



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

مدلسازی رفتار تورمی هیدروژل‌های حساس به دما

مهسا مردوخی روحانی*، محمدجعفر عبدخدائی، علی اکبر سیف کردی

خیابان آزادی، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،

گروه مهندسی پزشکی

mm_rohani@yahoo.com:

abdmj@sharif.ir

چکیده

هیدروژل‌های حساس به دما به عنوان گروهی از هیدروژل‌های هوشمند که نسبت به تغییرات جزئی در دمای محیط اطراف، پاسخی سریع و مشخص (به شکل تغییر خواص تورمی) نشان می‌دهند در دهه اخیر، کانون بررسی پژوهشگران بویژه در زمینه علوم دارویی و فناوری زیستی بوده‌اند و از سیستم‌های مطرح برای رهش هدایت شونده دارو می‌باشند. در این مقاله با در نظر گرفتن ترمودینامیک و کینتیک حاکم بر تورم هیدروژل‌های حساس به دما و نیز پدیده انتقال حرارت درون هیدروژل‌ها در طی فرایند تورم (انقباض)، مدل ریاضی جدیدی برای پیش بینی رفتار تورمی هیدروژل‌های حساس به دما ارائه شده است. دستگاه معادلات پاره ای غیرخطی حاصل از مدل ارائه شده با استفاده از روش اختلاف محدود به شیوه عددی حل شده است و منحنی‌های مربوط به پیش بینی رفتار کینتیک تورم و انقباض هیدروژل‌های کروی حساس به دما و مقایسه نتایج حاصل از حل مدل و نتایج تجربی ارائه شده‌اند.

کلمات کلیدی: هیدروژل، حساس به دما، مدلسازی ریاضی

مقدمه

هیدروژل به شبکه پلیمری آبدوستی اطلاق می شود که اتصالات عرضی کووالانسی یا فیزیکی بین زنجیره های پلیمری آن ایجاد شده باشد؛ مهمترین ویژگی هیدروژلها قابلیت جذب آب به مقدار زیاد می باشد [۱].

هیدروژلهای حساس به دما به عنوان گروهی از هیدروژلهای هوشمند که نسبت به تغییرات جزئی در دمای محیط اطراف، پاسخی سریع و مشخص (به شکل تغییر خواص تورمی) نشان می دهند بمنظور استفاده در زمینه های جدید و متنوعی همچون حسگرها، سوئیچ، جداسازی و تغلیظ محصولات بیولوژیکی و شیمیایی و سیستمهای رهش هدایت شونده دارو، در دهه اخیر مورد توجه واقع شده اند [۲ و ۳].

هیدروژلهای حساس به دما، از مناسبترین کاندیدهای سیستمهای رهش هدایت شونده دارو می باشند که در این سیستمها دارو در پاسخ به نیاز بدن آزاد می شود و پیشرفته ترین زمینه سیستمهای کنترلی انتقال دارو می باشد [۳].

باتوجه به قابلیت کاربرد فراوان هیدروژلهای حساس به دما و بمنظور پیش بینی چگونگی تغییر حجم هیدروژلها در پاسخ به تغییرات دما و تعیین زمان لازم برای رسیدن به تورم تعادلی که مهمترین موارد مطرح برای هیدروژلهای حساس به دما می باشند، هدف اصلی این مقاله مدلسازی رفتار تورمی هیدروژلهای حساس به دما از طریق ارائه مدل ریاضی با توجه به ترمودینامیک و کینتیک حاکم بر ژلهای حساس به دما و نیز در نظر گرفتن انتقال حرارت به داخل هیدروژلها در طی فرایند تورم و انقباض، و در نهایت حل معادله مذکور می باشد.

در بیشتر مدلهایی که تاکنون برای هیدروژلهای حساس به دما ارائه شده اند بمنظور سهولت در امر مدلسازی، فرایند تورم بصورت ایزوترم در دمای نهایی در نظر گرفته شده است و پدیده انتقال حرارت داخل ژلها مورد بررسی واقع نشده است و همچنین قابلیت استفاده از معادله توصیفگر ترمودینامیک تورم توأم با معادلات کینتیکی موجود نمی باشد و تنها از داده های تجربی تورم تعادلی در معادلات دینامیکی استفاده شده است [۴ و ۵].

لذا لحاظ نمودن توأم ترمودینامیک تورم از طریق رابطه تئوری و معادلات مربوط به موازنه جرم و انرژی در مدل ارائه شده، اقدام نوینی در مدلسازی رفتار تورمی هیدروژلهای حساس به دما می باشد.

در این مقاله تغییر میزان تورم و انقباض یک هیدروژل کروی حساس به دما نسبت به زمان، در پاسخ به تغییرات پله ای دمای محیط اطراف پیش بینی شده است؛ یا به عبارتی کینتیک تورم هیدروژل حساس به دما با در نظر گرفتن انتقال حرارت درون هیدروژل بدست آمده است و در نهایت، مقایسه مقادیر حاصل از حل عددی مدل ارائه شده و نتایج تجربی مربوط به هیدروژلهای پلی (وینیل متیل اتر) کروی حساس به دما [۷]، بصورت نمودار ارائه شده است.

ارائه مدل ریاضی

قرارگرفتن هیدروژل با دمای اولیه T_1 در مجاورت آب با دمای T_2 ، باعث ایجاد پروفایل دما در هیدروژل خواهد شد. از طرفی باتوجه به اینکه هیدروژل حساس به دما می باشد لذا درون هیدروژل پروفایل غلظت آب (پروفایل تورم) ایجاد می شود.

از آنجا که رابطه میزان تورم هیدروژل و دما، با استفاده از ترمودینامیک تورم توصیف می شود؛ در این مقاله انتخاب معادله ترمودینامیکی مناسب برای سیستم مورد بررسی در ابتدا مد نظر قرار گرفته است.

- انتخاب مدل توصیفگر ترمودینامیک تورم

هنگامی که شبکه هیدروژل در مجاورت حلال مناسب قرار می گیرد به علت اختلاف پتانسیل شیمیایی حلال خالص در محیط اطراف و حلال داخل فاز ژل، ورود حلال به داخل ژل رخ می دهد. در همین حال در اثر تغییر شکل و باز شدن زنجیره های بهم پیوسته با اتصالات عرضی در شبکه هیدروژل، نیروی الاستیک بازگرداننده ایجاد می شود که از باز شدن زنجیره ها جلوگیری می کند. با ادامه فرآیند تورم، نیروی الاستیک افزایش می یابد در حالی که از تمایل به اختلاط حلال و هیدروژل کاسته می شود تا جایی که حالت تعادل تورمی ایجاد می شود و دیگر افزایش تورم نخواهیم داشت.

براساس این دیدگاه، تغییر انرژی آزاد یک ژل که درون حلال مناسب قرار گرفته است از حالت غیر متورم به حالت ژل متورم در فرآیند تورم ایزوتروپ شبکه پلیمری آمورف و خنثی از افزودن دو عبارت ترمودینامیکی ΔG_{mix} (تغییر انرژی آزاد در اثر اختلاط شبکه پلیمری و حلال) و ΔG_{el} (تغییر انرژی الاستیک ذخیره شده در ژل) بدست می آید [۸].

تاکنون مدل های متعددی برای توصیف ترمودینامیک تورم هیدروژلهای حساس به دما ارائه شده است. در این مقاله از مدل Extended Flory-Huggins [۹] برای سهم ناشی از اختلاط حلال و شبکه پلیمری استفاده شده است که وابستگی پارامتراندرکنش حلال و پلیمر (χ) به دما و ترکیب را در نظر می گیرد و یکی از جامع ترین انتخابها برای توصیف ترمودینامیک تورم هیدروژلهای حساس به دما می باشد. استفاده از این مدل در سالهای اخیر بسیار متداول و مورد توجه بوده است [۱۰ و ۱۱ و ۱۲].

سهم ناشی از انرژی آزاد الاستیک نیز، با استفاده از مدل ساده Flory-Rehner برای سیستم شبکه ای گوسی از نوع بهم مرتبط و با در نظر گرفتن شبکه کامل (perfect) انتخاب شده است که در سالهای اخیر در مدل های متعدد ترمودینامیک تورم هیدروژلهای حساس به دما به عنوان یک انتخاب مناسب مطرح بوده است [۱۳ و ۱۴].

با توجه به مطالب ذکر شده، مدل توصیفگر ترمودینامیک تورم تعادلی بصورت زیر می باشد:

$$(\Delta m_1)_{swelling} = f_p + \ln(1 - f_p) + (d_0 + \frac{d_1}{T})(\frac{f_p^2}{1 - b f_p}) + \frac{r V_1}{M_c} \left[f_p^{1/3} (f_0)^{2/3} - \frac{f_p}{2} \right] = 0 \quad (1)$$

برای تعیین پارامترهای ρ و V_1 و f_0 و $\overline{M_c}$ و d_0 و d_1 و b از داده های تجربی هیدروژلهای کروی حساس به دمای پلی (وینیل متیل اتر) [۷] استفاده شده است. در سیستم مورد مطالعه مقادیر پارامترهای $\overline{M_c}$ و d_0 و d_1 و b نیز با $f_0 = 0.96$ و $V_1 = 18 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ و $r = 1.34 \text{ gr} / \text{cm}^3$ معین می باشند.

استفاده از روش least square curve fitting در نرم افزار Matlab، از انطباق معادله ترمودینامیک تورم و داده های تجربی تورم بر حسب دما محاسبه شدند و معادله نهایی بصورت زیر می باشد:

$$f_p + \ln(1-f_p) + (7 - \frac{1994.6}{T})(\frac{f_p^2}{1-0.8f_p}) + \frac{(1.34)(18)}{1542.1} \left[f_p^{1/3} (0.96)^{2/3} - \frac{f_p}{2} \right] = 0 \quad (2)$$

با استفاده از رابطه فوق، جزء حجمی تعادلی پلیمر و در نتیجه جزء حجمی تعادلی آب ($f_p + f = 1$) در هیدروژل متورم بازای هر دمایی بدست می آید.

– ارائه مدل دینامیک تورم هیدروژل حساس به دما

برای مدل نمودن دینامیک تورم با استفاده از معادلات موازنه جرم و انرژی فرضیات زیر را در نظر می گیریم:

- ۱- در زمان اولیه، تمام نقاط ژل در تعادل دمایی (تورمی) با دمای اولیه هستند. ۲- شرط تقارن تورم (دما) در مرکز کره برقرار است. ۳- شرط تقارن برای سرعت بالک هیدروژل نیز، در مرکز کره برقرار است. ۴- به محض قرار گرفتن هیدروژل در محیطی با دمایی متفاوت، سطح خارجی هیدروژل بلافاصله به تعادل با دمای خارجی می رسد. ۵- جریان جرمی ورودی و خروجی برای المان حجمی، متشکل از آب ورودی ناشی از پدیده نفوذ و نیز جریان ناشی از حرکت کلی بالک هیدروژل با سرعت V ، می باشد. ۶- خواص فیزیکی (دانسیته پلیمر خالص و آب، ضریب هدایت حرارتی، ظرفیت گرمایی ویژه، ضریب نفوذ حلال) ثابت فرض می شوند. ۷- در تمامی نقاط درون ژل متناظر با هر دمایی، تورم تعادلی داریم.

موازنه جرم کلی برای سیستم هیدروژل کروی حساس به دما که در شکل (۱) نشان داده شده است بصورت زیر نوشته می شود.

$$\frac{\partial}{\partial t}(rV_{tot}) = (rVA)|_r - (rVA)|_{r+dr} + (DA \frac{\partial C}{\partial r})|_{r+dr} - (DA \frac{\partial C}{\partial r})|_r \quad (3)$$

و با در نظر گرفتن روابط زیر:

$$r = \frac{m_{tot}}{V_{tot}} = \frac{r_p V_p + r_w V_w}{V_{tot}} = r_p + f_w (r_w - r_p) \quad (4)$$

$$C = \frac{m_w}{V_{tot}} = r_w f \quad (5)$$

$$\frac{r_p}{r_w} = K \quad (6)$$

رابطه (۳) را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D}{1-K} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} \right) - \left[\frac{K}{1-K} + f \right] \left(\frac{\partial V}{\partial r} + \frac{2V}{r} \right) - V \frac{\partial f}{\partial r} \quad (7)$$

موازنه جرم برای جزء پلیمری نیز بصورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{\partial (r_p V_{tot} f_p)}{\partial t} = (r_p V A f_p)|_r - (r_p V A f_p)|_{r+dr} \quad (8)$$

با جایگزینی روابط مربوط به حجم و سطح المان کروی رابطه زیر بدست می آید:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -V \frac{\partial f}{\partial r} + (1-f) \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{2}{r} (1-f) V \quad (9)$$

از ترکیب دو معادله (۷) و (۹) رابطه زیر حاصل می شود:

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) = \frac{\partial (r^2 V)}{\partial r} \quad (10)$$

موازنه انرژی حرارتی برای المان کروی هیدروژل حساس به دما بصورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{\partial (rV_{tot} C_p T)}{\partial t} = m \cdot c_p T \Big|_r - m \cdot c_p T \Big|_{r+dr} + q \cdot A \Big|_r - q \cdot A \Big|_{r+dr} \quad (11)$$

$$q = -K_g \frac{\partial T}{\partial r} \quad (12)$$

با توجه به رابطه فوق و با استفاده از رابطه (۳)، پس از ساده سازی رابطه (۱۱) بصورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left[\frac{D}{K + f(1-K)} \frac{\partial f}{\partial r} - V \right] \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{K_g / C_p}{r_p + f(r_w - r_p)} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (13)$$

با توجه به تغییر حجم هیدروژل بواسطه تورم نیز، معادله زیر برای سطح متحرک واقع بر مرز مشترک هیدروژل و سیال محیط اطراف در نظر گرفته می شود.

$$\frac{dR}{dt} = V \Big|_{R(t)} \quad (14)$$

بمنظور حل دستگاه معادلات (۲) و (۱۰) و (۱۳) و (۱۴)، با استفاده از معادله ترمودینامیکی (۲) میتوان تابعیت

دما بر حسب جزء حجمی آب را به صورت زیر نوشت تا با جایگزین کردن آن در رابطه (۱۳) ادامه حل امکانپذیر گردد.

$$T = \frac{1994.6}{\left\{ 1 - f + \ln f + \frac{1.34 * 18}{1542.1} \left[(1-f)^{\frac{1}{3}} (0.04^{\frac{2}{3}}) - \frac{(1-f)}{2} \right] \right\} \frac{(0.2 + 0.8f)}{(1-f)^2} + 7} \quad (15)$$

با در نظر گرفتن متغیرهای بدون بعد زیر و پس از تلفیق روابط (۱۵) و (۱۳) دستگاه معادلات پاره ای غیر خطی زیر با شرایط مرزی و شرایط اولیه زمانی ذکر شده حاصل می شود.

$$z = \frac{r}{R(t)} \quad Z = \frac{R(t)}{R0} \quad (16)$$

معادلات نهایی

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{z}{Z} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) \frac{dZ}{dt} + \frac{Kg / cp}{(k + f(1-k)) Z^2 R0^2} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \left[\frac{D}{k + f(1-k)} + \frac{kg / cp * F(f)}{k + f(1-k)} \right] \frac{1}{Z^2 R0^2} \quad (17)$$

$$+ \left[\frac{2Kg / cp}{(k + f(1-k)) z Z R0} - V \right] \frac{1}{Z R0} \frac{\partial f}{\partial z}$$

$$\bullet z^2 Z R0 \frac{\partial V}{\partial z} + 2z Z R0 V = D \left(z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + 2z \frac{\partial f}{\partial z} \right) \quad (18)$$

$$\bullet R0 \frac{dZ}{dt} = V \Big|_{z=1} \quad (19)$$

شرایط اولیه زمانی

$$t=0 \quad \text{and} \quad 0 \leq z \leq 1$$

$$f = f_{in} \quad Z = 1 \quad V = 0 \quad (20)$$

شرایط مرزی

$$z=1 \quad f = f_{in} \quad (21)$$

$$z=0 \quad \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad (22)$$

$$z=0 \quad \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \quad (23)$$

برای حل دستگاه معادلات، معین بودن مقادیر شعاع هیدروژل در دمای تعادل اولیه (R_0)، شعاع هیدروژل در دمای تعادل نهایی (R_{fin})، مقدار $D, k = \frac{r_p}{r_{H2o}}$ (ضریب نفوذ) و همچنین $\frac{kg}{Cp}$ (نسبت ضریب هدایت حرارتی هیدروژل به ظرفیت گرمایی ویژه هیدروژل) لازم است. در رابطه با چهار پارامتر اول، مقادیر تجربی در مراجع [۱۵ و ۱۷]، موجود می باشد پارامتر $\frac{kg}{Cp}$ ، هم پارامتر قابل تنظیم معادله می باشد که از انطباق حل حاصل از مدل با نتایج تجربی کینتیک تورم هیدروژلهای پلی(وینیل متیل اتر ژل) بدست آمده است ($6.4 \times 10^{-3} \frac{gr}{cm.s}$).

تابع $F(f)$ ، با جایگزاری رابطه (۱۵) در معادله (۱۳) و پس از انجام پاره ای عملیات ریاضی و مشتق گیریهای متوالی معین می باشد. (پیوست ۱)

برای حل عددی دستگاه معادلات دیفرانسیل پاره ای غیرخطی بدست آمده، از روش حل عددی اختلاف محدود به شیوه ضمنی وبا تعریف مشتقات با متد Crank-Nickolson که برای مسایل مدلسازی پدیده های انتقال مناسب می باشد، استفاده شده است.

نتایج

مقایسه بین نتایج بدست آمده از مدل ترمودینامیکی انتخاب شده (رابطه ۲۵) و نتایج تجربی مربوط به تورم تعادلی هیدروژل حساس به دمای پلی (وینیل متیل اتر) (۷) در شکل (۲) و (۳) نشان داده شده است. در شکل (۲)، نمودار جزء حجمی آب در هیدروژل به حالت تورم تعادلی، برحسب دمای متناظر نشان داده شده است در شکل (۳) نیز نمودار حجم هیدروژل در حالت تورم تعادلی بر حسب دمای متناظر آن، نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود با افزایش دما، از تورم هیدروژل کاسته می شود و در دمای تجربی 310K هیدروژل به حجم ثابتی می رسد که همان حجم هیدروژل در شرایط سنتز و در حالت غیر متورم است.

در توجیه این امر می توان چنین عنوان نمود که با توجه به ساختمان شیمیایی هیدروژل پلی (وینیل متیل اتر) پیش بینی می شود که در دمای پائین، بین مولکولهای آب و هیدروژل پیوند هیدروژنی برقرار می شود و با افزایش دما این پیوندهای هیدروژنی تضعیف شده و از بین می روند لذا هیدروژل منقبض می شود.

تغییر خواص تورمی هیدروژل حساس به دمای پلی(وینیل متیل اتر) در پاسخ به تغییرات دمای محیط اطراف، در شکل‌های (۴) و (۵) و (۶) نشان داده شده است. در نمودارهای ارائه شده در شکل (۴)، هیدروژل کروی در حالت غیر متورم با شعاع اولیه $R_0=0.81\text{cm}$ و با دمای اولیه $T_0=321\text{K}$ در مجاورت آب خالص با دماهای متفاوت 295K, 298 K, 303 K قرار داده شده است. نتایج حاصل از حل مدل و نتایج تجربی نشان می‌دهند که حجم هیدروژل در پاسخ به این تغییرات دما افزایش می‌یابد و پس از طی زمان معینی به مقدار حجم تعادلی نهایی می‌رسد. مقایسه نمودارها نشان می‌دهد که با کاهش دمای محیط اطراف، تغییرات حجمی سریعتر می‌شوند و به بیانی دیگر، پاسخگویی هیدروژل افزایش می‌یابد.

کینتیک تغییر حجم و انقباض ژلهای مذکور در پاسخ به افزایش دمای محیط اطراف و مقایسه نتایج حاصل از حل عددی مدل و نتایج تجربی پدیده انقباض ژلهای نیز، در شکل (۵) نشان داده شده است. کینتیک انقباض هیدروژلهای با شعاع اولیه $R_0=1.56\text{cm}$ و در تعادل تورمی با محیطی به دمای 293.5 K پس از قرارگرفتن در محیطهایی با دمای 313K, 303 K, 308 K در این نمودارها نشان داده شده است.

مقایسه نتایج حاصل از حل که در نمودارها آمده است نشان می‌دهد هر چه دمای نهایی بیشتر باشد، سرعت پاسخگویی هیدروژل افزایش یافته و انقباض سریعتر رخ می‌دهد.

بازگشت پذیری فرایند تغییر حجم هیدروژلهای پلی (وینیل متیل اتر) که توسط نتایج تجربی تأیید شده بود نیز، با استفاده از نتایج مدلسازی تأیید شد. نتایج حاصل از حل عددی مدل و مقایسه آن با نتایج تجربی، در شکل (۶) برای تغییر حجم برگشت پذیر هیدروژل در پاسخ به تغییر دمای بین 298 K, 321 K نشان داده شده است. مقایسه نمودارهای تورم و انقباض هیدروژل در شکل (۶) نشان می‌دهد که پدیده انقباض در زمانی کوتاهتر نسبت به پدیده تورم رخ می‌دهد.

نتیجه گیری

با توجه به انطباق مناسب نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی انتخاب شده و نتایج تجربی تورم تعادلی و باتوجه به اینکه معادله انتخاب شده دمای تغییر حجم ناگهانی ژل (310 K) را نیز با دقتی مناسب پیش بینی می‌کند، می‌توان چنین عنوان نمود که انتخاب معادله ترمودینامیکی (۲) بر پایه مدل Extended Flory-Huggins و مدل Flory-Rehner برای سیستم هیدروژل مورد بررسی مناسب بوده است و می‌توان از معادله ترمودینامیکی انتخاب شده در قسمت مدلسازی کینتیک تورم استفاده نمود.

همچنین با توجه به انطباق مناسب نتایج تجربی کینتیک تورم و نتایج حاصل از مدل ریاضی که با توجه به ترمودینامیک و کینتیک حاکم بر ژلهای حساس به دما و در نظر گرفتن انتقال حرارت به داخل هیدروژلها ارائه شده است، می‌توان از مدل ارائه شده در این مطالعه برای تخمین Rate جذب آب و پیش بینی مدت زمان پاسخ گویی هیدروژلها به تغییرات دمای محیط اطراف استفاده نمود که این امر در زمینه کاربرد هیدروژلها برای پدیده های جداسازی بیولوژیکی و طراحی سیستمهای رهش هدایت شونده دارو اهمیت دارد.

منابع و مراجع

1. N.A.Peppas, Hydrogels in medicine and pharmacy, CRC, Vol I, (1986).

2. Gehrke, "synthesis, equilibrium swelling and application of Environmentally responsive gels", *Advances in polymer science*, Vol 110, (1993).
3. T.Okano, *Biorelated polymers and gels(Temperature-Responsive Hydrogels as intelligent materials)*, Academic Press, (1998).
4. Axelsson, Anderson, "swelling kinetics of poly(N-IPAAm) gel", *Journal of controlled Release*, Vol 50, (1998).
5. Grassi, Yuk, Cho, "Modeling of solute transport across a temperature-sensitive polymer membrane", *Journal of membrane science*, Vol 52, (1999).
6. Grassi, Colombo, "modeling phase transitions and sorption desorption kinetics in thermo-sensitive gels for controlled Drug delivery systems", *Fluid phase equilibria*, Vol 116, (1996).
7. X.Huang, H.Unno, O.Hirasa, "Analysis of kinetic behavior of Temperature-sensitive water-absorbing Hydrogel" *Journal of chemical Engineering of Japan*, Vol 20, N0.2, (1987).
8. P.J.Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell university press, (1953).
9. C.Qian, J.Mumby, Eichinger, "Phase diagrams of binary polymer solutions and blends", *Macromolecules*, Vol 24, (1991).
10. Hino, Prausnitz, "Molecular thermodynamics for volume-change transition in temperature-sensitive gels", *Polymer*, Vol 39, No.14, (1998).
11. Choi, Kim, Bae, Lee, "Volume phase Transition behavior of NIPAAm-N-Cyanomethyl Acrylamide copolymer gel particles", *Journal of applied polymer Science*, Vol 72, (1999).
12. Bae, "Volume phase transition of submicron sized copolymer gel particles", *European polymer Journal*, Vol 35, (1999).
13. M.Marchetti, Prager, Cussler, " Thermodynamic predictions of volume changes in Temperature-sensitive gels, 1.Theory", *Macromolecules*, Vol 23, (1990).
14. Ozturk, Okay, "Temperature-sensitive Poly(BAAm-co-AAm) Hydrogels:synthesis and swelling behavior", *Polymer*, Vol 43, (2002)
15. Volume change kinetics of temperature - sensitive poly (vinyl methyl ether) gel, *Polymer*, Vol 33, No.5, (1992).

فهرست نشانه ها

A: سطح المان کروی هیدروژل

C: غلظت جرمی آب در هیدروژل متورم

C_p: ظرفیت گرمایی ویژه

D : ضریب نفوذ آب در هیدروژل

f_0 : جزء: حجمی پلیمر در هیدروژل: منقبض (به هنگام سنتز)

f_p : جزء: حجمی پلیمر در هیدروژل: متورم

f : جزء: حجمی آب در هیدروژل: متورم

$f_{initial}$: جزء: حجمی تعادلی آب در: هیدروژل در دمای اولیه

f_{fin} : جزء: حجمی تعادلی آب در: هیدروژل در دمای نهایی

K_g : ضریب هدایت حرارتی هیدروژل

\overline{M}_c : وزن مولکولی متوسط بین اتصالات عرضی زنجیره ها

R : جرم حجمی سیستم هیدروژل

R_p : جرم حجمی هیدروژل خشک

R_w : جرم حجمی آب

$R(t)$: شعاع هیدروژل کروی در حال تورم در هر لحظه

R_0 : شعاع اولیه هیدروژل

R_f : شعاع نهایی هیدروژل

T: دمای مطلق

t: زمان

V1: حجم مولی حلال

V: سرعت بالک (توده) هیدروژل

V_{tot} : حجم المان کروی از سیستم

dr: هیدروژل متورم با ضخامت

Z: فاصله بدون بعد

Z: موقعیت فصل مشترک بدون بعد

پیوست ۱

$$M = \left\{ 1 - f + \ln f + \frac{1.34 * 18}{1542.1} [(1-f)^{\frac{1}{3}} (0.04^{\frac{2}{3}}) - \frac{(1-f)}{2}] \right\} \frac{(0.2 + 0.8f)}{(1-f)^2} + 7$$

$$L = \left(b - 1 + \frac{1}{f} - a(1-f)^{\frac{-2}{3}} \right) \left(\frac{0.2+0.8f}{(1-f)^2} \right) + \left(\frac{0.8}{(1-f)^2} + \frac{2(0.2+0.8f)}{(1-f)^3} \right) \left(1-f + \ln f + 2b \left[(1-f)^{\frac{1}{3}} 0.04^{\frac{2}{3}} - \frac{1-f}{2} \right] \right)$$

$$G(f) = \frac{-1994.6(L)}{M^2}$$

$$a = \frac{(1.34)(18)(0.04)^{2/3}}{3(1542.1)}$$

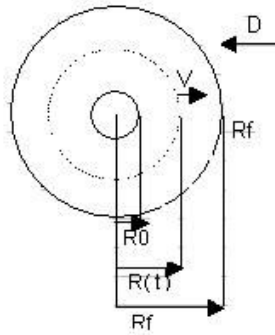
$$b = \frac{(1.34)(18)}{2(1542.1)}$$

$$\frac{\partial L}{\partial f} = \left[\left(b - 1 + \frac{1}{f} - a(1-f)^{\frac{-2}{3}} \right) \left(\frac{2.4+1.6f}{(1-f)^3} \right) + \left(\frac{0.2+0.8f}{(1-f)^2} \right) \left(-\frac{1}{f^2} - \frac{2}{3} a(1-f)^{\frac{-5}{3}} \right) \right] + \left[\left(\frac{4.4+1.6f}{(1-f)^4} \right) \left(1-f + \ln f + 2b \left[(1-f)^{\frac{1}{3}} 0.04^{\frac{2}{3}} - \frac{1-f}{2} \right] \right) \right]$$

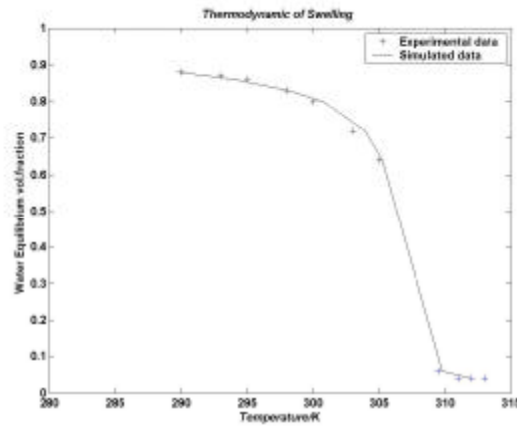
$$N(f) = \frac{2(1994.6)(M)(L)}{M^4} (L) - \frac{1994.6}{M^2} \left(\frac{\partial L}{\partial f} \right)$$

$$\frac{N(f)}{G(f)} = F(f)$$

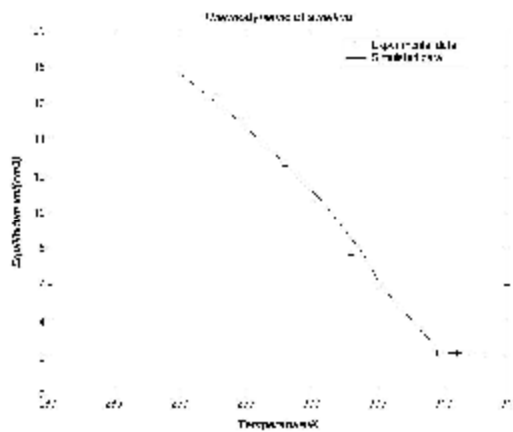
شکل ونمودارها



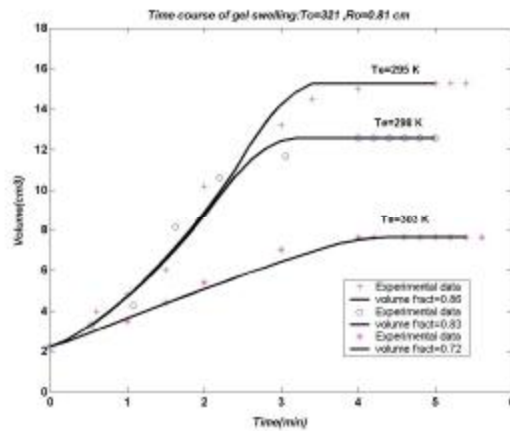
شکل ۱- شکل شماتیک هیدروژل کروی در حال تورم



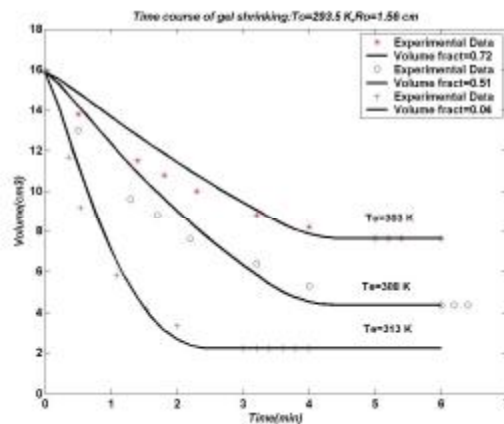
شکل ۲- نمودار جزء حجمی آب در هیدروژل بر حسب دما



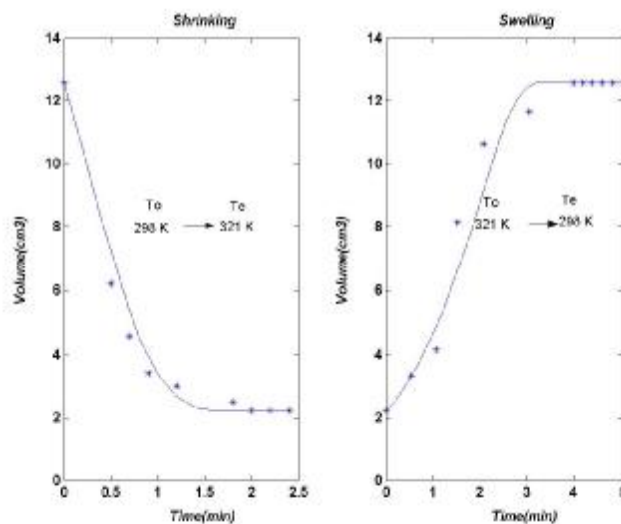
شکل ۳- نمودار حجم تعادلی هیدروژل بر حسب دما



شکل ۴- کینتیک تورم هیدروژل در پاسخ به افزایش دما



شکل ۵- کینتیک انقباض هیدروژل در پاسخ به کاهش دما



شکل ۶- بازگشت پذیری فرایند تورم و انقباض