

10. Modeling the micro-explosion of miscible and immiscible liquid droplets / D.V. Antonov et al. // Acta Astronautica – 2020. – V. 171. – P. 69–82.
11. Physics of puffing and microexplosion of emulsion fuel droplets / J. Shinjo et al. // Physics of Fluids. – 2014. – V. 26, № 10. – P. 103302.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда [№ 18-13-00031, <https://rscf.ru/project/21-13-28043/>].

Научный руководитель: д.т.н. Д.О. Глушков, доцент ИШФВП ТПУ.

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОЧАСТИЦ ГЕЛЯ С ГЛАДКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И МЕМБРАННЫМ ПОКРЫТИЕМ**

А.Е. Пискунова, Н.А. Хомутов  
Томский политехнический университет  
ИШЭ, НОЦ И.Н. Бутакова, группы А2-11, А1-11

В последнее время одним из наиболее активных направлений, развивающихся в области полимеров, являются микрогели. Состав, размеры и морфологию микрочастиц возможно варьировать в широких пределах в зависимости от области применения. В то же время довольно мало известно о механизмах, характеристиках и режимах гидродинамики и теплообмена для микрочастиц геля, взаимодействующих с твердой нагретой и не нагретой поверхностью. Данные результаты важны для развития технологий трехмерной печати и биопечати отверждаемыми полимерами, использовании микрогеля в качестве топлива в энергетике, производстве гидрогелей и микрогелей, тканевой инженерии и транспортировке лекарств и биологических клеток [1, 2]. Целью настоящих экспериментов является изучение взаимодействия первой частицы микрогеля с твердой гладкой поверхностью и мембранным покрытием, а также взаимодействия второй частицы микрогеля с первой.

Гелеобразование основано на взаимодействии сшиваемого полимера с кросслинкером (сшивающим агентом), предназначенным для создания химических связей между полимерными цепями. В настоящей работе в качестве полимера используется водный раствор альгината натрия (ALG), в качестве кросслинкера – водный раствор хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) с добавлением этилового спирта (EtOH). Для формирования частиц микрогеля необходимо, чтобы коэффициент поверхностного натяжения двух взаимодействующих жидкостей отличался более, чем на 10 мН/м. В связи с этим, подобраны концентрации растворов альгината натрия и хлорида кальция. Для того, чтобы увеличить разницу коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей, в раствор хлорида кальция добавлен этиловый спирт, снижающий поверхностное натяжение раствора. Свойства растворов полимера и кросслинкера приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства исходных растворов полимера и кросслинкера

Раствор	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Динамическая вязкость, мПа·с	К-нт поверхностного натяжения, мН/м
2 mg/ml ALG	892	47,08	52,95±0,22
4 mg/ml ALG	926	161,08	56,37±0,13
6 mg/ml ALG	968	266,63	58,60±0,17
8 mg/ml ALG	973	397,85	65,76±0,53
15 mg/ml $\text{CaCl}_2$ + 10%EtOH	1010	2,22	42,91±0,148

В таблице 2 приведен состав образцов микрогеля, полученных в результате взаимодействия полимера с кросслинкером. Концентрация кросслинкера во всех случаях оставалась неизменной, а концентрация альгината натрия в растворах полимера варьировалась (2, 4, 6, 8 мг/мл) для того, чтобы получить частицы микрогеля с разной степенью гелеобразования.

Таблица 2. Состав исследуемых образцов микрогелей

Маркировка образца микрогеля	Раствор полимера	Раствор кросслинкера
G1	2 mg/ml ALG	15 mg/ml CaCl <sub>2</sub> + 10%EtOH
G2	4 mg/ml ALG	15 mg/ml CaCl <sub>2</sub> + 10%EtOH
G3	6 mg/ml ALG	15 mg/ml CaCl <sub>2</sub> + 10%EtOH
G4	8 mg/ml ALG	15 mg/ml CaCl <sub>2</sub> + 10%EtOH

Для формирования микрочастиц геля разработана система генерирования сдвоенного потока жидкостей. Результирующий поток микрогелевых частиц формируется в результате взаимодействия в воздухе микрокапельного потока полимера с микроструйным потоком кросслинкера. Подача растворов полимера и кросслинкера осуществляется шприцевыми насосами с установленными расходами 9 и 8 мл/мин, соответственно, с помощью шприцевых игл с тупым наконечником (внутренний диаметр 0,21 мм). Для крепления игл разработаны и напечатаны на 3D принтере специальные каркасы с необходимыми технологическими отверстиями. Дробление потока раствора альгината проводится с использованием многослойного пьезоэлектрического привода. Для подачи сигнала управляющего воздействия на пьезоэлемент и его усиления использовалась система, состоящая из модуля АЦП, усилителя напряжения и буферного усилителя напряжения. Видеорегистрация процесса взаимодействия проведена сбоку под углом 90° относительно осей струй с использованием высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro M310 (скорость съемки 28000 кадров/с, разрешение 320×304 пикселей). Сформированный поток частиц микрогеля взаимодействует с твердой стенкой, в качестве которой используется сапфировое стекло с гладкой (на молекулярном уровне) поверхностью и мембранное покрытие с гидрофобными свойствами, изготовленное методом электроспиннинга из 5% раствора сополимера метилэтилкетона и диметилформамида [3].

Между микрочастицами геля формируются тонкие жидкостные мосты, показанные на рисунке 1 (структура «бусины-на-нити» [4]). Начальный диаметр частиц  $D_0$  определялся как  $D_0 = (D_{hor} + D_{vert}) / 2$ , где  $D_{hor}$  – измеренное значение диаметра капли в горизонтальной плоскости, м,  $D_{vert}$  – измеренное значение диаметра капли в вертикальной плоскости, м (рисунок 1).

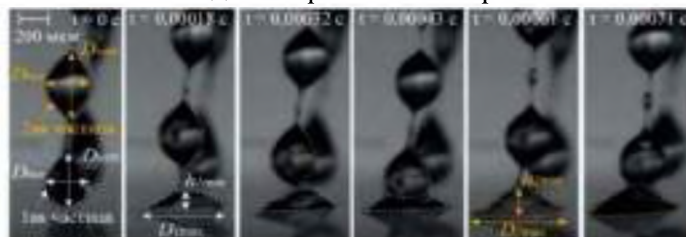


Рис. 1. Визуализация процесса взаимодействия гелеобразных микрочастиц G1 с мембранным покрытием

С увеличением концентрации альгината натрия с 2 до 8 мг/мл происходит пропорциональный рост значений  $D_0$  с 340 до 480 мкм (увеличение  $D_0$  до 41 %). Скорость движения микрочастиц  $U_0$  до взаимодействия для всех образцов микрогеля составляет 0,78 м/с. В исследовании определялись следующие характеристики (схемы измерений на рисунке 1): безразмерное время взаимодействия  $t^*$  ( $t^* = tU_0 / D_0$ , где  $t$  – время взаимодействия, с); диаметр растекания (деформации) частиц  $D$ , м, в том числе максимальный диаметр растекания (деформации) 1-ой и 2-ой частиц микрогеля:  $D_{1max}$ ,  $D_{2max}$ , м; коэффициент растекания (деформации)  $\beta$  ( $\beta = D / D_0$ ), коэффициент максимального растекания (деформации) 1-ой и 2-ой частиц микрогеля  $\beta_{1max}$ ,  $\beta_{2max}$  ( $\beta_{max} = D_{max} / D_0$ ); средняя скорость оседания частиц микрогеля  $U'$  (изменение контактного угла со временем), °/мин. Для анализа результатов экспериментального исследования рассчитывался безразмерный критерий гидродинамического подобия – число Рейнольдса ( $Re = \rho U_0 D_0 / \mu$ , где  $\mu$  – динамическая вязкость растворов полимера, Па·с), представляющее отношение сил инерции к силам вязкости.

В результате анализа видеоданных получены первичные результаты исследования взаимодействия частицы микрогеля с двумя видами гидрофобной поверхности: сапфировым стеклом с гладкой поверхностью и мембранным покрытием. На рисунке 2а показано, как изменяется коэффициент растекания  $\beta$  при взаимодействии первой частицы микрогеля с поверхностью, а затем при взаимодействии второй частицы микрогеля с первой.

На рисунке 2б продемонстрированы фазы (этапы) последовательных взаимодействий «частица микрогеля-твердая стенка» и «частица микрогеля-частица микрогеля», которые происходят по мере взаимодействия структуры «бусины-на-нити» с целевой поверхностью. Установлена разница в поведении частиц при растекании в зависимости от поверхности взаимодействия. При взаимодействии частицы микрогеля с мембранным покрытием наблюдалась фаза растекания до достижения максимального диаметра растекания  $D_{max}$ , а затем фаза стекания с уменьшением диаметра  $D$  (рисунок 2). В случае с гладкой поверхностью вместо фазы стекания наблюдалась фаза релаксации, когда после достижения  $D_{max}$  диаметр частицы не изменяется (рисунок 2). Также установлено, что коэффициент растекания на сапфировом стекле больше, чем коэффициент растекания на мембранном покрытии. Это связано с гидрофобными свойствами мембранного покрытия, а именно со средней скоростью оседания частиц микрогеля  $U'$  которая в случае мембранного покрытия практически в 3 раза меньше.

С увеличением концентрации альгината натрия (таблица 1) коэффициент максимального растекания  $\beta_{max}$  снижается. Это может быть связано с тем, что при увеличении концентрации альгината натрия в растворе растет поверхностное натяжение полимера, что способствует усилению градиента поверхностного натяжения между полимером и кросслинкером. Это, в свою очередь, способствует увеличению степени гелеобразования и формированию более твердых частиц микрогеля, которые меньше деформируются при взаимодействии с поверхностью.

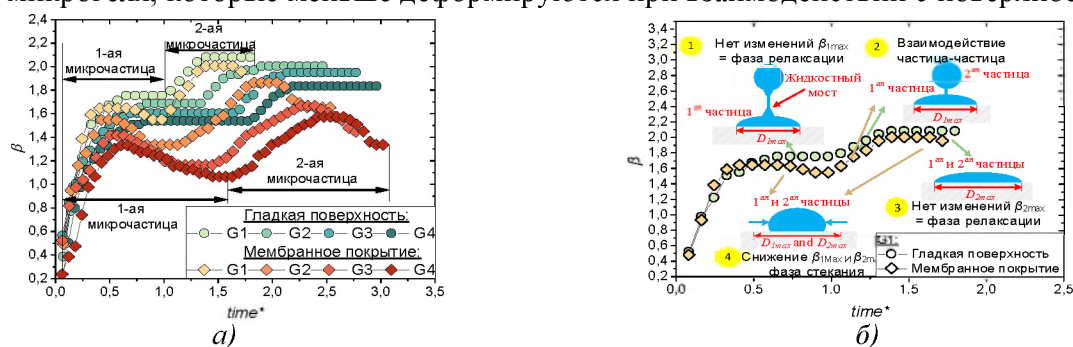


Рис. 2. Коэффициент растекания  $\beta$  при взаимодействии 1-ой микрочастицы с гладкой поверхностью сапфирового стекла и мембранным покрытием:

- а) при взаимодействии 2-ой микрочастицы с 1-ой в зависимости от безразмерного времени  $time^*$ ;
- б) визуализация фаз (этапов) последовательных взаимодействий «частица микрогеля-стенка» и «частица микрогеля – частица микрогеля»

На рисунке 3 приведены значения коэффициента максимального растекания (деформации)  $\beta_{1max}$  первой микрочастицы, взаимодействующей с гладкой поверхностью и мембранным покрытием, и коэффициента максимального растекания  $\beta_{2max}$  второй микрочастицы, взаимодействующей с первой, в зависимости от безразмерного числа  $Re$ . Показано, что увеличение коэффициентов максимального растекания (деформации) связано с уменьшением вязкости частиц микрогеля (уменьшение концентрации альгината натрия, таблица 1). Данные наблюдения справедливы для обеих исследуемых поверхностей. Получены эмпирические выражения, описывающие взаимодействие микрочастиц геля с гладкой поверхностью и мембранным покрытием.

Поведение  $\beta_{1max}$  и  $\beta_{2max}$  в зависимости от изменения числа  $Re$  в случае гладкой поверхности описывается экспоненциальными функциями в виде выражений (1) и (2), соответственно.

$$\beta_{max}^1 = 1,76 - 0,68 \cdot 0,29^{Re}, \quad (1)$$

$$\beta_{\max}^2 = 2,08 - 0,97 \cdot 0,22^{\text{Re}}. \quad (2)$$

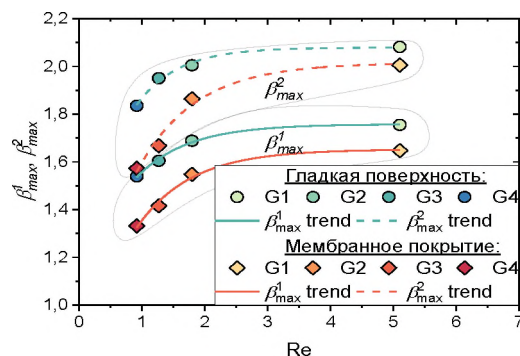


Рис. 3.  $\beta_{1\max}$  1-ой микрочастицы, взаимодействующей с гладкой поверхностью и мембранным покрытием, и  $\beta_{2\max}$  2-ой микрочастицы, взаимодействующей с 1-ой, в зависимости от числа  $Re$

Поведение  $\beta_{1\max}$  и  $\beta_{2\max}$  в зависимости от изменения числа  $Re$  в случае мембранного покрытия описывается экспоненциальными функциями в виде выражений (3) и (4), соответственно.

$$\beta_{\max}^1 = 1,65 - 0,95 \cdot 0,22^{\text{Re}}, \quad (3)$$

$$\beta_{\max}^2 = 2,02 - 1,23 \cdot 0,34^{\text{Re}}. \quad (4)$$

Полученные результаты позволяют обеспечить оптимальные условия взаимодействия сложных по внутренней структуре и компонентному составу микрочастиц геля с гладкими и мембранными поверхностями в целях потенциального использования полученных результатов в промышленных и биомедицинских технологиях: использование микрогеля в качестве топлива в энергетике, биопечать и транспортировка лекарств и биологических клеток.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. From Nano to Macro: Multiscale Materials for Improved Stem Cell Culturing and Analysis / J. Leijten, A. Khademhosseini // Cell Stem Cell.– 2016.– V. 18.– № 1.– P. 20–24.
2. Towards the design of 3D multiscale instructive tissue engineering constructs: Current approaches and trends / S.M. Oliveira, R.L. Reis, J.F. Mano // Biotechnol. Adv.– 2015.– V. 33.– № 6, Part 1.– P. 842–855.
3. The investigation of the production method influence on the structure and properties of the ferroelectric nonwoven materials based on vinylidene fluoride – tetrafluoroethylene copolymer / E.N. Bolbasov, K.S. Stankevich, E.A. Sudarev, V.M. Bouznic, V.L. Kudryavtseva, L. V. Antonova, V.G. Matveeva, Y.G. Anissimov, S.I. Tverdokhlebov // Mater. Chem. Phys.– 2016.– V. 182.– P. 338–346.
4. Effect of fluid relaxation time of dilute polymer solutions on jet breakup due to a forced disturbance / Y. Christanti, L.M. Walker // J. Rheol. (N. Y. N. Y).– 2002.– Vol. 46.– № 3.– P. 733–748.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20109, <https://rscf.ru/project/22-29-20109/> и средств Администрации Томской области.

Научный руководитель: к.ф.-м.н. М.В. Пискунов, доцент НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ.