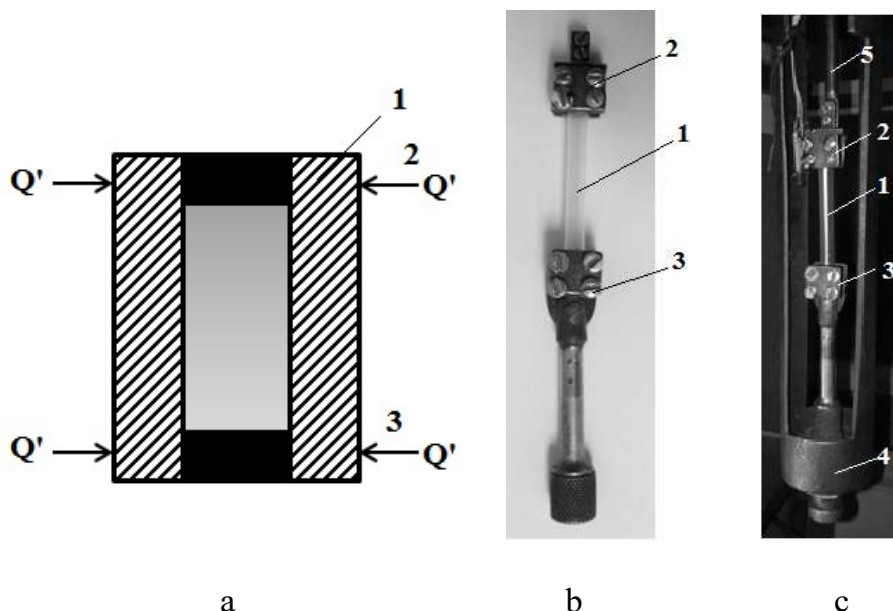


Рис.4. Приєднання до зразка затискачів (а, б) та розташування зразка в крутильному маятнику (с): 1-зразок, 2,3-верхній та нижній захвати, 4 –робоча комірка, 5 – підвіс крутильного маятника

Згадуючи формулу (14), запишемо рівність

$$C'_1 = I\omega_1'^2, \quad (18)$$

$$C'_2 = I\omega_2'^2. \quad (19)$$

Підставляючи рівності (18) та (19) у рівність (17), отримуємо формулу

$$C' = C'_2 \left(\frac{\omega_1'^2}{\omega_2'^2} - 1 \right). \quad (20)$$

Згідно з теорією пружності [4] маємо

$$C'_2 = \frac{J_2 G'_2}{L}. \quad (21)$$

де G'_2 - зсувний модуль трубки, J_2 – полярний момент інерції поперечного перерізу трубки.

Величина J_2 визначається формулою

$$J_2 = \frac{\pi}{2} (b^4 - a^4). \quad (22)$$

де b –зовнішній радіус трубки.

Із порівняння формул (20),(21),(22) та (16) отримуємо формулу

$$G' = G'_2 \left(\frac{b^4}{a^4} - 1 \right) \left(\frac{\omega_1'^2}{\omega_2'^2} - 1 \right). \quad (23)$$

За допомогою (23) розраховується зсувний модуль гелю.

Покажемо, що в даному варіанту проблеми А, В, С про які йшлося вище, подолались.

А. Як видно з рис.3, у досліджуваному зразковій області, зайнята гелем має форму циліндра. Радіус a такого гелевого циліндра – це внутрішній радіус трубки, а довжина L – це відстань між денцями пробок, що закривають кінці трубок. Ця область вільна від стискаючих напружень. В цьому принципову роль відіграють металеві пробки – саме вони сприймають на себе сили стиску Q' (рис.4а), створені затискачами.

Отже, згаданий гелевий циліндр відповідає моделі (рис.1), на якій ґрунтується метод крутильних коливань, і отже, поведінку цього циліндра можна описувати, використовуючи теорію вказаного методу.

В. Застосовуючи даний варіант, ми отримуємо можливість суттєво підвищити точність експеримента, вибравши трубку, для якої виконується нерівність $a/L \ll 1$.

С. Завдяки тому, що система «полімер-розчинник» розташована в трубці, випаровування розчинника не відбувається. Тепер ми знаємо: концентрація c полімера в гелі дорівнює концентрації c_0 полімера у вихідному розчині.

Експеримент. Досліджувався желатиновий гідрогель з концентрацією 20%. Желатин Bloom 200 виробництва Франція. Матеріал трубки – поліетилен.

Розміри зразка: $a=2,3$ мм, $b=2,5$ мм, $L= 35$ мм. Температурний режим виготовлення гідрогелю $T_1 = 40^\circ\text{C}$, $T_2 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 24$ год. Вимірювання проводилося при 28°C . Результати вимірювань приведені в табл. 1, де через θ позначено час 10 коливань маятника, через δ – середнє квадратичне відхилення величини θ .

Провівши розрахунок за формулами (19, 21-23) по даним таблиці, для желатинового гідрогелю з концентрацією 20%, отримуємо значення зсувного модуля $G' = (1,7 \mp 0,2) \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

Отримане значення за своїм порядком не є винятковим для гелів. Як відомо [18], в загальних рисах структуру хрящової тканини можна представити як полімерний каркас, оточений рідиною. На цій підставі хрящову тканину прийнято відносити до гелів.

Таблиця 1. Результати вимірювань

	Трубка, заповнена гелем	Порожня трубка
θ , с	30.29	31.44
δ , с	0.13	0.12

Для модулів пружності останньої в огляді [18] приводять значення порядку 10^6 Па. Значення зсувного модуля $2 \cdot 10^7$ Па для хрящової тканини отримано за допомогою методу крутильних коливань в [19].

Приведені дані і отримане в експерименті значення G' підтверджують тезу про існування високомодульних гелів.

Висновок. В роботі введено поняття «високомодульний гель» як гель, деформаційні властивості якого наближаються до властивостей твердого тіла. Актуальність дослідження таких гелів пов'язана із визначенням механізмів деструкції сполучних тканин в людському організмі, в тому числі і хрящової тканини, та методів і матеріалів для їх відновлення. Показано, що визначення деформаційних характеристик високомодульних гелів потребує застосування специфічних методів, які враховували б зміни напруженого стану під час структурних перетворень в системі в залежності від температури, концентрації полімеру та ін. Для реалізації цієї задачі, використовуючи метод крутильних коливань, запропоновано варіант визначення деформаційних характеристик високомодульних гелів та наведено його основні відмінності від інших експериментальних методик.

Література:

1. *De Gennes P.G.* Scaling Concepts in Polymer Physics. – Cornell University Press. Ithaca-London, 1973. – 325p.
2. *Calo E., Khutoryansky V.V.* Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products// *Eur. Polym. J.* – 2014. – 65. – P.252-267.
3. *Булавін Л.А., Забашта Ю.Ф.* Фізична механіка полімерів. Київ. Видавничий центр «Київський університет», 1999. – 226с.
4. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свєчнікова О.С., Булавін Л.А.* Визначення коефіцієнта поверхневого натягу полімерного гелю// *УФЖ.* – 2022. – 67(5). – С.365-369.
5. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свєчнікова О.С., Булавін Л.А.* Застосування методу розсіяння світла для вивчення поверхневої структури гідрогелю// *УФЖ.* – 2022. – 67(6). – С.463-467.
6. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Копчанський П., Сафарик І., Лазаренко М.М., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А.* Ламелярно-ланцюгові гідрогелі: особливості структури//*УФЖ.* – 2023. – 68(8). – С.538-544.
7. *Nowick A.S., Berry B.S.* Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York-London, 1972. – 677p.
8. *Timoshenko S., Goodier J.* Theory of Elasticity, Mac Grow Hill Higher Education, 1970. – 519p.
9. *Akthar R et al.* Oscillatory nanoindentation of highly compliant hydrogels: A critical comparative analysis with rheometry//*J. Mater. Res.* – 2018. – 33(08). – P. 873-883.
10. *Souquir H. et al.* Two-step build-up of a thermoreversible polymer network: From early local to late collective dynamics // *Phys.Rev. E.* – 2015. – 91(4). – P. 042305-042309.
11. *Czerner M. et al.* Determination of Elastic Modulus of Gelatin Gels by Indentation Experiments//*Procedia Material Science.* – 2015. – 8. – P.287-296.
12. *Giband T., et al.* Rheoacoustic Gels: Tuning Mechanical and Flow Properties of Colloidal Gels with Ultrasonic Vibrations// *Phys.Rev. X.* – 2020. – 10. – P.011028-011049.
13. *Bertula K., et al.* Strain-Stiffening of Agarose Gels// *ACS Macro Letters.* – 2019. – 8. – P.670-675.

14. *Subramani R., et al.* The Influence of Swelling on Elastic Properties of Polyacrylamide Hydrogels// *Frontiers in Materials.* – 2020. – 7(212). – P.1-3.
15. *Hsu S., Jamieson A.* Viscoelastic behaviour at the thermal sol-gel transition of gelatin// *Polymer.* – 1993. – 34. – P.2602-2608.
16. *Almeida P. et al.* Fibrous Hydrogels under Multi-Axial Deformation: Persistence Length as the Main Determinant of Compression Softening// *Advanced Functional Materials.* – 2021. – 31. – P.2010527-201536.
17. *Zhu L., et al.* A high modulus hydrogel obtained from hydrogen bond reconstruction and its application in vibration damper// *RSC Advances.* – 2017. – 7. – P.3755-43763.
18. *Eschweiler J. et al.* The Biomechanics of Cartilage—An Overview// *Life.* – 2021. – 11. – P.2-14.
19. Булавін Л.А., Гнатюк К.І., Забашта Ю.Ф., Свєчнікова О.С., Цимбалюк В.І. Зсувний модуль та структура хрящової тканини// *УФЖ.* – 2022. – 67 (4). – P.277-283.

M. M. Lazarenko, Yu. F. Zabashta, L. Yu. Vergun, O. S. Svechnikova
Shear elasticity of gels and the method of torsional vibrations

SUMMARY

A variant of the torsional oscillation method for determining the shear modulus of gels is proposed. Determining the shear modulus of gels as a parameter characterizing the deformation properties is an urgent task in the development of new methods and preparations for the treatment of connective tissue destruction, as well as in tissue engineering. The task of the latter, as is known, is to create gels that could serve as substitutes for damaged biological tissue. In solving this problem, an important characteristic is the rheological parameters of gels created for this purpose.

The article provides a general characteristic of the torsional oscillation method and its implementation using various experimental techniques. It is shown that there is a class of gels whose deformation properties approach the properties of a solid. Conventionally, these gels are called high-modulus. The features of the application of the torsional oscillation method in the study of high-modulus gels, which are associated with a change in the stress state in the system, are determined.

A feature of the proposed variant of determining the shear modulus of gels in the article is specific samples. These samples are polymer tubes filled with gel. The ends of the tubes are closed by metal plugs. This type of sample minimizes the errors characteristic of studies of the shear elasticity of gels. In the studied sample, the area occupied by the gel between the bottoms of the metal plugs has the shape of a cylinder and is free from compressive stresses. In addition, since the polymer-solvent system is located in the tube, evaporation of the solvent does not occur. The concentration of the polymer in the gel is equal to the concentration of the polymer in the original solution.

The proposed variant was implemented using a torsional pendulum. A method for calculating the shear modulus was developed based on the experimental data obtained on the frequencies of free damped oscillations of an empty tube and a tube filled with a high-modulus gel.

The proposed variant was tested on the example of a gelatin hydrogel. The shear modulus value for the gelatin hydrogel with a concentration of 20% was obtained as $G' = (1,7 \mp 0,2) \cdot 10^7 Pa$, which is consistent with the shear modulus of cartilage tissue.

Keywords: gel, shear modulus, torsional pendulum