

09.6;15.2

Исследование процессов теплопереноса в гидрогелях методами голографической интерферометрии и градиентной теплотометрии

© Н.С. Захаров^{1,2}, Б.Г. Покусаев¹, А.В. Вязьмин², Д.А. Некрасов^{1,2}, О.А. Сулягина¹, А.А. Мошин²¹ Московский политехнический университет, Москва, Россия² МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: NicolaZaharov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2021 г.

В окончательной редакции 21 февраля 2022 г.

Принято к публикации 8 марта 2022 г.

Методом оптической голографии проведено исследование естественной конвекции в структурированных оптически прозрачных материалах с использованием чистых и комбинированных агарозно-желатиновых гелей. Приведены данные по визуализации возникновения и развития конвективных течений в таких гелях при нестационарном кондуктивном нагреве снизу. Проанализированы сходства и различия условий теплопереноса и возникновения конвекции в структурированных материалах. Впервые экспериментальным путем получены данные об условиях и характерных особенностях возникновения естественной конвекции в структурированных средах, состоящих из гидрогелей различного состава.

Ключевые слова: естественная конвекция в гелях, оптическая голография, гидрогели, градиентная теплотометрия, трехмерная биопечать.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.09.52443.19058

В настоящее время широкий интерес вызывает практическое использование мягкой материи, которая включает в себя подвижные структурированные среды, в том числе гели. Под гелями обычно понимают гетерогенные системы, дисперсная фаза которых связана межмолекулярными взаимодействиями, а дисперсионная, заполняющая свободное пространство, является капельной жидкостью. Гели могут иметь различную физическую и химическую природу. Количество веществ, формирующих гели, велико и разнообразно: например, желатин, гиалуроновая кислота, агароза, альгинаты и др. [1,2]. Практические области применения гелей все более расширяются [3–5] благодаря тому, что они относятся к так называемым „умным материалам“ в силу уникальности их реологических, теплофизических и физико-химических свойств. В последние годы особый интерес к гелям обусловлен еще и тем, что их рассматривают в качестве основного рабочего материала для биопечати — одного из перспективных направлений развития регенеративной медицины [6].

Для практической реализации аддитивных технологий при формировании биореакторов гели чрезвычайно удобны, поскольку позволяют многократно осуществлять фазовый переход из жидкого состояния в гелеобразное и обратно [7]. В гелях имеется возможность создавать искусственные микроканалы для интенсификации подвода в их объем питательных веществ и кислорода, а также удаления продуктов метаболизма при глубинном культивировании клеток [8,9]. Все это накладывает дополнительные жесткие ограничения на методы исследования и диагностики таких систем, поскольку гелеобразные материалы требуют неинвазивных методов

исследования, наиболее предпочтительными из которых являются оптические. При этом следует заметить, что сами гели не являются стационарными средами, поскольку изменяют свою структуру со временем. Они обладают свойствами синерезиса и тиксотропии за счет протекания в них релаксационных процессов, а также анизотропии, возникающей при гелеобразовании.

В зависимости от исходных компонентов, способа получения, планируемого применения и физико-химических свойств различных гелевых материалов существует большое количество экспериментальных методов исследования их характеристик. К ним относятся, например, метод дифференциальной сканирующей калориметрии [10], метод ИК-спектроскопии [11], а также методы широкополосной диэлектрической спектроскопии [12] и сканирующей электронной микроскопии [13]. Данные методы, а также ряд других позволяют исследовать свойства широкого спектра как органических, так и синтетических гелевых материалов. Однако исследование теплофизических свойств гелей, особенно с учетом фазовых превращений и наличия модифицирующих компонентов, таких, например, как клеточные культуры, требует применения оптических неинвазивных методов [14–16].

Целью настоящей работы является реализация экспериментального комплекса для бесконтактной диагностики полей температур и тепловых потоков при нестационарном нагреве гидрогелевых материалов, позволяющего определять их теплофизические характеристики.

Для визуализации динамики теплопереноса в гелевых материалах при фазовом переходе плавления применен оптический метод голографической интерферометрии

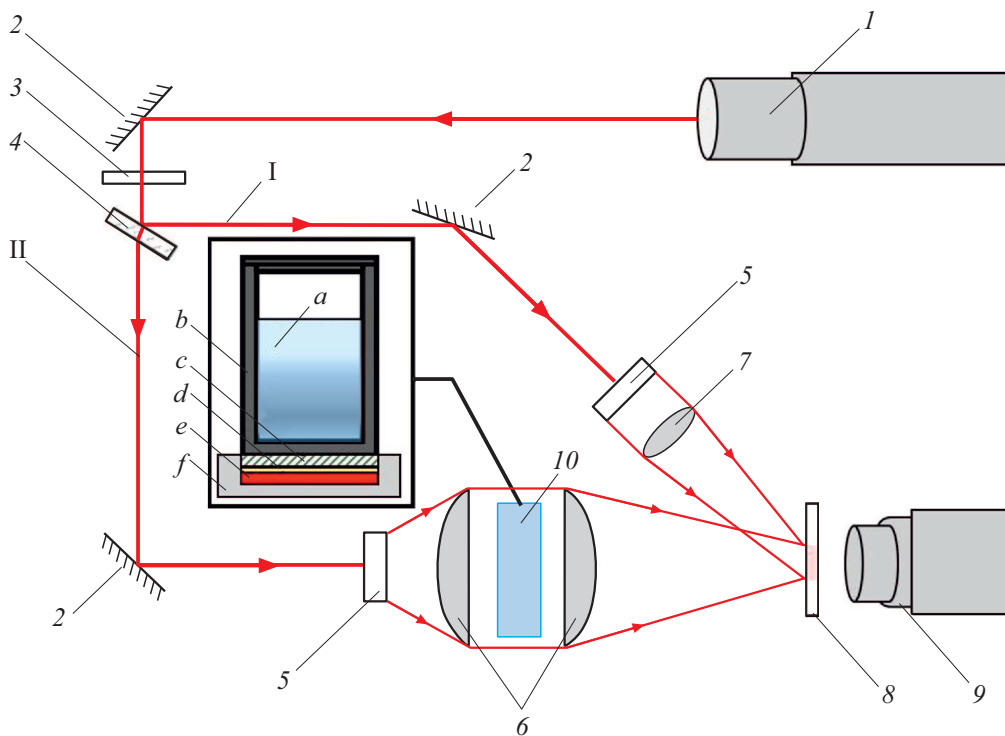


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — гелий-неоновый лазер, 2 — отражающие зеркала, 3 — ослабитель, 4 — полупрозрачное зеркало, 5 — пространственные фильтры, 6 и 7 — линзы, 8 — фотопластинка, 9 — видеокамера, 10 — рабочий участок (*a* — гидрогель, *b* — оптическая кювета, *c* — градиентный датчик теплового потока, *d* — электроизоляция, *e* — электрический нагреватель, *f* — теплоизоляция). I — опорный луч, II — предметный луч.

с регистрацией интерференционных полос в режиме реального времени. Указанный метод основан на зависимости показателя преломления среды от ее свойств, состава и температуры. Используемая экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1, включает в себя гелий-неоновый лазер мощностью 20 мВт с длиной волны излучения $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$, оптическую систему, состоящую из отражающих и полупрозрачных зеркал, ослабителя, пространственных фильтров, линз и фотопластинки. Согласно методу, сначала была получена голограмма на фотопластинке. После этого проводился эксперимент, в ходе которого с помощью видеокамеры, сфокусированной на рабочий участок, были получены видеокадры (интерференционные картины) исследуемых процессов. Камера была настроена таким образом, чтобы одновременно наблюдалось изображение объекта и интерференционных полос. Регистрация голограммы и химическая обработка фотопластинки проводились при ее фиксированном положении. Важнейшей особенностью экспериментов в данном исследовании являлось использование элементов 3, 5, 7 и высокоразрешающей фотографической пластинки ПФГ-01, предназначенной для получения голограмм с высокой разрешающей способностью. Ослабитель интенсивности луча 3 применялся для регулирования контрастности интерференционных полос при осуществлении видеосъемки на камеру во время проведения экспериментов. С целью повышения

качества предметного и опорного пучков использовались коллиматорные системы из комбинации оптических элементов 5, 6 и 5, 7.

Исследования теплообменных процессов в гелевых образцах проводились на специально сконструированном рабочем участке. Рабочий участок представляет собой оптически прозрачную кювету размером $5 \times 10 \text{ mm}$ и высотой 15 мм, которая заполнялась исследуемой средой. Начальная температура исследуемых образцов в экспериментах контролировалась с помощью термопар, подключенных к электронному термометру. В нижней части кюветы вмонтированы градиентный датчик теплового потока и электрический нагреватель, с помощью которого осуществлялся подвод теплоты с контролируемой подачей мощности тепловой нагрузки на источник постоянного тока. Мощность нагрева варьировалась в интервале от 1.5 до 4.5 Вт. Применение градиентного датчика теплового потока, совмещенного с нагревательной системой, позволило не только измерять, но и регулировать величину плотности поверхностного теплового потока, подводимого к нижней части рабочего участка, т.е. интенсивность нагрева.

Динамика нестационарного прогрева образцов фиксировалась с помощью установленной универсальной видеокамеры Fast Video-500M и отображалась на экране компьютера. Видеосъемка проводилась непосредственно на матрицу видеокамеры с размерами $30 \times 20 \text{ mm}$. Раз-

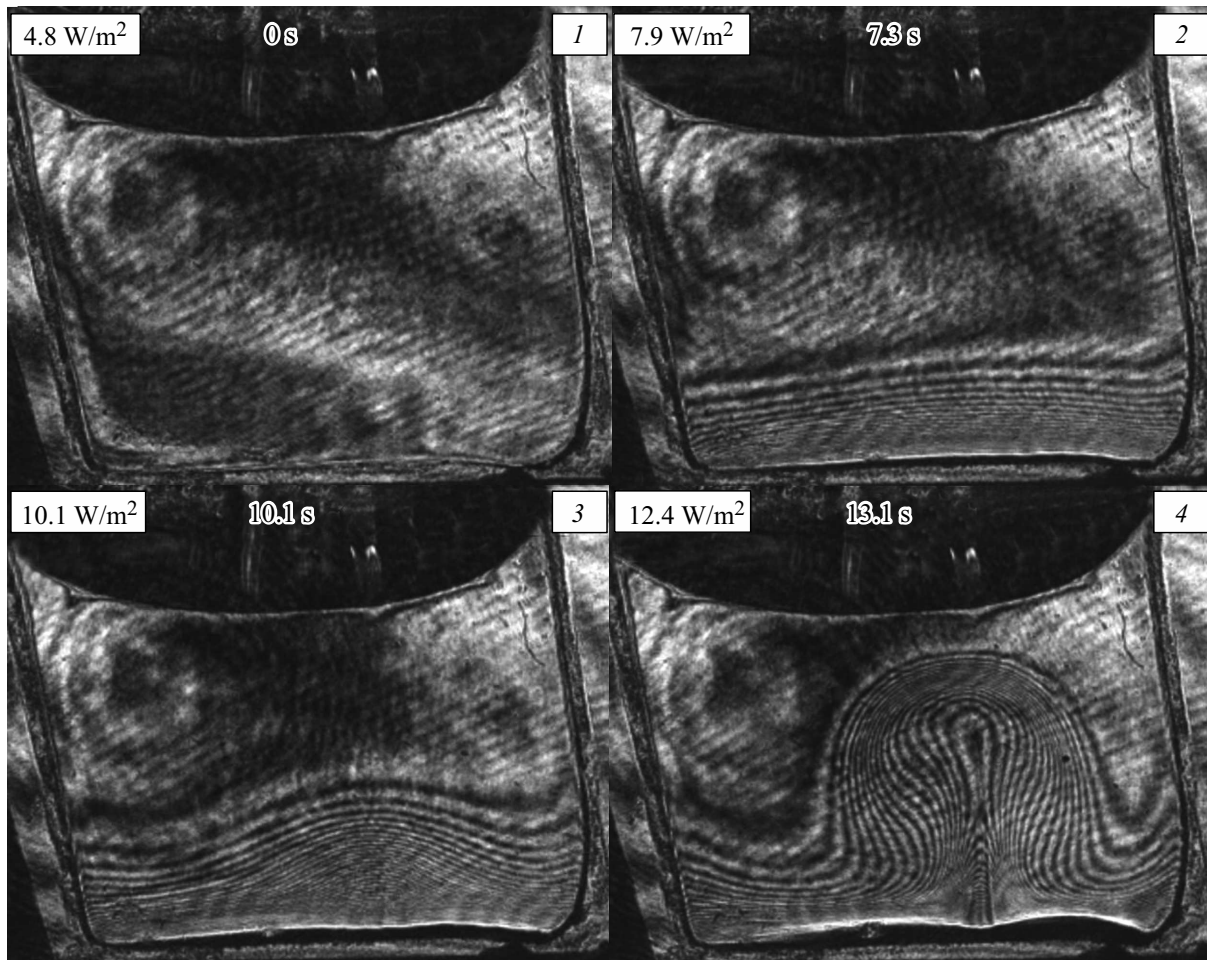


Рис. 2. Интерференционные картины возникновения и развития свободной конвекции в кювете с желатиновым (4.0 mass%) гелем при $N = 4.5 \text{ W}$. Пояснение в тексте.

решающая способность камеры с частотой видеозаписи 1000 fps составляла 816×620 пикселей. Расстояние от матрицы до фотопластинки составляло 325 mm, угол обзора камеры 32° .

Исследования теплообменных процессов проводились на различных образцах гидрогелевых материалов, синтезированных на основе агарозы и желатина. Их получали смешиванием сухих порошков агарозы и желатина разных концентраций с дистиллированной водой с последующим нагреванием на водяной бане до полного растворения компонентов и получения однородного раствора. Приготовленный раствор заливался в экспериментальную кювету, затем образцы охлаждались в воздушном термостате до начальной температуры эксперимента $T = 20^\circ\text{C}$. Содержание агарозы в образцах варьировалось в интервале 0.1–0.6 mass%, а желатина — в интервале 4.0–8.0 mass%. Образцы с более высоким содержанием гелеобразующего вещества для используемой оптической схемы (фотопластинки) оказались оптически слишком плотными для проведения качественной визуализации.

С использованием описанного выше метода голографической интерферометрии впервые получены видеозаписи интерференционных полос, характеризующих изменение во времени поля температуры при нагреве образцов гидрогелей разного состава при различных величинах подводимого теплового потока. Так, на рис. 2 приведены экспериментальные данные по возникновению и динамике развития конвективных течений в кювете с чистым желатиновым гелем (4.0 mass%) при постоянной тепловой нагрузке $N = 4.5 \text{ W}$.

Полученные видеокadres демонстрируют различные режимы нестационарного теплопереноса в желатиновом геле во времени. На рис. 2 видеокادر 1 соответствует состоянию исследуемого образца в начальный момент времени до начала нагрева. На нем отсутствуют интерференционные полосы теплового происхождения (соответствующие изотермам), появляющиеся при нагревании.

Начиная с момента нагрева и в последующий временной интервал появляются интерференционные полосы, параллельные поверхности нагрева. Для этих времен имеет место режим классической нестационарной теп-

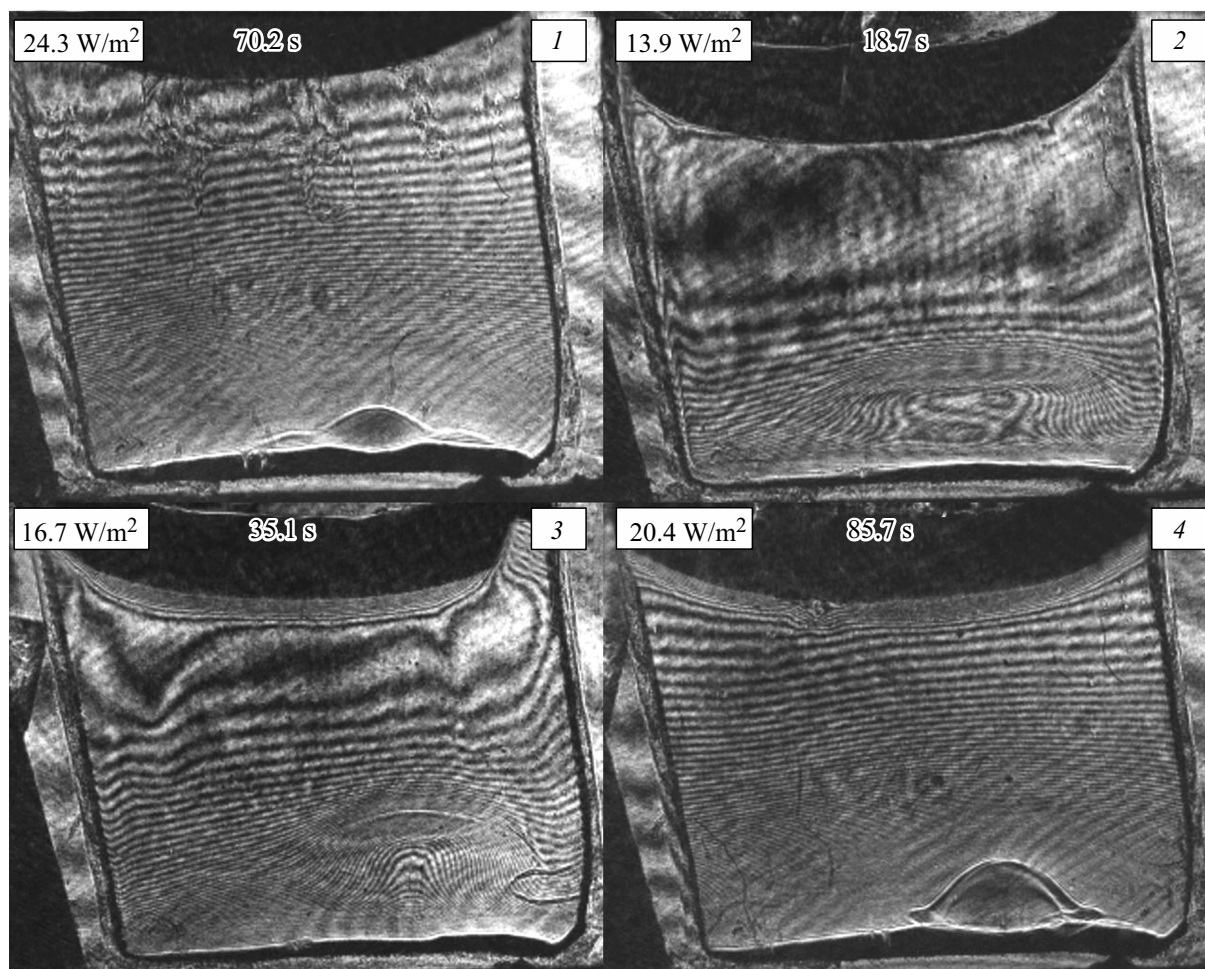


Рис. 3. Интерференционные картины в момент начала возникновения конвекции для различных гидрогелевых образцов при мощности нагрева $N = 3.5 \text{ W}$. 1 — агарозный гель (0.4 mass%), 2 — желатиновый гель (4.0 mass%), 3 — желатиновый гель (8.0 mass%), 4 — смесевой гель из агарозы и желатина (0.1 и 4.0 mass% соответственно).

лопроводности (видеокадр 2 на рис. 2). Характерное время, при котором происходит искривление параллельных изотерм относительно поверхности нагрева, при интерпретации экспериментальных данных отождествляется со временем начала возникновения конвекции. Как видно из рис. 2 (видеокадр 3), возникает деформация интерференционных полос, т.е. происходит смена режима теплопереноса с кондуктивного на конвективный и, соответственно, в образце начинает развиваться нестационарная свободная конвекция. С учетом того, что гели — это структурированные дисперсные системы, имеющие трехмерный полимерный каркас, сформированный дисперсной фазой и имеющий определенную механическую прочность, наличие искривленных изотерм связано с плавлением геля, когда осуществляется его переход в состояние расплава (раствора).

При дальнейшем нагреве геля в кювете формируется симметричный тепловой термик, сопоставимый с размерами кюветы (видеокадр 4 на рис. 2). В центре находится капля расплава, нагревающая примыкающие

к ней гелевые слои. Такой нагрев снижает механическую прочность окружающего геля и позволяет капле подниматься вверх, преодолевая его сопротивление. За каплей отчетливо различим спутный слой жидкости. Поскольку вязкость расплава желатинового геля велика, конвективное движение термика остается ламинарным, по крайней мере при исследованных в работе тепловых нагрузках.

На рис. 3 приведены результаты экспериментов при видеосъемке момента начала возникновения конвекции как в чистых агарозном и желатиновом гелях, так и в смесевом геле, полученном на их основе. Эксперименты выполнялись при пониженной мощности нагревателя $N = 3.5 \text{ W}$, поскольку существовала опасность перегрева и повреждения градиентного датчика теплового потока вследствие плохого отвода тепла от нагревателя в плотных гелях.

Видно (рис. 3), что из представленных гелевых образцов минимальное время возникновения конвекции имеет желатин (4.0 mass%) (видеокадр 2). Видеокадр 3

на рис. 3 демонстрирует ситуацию, подобную представленной на кадре 2, однако время начала формирования конвекции здесь заметно больше, поскольку плотность геля увеличена в 2 раза. В случае чистого агарозного геля с минимальной концентрацией (0.4 mass%) (видеокадр 1 на рис. 3) время возникновения конвекции значительно больше, чем для желатиновых гелей с 4.0 и 8.0 mass%. Из рис. 3 (видеокадр 4) следует, что условия нагрева и формирование естественной конвекции в смесевом геле существенно отличаются от таковых в составляющих его чистых гелях (время формирования и форма термика). Это свидетельствует о принципиальных изменениях в реологии смесового материала, связанных с изменением межмолекулярных взаимодействий в дисперсной фазе, а не только с различием теплофизических свойств смесевых и однокомпонентных гелей. При выборе состава смесового образца установлено, что это наблюдается даже при незначительной концентрации модифицирующего агарозного компонента.

В заключение заметим, что проведенные экспериментальные исследования демонстрируют возможность применения методов голографической интерферометрии в сочетании с градиентной теплотрией для изучения процессов тепло- и массопереноса в сложных и нестационарных структурированных средах. Их развитие позволит бесконтактно (по ширине и скорости распространения интерференционных полос) определять путем решения обратной задачи теплопроводности теплофизические характеристики гелей в зависимости от их температуры. Более того, принципиально, что методом голографической интерферометрии возможно визуализировать концентрационные поля питательных веществ, кислорода и диоксида углерода (путем измерения локальной плотности) при глубинном культивировании микробиообъектов в гелях различного состава.

Полученные новые экспериментальные данные по возникновению естественных конвективных течений в структурированных гидрогелевых материалах свидетельствуют об их значительном отличии от аналогичных течений в капельных жидкостях. На примере желатинового геля определены характерные стадии процесса теплообмена, при которых режим нестационарной теплопроводности сменяется теплопереносом в условиях свободной конвекции. Поскольку в настоящее время одним из трендов создания материалов для биопечати является использование смесевых гелей, предложенный голографический метод может быть использован для правильного выбора тепловых режимов работы печатающих устройств биопринтеров. Их расчет невозможен без определения теплофизических свойств таких рабочих сред, как гидрогелевые системы.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Министерства науки и высшего образования РФ (№ АААА-А20-120092190052-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Yoo, J.H. Park, Y.W. Kwon, J.J. Chung, I.C. Choi, J.J. Nam, H.S. Lee, E.Y. Jeon, K. Lee, S.H. Kim, Y. Jung, J.W. Park, *Biomater. Sci.*, **8** (22), 6261 (2020). DOI: 10.1039/D0BM00847H
- [2] S. Hong, J.S. Kim, B. Jung, C. Won, C. Hwang, *Biomater. Sci.*, **7** (11), 4578 (2019). DOI: 10.1039/C8BM00618K
- [3] R. Nurubhasha, N.S. Sampath Kumar, S.K. Thirumalasetti, G. Simhachalam, V.R. Diris, *Food Sci. Biotechnol.*, **28** (6), 1811 (2019). DOI: 10.1007/s10068-019-00601-z
- [4] D.S. Stefan, G. Zainescu, A.-M. Manca-Saghin, I.-E. Triantaphyllidou, I. Tzoumani, T.I. Tatoulis, G.T. Syriopoulos, A. Meghea, *Materials*, **13** (19), 4396 (2020). DOI: 10.3390/ma13194396
- [5] S. Zhao, D. Zhu, B. Bai, *J. Petrol. Sci. Eng.*, **205**, 108760 (2021). DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108760
- [6] X. Han, J. He, Z. Wang, Z. Bai, P. Qu, Z. Song, W. Wang, *Drug Deliv.*, **28** (1), 319 (2021). DOI: 10.1080/10717544.2020.1869865
- [7] K. Nagahama, N. Oyama, K. Ono, A. Hotta, K. Kawauchi, T. Nishikata, *Biomater. Sci.*, **6** (3), 550 (2018). DOI: 10.1039/C7BM01167A
- [8] S. Sharma, S. Tiwari, *Int. J. Biol. Macromol.*, **162** (6), 737 (2020). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.110
- [9] A. Shimizu, W.H. Goh, S. Itai, M. Hashimoto, S. Miura, H. Onoe, *Lab Chip.*, **20** (11), 1917 (2020). DOI: 10.1039/d0lc00254b
- [10] L. Cheng, W. Li, Y. Li, Y. Yang, Y. Li, Y. Cheng, D. Song, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **135** (5), 2697 (2019). DOI: 10.1007/s10973-018-7595-y
- [11] F. Severcan, I. Sahin, N. Kazanci, *Biochim. Biophys. Acta*, **1668** (2), 215 (2005). DOI: 10.1016/j.bbamem.2004.12.009
- [12] A. Dimopoulos, A.A. Skordos, I.K. Partridge, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124** (3), 1899 (2012). DOI: 10.1002/app.34605
- [13] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, *Adv. Mater.*, **18** (11), 1345 (2006). DOI: 10.1002/adma.200501612
- [14] J.F. Torres, Y. Zhao, S. Xu, Z. Li, A. Komiya, *Phys. Rev. Appl.*, **14** (5), 054038 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.054038
- [15] B.G. Manukhin, S.A. Chivilikhin, I.J. Schelkanova, N.V. Andreeva, D.A. Materikina, O.V. Andreeva, *Appl. Opt.*, **56** (26), 7351 (2017). DOI: 10.1364/AO.56.007351
- [16] А.М. Ляликов, *Письма в ЖТФ*, **39** (13), 62 (2013). [A.M. Lyalikov, *Tech. Phys. Lett.*, **39** (7), 612 (2013). DOI: 10.1134/S1063785013070092].