

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Большин Даниил Сергеевич

**Электрокинетические явления в потоке электролита на
поверхности гидрогеля как основа источника электроэнергии
для имплантируемых устройств.**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор П. К. Кашкаров

Москва – 2023

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ИМПЛАНТИРУЕМЫХ УСТРОЙСТВ.....	11
1.1. Имплантируемые устройства и проблема энергообеспечения	11
1.2. Постоянные источники электроэнергии	15
1.3. Электрокинетические генераторы	18
1.3.1. Двойной электрический слой и потенциал потока.....	18
1.3.2. Разновидности электрокинетических генераторов	21
1.3.3. Перспективы и ограничения электрокинетических генераторов	24
1.4. Гидрогели	27
1.4.1. Особенности строения, виды и свойства гидрогелей.....	27
1.4.2. Материалы для получения гидрогелей.....	30
1.5. Полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами	32
1.5.1. Квазичастицы переносчики заряда в длинных органических молекулах.....	32
1.5.2. Поли(3,4-этилендиокситиофен)полистирен сульфонат.....	35
ВЫВОДЫ К ПЕРВОЙ ГЛАВЕ	38
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ	40
2.1. Синтез гидрогелей и подготовка образцов	40
2.2. Цифровой инструментарий работы	41
2.3. Изучение и моделирование взаимодействия гидрогеля с растворителем	42
2.3.1. Модель набухания гидрогеля	42
2.3.2. Определение предела сжатия и возможность коллапса.....	46
2.3.3. Оценка времени релаксации гидрогеля в дистилляте.....	48
2.3.4. Оценка устойчивости гидрогелей	49
2.4. Исследование структурных особенностей гидрогеля.....	50
2.4.1. Исследование поверхности гидрогеля.....	50
2.4.1.1. Изготовление образцов для спектрофотометрии.....	50
2.4.1.2. Алгоритм декомпозиции спектров поглощения	51
2.4.2. Исследование объема гидрогеля	53
2.4.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	53
2.4.2.2. Алгоритмы обработки спектров комбинационного рассеяния света	54
2.4.2.3. Расшифровка полученных спектров комбинационного рассеяния света...56	56
2.4.2.4. Алгоритм сравнения электронного состояния проводящего полимера в разных образцах по спектрам комбинационного рассеяния.....	56
2.5. Изучение и моделирование электрофизических свойств гидрогелей.....	60
2.5.1. Исследование электрофизических особенностей набухшего гидрогеля	60
2.5.1.1. Переходные процессы и ёмкостные свойства набухшего гидрогеля	60
2.5.1.2. Влияние электрического поля на состояние проводящего полимера в набухшем гидрогеле	61
2.5.2. Поиск эквивалентных электрических схем набухших гидрогелей	62
2.5.2.1. Импедансная спектроскопия.....	62
2.5.2.2. Постановка серии экспериментов с усложнением моделей	63
2.5.2.3. Алгоритм расчёта параметров эквивалентных электрических схем	67
2.6. Исследование электрокинетических эффектов в потоке электролита.....	72

ВЫВОДЫ КО ВТОРОЙ ГЛАВЕ	77
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	78
3.1. Поведение полученных гидрогелей в воде и физиологическом растворе	78
3.1.1. Динамика набухания в окружении с постоянным составом	78
3.1.2. Сжатие и релаксация в условиях переменного окружения	79
3.1.3. Стабильность гидрогеля в жидких средах.	83
3.2. Структурные особенности полученных гидрогелей	84
3.2.1. Состав поверхности	84
3.2.2. Электронные состояния проводящего полимера в синтезированных гидрогелях	85
3.2.3. Положение проводящего полимера в синтезированных гидрогелях	88
3.3. Электрофизические свойства синтезированных гидрогелей	93
3.3.1. Время отклика и емкость гидрогеля	93
3.3.2. Неоднородная проводимость гидрогеля	93
3.3.3. Общий анализ полученных импедансных спектров	97
3.3.4. Полученные эквивалентные электрические схемы и их интерпретация	99
3.4. Электрокинетическая генерация	105
3.4.1. Особенности полученных материалов и электрокинетический эффект	105
3.4.2. Потенциал потока в канале с гидрогелевыми стенками: величина и особенности	106
3.4.3. Альтернативная генерация, гидрогель в качестве электрода	111
3.4.4. Комментарии к результатам и перспективы предлагаемой технологии	113
ВЫВОДЫ К ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
БЛАГОДАРНОСТИ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ	130
I. Рисунки	130
II. Таблицы	145

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДЭС – двойной электрический слой

ИПИН – транслитерация сокращения IPNs (interpenetrating networks) для обозначения гидрогелей, образованных случайным переплетением полимерных цепей

ПВС – поливиниловый спирт

ПЭДОТ ПСС – поли(3,4-этилендиокситиофен)полистирен сульфонат

КРС – комбинационное рассеяние света

ДИП – транслитерация сокращения DIP (dual in-line package) для обозначения типа корпуса электронных компонентов

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена решению проблемы энергоснабжения имплантируемых устройств с помощью разработки электрокинетического генератора, функционирующего за счет протекания физиологических жидкостей через канал с заряженными стенками. В диссертационном исследовании приводятся теоретическая и фактическая аргументации перспектив генераторов такого типа: безопасность использования, длительное время эксплуатации, универсальность и достаточная для практического использования мощность. В современной медицине используется множество разнообразных устройств, задача которых регистрировать, поддерживать, стимулировать или полностью обеспечивать некоторые функции человеческого организма. К таким устройствам относятся, например: кардиостимуляторы, инсулиновые помпы, слуховые аппараты, нейростимуляторы и др. Источниками электроэнергии для этих устройств служат, как правило, литий-йодные батареи. В тех случаях, когда батарея располагается внутри организма вместе с имплантом, возникает проблема, связанная с ее заменой, потому как любая инвазивная процедура является риском для жизни и здоровья пациента. Решение этой проблемы – это постоянный источник электроэнергии. Из всех разрабатываемых технологий, направленных на энергообеспечение маломощных имплантируемых устройств, ни одна не обладает достаточной универсальностью и не всегда удовлетворяет критерию безопасного использования. Ограничивающим фактором всех существующих технологий малой генерации являются не только особенности конкретной конструкции, но и сами физические принципы работы.

Актуальность работы заключается в необходимости создания универсального и безопасного постоянного источника электроэнергии для имплантируемых устройств. В представляемой работе предлагается инновационный подход к решению обозначенной проблемы.

Объектом исследования настоящей работы является эффект (электрокинетический) возникновения разности потенциалов вдоль потока физиологического раствора NaCl по поверхности проводящего гидрогеля. Для данного эффекта в иностранной литературе существует специальный термин «потенциала потока» (streaming potential). В отличие от ранних работ, в которых потенциал потока наблюдался при протекании электролита по твердой заряженной поверхности, исследуемый в данной работе эффект зависит не только от скорости потока, но и от времени с момента включения.

Предметами исследования являются как сами наблюдаемые электрокинетические явления, так и созданные в рамках данного диссертационного исследования материалы

стенок проточных камер – проводящие гидрогели. Электрофизические процессы, происходящие внутри гидрогеля, и его технологические свойства также являются предметами исследования данной диссертационной работы.

Цель представленной работы заключается в оценке возможности создания и перспектив развития технологии электрокинетической генерации на потоке физиологических жидкостей для реализации энергоснабжения имплантируемых медицинских устройств. Для решения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Предложить концепцию новой технологии, обозначить ограничения и область применимости.
2. Выбрать компоненты и провести синтез необходимых материалов (гидрогелей).
3. Изучить и описать структурные, электрофизические и технологические свойства полученных гидрогелей.
4. Создать прототип электрокинетического генератора.
5. Пронаблюдать и дать оценку эффективности генерации.
6. Объяснить механизмы наблюдаемых явлений.
7. Разработать математические модели наблюдаемых явлений.
8. Дать обоснованную оценку перспектив и направление дальнейшего развития предлагаемой технологии.

По результатам выполненной работы на защиту выносятся следующие **положения**:

1. В нерастворимом, не подверженном коллапсу, биосовместимом проводящем гидрогеле из ПВС, ксанатна и проводящего полимерного комплекса ПЭДОТ ПСС в массовом соотношении 2,5 : 2,5 : 0,78 ксантан выполняет не только структурные функции, но и функции допанта для цепей ПЭДОТ.
2. В потоке электролита по поверхности синтезированного проводящего гидрогеля возникает нетипичный электрокинетический эффект: вместо известной из научной литературы линейной зависимости потенциала потока от скорости электролита, потенциала потока растет со временем при постоянной скорости. Причиной аномального электрокинетического эффекта является постепенное формирование эффективного заряда на поверхности гидрогеля из-за релаксации приповерхностных слоев гидрогеля.
3. Добавление проводящего полимера к ПВС-ксантановой матрице делает гидрогель пригодным для использования в качестве элемента электродной системы, так как наличие проводящего полимера придает набухшему гидрогелю полупроводниковые

свойства: уменьшает контактное сопротивление набухшего гидрогеля с металлическим электродом на 3 порядка и делает возможным объемный перенос заряда посредством дырочной проводимости.

4. Использование проводящего полимера в электрокинетической ячейке позволяет использовать в качестве электрода само рабочее тело. Это дает возможность реализовать съем электроэнергии, практически не реализуемый с использованием твердых материалов. Альтернативная конфигурация позволяет повысить эффективность работы ячейки. Средняя мощность которой удалось достичь на прототипе электрокинетического генератора до ее выхода на уровень насыщения составляет 180 ± 15 нВт.
5. Добавление проводящего полимера к ПВС-ксантановой придает гидрогелю новое свойство – способность запасать электроэнергию. Данное свойство определяется механизмом возникновения градиента концентрации носителей заряда в объеме набухшего в физиологическом растворе гидрогеля с ПЭДОТ ПСС под действием внешнего электрического поля, предложенный исходя из наблюдаемого формирования неравномерно распределенной степени окисления проводящего полимера, вызванной диффузией подвижных ионов.

Научная новизна настоящего исследования заключается в следующих пунктах:

1. Впервые предложен подход к решению задачи энергообеспечения имплантируемых устройств с использованием электрокинетических генераторов на потоке физиологических жидкостей.
2. Синтезированы 3 новых вида гидрогелей, которые можно объединить в семейство ПВС-ксантановых гидрогелей.
3. В рамках предлагаемой новой концепции энергообеспечения имплантируемых устройств создан прототип электрокинетического генератора, в котором в качестве рабочего тела используется проводящий биосовместимый гидрогель.
4. Экспериментально зафиксирован и описан нетипичный, по сравнению с известными из научной литературы примерами, электрокинетический эффект при протекании электролита по поверхности проводящего гидрогеля.
5. Впервые продемонстрирован способ использования съема электроэнергии в электрокинетической ячейке через заряженную поверхность, то есть через гидрогель.
6. Разработаны новые методы моделирования и алгоритмы обработки экспериментальных данных, такие как: оптический метод сравнения окисленности ПЭДОТ в разных гидрогелях, двухступенчатый алгоритм построения моделей эквивалентной

электрической цепи, метод сглаживания спектров с интервальной оценкой гетероскедастичности, метод исключения артефактов из спектров через множественное сглаживание и выделения главной компоненты.

7. Обнаружен, описан и воспроизведен механизм формирования градиента концентрации носителей заряда в аморфном полимерном материале, то есть в набухшем гидрогеле.

Теоретическая значимость заключается в описанных и сформулированных механизмах наблюдаемых электрофизических явлений, а также в построенных математических моделях. Помимо этого, теоретически значимым является наблюдение нестандартного электрокинетического эффекта в потоке электролита по поверхности проводящего гидрогеля.

Практическая значимость.

Полученный в работе гидрогель может использоваться как компонент мягкой электроники за счет своей дешевизны, простоты в изготовлении, стабильности в солевых растворах, а также емкостных и полупроводниковых свойств. Нетоксичность материала позволяет рассматривать его как фиксирующую среду для биологических объектов, в том числе, живых клеток. Нарботки по прототипу электрокинетического генератора позволяют развить технологию до уровня устройства, применимого на практике. Кроме того, практической значимостью обладают разработанные в ходе исследования алгоритмы, способы моделирования и экспериментальные методики.

Обоснованность и достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием современных экспериментальных методик и приборов, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов. Широкий набор методов исследования, такие как: спектрофотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, импедансная спектроскопия, потенциометрия и вольтамперные измерения взаимодополняют друг друга. Помимо этого, 3 из 5 разработанных в работе статистических и алгоритмических методов направлены на подтверждение достоверности результата.

Личный вклад автора.

Личный вклад автора заключался в доведения технологической идеи использования электрокинетических генераторов до ее текущей формулировки. В представленной работе автором формулировались и проверялись гипотезы, синтезировались необходимые материалы, собиралось необходимое оборудование, ставились и выполнялись эксперименты, также автором было разработано и реализовано необходимое программное обеспечение. Помимо этого, к личному вкладу автора относятся приводимые в работе

рассуждения, теоретические обоснования получаемых результатов и выводы, сделанные на основании выполненных в ходе работы измерений.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты, изложенные в диссертации, представлены в 3 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях: международный молодежный научный форум «Ломоносов» (Москва, Россия, 2018), конкурс-конференция ФИЦ КНЦ СО РАН по секции «Физика» (Красноярск, Россия, 2022), Saint Petersburg OPEN 2022 (Санкт-Петербург, Россия, 2022).

По результатам диссертационной работы опубликованы 5 статей. Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Большин Д.С. Электрокинетические свойства гидрогеля на основе ПВС, ксантана и ПЭДОТ ПСС / Большин Д.С., Готовцев П.М., Кашкаров П.К.// Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6. – С. 794-804.
Bolshin D.S. Electrokinetic Properties of a Hydrogel Based on PVA, Xanthan, and PEDOT:PSS / Bolshin D.S., Gotovtsev P.M., Kashkarov P.K.//Nanotechnologies in Russia. – 2022. – V. 17, no. 6. – P. 794-804. IF=0,7 (WoS). Вклад автора – 0,9.
2. Большин Д.С. Изучение электропроводящих гидрогелей на основе ксантана и ПЭДОТ ПСС с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света / Большин Д.С., Кашкаров П.К.// Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 3. – С. 380-388.
Bolshin D.S. Study of Conductive Hydrogels Based on Xanthan and PEDOT PSS Using Raman Spectroscopy / Bolshin D.S., Kashkarov P.K.//Nanotechnologies in Russia. – 2022. – V. 17, no. 3. – P. 380-388. IF=0,7 (WoS). Вклад автора – 0,9.
3. Большин Д.С. Микроразмерные источники энергии для имплантируемых и носимых медицинских устройств / Сомов А.С., Большин Д.С., Вишневецкая М.В., Готовцев П.М., Решетилов А.Н.// Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14, № 11. – С. 511-522.
Bolshin D.S. Microsize EnergySources for Implantable and Wearable Medical Devices / Plekhanova Yu V., Tarasov S.E., Somov A.S., Bol'shin D.S., Vishnevskaya M.V., Gotovtsev P.M., Reshetilov A.N. //Nanotechnologies in Russia. – 2019. – V. 14, no. 11. – P. 511-522. IF=0,7 (WoS). Вклад автора – 0,5.

Иные публикации в рецензируемых научных журналах:

4. Большин Д.С. Разработка новых источников электрического тока для имплантируемых устройств / Большин Д.С., Готовцев П.М. // Ученые записки физического факультета Московского Университета. – 2018. – № 4. – С. 1840704. Вклад автора – 0,9.

Глава в коллективной монографии:

5. Bolshin D.S. / Self-Powered Implantable Biosensors: A Review of Recent Advancements and Future Perspectives / Gotovtsev P.M., Parunova Y.M., Antipova C.G., Badranova G.U., Grigoriev T.E., Boljshin D.S., Vishnevskaya M.V., Konov E.A., Lukanina K.I., Chvalun S.N., Reshetilov A.N. // Macro, Micro, and Nano-Biosensors. – Springer International Publishing, 2021. – P. 399-410. Вклад автора – 0,3.

Помимо этого, в рамках диссертационной работы были оформлены 2 патента на программы ЭВМ:

1. Большин Д.С. Программный комплекс полного цикла обработки спектров комбинационного рассеяния / Готовцев П.М., Кашкаров П.К., Большин Д.С. – Патент RU2020617261. 11.06.2020 г.
2. Большин Д.С. Программный комплекс для полуавтоматической обработки, анализа и визуализации спектров комбинационного рассеяния / Готовцев П.М., Большин Д.С., Кашкаров П.К. – Патент RU2019665513. 08.11.2019 г.

Структура и объем диссертации.

Рукопись состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 146 страниц, включая 62 рисунка и 12 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

ГЛАВА 1. ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ИМПЛАНТИРУЕМЫХ УСТРОЙСТВ

В первой главе подробно освещена основная проблематика современных имплантируемых медицинских устройств. Представленная в главе информация из литературных источников служит обоснованием главной идеи диссертационного исследования: разработать электрокинетический генератор, работающий за счет потока физиологических жидкостей, с целью сделать автономными имплантируемые медицинские устройства. Приведенные в главе теоретические основы изучаемых явлений, описание отобранных для последующего изучения материалов, а также примеры существующих технологических аналогов позволяют четко сформулировать цели и задачи настоящей работы.

1.1. Имплантируемые устройства и проблема энергообеспечения

Имплантируемые устройства – это медицинские устройства, требующие инвазивной операции по сопряжению, внедрению или вживлению в организм пациента для устранения какой-либо патологии. Все такие устройства можно условно разделить на две основные группы. Первые – это «пассивные» устройства, не требующие дополнительных ресурсов для выполнения своих функций. Фактически эти устройства заменяют недостающие [1] или нефункциональные [2] участки организма, это могут быть новые ткани [3], протезы [4], шунты, клапаны [5] и др. Главные проблемы, которые решают в ходе разработки и производства любых имплантов – это их безопасное внедрение и использование. Поэтому при удачном протекании терапии часть «пассивных» имплантируемых устройств в дальнейшем не требует дополнительных процедур.

Ко второму типу имплантов, к «активным», относятся устройства, которым для выполнения своей задачи необходимо совершать некоторую полезную работу. Для выполнения полезной работы таким устройствам требуется некоторый источник электроэнергии. К задачам активных устройств относятся регистрация, поддержание, стимуляция или полное обеспечение полноценного функционирования организма. Количество и разнообразие активных имплантируемых устройств сильно выросло за последние несколько десятилетий. В качестве примеров таких устройств можно привести нейро- [6], гастро- [7] и кардиостимуляторы, дефибрилляторы, вентрикулярные насосы [8], глазные и слуховые импланты, устройства автоматической подачи лекарств, беспроводные эндоскопы [9] и многое другое.

Многие современные активные импланты представляют из себя целые системы, включающие в себя распределительную, логическую и сенсорную части (рисунок 1а).

Совокупное энергопотребление этих частей определяет уровень мощности, необходимой для работы импланта, порядки мощностей приведены на рисунке 16 [10–12]. Как правило, при принятии решения о вживлении устройства в первую очередь оценивается риск предстоящей операции и постоперационных осложнений. При этом срок непрерывной эксплуатации принимается как данность для каждого конкретного устройства. Если аккумуляторы «активного» устройства располагаются вне тела, то их замена или перезарядка безопасны. Однако, в некоторых случаях, например, для кардиостимуляторов процедура замены батареи требует хирургического вмешательства. Любая операция, безусловно, является риском для жизни и здоровья пациента, не говоря уже об экономических издержках и влиянии на качество жизни. В связи с этим продление времени работы имплантов является крайне важной медико-технической задачей. Более длительная работа имплантируемого устройства позволяет значительно снизить риски для пациента, так как это уменьшает количество потенциально необходимых операций по перезарядке устройства.

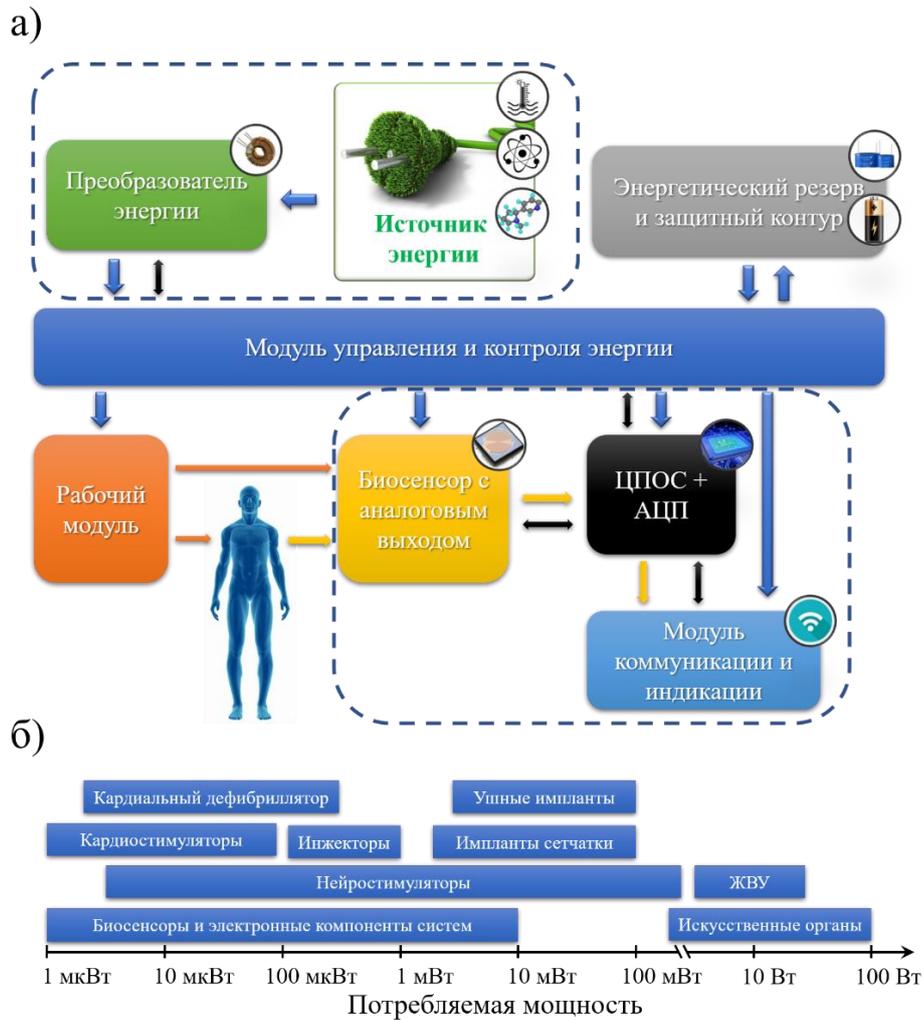


Рисунок 1. Схема энергетического контура «активного» имплантируемого устройства, штрихованной линией обозначены опциональные элементы системы, «рабочий модуль» обозначает основу медицинского устройства, например, электростимулирующую или механическую части (а); диапазоны необходимых мощностей для некоторых имплантируемых устройств (б).

Увеличить время работы импланта можно несколькими способами. Наиболее очевидное, на первый взгляд, решение – аккумуляторы большей емкости. Однако тут существует весьма важное ограничение. В некоторых имплантируемых системах важно, чтобы аккумулятор не превышал определенных параметров по массе и габаритам. Батареи на литиевой основе, в частности литий-йодные батареи – наиболее распространённый тип современных батарей и наиболее часто используемый в медицине. Еще одним популярным решением являются литий-ионные аккумуляторы, обладающие хорошей способностью к перезарядке и подходящие во многих случаях по уровню мощности. Однако электроемкость батареи/аккумулятора зависит от ее габаритов и массы. На текущий момент

батареи на основе лития не могут превысить порог удельной электроемкости в 1700 мВт*ч/г, и пока неочевидны пути преодоления этого порога [13; 14]. Существенно лучше обстоит дело с максимальной удельной электроемкостью у батарей, работающих на энергии бета-распада. Эти батареи с прошлого века успешно используются в качестве источников энергии для кардиостимуляторов [15]. Их удельная электроемкость выше, чем у литиевых батарей, к примеру, в статье [16] описывается прототип батареи с удельной электроемкостью 3300 мВт*ч/г. Однако у атомных батарей есть другое существенное ограничение – их малая плотность мощности, которой можно дать «оценку сверху». Наиболее подходящие для использования изотопы обладают плотностью мощности бета распада примерно 0,1 Вт/см³. При наиболее оптимистичной оценке эффективности конверсии (10%) можно получить плотность мощности 10 мВт/см³ относительно объема изотопа [17]. Надо также понимать, что данная оценка не учитывает размеров остальных частей батареи, то есть конвертор энергии и защитный корпус. Получается, что атомная батарея, сравниваемая по габаритам с соответствующей литиевой батареей, не может ее заменить в большинстве имплантируемых устройств.

Второй подход к продлению срока службы активных имплантов – оптимизация расхода энергии в контуре импланта. Даже если за счет самой конструкции и программного обеспечения удастся снизить энергетические потери и направить всю энергию на электростимуляцию или совершение полезной работы, это все равно не снимет строгого ограничения времени работы, определяемого объемом батареи/аккумулятора. Задача оптимизации расхода энергии хорошо формализуется и, вероятно, является наименее сложным из подходов, однако этот подход все же полностью не устраняет основную проблему ограничения времени жизни имплантируемого устройства.

Третьим вариантом решения проблемы энергоснабжения имплантируемых устройств являются постоянные источники электроэнергии. Такими источниками могут быть генераторы, извлекающие энергию из организма человека или окружающей среды и конвертирующие ее в электроэнергию для работы имплантируемого устройства. Даже если в системе из аккумулятора, генератора и рабочего элемента потребляемая мощность превышает производимую генератором в k раз, то время работы импланта все равно увеличивается в $k/(k-1)$ раз относительно времени работы на одном заряде батареи. Если производимая генератором мощность достигает уровня потребляемой, то имплантируемое устройство становится полностью автономным и более не требует замены батареи и дополнительных операций. Именно поэтому данный подход наиболее предпочтителен и перспективен.

1.2. Постоянные источники электроэнергии

Данный раздел излагает общую информацию о существующих на текущий момент технологиях электрогенерации для нужд имплантируемых медицинских устройств. Необходимость разработки постоянных, в том числе маломощных, генераторов послужила поводом для развития множества специализированных научных направлений. Разрабатываемые портативные генераторы, ориентированные на инвазивное или неинвазивное совмещение с организмом человека, могут предполагать конвертацию как энергии, получаемой от самого организма, так и энергии, получаемой извне. В случае конвертации ресурсов организма человека источниками энергии могут служить, например, механическое движение, метаболизм (биохимические процессы) или теплообмен с внешней средой. В случае генераторов, ориентированных на поглощение энергии из внешней среды, производится конвертация акустической энергии или энергии окружающего излучения. Проведенный в рамках данной диссертационной работы обзор разработок постоянных генераторов разных типов для медицинского применения [10–12; 18–22] позволил построить единую технологическую схему существующих и потенциально возможных источников электроэнергии для имплантируемых устройств (рисунок 2).

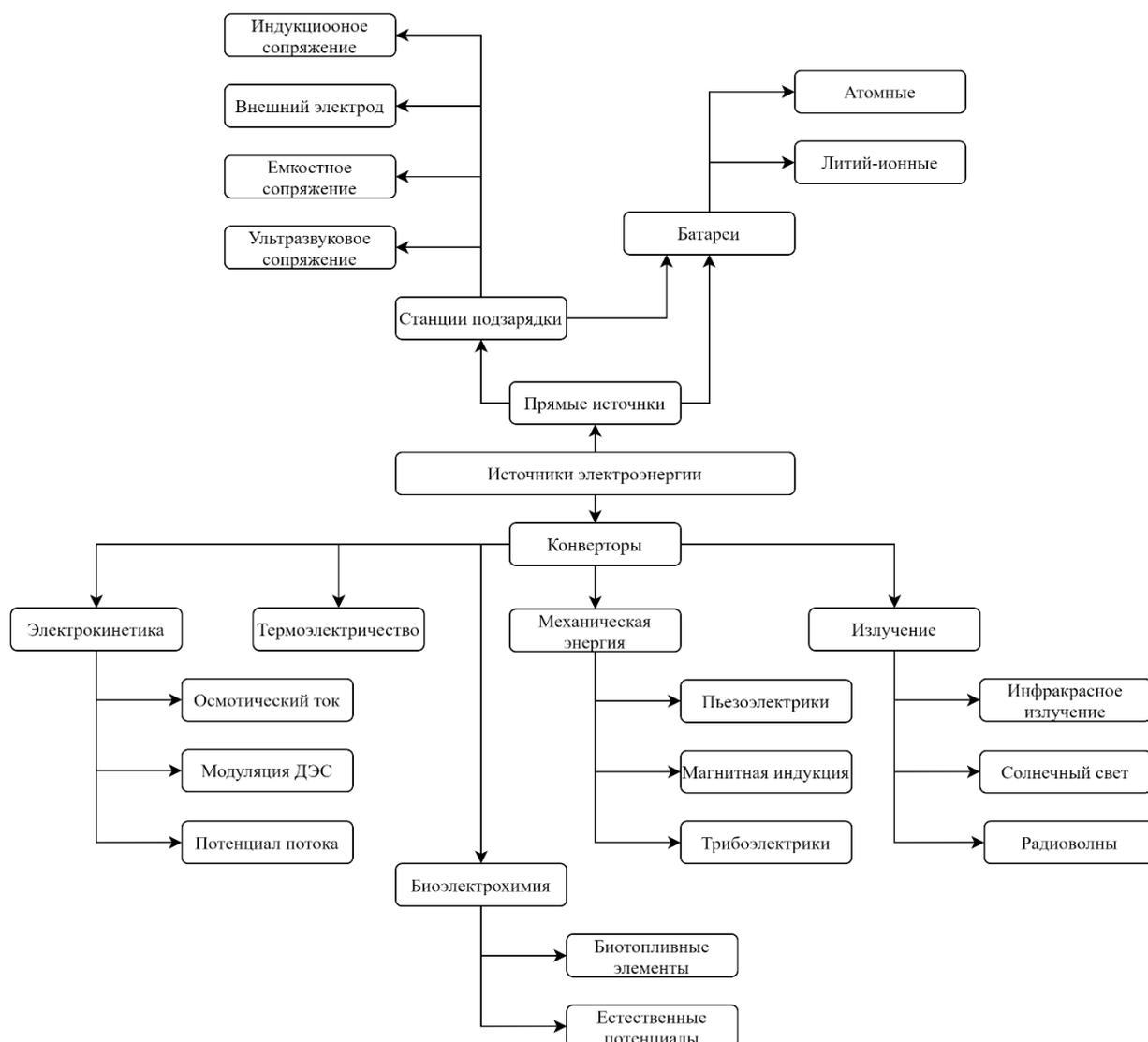


Рисунок 2. Разрабатываемые и используемые технологии энергоснабжения медицинских имплантируемых устройств.

Каждая из технологий имеет свои определенные ограничения, о которых можно подробнее узнать из написанных в рамках текущей работы обзоров [23; 24]. Как правило, эти ограничения определяются либо конструкцией, либо непосредственно самим физическим принципом конверсии энергии. Все ограничения можно разделить на три основные категории: безопасность, стабильность и уровень мощности. К небезопасным эффектам можно отнести токсичность или биологическую несовместимость материалов (проблема пьезоэлектриков), постоянное вибрационное повреждение (индукционные конверторы) или нагрев мягких тканей (беспроводное сопряжение), а также необходимость частого обслуживания, которое может потребовать дополнительных операций. Для того, чтобы удовлетворять критерию стабильности, работа генератора должна быть независима

от жизнедеятельности организма, генератор должен работать единообразно во времени и иметь длительный период эксплуатации. В качестве примеров технологий, для которых стабильность является существенным лимитирующим фактором, можно привести биотопливную ячейку, зависящую от количества глюкозы в крови, или механический конвертор, требующий от организма совершать определенные движения. Говоря о допустимом уровне мощности, в качестве негативного примера можно привести термоэлектричество с малым выходным напряжением, требующее энергосъёмной конвертации.

Важно еще раз подчеркнуть, что ценность технологии, позволяющей сделать хотя бы маломощные активные имплантируемые устройства автономными, трудно переоценить. Поэтому, если технология покрывает хотя бы часть диапазона необходимых мощностей (рисунок 1б) и при этом соответствует критериям стабильности и безопасности, то эту технологию уже можно рассматривать как весьма перспективную для практического применения.

1.3. Электрокинетические генераторы

Среди направлений, нацеленных на энергообеспечение имплантируемых устройств, одним из наиболее молодых, начавшим активно развиваться в последние 10 лет, является разработка электрокинетических генераторов, использующих процессы, происходящие при взаимодействии электролита с заряженной поверхностью.

В данном разделе коротко изложены теоретические основы работы электрокинетических генераторов и описаны различные вариации устройств, принцип работы которых основан на электрокинетических эффектах. Кроме того, в разделе делается акцент на обосновании главной идеи текущей работы: возможность использовать электрокинетические генераторы в качестве источника энергии для имплантируемых устройств. Помимо обоснования, данная глава освещает возможные ограничения, связанные как с базовыми принципами электрокинетической генерации, так и с медицинским применением предлагаемой технологии.

1.3.1. Двойной электрический слой и потенциал потока

Явление двойного электрического слоя (ДЭС) было обнаружено еще в начале прошлого столетия [25], однако, возможность строить достаточно полные теоретические модели появилась лишь относительно недавно за счет увеличения вычислительных мощностей и повышения точности измерительного оборудования.

При контакте электролита с твердой поверхностью на границе раздела фаз может происходить обмен заряженными частицами. Нейтральная поверхность в присутствии электролита может приобрести заряд несколькими способами. Во-первых, за счет специфической адсорбции ионов на поверхности твердого тела. Это выборочная не электростатическая адсорбция на границе раздела фаз, проявляющаяся в достройке кристаллической решетки ионами среды. Во-вторых, за счет перехода заряженных частиц из твердой фазы в жидкую. Примером может служить металл, погруженный в электролит, содержащий ионы этого металла. Если химический потенциал ионов металла μ_m больше химического потенциала этих же ионов в растворе μ_p , то ионы металла переходят в раствор, и поверхность металла заряжается отрицательно. В-третьих, за счет диссоциации поверхностных групп. Для поверхности, содержащей ионные группы разной природы, знак заряда поверхности зависит от рН среды-растворителя.

В условиях модификации поверхности под действием противоположной фазы, а также вследствие граничных эффектов, в некоторой окрестности границы в каждой из фаз происходят локальные изменения. С появлением поверхностного заряда, в жидкой фазе происходит перераспределение плотностей зарядов разных знаков. В области, близкой к

заряженной поверхности, концентрация коионов уменьшается, а противоионов увеличивается. Такая система зарядов на границе раздела твердое тело-электролит называется двойным электрическим слоем (ДЭС). Толщина такого слоя обычно составляет от долей до единиц микрометров [26].

В современной физике для описания структуры ДЭС часто используют модель Гуи-Чепмэна, усовершенствованную Штерном [27]. Основной концепцией в модели Штерна является разделение двойного слоя на две части – слой Штерна и диффузный слой (также его называют слой Гуи). Слой Штерна – это мономолекулярный слой специфически адсорбированных ионов на границе раздела фаз. Ионы этого слоя не могут участвовать в свободном тепловом движении, так как они не сольватированы, а взаимодействие с поверхностью по большей части обусловлено силами, не связанными с поверхностным зарядом твердой фазы. Диффузный слой – область электролита, в которой сольватированные ионы находятся в свободном тепловом движении, а их концентрация в первом приближении подчиняется распределению Больцмана, так как с заряженной поверхностью они связаны только кулоновским взаимодействием. Теория ДЭС по Гуи-Штерну может объяснить такое явление, как сверхэквивалентная адсорбция – перемена знака потенциала диффузного слоя при введении в электролит многовалентных подвижных ионов, например, Al^{3+} или ионов щелочноземельных металлов. Распределение электростатического потенциала в ДЭС показано на рисунке 3.

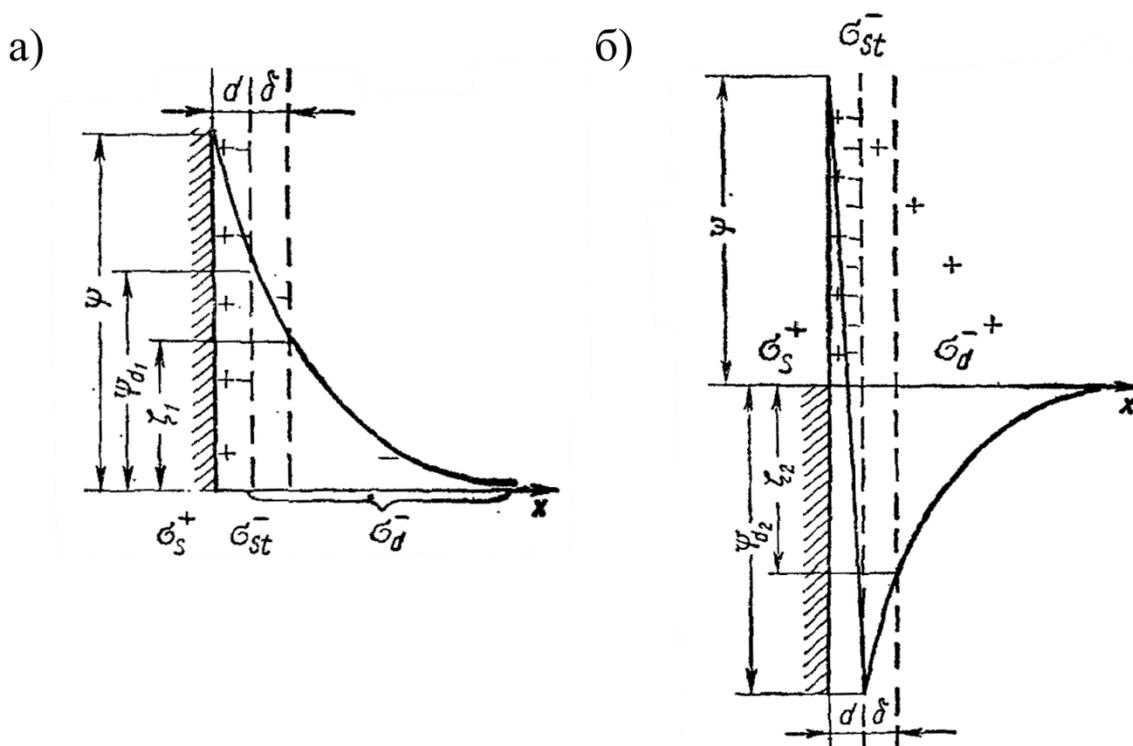


Рисунок 3. Строение ДЭС по Гуи-Штерну, d – толщина слоя Штерна, δ – толщина неподвижной части диффузного слоя, Ψ – термодинамический потенциал поверхности, Ψ_a – потенциал границы слоя Штерна и слоя Гуи, σ_s^+ – заряд поверхности, σ_{st}^- – заряд слоя Штерна, σ_d^- – заряд слоя Гуи, ζ – дзета потенциал; обыкновенная адсорбция слоя Штерна (а), сверхэквивалентная адсорбция слоя Штерна (б). (иллюстрация приведена из книги [27])

В условиях подвижной среды в ДЭС присутствует граница, называемая плоскостью сдвига или сдвиговым слоем. Между твердой фазой и плоскостью сдвига у ионов и молекул буфера достаточно энергии связи, чтобы оставаться неподвижными. Как следствие, неполное экранирование заряда поверхности порождает разность потенциалов между подвижной и неподвижной частью ДЭС, так называемый электрокинетический потенциал или дзета ζ потенциал (Рисунок 3). Точная локализация ζ в рамках модели Гуи-Штерна остается не до конца ясной. Сдвиговый слой может совпадать как с границей слоев Штерна и Гуи ($\zeta = \Psi_a$), так и находиться внутри области диффузного слоя. В реальных системах устройство ДЭС и сдвигового слоя определяются множеством факторов, связанных со свойствами поверхности и электролита, поэтому, чтобы точно локализовать сдвиговый слой, необходимо использовать методы молекулярного моделирования.

Важно не путать дзета потенциал с другим, связанным с ним явлением, которое является основным предметом исследования в данной диссертационной работе. Если в канале с заряженными стенками протекает электролит, движимый перепадом давления, то вдоль канала возникает электростатическое поле. На концах канала скапливаются разноименные заряды из-за того, что часть ДЭС выше плоскости сдвига «сдувается» потоком электролита. В литературе данное явление имеет конкретный термин – «потенциал потока» (stream potential). Потенциал потока также может быть представлен в виде элементарной модели плоского конденсатора. Как уже ранее упоминалось, тот факт, что ДЭС состоит из двух слоев противоположных по знаку зарядов, делает его в первом приближении подобным плоскому конденсатору. «Сдувание» части заряда аналогично параллельному сдвигу обкладок заряженного конденсатора по направлению потока электролита. Важно подчеркнуть, что в виде плоского конденсатора здесь представляется именно плотность зарядов на поверхности стенок канала, а не весь канал.

Несложно догадаться, что поскольку и дзета потенциал, и потенциал потока зависят от зарядов ДЭС и сдвигового слоя, то для них должно существовать достаточно строгое уравнение. При этом важно все время помнить отличие дзета потенциала, который считается относительно заряженной поверхности, от потенциала потока, который считается относительно разных концов канала с заряженными стенками, по которому течет электролит. Для каналов, обладающих простой геометрией, простой формой поверхности и поперечными размерами, значительно превышающими толщину ДЭС, уже выведены выражения потенциала потока через дзета потенциал. При таких условиях потенциал потока в общем виде прямо пропорционален дзета потенциалу и перепаду давления, а следовательно, и скорости течения электролита. К примеру, для цилиндрического канала, по которому под действием перепада давления течет электролит, потенциал потока выражается формулой:

$$\Delta V_{str} = \Delta P \frac{\varepsilon \zeta}{2\eta(Ka + 2\chi)}, \quad (1)$$

где ε – абсолютная диэлектрическая проницаемость электролита, η – вязкость электролита, K – удельная (на единицу поперечного сечения) электропроводность электролита, a – радиус канала, χ – удельная (на единицу длины) проводимость стенки канала.

1.3.2. Разновидности электрокинетических генераторов

В основе всех электрокинетических генераторов лежит феномен ДЭС. В таких генераторах силы, принимающие участие в формировании ДЭС, являются электродвижущими силами цепи генерации. Электрокинетические генераторы можно

условно разделить на две категории, основная разница между которыми заключается в расположении контактов.

К первой категории относятся генераторы, принцип которых основан на модуляции емкости ДЭС. В таких генераторах рабочий электрод подключен к твердой фазе или непосредственно является электродом. Если в области контакта с электролитом возникает ДЭС, то твердая фаза становится как бы одной из обкладок заряженного конденсатора. С изменением площади или положения контакта двух фаз, меняется емкость ДЭС, вызывая тем самым генерацию переменного тока.

В работе [28] капля электролита находится между двумя проводящими соединенными внешним сопротивлением обкладками (рисунок 4а). Изменение расстояния между обкладками приводит к изменению площади контакта капли с одной из обкладок. Генерация переменного тока через внешнюю нагрузку в данном случае хорошо выражается моделью, в которой каждую межфазную поверхность считают конденсатором с постоянной плотностью поверхностного заряда и переменной емкостью. В работе [29] пара плоских электродов, покрытых тонким слоем изолятора, образуют единую наклонную плоскость. Электроды подключены к генератору постоянного напряжения. Если по поверхности катится капля электролита, то при прохождении над одним из электродов на поверхности изолятора возникает ДЭС, который увеличивает емкость пары изолированных электродов (рисунок 4б). Если расположить много таких пар подряд на наклонной поверхности, то движение капли электролита по такой поверхности будет вызывать модуляцию емкости и переменный электрический ток. Еще несколько оригинальных вариаций генераторов такого типа представлены в работе [30]. В устройствах из этой работы графен взаимодействует с раствором NaCl. Ионам Na^+ энергетически выгодно адсорбироваться на поверхности графена. Из-за того, что графен проявляет металлические свойства только в параллельных поверхности направлениях, в нем отсутствуют «объемные» электроны, способные компенсировать положительный заряд Na^+ . Поэтому увеличение электронной плотности в области контакта с электролитом возможно за счет электронного обеднения в остальной области поверхности, что вызывает разность потенциалов в разных точках графенового слоя. В одной из реализаций схемы генерации графеновая пластина периодически погружается одним концом в электролит, становясь электродом с переменным потенциалом (рисунок 4в). В другой реализации разность потенциалов на концах графеновой дорожки порождается движением капли электролита от одного контакта к другому (рисунок 4г).

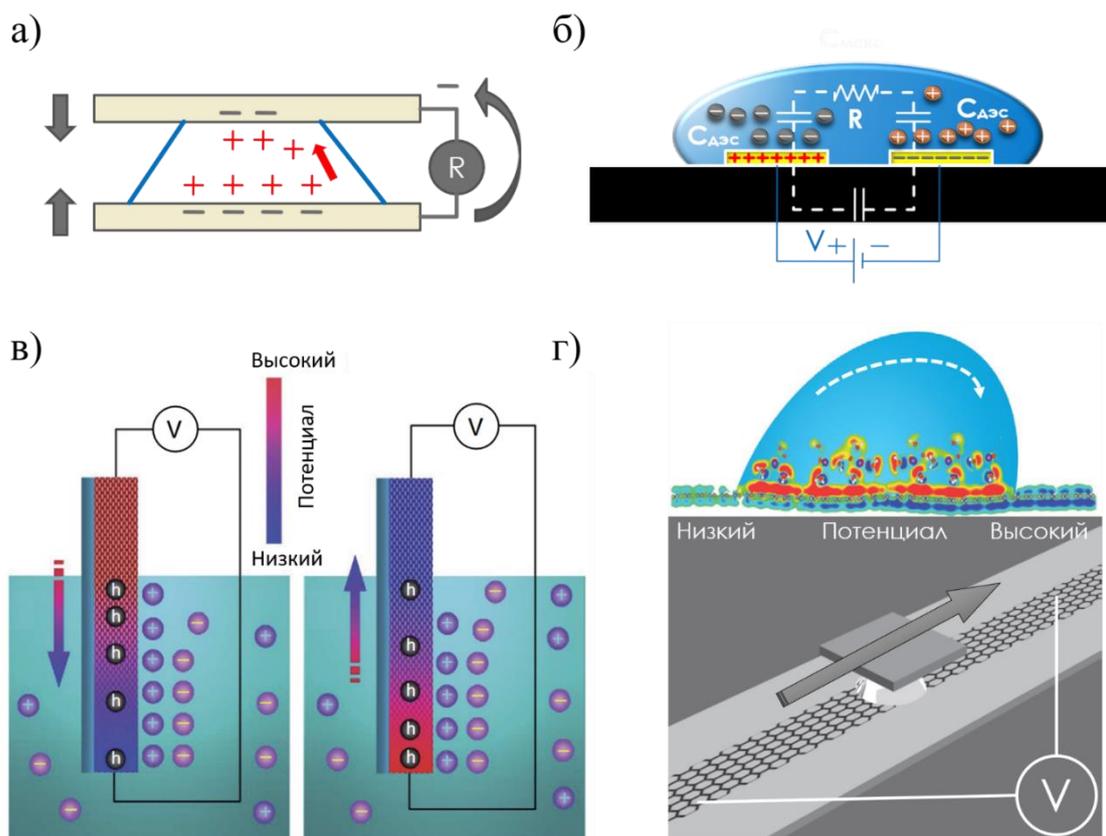


Рисунок 4. Схемы работы электрокинетических генераторов, использующих модуляцию ДЭС; иллюстрации перепечатаны или воссозданы по мотивам иллюстраций из [28], [29] и [30].

Ко второй категории относятся генераторы, использующие феномен ДЭС не напрямую, а опосредованно через потенциал потока. В таких генераторах электроды контактируют не с твердой фазой, а только с электролитом. На электродах, расположенных вдоль потока электролита по обе стороны от канала с заряженными стенками, возникает постоянное напряжение, зависящее от скорости протекания электролита. В случае генераторов, использующих потенциал потока, общего конструктивного разнообразия практически нет. Для развития данной технологии упор в основном делается на модификации твердой поверхности, чтобы усилить сепарацию заряда вдоль канала.

Уменьшая расстояние от поверхности до плоскости сдвига, можно увеличить количество «сдуваемых» с поверхности противоионов. Максимального эффекта можно добиться, если сделать подвижным слой Штерна. До сих пор достоверно не известно, изменяется ли гидродинамическая вязкость скачком, образуя ту самую плоскость сдвига, или существует слой электролита ненулевой толщины, где вязкость монотонно уменьшается до значения вязкости в объеме электролита. Тем не менее, суть подхода

остается прежней – приблизить плоскость сдвига максимально близко к поверхности раздела фаз. В статье [31] одна из стенок канала является кремниевой подложкой, покрытой париленом с поперечными прямоугольными бороздами, заполненными воздухом или маслом (рисунок 5). То, что в области борозд плоскость гидродинамического скольжения совпадала с границей фаз воздух-электролит или масло-электролит, в результате приводило к ненулевой скорости электролита на поверхности парилена. Таким образом, слой Штерна становился подвижным.

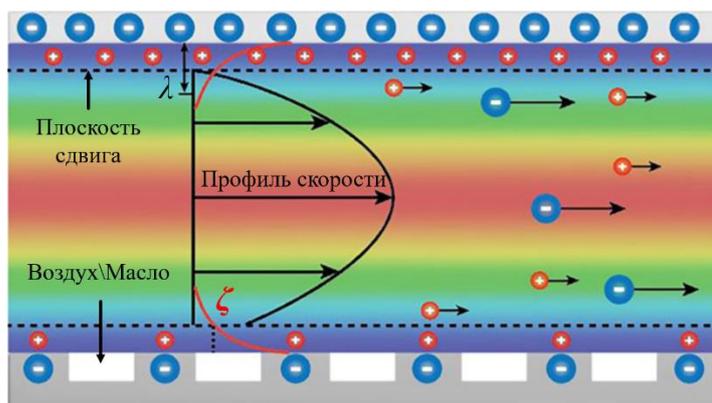


Рисунок 5. Проточный канал с модифицированной поверхностью одной из стенок из работы [31]; λ – эффективная толщина ДЭС, ζ – дзета потенциал.

Помимо смещения плоскости сдвига к твердой поверхности, можно пытаться увеличивать эффективный поверхностный заряд твердой фазы, а также уменьшать поверхностную проводимость и проводимость твердой фазы [27; 32]. Например, в той же работе [31] масло для заполнения борозд выбиралось таким образом, чтобы иметь наибольшую плотность поверхностного заряда и наименьшую диэлектрическую проницаемость для лучшего скольжения и более эффективного распространения электростатического поля. Кроме того, периодическая структура поверхности, по которой тек электролит, позволила сократить отрицательное влияние поверхностной проводимости.

1.3.3. Перспективы и ограничения электрокинетических генераторов

Перспектива электрокинетических генераторов ранее рассматривалась только с точки зрения «зеленой энергетики» [29; 31; 33; 34]. В данной диссертационной работе предлагается рассмотреть электрокинетический генератор в качестве универсального источника электроэнергии для маломощных имплантируемых устройств.

Практически все физиологические жидкости – электролиты, в частности кровь, спинномозговая жидкость, слезы, слюна [35–39] и др. В теле человека присутствуют разнообразные кровеносные сосуды с разным поперечным сечением, скоростью потока

крови и степенью хирургической «доступности». Скорость потока крови в организме может изменяться, однако присутствие самого потока является неизменным. В связи со всем вышеперечисленным в данной диссертационной работе предлагается рассмотреть поток крови как источник энергии для электрокинетической генерации. Сразу следует подчеркнуть, что электрокинетические эффекты возникают вследствие локального перераспределения ионов электролита и при этом никак не влияют на общий состав электролита. Так что в физико-химическом смысле электрокинетическая генерация предполагается безопасной для кровеносной системы и организма в целом. Также использование потока крови в качестве источника электроэнергии явным образом не накладывает на организм человека каких-либо ограничений или необходимости выполнять определенные действия. По совокупности факторов такой вид генерации является весьма перспективным направлением для разработки.

Полноценный электрокинетический генератор на потоке крови будет представлять из себя шунт, модифицирующий или полностью заменяющий некий участок кровеносного сосуда. Поток крови через сосуд непрерывен, в том смысле, что кровь течет единым пульсирующим потоком. Это означает, что площадь контакта электролита с поверхностью будет оставаться неизменной, поэтому тип генератора на принципе модуляции ДЭС – не подходит. Таким образом на роль ЭДС в предлагаемом концепте подходит потенциал потока. Есть еще один тип электрокинетических генераторов, основанный на явлении электроосмоса, но в данной работе этот тип вообще не рассматривается, так как ни о каких искусственных мембранах и перегородках в реальной кровеносной системе речи идти не может.

На строение ДЭС и зависящую от него величину потенциала потока влияет ряд параметров окружения, которые не должны значительно меняться генератором, если речь идет о работе внутри организма. К таким параметрам относятся: объемные параметры среды-растворителя (вязкость, диэлектрическая проницаемость, проводимость), ионный состав (концентрация, валентность, размеры ионов), геометрия канала, механические (скорости потоков) и термодинамические условия (распределение температур в объеме канала) [40–42]. В условиях живого организма контролировать все эти параметры не только не следует, но и не представляется возможным. Поэтому, как ранее уже упоминалось, при разработке конструкции электрокинетического генератора особое внимание следует уделять дизайну рабочего тела (стенки канала) для усиления эффекта потенциала потока.

Стенка канала должна быть безопасна для макрообъектов (клеток) крови. Твердая стенка канала, не будучи эластичной как реальный сосуд и, тем более с поверхностью

сложной формы, имеет риск механически повредить клетки крови. Для того, чтобы исключить подобный риск при разработке электрокинетического генератора, целесообразно использовать мягкие полимерные материалы. Использование подобных структур также может решать еще две важные задачи. Во-первых, полимерная стенка может иметь на поверхности большое количество ионогенных групп, что увеличивает эффективный заряд стенки и способствует увеличению потенциала потока. Во-вторых, волокнистая структура поверхности может способствовать усилению электрокинетического эффекта за счет того, что плоскость сдвига может смещаться вплотную к стенке.

В микроканалах с заряженными стенками может происходить перекрытие ДЭС. Одним из эффектов такого перекрытия является изменение числа Рейнольдса и гидродинамической вязкости [42]. Как уже отмечалось ранее, при наличии в микроканале макрообъектов потока крови, например, эритроцитов, увеличение вязкости в канале может привести к непредсказуемым последствиям, что автоматически исключает микроканалы из рассмотрения. К тому же, перекрытие диффузных частей ДЭС вызывает снижение потенциала потока, а значит, и эффективность генерации будет меньше. Поэтому, создавая генератор на физиологическом потоке, целесообразно рассматривать сечения порядка нескольких мм, чтобы поперечные размеры канала были значительно больше размеров диффузного слоя.

Среди ограничений предлагаемой технологии электрогенерации остались два вопроса, которые в данной работе подробно не обсуждаются, потому что по сути являются следующей ступенью исследований после данной диссертационной работы. Во-первых, поверхность канала не должна осаждать на себе компоненты крови или провоцировать какие-либо реакции. Эта задача, на первый взгляд, кажется выполнимой, однако требует подробных химических и биологических исследований. Вторым открытым вопросом остается сама задача шунтирования. Сосудистая хирургия и методы срачивания организма с имплантом могут поставить перед исследователями и врачами массу сложных вопросов. Эти вопросы находятся вне компетенций текущей работы и, как уже было сказано, являются конечной ступенью развития технологии. Данная работа обосновывает принципиальную возможность и перспективность использования электрокинетического генератора на потоке физиологических жидкостей.

1.4. Гидрогели

Данный раздел посвящен классу композитных полимерных материалов, называемых гидрогелями. В разделе приводится определение понятия гидрогель, освещаются структурные особенности и некоторые свойства гидрогелей. Рассматриваемые свойства гидрогелей, помимо прикладного значения, важны для понимания исследуемых в диссертации электрокинетических явлений. Также этот раздел включает описание полимеров, выбранных в качестве основы для синтеза нового семейства гидрогелей, представленных в диссертационной работе.

1.4.1. Особенности строения, виды и свойства гидрогелей

Гидрогелями называются материалы, структуру которых можно описать как нерегулярную пространственную сеть из длинных полимерных звеньев. Отличительная особенность гидрогелей состоит в том, что полимерная матрица способна поглощать и удерживать в себе массу воды, на порядки тяжелее массы самой матрицы. Помимо способности поглощать растворитель, гидрогели могут обладать весьма разнообразными механическими, трибологическими, физико-химическими и другими свойствами, в зависимости от состава и способа изготовления [43]. Разнообразие свойств и подходов к производству гидрогелей делает их крайне востребованным материалом в большом количестве научных и бытовых сфер, например, в сферах прикладной медицины, биотехнологии, в разработке умных материалов и новых видов электроники, а также в промышленности и даже строительстве [44–48].

Гидрогели, образованные случайным переплетением цепей разных полимеров, в англоязычной литературе называются IPNs (interpenetrating networks). На русский язык это можно перевести как взаимопроникающие сети, однако чаще используют транслитерацию ИПИНов. Примеры молекулярного строения ИПИНов приведены на рисунке 6. Классификация ИПИНов достаточно обширна, гидрогели делят на группы по составу, физическим свойствам, молекулярному строению, способу синтеза и другим критериям [43; 49–51]. Одним из основных является разделение ИПИНов на две категории по типу связи между полимерами разных типов, входящих в их состав, такое взаимодействие еще называют «сшивкой» определенного типа. В химически сшитых ИПИНах в следствие сополимеризации, гидролиза, окислительных или других реакций образуются ковалентные связи между полимерами разных типов [49], [52]. В физически сшитых гидрогелях взаимодействие обусловлено менее устойчивыми связями: механическим спутыванием цепей, водородным или гидрофильным/гидрофобным взаимодействием [49; 50; 52].

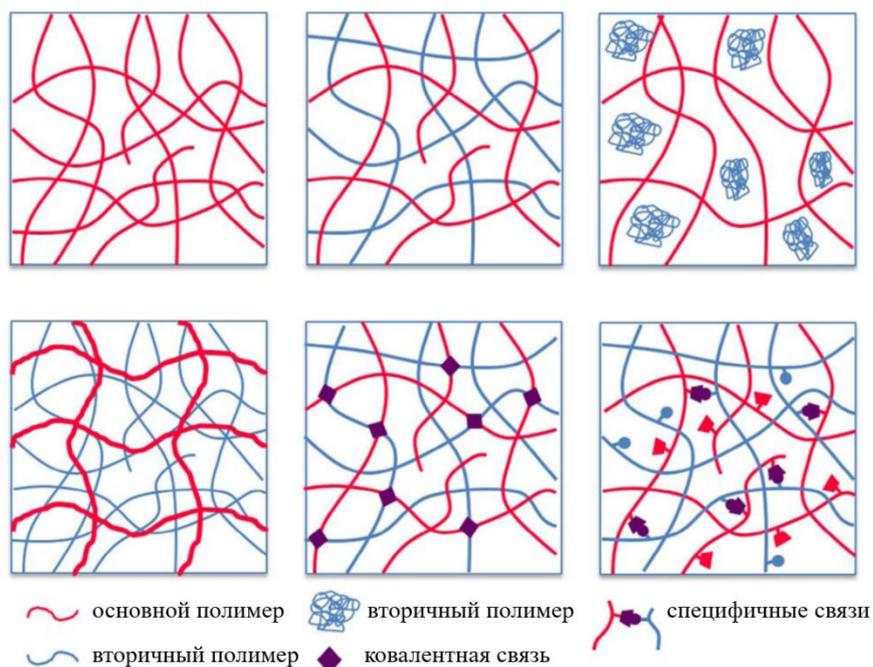


Рисунок 6. Примеры структурообразующих связей между полимерными цепями в гидрогелях (иллюстрация приведена из работы [53]).

Физически сшитые гидрогели в основном менее прочные и стабильные, чем химически сшитые, однако такого взаимодействия достаточно, чтобы гидрогель был нерастворим в водной среде. Более того, у физически сшитых ИПИНов есть значительное практическое преимущество – они могут быть получены простым смешиванием растворенных полимеров при соблюдении определенных условий, например, при фиксированной температуре или величине pH [43]. Существует целый класс физически сшитых гидрогелей, называемый криогелями. Криогели получают из раствора полимеров благодаря циклам заморозки и оттаивания. Благодаря простоте производства, высокой пористости, осмотической стабильности и механической прочности этот тип гидрогелей может найти множество применений в биомедицинской сфере [49].

Поглощение и последующее удерживание растворителя (воды) аморфной полимерной матрицей называется набуханием. Переход гидрогеля от сухого к устойчивому набухшему состоянию – комплексный и весьма затруднительный для физического моделирования процесс. Сначала молекулы воды адсорбируются на поверхности гидрофильной сухой матрицы. В присутствии водной среды заряженные группы полимеров диссоциируют с образованием заряженных цепей и низкомолекулярных противоионов. Одноименно заряженные звенья полимерной сетки отталкиваются друг от друга, вызывая расширение матрицы. Под действием градиента концентрации вода диффундирует внутрь,

также увеличивая объем матрицы. Строение полимеров и свойства растворителя могут также сказываться на характере транспорта растворителя внутрь набухающего гидрогеля. Например, при использовании некоторых полимеров молекулы воды могут прочно связываться с решеткой, тем самым замедляя дальнейшее проникновение вглубь гидрогеля [54].

По мере увеличения объема гидрогеля происходит одновременное установление механического, ионного и термодинамического баланса, которые обобщенно называют процессами релаксации. Под механической релаксацией понимается выравнивание упругой деформации полимерной решетки по всему набухшему объему. В термодинамической релаксации участвуют диссоциировавшие низкомолекулярные ионы, которые, свободно перемещаясь внутри набухшего гидрогеля, приобретают трансляционную энтропию. Поскольку ионы не могут покинуть объем гидрогеля в силу закона электронейтральности, то они создают внутри гидрогеля избыточное осмотическое давление. Таким образом, конечный размер и динамика набухания гидрогеля зависят от количества ионогенных групп [46]. Также если в воде присутствуют растворенные компоненты, к примеру те же низкомолекулярные ионы, то происходит выравнивание осмотических давлений внутри и снаружи гидрогеля. Так примеси могут вносить вклад в процесс термодинамической релаксации.

В набухшем до равновесного состояния гидрогеле изменение внешних условий может снова вызвать релаксационные процессы. Например, изменение солевого состава или температуры может спровоцировать перераспределение зарядов внутри и снаружи гидрогеля, а изменение осмотического давления вызовет увеличение или сокращение объема набухшей решетки. Помимо этого, для ряда гидрогелей может наблюдаться такое явление, как коллапс. Внешние факторы могут спровоцировать резкий фазовый переход во всем объеме набухшего гидрогеля, который вызовет усиление притяжения между звеньями полимерной сети, что, в свою очередь, приведет к вытеснению из гидрогеля большей части растворителя. Во время коллапса гидрогель может сжаться вплоть до своего сухого объема. Гидрогели, способные коллапсировать в ответ на изменение состава окружения, pH, температуру или даже на падающее излучение, еще называют «умными материалами». [50] Здесь важно подчеркнуть, что в некоторых случаях способность коллапсировать является полезным технологическим свойством, однако в контексте текущего исследования эта способность скорее рассматривается как потенциальная проблема, которую необходимо исключить экспериментальным путем.

Гидрогели могут быть удобным материалом для иммобилизации других объектов за счет своей вязкости. Примечательной особенностью гидрогелей является то, что из-за большого количества молекул воды в объеме гидрогеля в набухшем состоянии, внедренные в гидрогель объекты могут находиться в растворенном состоянии. Если, к примеру, в растворителе присутствуют подвижные ионы солей, то гидрогель приобретает выраженные свойства электролита, которые активно используются в технологии биоинтерфейсов [48].

Помимо способности к набуханию и коллапсу гидрогели могут обладать другими полезными технологическими свойствами. За счет своей волокнистой структуры гидрогели могут использоваться в качестве лубрикантов [55]. Это свойство может быть полезно и в текущем исследовании, потому что уменьшение сцепления потока электролита с заряженной поверхностью гидрогеля приводит к усилению электрокинетического эффекта.

1.4.2. Материалы для получения гидрогелей

Для компонентов гидрогелей наиболее важными характеристиками являются гидрофобность, степень гидратации, молекулярный размер и эластичность. Преимущество ИПИНов в том, что этими качествами обязан обладать хотя бы один из входящих в состав полимеров [49]. Получается, что комбинаций, позволяющих создать гидрогель по типу ИПИНа, достаточно много.

Для создания стабильной и механически прочной структуры, а также для упрощения производства, одним из компонентов ИПИНа может быть синтетический полимер, например: поли(этилен гликоль), поли(этилен оксид), поли(2-гидроксиэтил метакрилат) и другие [51]. Среди подобных полимеров особенно выделяется поливиниловый спирт (**ПВС**) (рисунок 7а). Уже более 90 лет ПВС используется в большом количестве научных и прикладных сфер. ПВС нетоксичный, гидрофильный, обладает высокими прочностными характеристиками, может укреплять связи других полимеров и образовывать структуры, приближенные к биологическим тканям [56; 57]. Помимо этого, ПВС – дешевый и простой в обращении полимер. По этим причинам ПВС – один из самых популярных материалов для создания гидрогелей [58], в особенности для криогелей [59].

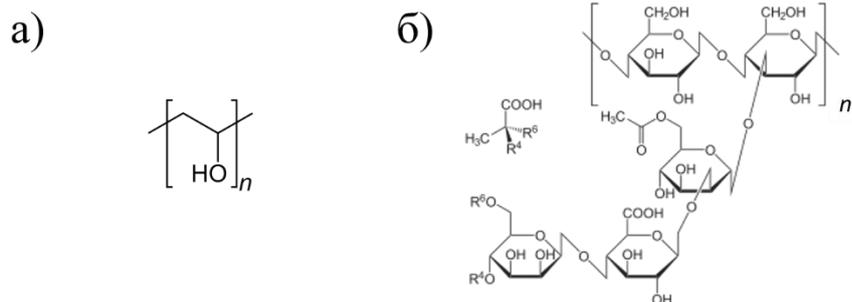


Рисунок 7. Молекулярные структуры поливинилового спирта (а) и ксантана (б).

Если первый полимер, входящий в состав ИПИНа, отвечает за прочность гидрогеля в качестве основного скрепляющего агента, то второй компонент гидрогеля может быть выбран с целью придания гидрогелю каких-либо интересующих физико-химических или биохимических свойств. К таким полимерам могут относиться соединения естественного происхождения, например, сложные белки (фибрин, коллаген и другие) или полисахариды и их производные (желатин, пектин, хитозан, каррагинан и другие).

Ксантановая камедь или просто ксантан – это длинный полисахарид (рисунок 7б) природного происхождения. Ксантан активно применяется во множестве сфер, причем как исследовательских, так и промышленных, например: в прикладной медицине, фармакологии, биотехнологии, пищевой промышленности и др [60]. Ксантан часто используется для контроля вязкости и в качестве стабилизатора, например, для предотвращения сепарации в эмульсиях. Ксантан нетоксичен и полностью безопасен для организма человека. Также ксантан гидрофильный и может образовывать стабильный гидрогель через физическую сшивку. По этой причине его часто используют как среду для выращивания бактериальных культур. Одна из полезных для данной работы особенностей ксантана – образование физических комплексов дисахаридов основной цепи совместно с О-ацетиловыми остатками с двухвалентными катионами, предпочтительно, тяжелых металлов [60].

1.5. Полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами

Раздел посвящен описанию органических молекул, у которых при определенных условиях возникает способность проводить электрический ток. Материал, содержащий такие полимеры может приобретать полупроводниковые свойства. В разделе обзревается структурные особенности и условия, при которых в органической цепи могут возникать носители заряда. В этом же разделе приводится структура и свойства полимерного комплекса поли(3,4-этилендиокситиофен)полистирен сульфоната, одного из наиболее важных объектов исследования в данной работе.

1.5.1. Квазичастицы переносчики заряда в длинных органических молекулах

Способность некоторых полимеров при определенных условиях проявлять полупроводниковые свойства была открыта в 1977 году, когда группа ученых обнаружила возрастание электрической проводимости на несколько порядков в допированном йодом полиацетилене [61]. Главная особенность строения полимеров с полупроводниковыми свойствами состоит в том, что они образуют цепь из чередующихся одинарных и двойных связей. Одинарная связь между атомами углерода представляет собой σ -связь двух электронов гибризованных sp^2 орбиталей. Двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи между двумя p электронами. π -связь гораздо слабее σ -связи, поэтому в полимере с чередующимися одиночными и двойными связями π -связь делокализуется вдоль всей цепи. Помимо полиацетилена описанными свойствами обладают полимерные цепи, содержащие циклические структуры (примеры на рисунке 8).

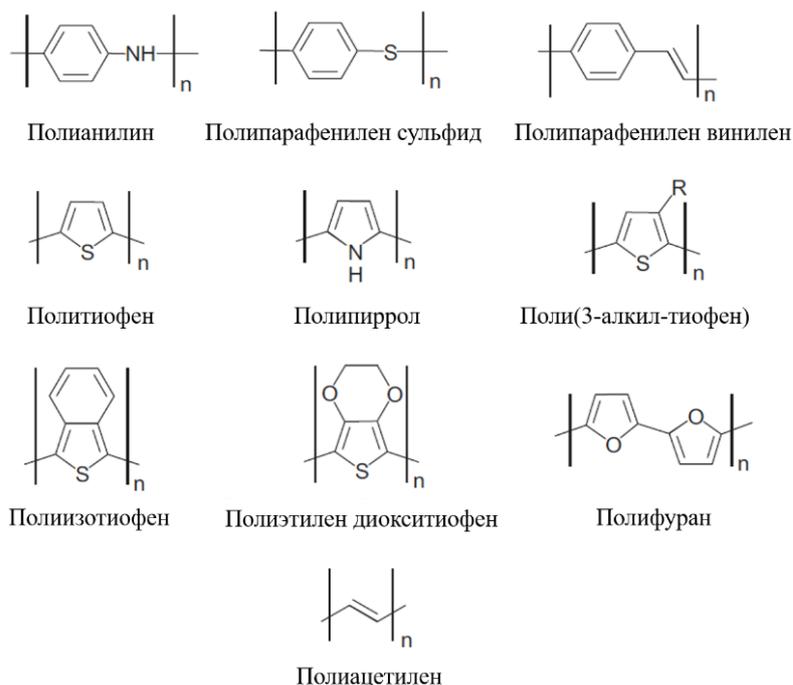


Рисунок 8. Химические структуры некоторых проводящих полимеров (рисунок сделан на основе иллюстраций из [61]).

Допирование (здесь и далее будет иметься ввиду окисление) проводящих полимеров приводит к образованию дефектов-квазичастиц, ответственных за процесс переноса заряда. К таким квазичастицам, например, относится полярон, представляющий из себя пару медленно движущегося электрона и локального искажения электронной структуры цепи, вызванного поляризацией и деформацией ковалентных связей в поле этого электрона. Дальнейшее окисление может полностью удалить электрон из цепи, создав делокализованную электронную вакансию, которая также называется солитоном Френкеля-Конторовой, или коротко «дыркой» (рисунок 9а). В цепях более сложных, чем полиацетилен, допирование порождает квазичастицы более сложные, чем солитоны. Удаление из цепи двух электронов приводит к образованию обширных симметричных дефектов электронной структуры цепи, как это показано на примере полипиролла на рисунке 9б. Такие подвижные пары квазичастиц-дефектов называют биполяронами.

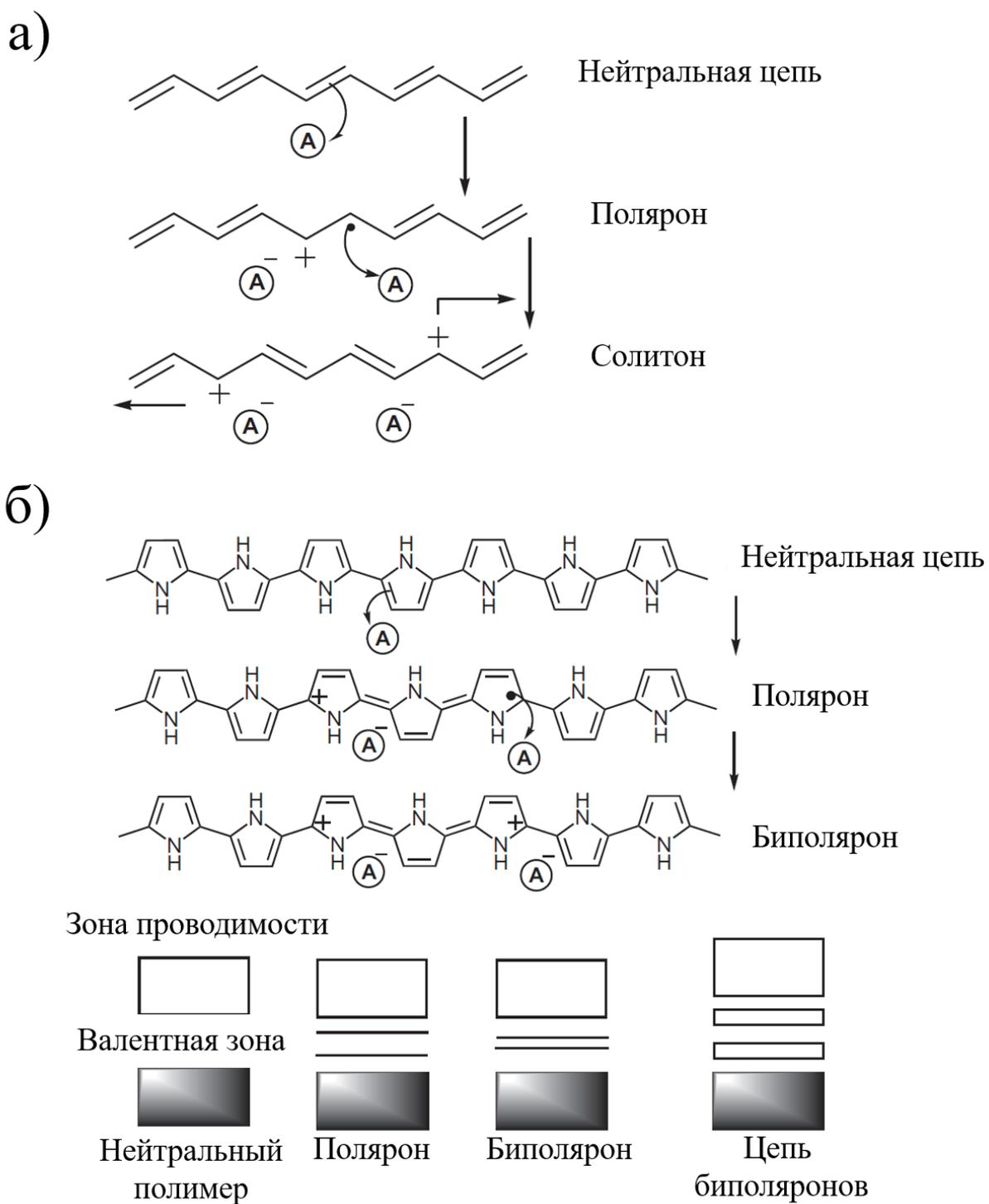


Рисунок 9. Процесс образования солитонов в полиацетилене (а); процесс образования биполярной структуры в полипирроле (б) (рисунок сделан на основе иллюстраций из [61]).

Таким образом, степень окисления проводящих полимеров напрямую связана с количеством носителей заряда. Чем ближе состояние полимера к восстановленному – тем слабее проявляются его полупроводниковые свойства. Для сохранения окисленной формы и, как следствие, улучшения полупроводниковых свойств, к проводящим полимерам применяют различные молекулярные модификации, например соединение их в комплекс с другими полимерами. Подобные вещества еще называют «синтетическими металлами». Молекулярные модификации, помимо сохранения полупроводниковых свойств, могут также привести к увеличению стабильности, прочности полимера, изменению оптических свойств и другим полезным улучшениям. Все перечисленное определяет повышенный научный интерес к подобным материалам в области фотоэлектроники, мягкой электроники, биотехнологии, в области разработки суперконденсаторов, биоинтерфейсов и др. [61–63]

1.5.2. Поли(3,4-этилендиокситиофен)полистирен сульфонат

Поли(3,4-этилендиокситиофен)полистирен сульфонат (ПЭДОТ ПСС) – композит из двух полимеров, в котором более короткие цепи ПЭДОТ образуют комплекс тиофеновых колец с ионами сульфогрупп цепи ПСС (рисунок 10). Цепь ПСС играет роль каркаса для более коротких цепей ПЭДОТ. Полупроводниковые свойства напрямую зависят от степени окисления цепей ПЭДОТ. Как и для других проводящих полимеров – чем больше степень окисления, тем больше в цепи носителей зарядов, и тем более выражены полупроводниковые свойства. Согласно литературным данным, основным носителем зарядов в ПЭДОТ ПСС являются дырки, а точнее биполярны. При окислении нейтральной (восстановленной) цепи ПЭДОТ сначала в ней возникают поляроны, а при максимальном окислении биполярны, как показано на рисунке 10. [61; 62]

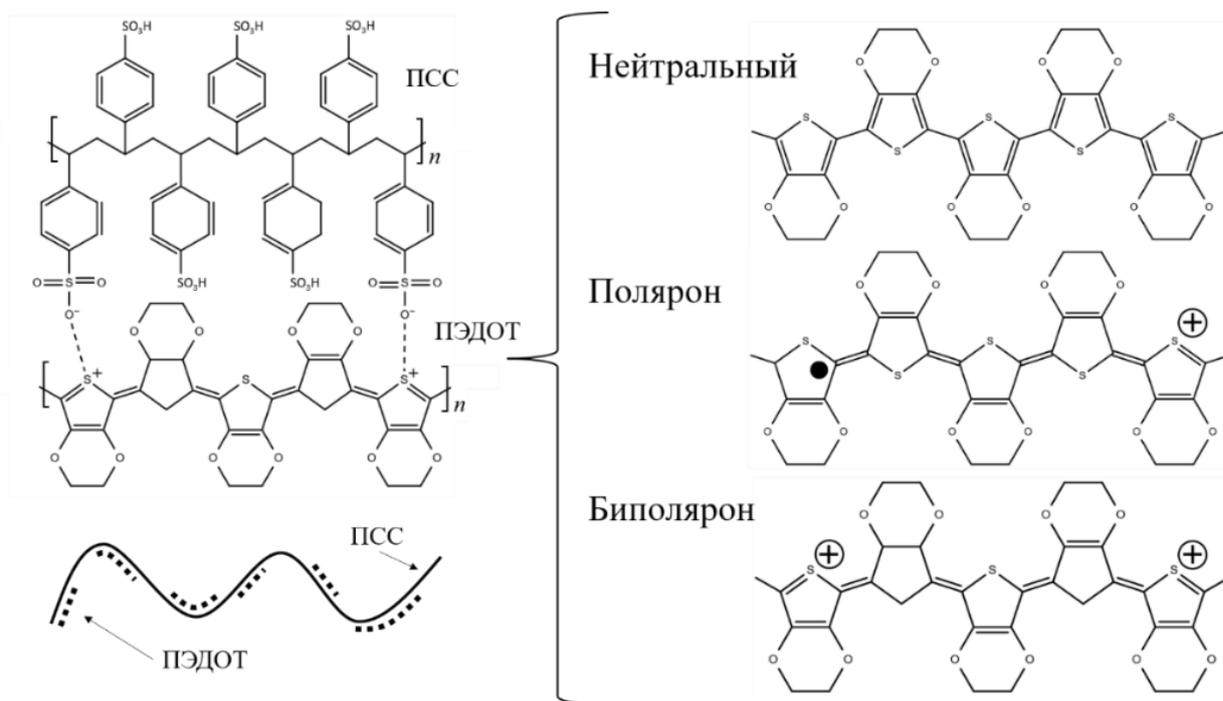


Рисунок 10. Структура полимерного комплекса ПЭДОТ PSS (слева) и цепь ПЭДОТ (справа) в разных электронных состояниях/фазах.

ПЭДОТ имеет низкий редокс-потенциал, это крайне полезное свойство и основная причина, по которой PSS при нормальных условиях успешно играет роль не только каркаса, но и допирующего ПЭДОТ элемента. Благодаря строению комплекса в рамках одной молекулы PSS может встречаться ПЭДОТ во всех трех состояниях: нейтральном, поляронном и биполяронном. Таким образом, и в материалах с добавлением ПЭДОТ PSS могут присутствовать молекулы ПЭДОТ сразу в трех состояниях. При этом уровень проводимости и выраженность полупроводниковых свойств такого материала будут зависеть от доли максимально окисленных молекул проводящего полимера.

Комплекс ПЭДОТ PSS может образовывать две условные макроструктуры: клубковую и линейную. Эти макроструктуры в литературе называют конформациями. Конформации могут оказывать значительное влияние на механизм переноса заряда. В восстановленном и механически свободном состоянии полимер существует в конформации клубка. Окисленный сегмент ПЭДОТ под действием кулоновских сил как бы стремится «распрямиться», то есть принять линейную или по возможности более растянутую клубковую конформацию. Поскольку на PSS могут уместиться много отдельных цепей ПЭДОТ, то в свободном состоянии разные участки комплекса ПЭДОТ PSS могут находиться в разных конформациях [64].

Помимо выраженных полупроводниковых свойств, ПЭДОТ ПСС обладает рядом преимуществ, которые делают его крайне привлекательным для множества научных направлений как связанных, так и не связанных с медициной, например, для нелинейной оптики, твердой и мягкой электроники, электробиоинтерфейсов, суперконденсаторов и других. В отношении данной работы среди преимуществ проводящих полимеров следует особенно выделить биосовместимость, а также термо- и химическую стабильность [62].

Хотя формально ПЭДОТ ПСС является полимерным комплексом, далее в работе для краткости он будет называться просто «проводящим полимером» на манер того, как он именуется в иностранной литературе. При необходимости сослаться на конкретную составляющую комплекса, будут указываться имена компонент: цепь/молекула ПЭДОТ или цепь/молекула ПСС.

ВЫВОДЫ К ПЕРВОЙ ГЛАВЕ

Продление времени жизни имплантируемых устройств, требующих инвазивной процедуры замены источника питания, является важной технологической задачей с точки зрения современной медицины. Постоянные электрогенераторы — это наиболее перспективный способ продления времени работы имплантируемого устройства. Анализ существующих технологий показывает, что универсальное решение, которое бы эффективно справлялось с задачей генерации при любых внешних и внутренних (состояние организма пациента) условиях, пока не найдено.

Для решения обозначенной технологической задачи в данной диссертационной работе предлагается использовать электрокинетический генератор на потоке физиологических жидкостей, в частности, на потоке крови. Электрокинетические генераторы имеют перспективу стать универсальной технологией энергообеспечения медицинских имплантируемых устройств, для использования потенциала потока в качестве ЭДС достаточно наличия в канале стенки с эффективным поверхностным зарядом и наличия гидродинамического потока. Именно благодаря принципу работы электрокинетического генератора предлагаемая технология может относительно легко удовлетворять критериям постоянства (стабильности) и безопасности. На начальной стадии развития предлагаемой технологии к основным вопросам относятся возможность создания применимого в медицине электрокинетического генератора и его эффективность. Ответам на эти вопросы посвящена экспериментальная часть представленной диссертационной работы.

Как было подробно изложено в подразделе 1.3.3, для осуществления электрокинетической генерации понадобится модифицировать или заместить участок сосуда материалом, имеющим заряженную поверхность. Этот материал должен быть безопасным для организма и имитировать свойства биологических тканей. Для такого случая отлично подходят гидрогели, а точнее, криогели. Криогель из-за особенностей производства обладает повышенной пористостью, что может положительно сказываться на динамике приповерхностных слоев электролита и усиливать электрокинетический эффект.

Производство и использование проводящего гидрогеля обещает стать инновационным подходом в технологии электрокинетической генерации. Добавление проводящего полимера в гидрогель должно придать ему полупроводниковые свойства и снизить контактное сопротивление. Таким образом, рабочее тело (гидрогель) может одновременно выполнять и функцию электрода, что позволит снизить количество металлических частей конструкции, вживляемой в организм или прилегающих к мягким

органам, в частности к сосудам. ПЭДОТ ПСС на текущий момент можно считать наиболее подходящим вариантом проводящего полимера для обозначенных целей.

ПВС и ксантан – достаточно универсальные соединения, широко используемые в биотехнологиях. Они могут составить устойчивую основу криогеля, используемого в качестве основного компонента генератора. В этом случае ПВС будет выступать в роли основного скрепляющего агента для ксантана, внося основной вклад в прочность гидрогеля. Более того, сульфогруппы ПСС имеют возможность соединяться с ПВС водородными связями, увеличивая прочность гидрогеля [65], однако это, предположительно, не должно способствовать сильному восстановлению ПЭДОТ. Ксантан, напротив, имеет шансы стать акцептором электронов для молекул ПЭДОТ, что позволит сохранить полупроводниковые свойства проводящего полимера в составе гидрогеля. В то же время, предполагаемая пористость позволит, несмотря на полупроводниковые свойства гидрогеля (криогеля), уменьшить поверхностную проводимость, что будет способствовать росту потенциала потока.

Таким образом, в настоящем исследовании были поставлены следующие экспериментальные задачи:

- Провести синтез проводящих гидрогелей;
- Изучить и описать структурные, электрофизические и технологические свойства полученных материалов;
- Создать прототип электрокинетического генератора;
- Пронаблюдать и дать оценку эффективности генерации.

А также ряд теоретических задач:

- Объяснить механизмы наблюдаемых явлений;
- Разработать математические модели наблюдаемых явлений;
- Дать оценку перспектив и направление дальнейшего развития предлагаемой технологии.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Вторая глава посвящена методологии диссертационного исследования. В ней описываются синтез новых материалов и экспериментальных образцов, создание необходимых дополнений для измерительных приборов, проектирование прототипов генераторов, разработка алгоритмов для обработки экспериментальных данных, построение математических моделей наблюдаемых процессов и др.

2.1. Синтез гидрогелей и подготовка образцов

Данный раздел посвящен методологии синтеза, разработанного и изученного в диссертационной работе семейства новых гидрогелей. В этом же разделе описан процесс подготовки образцов гидрогелей к экспериментам в набухшем состоянии, а именно, процесс отмывки гидрогелей.

Опираясь на данные, приведенные в предыдущей главе, в основу изучаемых новых материалов, то есть гидрогелей (криогелей), была заложена полимерная матрица-каркас из ПВС и ксантана с добавлением полимерного комплекса ПЭДОТ ПСС, который способен придать гидрогелю специфичные электрофизические или структурные свойства. Всего из перечисленных компонентов было синтезировано и изучено три разных гидрогеля, представленных в таблице 1. При этом, стоит особо отметить, что в гидрогелях из данной работы, как и в значительной части всех современных гидрогелей, именно ПВС является главным структурообразующим элементом [58]. Поэтому ПВС присутствует во всех исследованных вариациях гидрогеля. В этом и последующих разделах обозначение «гидрогель номер» будет ссылаться на таблицу 1.

Таблица 1. Виды синтезированных гидрогелей.

Номер гидрогеля	Компоненты, включенные в состав		
	ПВС	Ксантан	ПЭДОТ ПСС
1	+	+	
2	+	+	+
3	+		+

Методика получения гидрогелей разработана на основе публикаций [58; 66]. На первой стадии синтеза в разных колбах готовили растворы ксантана (SpecialIngredients, Англия) и ПВС (Авилон-Компанихим, Россия) по 0,75 г на 30 мл дистиллированной воды при температуре 70°C в течение трех часов на магнитных мешалках. Частота перемешивания 400–540 об./мин. Полученные растворы делились поровну и смешивались

в разных колбах. В одну из колб добавлялся 1,3% раствор ПЭДОТ ПСС (Sigma-Aldrich, Китай), так чтобы объемное отношение растворов ПВС, ксантана и ПЭДОТ ПСС было 5:5:3. Получившиеся смеси перемешивались на магнитной мешалке в течение 40 мин при частоте 230–260 об./мин и температуре 40°C. Так получались основные для данной работы гидрогели 1 и 2, то есть чистый полимерный каркас из ПВС и ксантана и этот же каркас, но еще и с проводящим полимером.

На последней стадии синтеза любого из гидрогелей полученные смеси заливались в чашки Петри высотой 15 мм. Смеси замораживались при температуре -20 °C в течение суток, потом на сутки выставлялись оттаивать в сушильный шкаф при температуре 36 °C. По результатам четырех таких циклов получался сухой лист гидрогеля толщиной около 13 мкм. Все дальнейшие ссылки на таблицу 1 будут означать именно сухие образцы гидрогеля.

Перед проведением любых электрокинетических измерений в потоке электролита следует удалить с поверхности набухшего гидрогеля слабосвязанные полимеры, чтобы исключить из наблюдаемых электрокинетических явлений эффекты, причиной которых является изменение молекулярного состава поверхности. Обработка гидрогелей проводилась с помощью двух сред: дистиллированной воды и физиологического раствора. Во всей диссертационной работе под физиологическим раствором подразумевается солевой раствор NaCl в дистиллированной воде в концентрации 8,4 г/л, что соответствует концентрации ионов Na⁺ и Cl⁻ в крови человека [35]. Гидрогели «отмывались» теми средами, в которых предполагалось проводить последующие эксперименты. Сухие образцы гидрогелей заливались интересующей средой в чашках Петри и ставились на один час в шейкер-инкубатор Certomat BS-1 (Sartorius AG, Финляндия) при температуре 30°C и при 90 об./мин. После одного часа среды в чашках обновлялась, и образцы помещались в те же условия уже на сутки. Образец, прошедший две описанные стадии, считался «отмытым».

2.2. Цифровой инструментарий работы

В текущем разделе собран полный перечень программных средств, используемых в работе. Обработка экспериментальных данных, создание необходимых алгоритмов и все необходимые вычисления осуществлялись средствами языка программирования Python версии 3.8.8. В дополнение к стандартным модулям языка использовались подключаемые программные пакеты numpy [67], pandas [68], scipy [69], scikit-learn [70], statsmodels [71], hyperopt [72] и impedance [73]. Иллюстрирование экспериментальных результатов для представленной рукописи осуществлялась средствами пакета matplotlib [74]. Интерактивный анализ данных производился с использованием пакета plotly [75]. Для

автоматизации электрокинетических экспериментов был создан виртуальный прибор на базе программного обеспечения NI LabVIEW.

2.3. Изучение и моделирование взаимодействия гидрогеля с растворителем

В этом разделе описываются опыты по изучению и моделированию процессов массообмена и ионообмена гидрогеля с растворителем, а также опыт по оценке стабильности гидрогеля в растворителе. Во всех экспериментах, в которых образцы на непродолжительное время помещались в жидкую среду, объем среды минимум в 50 раз превышал объем, а следовательно, и массу самого образца. Также при каждом извлечении образцов из среды для взвешивания среда заменялась на такую же новую среду, как правило из одной начальной емкости. Таким образом, в указанных экспериментах среду можно было принять за условно стабильную. Все взвешивания в ходе экспериментов производились на аналитических весах Pioneer PA64C (Ohaus, Япония).

В данной диссертационной работе используется феноменологический подход к моделированию и изучению всех процессов взаимодействия гидрогеля с растворителем. В основе выбранного феноменологического подхода лежит выбор параметрических моделей (функции), которые максимально точно описывают экспериментальные результаты. Выбор моделей осуществлялся таким образом, чтобы получить необходимую информацию из вычисляемых параметров. При этом модель может воспроизводить подробно физические механизмы изучаемого явления. Параметры всех моделей вычисляются методом градиентного спуска, в качестве функции ошибки выбрано среднеквадратичное отклонение значений модели от экспериментальных данных.

Следует подчеркнуть, что виды моделей, которые будут представлены в следующих подразделах, обусловлены не только целями конкретных физических экспериментов, но также опираются на проведенные численные эксперименты. Предложенные модели уже сравнивались с другими, распространенными в разных научных сферах, параметрическими моделями, и оказались наиболее точными и интерпретируемыми. Поскольку сами по себе промежуточные эксперименты не содержат ценных научных знаний, автор считает допустимым опустить их описание и сделать акцент на уже выбранных моделях.

2.3.1. Модель набухания гидрогеля

Набуханием в русскоязычной и иностранной научной литературе принято называть процесс постепенного поглощения гидрогелем растворителя, в данном случае воды, сопровождающийся увеличением объема образца до некоторого предельного значения. Как уже было продемонстрировано в обзоре литературы, механизм набухания гидрогелей – это многопараметрический комплексный процесс, и для его моделирования можно

использовать разные подходы. Можно моделировать процесс с точки зрения статистики [76; 77], с термодинамической точки зрения [78], методом молекулярного моделирования и феноменологически [79–81]. Цель данной части исследования – вычислить величины, по которым можно сравнить степень и динамику набухания разных образцов гидрогелей. Поэтому был выбран феноменологический подход к моделированию.

Нужно дать небольшой комментарий по поводу применимости феноменологического подхода для данного случая. Для феноменологического моделирования процесса набухания предпочтительно минимальное смешение процессов диффузии и релаксации, то есть, чтобы два процесса были максимально разнесены по времени. Если релаксация происходит значительно быстрее диффузии, тогда в эксперименте будет наблюдаться только процесс диффузии, хорошо описываемый законом диффузии Фика. Удобен и обратный вариант, когда релаксация значительно медленнее диффузии, тогда процессы будут происходить последовательно и могут быть описаны двумя независимыми моделями. Если же скорость релаксации сравнима со скоростью диффузии – будет наблюдаться некоторое сложное явление, которое в иностранной литературе называют, аномальным набуханием [82].

Для экспериментов с фиксацией динамики набухания были выбраны гидрогели с ксантаном (гидрогели 1 и 2), эксперименты проводились в дистиллированной воде и физиологическом растворе. Полный список образцов и сред, в которых измерялось набухание, приведен в таблице 2. Индексация образцов из таблицы 2 будет использована в главе с результатами. Измерения производились следующим образом: сухой образец гидрогеля взвешивался на аналитических весах, а затем помещался в растворитель. По мере набухания образец извлекался из среды для взвешивания в течение 5-10 секунд, измеренная масса фиксировалась. Все эксперименты производились в нормальных условиях в воздушной среде.

Таблица 2. Список образцов, для которых измерялась динамика набухания; поле «Номер образца» - уникальный идентификатор, используемый в представлении результатов, поле «Номер гидрогеля» соответствуют таблице 1 и указывает на одинаковый состав гидрогеля, одинаковые индексы в поле «Контейнер» указывают на то, что сухие образцы из одной чашки Петри, и имеют одинаковую толщину.

Номер образца	Номер гидрогеля	Контейнер
Синтез 1		
1	2	1
2	2	1
Синтез 2		
3	2	2
4	1	3
5	2	2
6	1	3

Чтобы обобщить анализ динамики набухания, данные массы образцов приводились к единому формату. Для этого вместо абсолютной массы образца использовалась величина, именуемая степенью набухания (Swelling Degree), которая описывает процентное количество поглощенной образцом жидкости по формуле:

$$SD(t) = \frac{m(t) - m(t_0)}{m(t_0)} * 100\% , \quad (2)$$

где t — время, $m(t)$ - масса образца в любой момент времени, $m(t_0)$ — масса образца в начальный момент времени, то есть масса сухого образца.

Далее рассмотрим свойства, которыми должна обладать феноменологическая модель набухания гидрогеля. В данном случае модель – это функция, которая должна формализовать закон, по которому изменяется степень набухания образца. Аргументом такой функции должно быть, очевидно, время. Функция должна быть строго неотрицательной и равной нулю в начальный момент времени. Функция должна быть непрерывной и дифференцируемой на промежутке $t \in (0; +\infty)$. Поскольку в пределе по времени функция должна быть равна некоторому числу, которое характеризует устойчивое состояние гидрогеля при неизменных внешних условиях, то функция должна быть ограниченной.

Помимо описанных математических свойств, в функции, как в модели процесса, должны находить отражения разнообразные процессы, происходящие в гидрогеле, о которых упоминалось в первой главе в подразделе 1.4.1. Наиболее подходящей для такого случая является функция Хилла, которую также называют моделью Хилла. Данная модель находит применение в различных научных сферах: в физике, химии, статистике,

фармакологии и др. [83] Один из параметров модели Хилла характеризует кооперативный эффект описываемого явления, то есть как предыдущее состояние объекта или системы влияет на последующее. Второй полезный параметр, которым обладает модель – параметр активации. Величина этого параметра может отражать наличие в системе некоторой пороговой величины. Поскольку в контексте набухания главным аргументом является время, то при определенных условиях параметр можно проинтерпретировать как некоторую задержку, вызванную переходными процессами в гидрогеле.

Параметрическая функция, лежащая в основе модели Хилла, задается формулой:

$$Hill(t) \equiv Hill(t, L, k, n) = L \frac{t^n}{k^n + t^n}, \quad (3)$$

где t – аргумент времени, L – максимальное равновесное значение степени набухания, n – коэффициент Хилла (характеристика кооперативного эффекта), k – параметр активации. Численное значение коэффициента Хилла определяет характер кооперативного эффекта: $n > 1$ – положительный кооперативный эффект, $n < 1$ – отрицательный кооперативный эффект, $n = 1$ – отсутствие кооперативного эффекта.

Приведем примеры ситуаций, в которых могут наблюдаться разные кооперативные эффекты. Если достаточно разреженная полимерная матрица состоит из полимеров с большим количеством диссоциирующих групп, то может наблюдаться положительный кооперативный эффект. Чем больше растворителя проникает в объем гидрогеля, тем больше появляется диссоциировавших ионов. Осмотическое давление диссоциировавших ионов будет приводить к интенсивному увеличению объема и, как следствие, облегчению транспорта растворителя внутрь гидрогеля. Рассмотрим другой пример. При определенном сочетании свойств полимеров в составе гидрогеля и растворителя сильное связывание растворителя с полимерными цепями может осложнить дальнейший транспорт растворителя внутрь объема гидрогеля – это пример отрицательного кооперативного эффекта. Если бы динамика набухания гидрогеля происходила независимо от своего предыдущего состояния, например, по первому закону Фика, это означало бы отсутствие кооперативного эффекта ($n = 1$).

Если динамика набухания хорошо описывается функцией Хилла (рисунок 11), то в процессе можно будет выделить 3 части. Первая часть, до основного перепада, отвечает за некоторый переходный процесс, например, за адсорбцию воды на поверхности гидрогеля. В области с резким перепадом преобладает диффузия, причем чем ближе эта область к прямой, тем лучше диффузия описывается законом Фика. Область после перепада можно отнести к процессам релаксации. На рисунке 11 изображен график функции Хилла с

коэффициентом Хилла > 1 . Для случая, когда в системе наблюдается положительный кооперативный эффект, коэффициент Хилла n и параметр активации k позволяют оценить время переходного процесса. Как показано на рисунке 11, в качестве ориентира можно использовать точку $(0; t_2)$, в которой касательная к кривой Хилла в точке максимума производной пересекает временную ось. Причем из явного выражения t_2 видно, что при коэффициенте Хилла > 1 , время переходного процесса будет находится в линейной зависимости от коэффициента активации. Стоит еще раз отметить, что данная оценка пригодна только для случая с положительным кооперативным эффектом, что явно следует из самого выражения для t_2 , которое не может быть отрицательным.

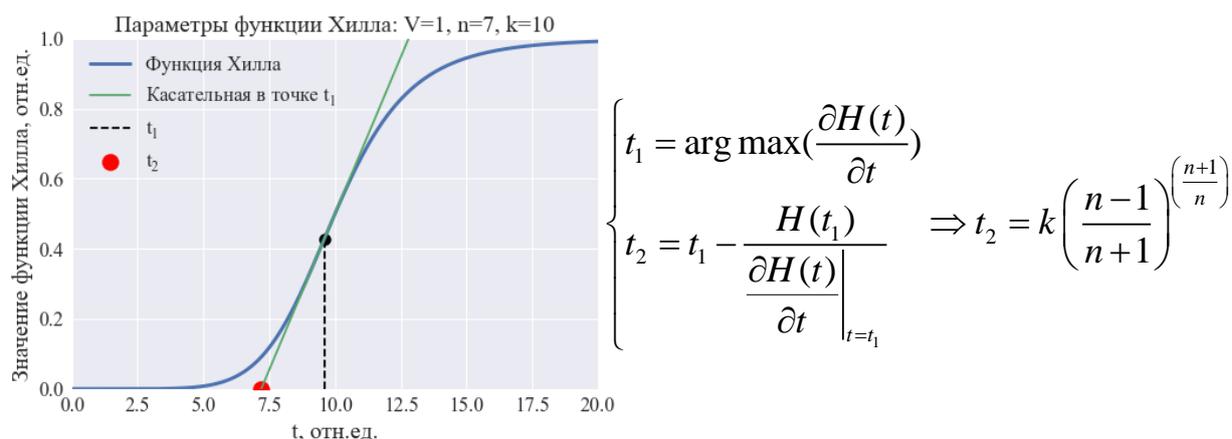


Рисунок 11. Пример функции Хилла и выражение для точки пересечения координаты времени и касательной к функции Хилла в точке максимума первой производной.

2.3.2. Определение предела сжатия и возможность коллапса

Причиной электрокинетических эффектов, представляющих основной интерес данного исследования, является локальное изменение ионного окружения границы раздела твердая фаза\жидкость под действием потока электролита. Подобные изменения могут вызвать нарушение термодинамического равновесия системы гидрогель-растворитель, что, в свою очередь, может спровоцировать изменения размеров гидрогеля в макроскопическом масштабе. Более того, предлагая прототип технологии, в которой гидрогель будет частью канала, по которому течет физиологическая жидкость, необходимо убедиться, что гидрогель не будет коллапсировать при достаточно широком диапазоне изменений внешних условий. Чтобы понять, как наличие проводящего полимера сказывается на динамике сжатия гидрогеля, эксперименты в данном подразделе проводились на двух гидрогелях – ПВС-ксантановой матрице (гидрогель 1) и гидрогеле с ПЭДОТ ПСС (гидрогель 2), полученных в ходе одного синтеза, как описано в разделе 2.1.

Для оценки предела сжатия простого измерения гидрогеля в равновесном состоянии при разной концентрации соли в растворителе недостаточно. Во-первых, дело в реальной кинетике физиологических потоков, которые не протекают с постоянной скоростью. По этой причине как в ходе реального использования, так и в ходе исследовательских экспериментов, гидрогель будет находиться в постоянно изменяющемся окружении, даже если это изменение и его влияние на гидрогель незначительны. Во-вторых, на уровень сжатия гидрогеля может дополнительно оказывать влияние явления, свойственные только переходным процессам, которые в равновесном состоянии отсутствуют. К такому явлению может относиться, к примеру, диффузионное давление. Пока осмотическое давление ионов снаружи и внутри гидрогеля не сравнялось, гидрогель сжимается не только разностью давлений, но и диффузией вещества внутрь гидрогеля. Также стоит учитывать, что гидрогель реагирует на внешние изменения с запозданием, поэтому далеко не факт, что в равновесном состоянии гидрогель будет иметь минимально допустимый объем. Таким образом, можно заключить, что изучать сжатие гидрогеля под действием изменяющихся внешних условий следует не в «статике», а в «динамике».

На первой стадии исследования предварительно определялся отрезок времени, на котором наступает наиболее активная фаза диффузии ионов в гидрогель. Для этого образец, набухший в дистилляте до равновесного состояния, помещался в раствор NaCl в концентрации 16 г/л, которая в два раза превышает концентрацию в крови и других физиологических жидкостях человека. Взвешивание образца производилось каждые 30 секунд, весь эксперимент велся 10 минут. Далее по динамике изменения бралась производная, и определялся временной промежуток от начала эксперимента, на котором производная достигала максимума. Полученный временной интервал использовался в следующей части эксперимента.

Во второй части исследования перед измерениями исследуемые образцы набухали в дистилляте в течение суток. Далее набухшие образцы взвешивались и помещались в раствор NaCl с концентрацией 0,5 г/л. Через одинаковые интервалы времени, длительность которых определялась предыдущим экспериментом, образец взвешивался и помещался в новый раствор с увеличенной на 0,5 г/л концентрацией соли. Максимальная концентрация соли в окружении, которая была достигнута, составляла 16 г/л.

Для последующего анализа, полученная зависимость массы от концентрации соли в растворителе описывалась общей параметрической моделью, выраженной гиперболическим уравнением:

$$m(c) = m_0 + \frac{b}{(c+a)^d}, \quad (4)$$

где c – это концентрация соли в растворителе, m_0 – это асимптота гиперболической функции при $c \rightarrow 0$ и $d > 0$, a , b и d – общие параметры модели. Отношение вычисленного параметра m_0 к изначальной массе образца имеет важное значение, так как демонстрирует предел, при котором, независимо от давления на гидрогель, сжатие прекращается. Однако, это не говорит о том, что обмен ионами с окружающим растворителем прекращается, но это уже не влияет на размер гидрогеля, так как в противодействие внешнему давлению уже вступают упругие силы полимерной решетки и другие, ранее не задействованные силы. Таким образом, либо силы внешнего воздействия будет достаточно, чтобы при высоких концентрациях вызвать фазовый переход и, как возможное следствие, коллапс, либо структура гидрогеля окажется устойчива к ионному составу окружающего растворителя.

2.3.3. Оценка времени релаксации гидрогеля в дистилляте

Еще раз напомним, что электрокинетические эффекты сопровождаются локальным изменением ионного окружения границы раздела твердая фаза\жидкость. Поскольку основной акцент в данной работе делается именно на потенциале потока и на связанных с ним явлениях, то для целей исследования необходимо и достаточно иметь возможность отделять эффекты, связанные с воздействием потока физраствора, от релаксационных процессов в гидрогеле. В текущем подразделе изучается релаксация сжатого гидрогеля в дистиллированной воде, и оценивается время релаксационного процесса по параметрам полученной модели.

По аналогии с предыдущим подразделом наблюдение релаксации проводилось для образцов гидрогелей 1 и 2. Образцы были помещены на сутки в водный раствор NaCl в концентрации 16 г/л для достижения равновесного состояния. Первым взвешиванием на аналитических весах определялась начальная масса. Далее образцы помещались в дистиллированную воду. Через каждые 3 минуты образцы извлекались из дистиллята, взвешивались и помещались в обновленный дистиллят.

Анализ результатов велся аналогично процессу набухания. Данные массы переводились в относительную шкалу по формуле (2). Однако, в данном случае шкала определяется не как степень набухания, а просто как относительное увеличение массы набухшего гидрогеля при релаксации. Для описания полученных данных и оценки времени переходного процесса также использовалась параметрическая модель Хилла.

2.3.4. Оценка устойчивости гидрогелей

Гидрогелю отводится ключевая роль в эксперименте с электрокинетической генерацией, в связи с чем необходимо было исключить возможность самопроизвольного разрушения структуры гидрогеля в физиологическом окружении. Очевидно, что устойчивость гидрогеля важна как для конкретных измерений, так и для перспективы технологии в целом.

Первой производилась оценка устойчивости гидрогелей к потере массы в неподвижном растворителе при нормальных условиях. Для этого образцы гидрогелей с ПЭДОТ ПСС отмывались в физрастворе или дистилляте и взвешивались на аналитических весах. Далее образцы отправлялись на хранение в такой же, как на стадии отмывки, среде более чем на год. По истечении срока хранения образцы взвешивались повторно.

Поскольку гидрогель в набухшем состоянии имеет полиэлектролитную природу, релаксационные процессы, связанные с диффузией подвижных ионов, могут иметь последствия для полимерной решетки. Поэтому во вторую очередь оценивалась устойчивость гидрогеля к изменению ионного окружения. Для этого исследования были специально отобраны образцы гидрогелей 1 и 2, которые прошли через все эксперименты по взаимодействию гидрогеля с растворителем, то есть через набухание, проверку на коллапс в высококонцентрированном физрастворе и оценку времени релаксации в дистилляте. По итогу сравнивались массы набухших в дистилляте гидрогелей до и после экспериментов.

2.4. Исследование структурных особенностей гидрогеля

Исследование структурных особенностей синтезированных гидрогелей является важным этапом диссертационного исследования, потому что структурные особенности определяют ряд наблюдаемых у гидрогелей электрофизических свойств. В этом разделе также стоит акцентировать внимание на разработанном и реализованном алгоритме оценки окисленности ПЭДОТ ПСС оптическим методом, который является частью научного вклада представляемой работы.

2.4.1. Исследование поверхности гидрогеля

В ходе изучения особенностей внутреннего устройства полученных гидрогелей отдельное внимание следует уделить изучению поверхности, потому что свойства поверхности играют одну из наиболее значимых ролей в образовании потенциала потока. Прямое изучение молекулярного строения поверхности аморфного и содержащего в себе большое количество воды полимерного композита сегодня является сложной задачей. В такой ситуации целесообразно исследовать скорее состав поверхности, чтобы в совокупности с другими методами сделать опосредованное заключение.

Состав поверхности исследовался методом спектрофотометрии вещества, вымытого с поверхности сухого гидрогеля. Спектры слабосвязанных компонент, которые были удалены с поверхности в процессе отмывки, анализировались, декомпозировались и сравнивались с исходным составом гидрогелей. В следующих подразделах подробно описаны методы подготовки образцов и способы обработки данных.

2.4.1.1. Изготовление образцов для спектрофотометрии

Чтобы получить наиболее полное представление о возможном составе поверхности гидрогеля, в эксперименте был задействован гидрогель с наиболее сложным составом, то есть гидрогель 2. Удаленные с поверхности гидрогеля компоненты оставались в средах из двух стадий отмывки. Динамика удаления вещества с поверхности не является предметом интереса в данной работе, поэтому среды из двух стадий отмывки смешивались в единый образец, который для удобства в этом разделе будет называться «смесь». Помимо этого, в качестве отдельных образцов были взяты части смесей, пропущенные через фильтровальную бумагу с размером пор 3–5 мкм.

Для всех составляющих гидрогеля в качестве образцов готовились растворы в дистиллированной воде и физрастворе. ПЭДОТ ПСС сразу растворялся в дистилляте или физрастворе. Водные растворы ПВС и ксантана готовились так же, как при синтезе гидрогеля (раздел 2.1.). Растворы ПВС и ксантана в физрастворе получались добавлением соли NaCl в уже приготовленный водный раствор, чтобы точнее воспроизвести процесс

взаимодействия компонентов гидрогеля с ионами раствора, в котором отмывается готовый гидрогель.

Во время синтеза некоторая доля ПВС и ксантана может плохо раствориться и образовать агрегат. Чтобы из спектров смесей можно было выделить вклад подобных включений, в качестве образцов сравнения готовились также взвеси ПВС и ксантана. Для образования взвеси порошки ПВС и ксантана добавлялись в воду и размешивались на магнитных мешалках при комнатной температуре. Полный список подготовленных для спектрофотометрии жидких образцов приведен в таблице 3.

Таблица 3. Список подготовленных жидких образцов для спектрофотометрии; «смесь» в таблице обозначается смесь сред из первого и второго этапа отмывки; (ф) означает, что образец пропущен через фильтровальную бумагу с размером пор 3–5 мкм.

Образец	Состав	Среда	Тип образца
1	ПВС	дистиллят	Взвесь
2	ПВС	физраствор	Взвесь
3	ПВС	дистиллят	Раствор
4	ПВС	физраствор	Раствор
5	Ксантан	дистиллят	Взвесь
6	Ксантан	физраствор	Взвесь
7	Ксантан	дистиллят	Раствор
8	Ксантан	физраствор	Раствор
9	ПЭДОТ ПСС	дистиллят	Раствор
10	ПЭДОТ ПСС	физраствор	Раствор
11	Компоненты гидрогеля 2	дистиллят	Смесь
12	Компоненты гидрогеля 2	дистиллят	Смесь (ф)
13	Компоненты гидрогеля 2	физраствор	Смесь
14	Компоненты гидрогеля 2	физраствор	Смесь (ф)

Спектры поглощения приготовленных жидких образцов измерялись на спектрофотометре Thermo Genesys 10s Uv-Vis (Thermo Fisher Scientific, США) с ртутной лампой в качестве источника возбуждающего излучения. Измерения спектров проводились в диапазоне длин волн от 190 до 1000 нм с разрешением 1 нм в кварцевой кювете толщиной 10 мм.

2.4.1.2. Алгоритм декомпозиции спектров поглощения

Спектры поглощения смесей, представленные в таблице 3 под номерами 11–14, могут содержать в себе информацию о новых комплексах, которых не существовало до синтеза гидрогеля. Такого рода сигналы можно пытаться проинтерпретировать либо с помощью проведения ряда дополнительных исследований, либо основываясь на информации из научной литературы. Однако весьма вероятно, что по большей части

подобные спектры будут представлять из себя, хотя бы частично, суперпозицию спектров менее сложных по составу образцов. Задача декомпозиции – найти наиболее подходящую комбинацию исходных компонент так, чтобы она максимально точно описывала спектр сложного вещества. Далее спектры исходных компонент (номера 1-10 в таблице 3) будут называться базисными, а спектры, которые будут декомпозироваться (номера 11-14 в таблице 3) – целевыми. Поскольку в задаче декомпозиции важно именно соотношение базисных спектров, то максимумы всех спектров перед расчётами нормировались на единицу.

Как уже было отмечено, целевой спектр может не полностью соответствовать композиции базисных спектров. Степень сходства может варьироваться в зависимости от рассматриваемого частотного диапазона. Для того, чтобы наиболее достоверно оценивать результат декомпозиции целевых спектров, была разработана методика, сочетающая в себе вычислительную часть и удобный способ визуальной оценки результатов. Данную методику не стоит рассматривать как отдельное изобретение, однако ее можно отнести к оригинальным разработкам диссертационной работы, имеющим практическое значение.

Вычислительная часть выглядит следующим образом. Выбирался набор базисных спектров и целевой спектр. Все спектры разбивались на срезы по шкале длины волны от 200 до 1000 нм с шагом 50 нм, то есть на срезы 190–200, 190–250, ..., 190–1000 нм. На каждом срезе обучалась модель линейной регрессии, где базисные спектры выступали в качестве аргументов. Для полученной линейной модели вычислялась среднеквадратичная функция ошибки относительно целевого спектра. Коэффициенты линейной регрессии были ограничены неотрицательной областью. Для большей уверенности эксперимент проводился с двумя типами линейных моделей: одна из моделей допускала обучение свободного члена регрессии (постоянное смещение), во второй – свободный член отсутствовал, то есть был равен нулю.

Конечный результат декомпозиции оценивался с помощью составной визуализации. На параллельные графики для каждого среза выводились среднеквадратичная ошибка регрессии и полученные коэффициенты линейной модели, пример приведен на рисунке 12. Вывод о составе целевого спектра делался, опираясь на наиболее устойчивый паттерн комбинации коэффициентов, наименьшую ошибку и сходство результатов двух моделей.

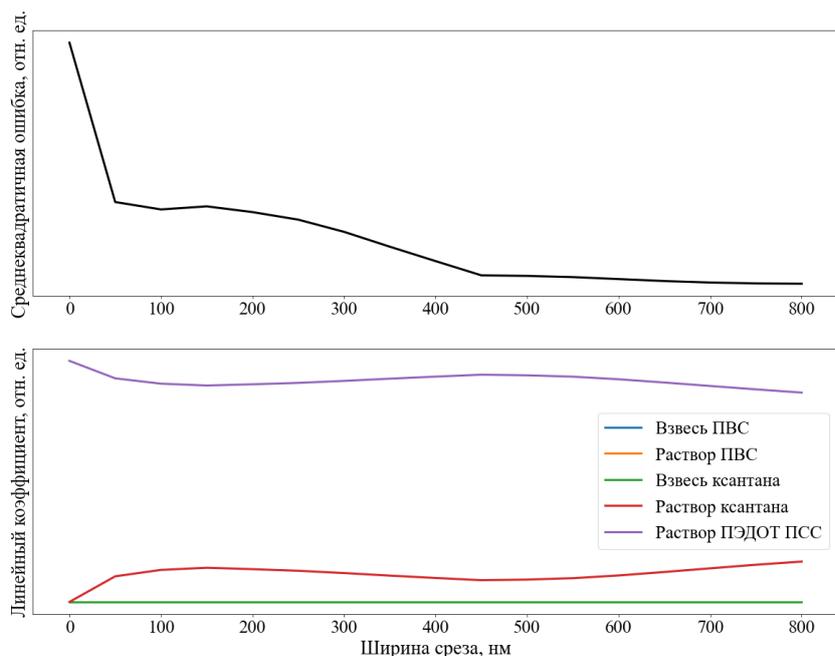


Рисунок 12. Результаты расчёта линейных коэффициентов для компонент, составляющих спектр поглощения отфильтрованной отмывочной среды гидрогеля 2 (образец 12 таблицы 3); графики демонстрируют, что спектр наилучшим образом аппроксимируется суммой спектров ПЭДОТ ПСС и раствора ксантана (образцы 5 и 9 таблицы 3).

2.4.2. Исследование объема гидрогеля

Данный подраздел посвящен описанию экспериментальной части работы по изучению особенностей строения гидрогеля, характерных для всего объема гидрогеля. Основным измерительным методом в этой части исследования была выбрана спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Помимо описания режима измерения и образцов в этом разделе приведено описание разработанных и осуществленных методов предобработки и анализа КРС-спектров. В части последующего раздела 2.5. также будут описываться исследования с использованием КРС-спектроскопии, однако акцент на обобщенных особенностях гидрогеля делается именно в этом подразделе.

2.4.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

В качестве образцов для спектроскопии использовались гидрогели и их компоненты. ПВС и ксантан измерялись в двух состояниях: в виде порошка исходного реагента и в виде пленки, полученной высушиванием раствора на подложке. ПЭДОТ ПСС тоже измерялся отдельно в виде высушенной на подложке пленки. В сухом виде измерялись образцы каждого из гидрогелей (1-3), а также набухший в физрастворе гидрогель ПВС, ксантан, ПЭДОТ ПСС (гидрогель 2).

Измерения производились на многофункциональной системе для атомно-силовых и КРС-исследований NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия). Образцы находились на стеклянной подложке в воздушной среде при нормальных условиях. Возбуждающее излучение от He–Ne-лазера с длиной волны 632,8 нм фокусировалось на образце объективом со 100-кратным увеличением и с числовой апертурой $NA = 0,95$. Рассеянное излучение регистрировалось охлаждаемой ПЗС-камерой Andor. Спектральное разрешение при указанной длине волны возбуждающего излучения – 0,08 нм ($< 2 \text{ см}^{-1}$). Калибровка монохроматора осуществлялась по эталонному образцу полистирола. Спектр каждого образца измерялся в нескольких случайных точках.

2.4.2.2. Алгоритмы обработки спектров комбинационного рассеяния света

Для того, чтобы наилучшим образом очистить все полученные КРС-спектры от артефактов и с наибольшей точностью произвести декомпозицию, в первую очередь следовало исключить из спектров высокочастотные шумы. Такие шумы часто на практике вычитаются из спектров стандартными методами, например, с использованием метода сглаживания Савицкого–Голея [84]. Для проверки качества сглаживания, в случае однородных шумов, к отфильтрованному шуму применяется скользящее среднее, с помощью которого можно обнаружить аномалии в виде выбросов или производных среднего, отличных от нуля. Шум, который присутствовал в полученных спектрах, был неоднородным, что не позволяло с уверенностью использовать стандартный метод проверки качества фильтрации. Поэтому в работе был предложен и использован дополнительный метод интервального тестирования шумов на однородность дисперсии (гетероскедастичность). Основная идея этого метода в том, чтобы в спорных случаях отдавать предпочтение тем параметрам сглаживания, которые позволяют отделить от спектра шум с наиболее широкой однородной областью. В случае фильтра Савицкого-Голея к параметрам сглаживания относятся порядок полинома и окно сглаживания.

Каждой комбинации параметров сглаживания соответствует свой вариант извлеченного из спектра шума. Спектр шума разбивался на 100 равных отрезков. Каждый отрезок оценивался тестом Уайта на гетероскедастичность с помощью мультипликативного метода Лагранжа [85]. Для отрезка сохранялся *p-value* статистического теста. Далее, для этого же шума производились аналогичные расчеты *p-value* для расширенных областей с последовательным смещением, как показано на рисунке 13. Так для каждой комбинации параметров сглаживания вычислялся набор значений $p\text{-value}_i^n$, где $i \in [1; 100]$, $n \in [1; 101 - i]$. В итоге, среди комбинаций параметров

сглаживания выбиралась та комбинация, для которой находился наибольший отрезок среди других комбинаций i при условии, что $p\text{-value}_i^n > 0,5$.

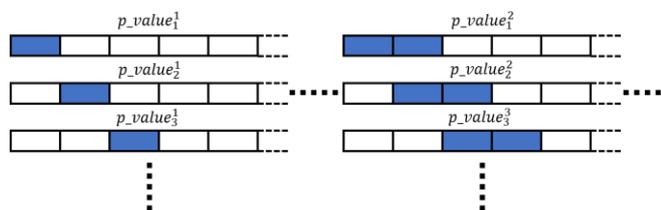


Рисунок 13. Порядок вычисления набора результатов тестирования шума на гетероскедастичность ($p\text{-value}_i^n$) для одной комбинации параметров сглаживания.

На следующем шаге обработки из сглаженных спектров удалялись артефакты. Основным артефактом в КРС-спектре был низкочастотный фон. Удалялся низкочастотный фон из спектров методом «катящегося колеса» (rolling circle filter) [86]. Для спектров, полученных с помощью многофункциональной системы для атомно-силовых и КРС-исследований NTEGRA Spectra, второй этап обработки был сложнее из-за дополнительных интерференционных артефактов.

Для извлечения интерференционных артефактов и части низкочастотного фона использовалась базовая линия спектров. Базовая линия сглаживалась по методу Савицкого–Голея полиномами от первой до третьей степени и с шириной окна от 3 до 1001 точек. Из всех полученных результатов сглаживания составлялась единая матрица. Полученная матрица декомпозировалась методом главных компонент [87]. Фон и интерференция извлекались как первые два главных вектора. Для того, чтобы исключить случайность результата, проводилась аналогичная процедура методом независимых компонент [88]. Извлеченные разными методами компоненты были идентичны, что свидетельствовало о достоверности результата. Полученные таким образом интерференционные артефакты и часть низкочастотного фона вычитались из КРС-спектров по отдельности. Остатки низкочастотного фона фильтровались методом «катящегося колеса». На рисунке 14 представлен пример обработки КРС-спектра всеми описанными методами.

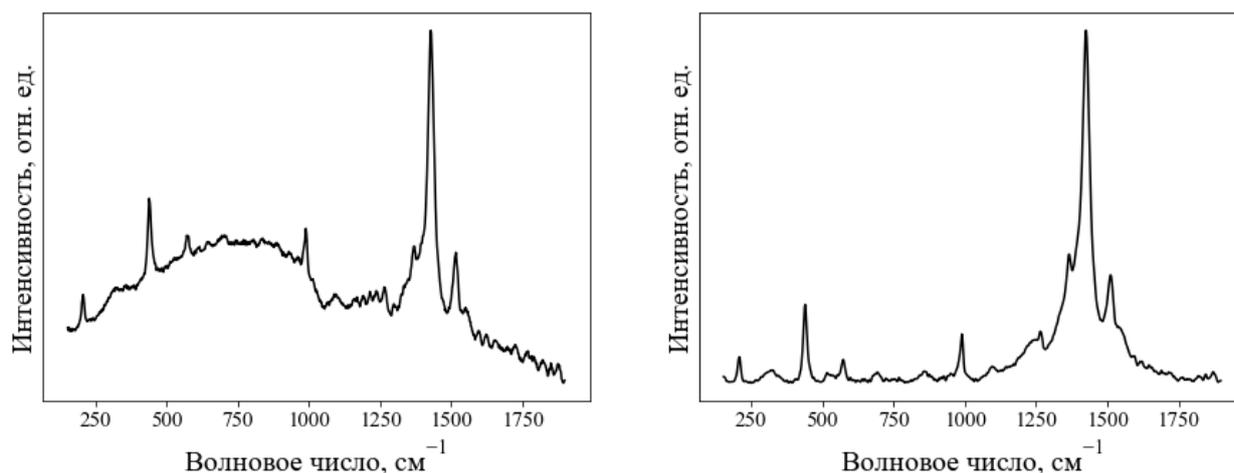


Рисунок 14. Пример одного из полученных спектров гидрогеля 4 (ПВС-ПЭДОТ ПСС), обработанного всеми описанными в подразделе 2.4.2.2 методами; слева исходный спектр, справа этот же спектр после обработки.

2.4.2.3. Расшифровка полученных спектров комбинационного рассеяния света

В полученных КРС-спектрах было необходимо определить связь наблюдаемых линий с колебаниями групп атомов. При расшифровке спектров следовало опираться, в первую очередь, на разнообразный экспериментальный опыт из научной литературы, потому что в КРС-спектре ПЭДОТ ПСС имеется широкая область, состоящая из множества линий, которую следовало потом правильно декомпозировать и интерпретировать. Из литературных источников была сформирована табличная база данных [89; 90; 99; 91–98] на 450 строк с информацией о положении и интерпретации КРС-линий ПЭДОТ ПСС и олигомеров ПЭДОТ, а также их производных: олигомеров тиофена, поли(3-алкилтиофена), 3,4-этилендиокситиофена и поли(3,3'-дибутоксиди-2,2'-битиофена). Помимо экспериментальных значений в базу включались значения, полученные методами физического моделирования.

2.4.2.4. Алгоритм сравнения электронного состояния проводящего полимера в разных образцах по спектрам комбинационного рассеяния

Помимо общего анализа полученных КРС-спектров с расшифрованными линиями, особое внимание в работе было уделено колебаниям $C_{\alpha}=C_{\beta}$ связей цепи ПЭДОТ, которые должны наблюдаться во всех спектрах образцов, содержащих ПЭДОТ ПСС. На рисунке 15 изображена часть полимерной цепи ПЭДОТ, поясняющая индексацию атомов углерода символами α и β . Экспериментальные исследования показывают, что положение центров линий $C_{\alpha}=C_{\beta}$ колебаний зависит от того, в каком состоянии находится полимерная цепь: в восстановленном, промежуточном (слабоокисленном/поляронном) или окисленном

(биполярном/допированном) состоянии. Получается, что линии $C_{\alpha}=C_{\beta}$ отражают состояние полимера, которое одновременно связано с его структурными (конформационными) и электрофизическими свойствами (раздел 1.5). Большая интенсивность линий окисленного ПЭДОТ свидетельствует в пользу более выраженных полупроводниковых свойств проводящего полимера. В текущем подразделе описывается разработанный в рамках данной диссертации подход для исследования состояния цепи ПЭДОТ оптическим методом.

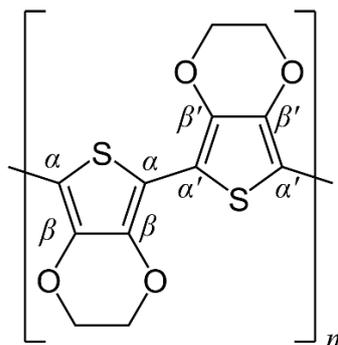


Рисунок 15. Индексация атомов углерода в цепи ПЭДОТ.

Основная идея предлагаемого подхода заключается в том, что, зная для схожих материалов принадлежность и интенсивность линий $C_{\alpha}=C_{\beta}$, можно сравнить количество вещества, в данном случае ПЭДОТ, находящегося в одном из вышеописанных состояний (восстановленный, слабо окисленный, сильно окисленный). Подход состоит из следующего набора операций с полученными КРС-спектрами:

1. Определение количества и природы линий, на который декомпозируется спектр
2. Выбор аналитической формы спектральных линий
3. Вычисление параметров спектральных линий
4. Вычисление интенсивностей спектральных линий
5. Вычисление относительных долей полимера в разных состояниях

Используя собранную базу, описанную в подразделе 2.4.2.3., в КРС-спектрах образцов, содержащих ПЭДОТ ПСС, в диапазоне волновых чисел от 1000 до 1600 см^{-1} можно выделить 16 основных линий, представленных в таблице 4. Линии с 10 по 16 соответствуют колебаниям $C_{\alpha}=C_{\beta}$ связей, интенсивность которых коррелирует с количеством проводящего полимера в соответствующих состояниях. Остальные линии включены в анализ в основном для того, чтобы с большей точностью выделить из спектров линии с 10 по 16.

Таблица 4. Линии КРС-спектров образцов, содержащих ПЭДОТ ПСС, в диапазоне волновых чисел от 1000 до 1600 см⁻¹.

№ линии	Вид колебания	Характеристика	Состояние ПЭДОТ
1	C _α -C _{α'} -растяжение	деформированное	
2	C _α -C _{α'} -растяжение	деформированное	
	SO ₃ ⁻ -растяжение	асимметричное	
3	C _β -H-изгиб		
	C _α -C _{α'} -растяжение		
4	C _α -C _{α'} -растяжение		
	C _β -H-изгиб		
5	C _α -C _{α'} растяжение		
	C _β -H-изгиб		
6	C _α -C _{α'} растяжение		
7	C _β -C _β -растяжение		
8	C _β -C _β -растяжение	деформированное	
9	C _β -C _β -растяжение		
10	C _α =C _β -растяжение	симметричное	слабо окислённый
11	C _α =C _β -растяжение	симметричное	восстановленный
12	C _α =C _β -растяжение	симметричное	окисленный
13	C _α =C _β -растяжение	асимметричное	восстановленный
14	C _α =C _β -растяжение	асимметричное	восстановленный
15	C _α =C _β -растяжение	асимметричное	окисленный
16	C _α =C _β -растяжение	асимметричное	восстановленный

В качестве аналитического выражения для спектральных линий была выбрана функция, которую можно встретить в научной литературе под названием псевдопрофиль Войта [100]. Эта функция представляет собой взвешенную комбинацию гауссова и лоренцева пика по формуле:

$$f(k, A, k_0, \sigma, \gamma) = \gamma * A * e^{-\frac{(k-k_0)^2}{\sigma^2}} + (1-\gamma) * \frac{A * \sigma^2}{((k-k_0)^2 + \sigma^2)}, \quad (5)$$

где k – волновое число, A – параметр интенсивности, k_0 – центр линии КРС, σ – параметр ширины пика, γ – параметр смеси пиков, который еще можно обозначить как параметр псевдосвертки. Выбор формулы обусловлен рядом существенных причин. Во-первых, использование как обычной, так и псевдосвертки гауссова и лоренцева профилей позволяет эффективнее исключать возможные неточности из-за остатков низкочастотного фона. Во-вторых, параметр псевдосвертки γ является дополнительной степенью свободы, определяющей преимущество в точности перед классической сверткой – профилем Войта. В-третьих, скорость вычисления для псевдосвертки в 2,5 быстрее. В-четвертых, при получившемся количестве параметров для оптимизации, всего 64 параметра для 16 линий, крайне важна сложность функции ошибки, которая на практике определяет возможность

правильной сходимости аппроксимации. Градиент функции ошибки по параметрам для взвешенной суммы кривых имеет более простую форму, чем для свертки этих же кривых, даже с учетом дополнительной степени свободы. [100]

Оптимизация параметров, определяющих суперпозицию пиков, велась итеративно, всего итераций было 4. В качестве функции ошибки было выбрано среднеквадратичное отклонение суперпозиции линий от реального спектра. На первой итерации у значений центров, ширины и параметра псевдосвертки линий были самые широкие диапазоны оптимизации. На каждом следующем этапе вручную отслеживались выбросы по значениям и сужались допустимые границы оптимизации. Для всех спектров одного и того же образца параметры σ и γ сводились к одинаковым итоговым значениям. Для одной и той же линии в спектрах разных образцов допустимый диапазон вариаций центра линии k_0 был 2 см^{-1} .

Найденные параметры позволяют напрямую вычислить суммарную интенсивность линии по формуле:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(k, A, k_0, \sigma, \gamma) dk = A * \sigma * (\pi + \gamma * \sqrt{\pi} - \pi * \gamma). \quad (6)$$

После этого доля каждого из состояний ПЭДОТ ПСС рассчитывается как сумма интенсивностей соответствующих линий, нормированная на сумму интенсивностей всех линий $C_\alpha = C_\beta$ колебаний.

Важно еще раз подчеркнуть, что для целей данной работы было необходимо качественное сравнение образцов, осуществленное представленным в этом подразделе методом. Интенсивность линий ПЭДОТ разной степени окисления коррелирует с количеством молекул в нейтральном, поляронном и биполяронном состоянии, а значит, согласно литературным данным, и с количеством носителей заряда. Однако полученные значения не несут количественной информации, извлечение которой из КРС-спектров осложняется тремя существенными факторами. Во-первых, как уже говорилось, в пределах одной цепи проводящего полимера могут существовать части с разной степенью окисления, то есть одна молекула может состоять из нескольких спектроскопически неэквивалентных сегментов [89]. Во-вторых, затруднительно точно определять конформационное состояние цепей ПЭДОТ, который может иметь принципиальные отличия в разных образцах гидрогелей. В-третьих, в используемом реагенте неизвестно реальное распределение длин цепей ПЭДОТ при том, что резонансные взаимодействия с возбуждающим излучением для молекул разной длины отличаются [90].

2.5. Изучение и моделирование электрофизических свойств гидрогелей

Раздел посвящен комплексу экспериментальных методов исследования электрофизических свойств полученных гидрогелей. Разработанные в рамках представленной диссертации подходы образуют существенную часть научного вклада и практической значимости работы. Помимо оригинальных серий экспериментов следует акцентировать внимание на разработанном и реализованном алгоритме поиска модели эквивалентной электрической цепи по данным импедансной спектроскопии.

2.5.1. Исследование электрофизических особенностей набухшего гидрогеля

Сухие образцы полученных гидрогелей с добавлением ПЭДОТ ПСС представляют из себя тонкий ломкий материал и, согласно литературе, должны в некоторой мере обладать слабовыраженными свойствами полупроводника р-типа. В контексте данной работы гидрогели в сухом виде не представляют большого технологического интереса, поскольку предполагается использовать гидрогель в качестве основы для электрокинетического генератора, что в свою очередь подразумевает набухшее состояние гидрогеля. В набухшем состоянии гидрогель приобретает ряд специфических электрофизических свойств, изучению которых посвящен текущий подраздел.

2.5.1.1. Переходные процессы и ёмкостные свойства набухшего гидрогеля

Будучи полиэлектролитами в набухшем состоянии, полученные гидрогели должны обладать электроемкостью. Ввиду того, что гидрогель в электрокинетическом генераторе играет роль рабочего тела и электрода, эти свойства требуют изучения. К тому же, наличие ПЭДОТ ПСС в гидрогеле может привести к достаточно нетривиальным эффектам. Помимо этого, в процессах, связанных с переносом заряда в набухшем гидрогеле, вероятно наличие инерции, связанных с переходными процессами. Для проведения и последующего анализа электрокинетических экспериментов важно иметь оценку времени этих переходных процессов, потому что скорость потока электролита в генераторе, способная запустить процессы переноса зарядов, изменяется скачком.

Все эксперименты, описываемые в этом подразделе, проводились на потенциостате/гальваностате AutoLab PGSTAT204 (Metrohm AG, Швейцария). Эксперименты проводились в специально собранной тefлоновой ванне с электродами из нихромовой (никель 80%, хром 20%) проволоки (рисунок 16). Отмытые в физиологическом растворе образцы гидрогеля 2 помещались в измерительную ванну, затем ванна герметизировалась пленкой Parafilm. Измерения проводились в воздушной среде при нормальных условиях. Во всех экспериментах величина подаваемого напряжения не превышала 0,3 В, чтобы не допустить электролиза воды.

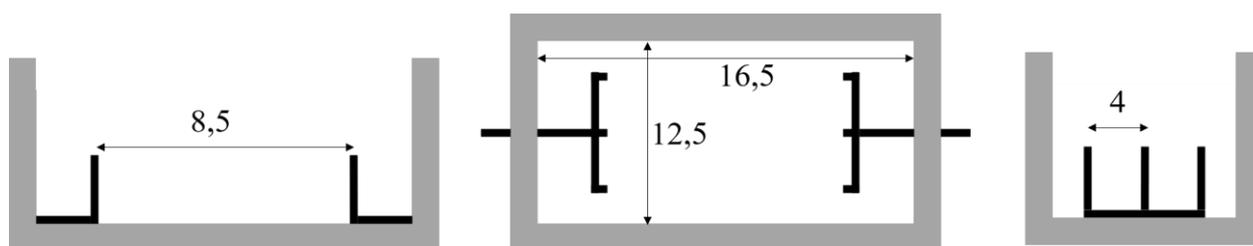


Рисунок 16. Тefлоновая ванна с электродами для электрофизических экспериментов с набухшим гидрогелем, слева направо изображены виды сбоку, сверху и с торца, все размеры указаны в мм, черным цветом изображены электроды из нихромовой проволоки диаметром 240–250 мкм.

Продолжительность переходных процессов определялась как время перехода системы гидрогель-ванна в равновесное состояние при ступенчатом включении напряжения. На электроды подавалось постоянное напряжение, которое случайно варьировалось в диапазоне от $-0,3$ до $+0,3$ В.

Для изучения емкостных свойств гидрогеля измерения проводились в той же ванне. На электроды ванны с гидрогелем подавалось постоянное напряжение в течение 30 с. Далее цепь размыкалась минимум на 100 с до тех пор, пока на электродах не устанавливалась постоянная разность потенциалов. Разность потенциалов после релаксации фиксировалась. Измерения повторялись для разных величин подаваемого напряжения, которое последовательно увеличивалась от $-0,3$ до $+0,3$ В.

2.5.1.2. Влияние электрического поля на состояние проводящего полимера в набухшем гидрогеле

ПЭДОТ ПСС в силу своих электрофизических особенностей может играть значительную роль в образовании электроемкости в полученных гидрогелях. Наблюдение электрокинетического эффекта подразумевает возникновение электростатических полей под действием потока электролита, которые в свою очередь потенциально могут влиять на состояние проводящего полимера в гидрогеле. Для того, чтобы изучить механизм воздействия электрического поля на электронную структуру ПЭДОТ ПСС в гидрогелях, в рамках данной диссертации был разработан эксперимент, использующий комбинацию приемов из предыдущих разделов работы. Методика, которая будет описана далее, является одной из полезных прикладных разработок представленной диссертации.

Эксперименты проводились для образцов гидрогеля 2. Образец отмывался в дистиллированной воде или физрастворе и помещался в тefлоновую камеру, описанную в подразделе 2.5.1.1. Камера герметизировалась пленкой Parafilm. После фиксации гидрогеля

в измерительной камере проводилось несколько циклов измерений, которые далее будут называться просто «циклами». Все измерения велись в воздушной среде при нормальных условиях.

В начале очередного цикла на электроды подавалось постоянное напряжение 0,3 В. По истечении определенного времени контакты размыкались и производились оптические измерения методом КРС-спектроскопии в нескольких точках. Всего циклов было три, продолжительность прикладываемого напряжения в них была 30, 90 и 300 с соответственно. Точек измерения было тоже три: первая точка находилась на расстоянии 1 мм от катода (-), вторая в центре гидрогеля, третья на расстоянии 1 мм от анода (+). Помимо трех обозначенных циклов также проводилось «нулевое» измерение гидрогеля в исходном состоянии до включения напряжения. Полученные КРС-спектры обрабатывались методом, описанным в подразделе 2.4.2.2, и декомпозировались в соответствии с разработанной методикой из подраздела 2.4.2.4. Таким образом, из полученных КРС-спектров извлекалась информация об изменении степени окисления ПЭДОТ ПСС в зависимости от времени и в зависимости от положения в гидрогеле.

КРС-измерения выполнялись на микрорамановской установке Horiba HR800 (Horiba, Франция). Возбуждающая длина волны He-Ne-лазера составляла 632,8 нм. Возбуждающее излучение фокусировалось на образце объективом с 10-кратным увеличением и с числовой апертурой $NA = 0,25$. Рассеянное излучение регистрировалось охлаждаемой CCD-камерой. Спектральное разрешение при указанной длине волны возбуждающего излучения составляло 0,025 нм ($<0,55 \text{ см}^{-1}$).

2.5.2. Поиск эквивалентных электрических схем набухших гидрогелей

В этом подразделе описаны опыты с использованием метода импедансной спектроскопии и примененные к результатам этих опытов методы моделирования электрофизических свойств полученных гидрогелей в набухшем состоянии.

2.5.2.1. Импедансная спектроскопия

Метод импедансной спектроскопии был выбран как один из наиболее мощных и доступных методов электрофизических и электрохимических исследований. Полезная информация о свойствах гидрогелей извлекалась из полученных спектров посредством моделирования, суть которого заключается в поиске эквивалентных электрических схем, импедансные характеристики которых максимально точно описывают экспериментальные результаты.

Измерения велись на приборе AutoLab PGSTAT204 (Metrohm AG, Швейцария) в воздушной среде при нормальных условиях. Частота варьировалась от 0,1 Гц до 1 МГц,

амплитуда подаваемого напряжения 0,01 В. Эксперименты проводились в специально собранной тefлоновой ванне с электродами из нихромовой (никель 80%, хром 20%) ленты (рисунок 17). В качестве образцов использовались два вида сред (физиологический раствор и дистиллированная вода) а также набухшие и отмытые образцы гидрогелей 1 и 2. Среды, в которых набухали и отмывались гидрогели, отбирались из того же объема, откуда отбирались образцы для измерений.

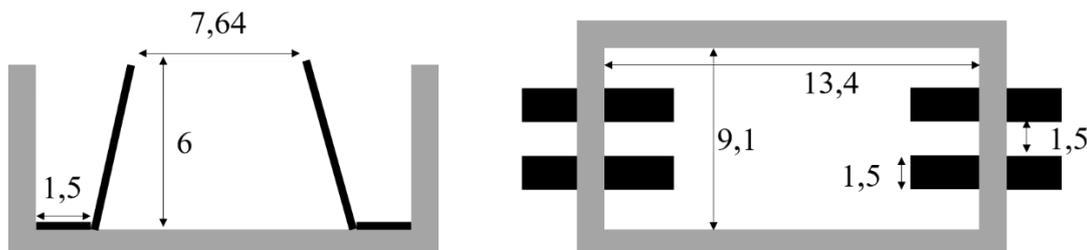


Рисунок 17. Тefлоновая ванна с электродами для импедансной спектроскопии набухших гидрогелей, слева направо изображены виды сбоку и сверху, все размеры указаны в мм, черным цветом изображены электроды из нихромовой ленты толщиной 120 мкм.

2.5.2.2. Постановка серии экспериментов с усложнением моделей

В гидрогеле с ПЭДОТ ПСС (гидрогель 2) в набухшем состоянии может параллельно идти множество электрофизических процессов, в связи с чем может быть нецелесообразным начинать сразу с поиска модели электрофизических свойств (эквивалентной электрической схемы) гидрогеля в среде. Для того, чтобы сложные модели не только воспроизводили экспериментально полученные спектры, но и обладали достаточной степенью теоретической обоснованности, была проведена серия экспериментов. От измерения к измерению объект исследования усложнялся таким образом, чтобы при создании очередной эквивалентной схемы можно было опираться на структуру предыдущей. Далее к каждому эксперименту будет прилагаться общий вид эквивалентной схемы, это гипотетическая структура, которая будет служить первым приближением для поиска и расчёта конечных моделей.

Модель среды обладает наименьшим количеством элементов эквивалентной цепи. В модели учитываются возможные процессы, например, переноса ионов как на границе электрод-среда, так и в объеме. Также в этой и всех последующих моделях необходимо учитывать вклад, который вносит сама измерительная система. Первая конфигурация, в

которой измерялась только среда, изображена на рисунке 18а, а общий вид эквивалентной схемы приведен на рисунке 19а.

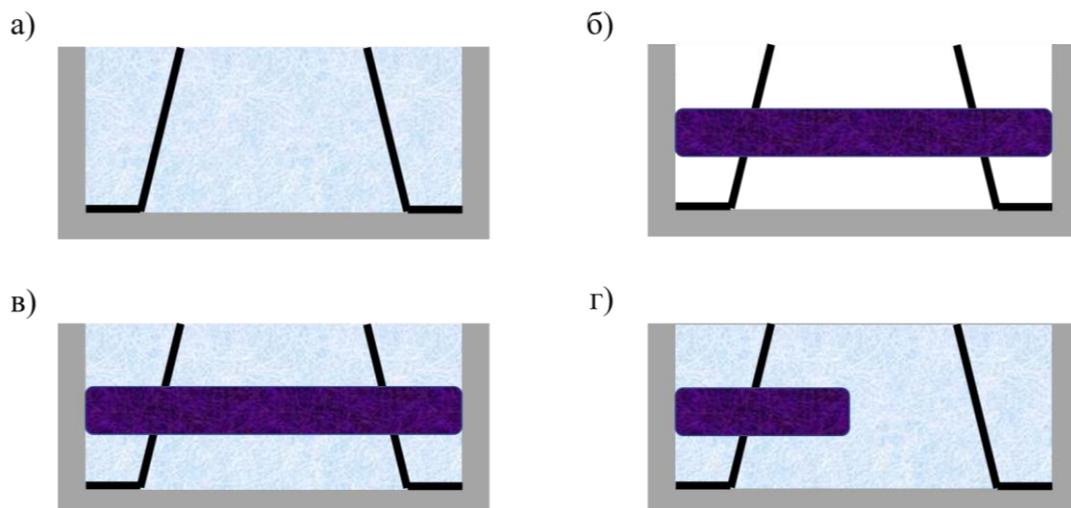


Рисунок 18. Конфигурации эксперимента по измерению импедансных спектров, буквы с (а) до (г) соответствуют номерам конфигурация с 1 по 4.

Элемент цепи	Физический смысл
Z_1	Взаимодействие электрод-гидрогель
Z_2	Взаимодействие электрод-среда
Z_3	Объем гидрогеля
Z_4	Объем среды
Z_5	Перенос массы и заряда сквозь границу раздела гидрогель-среда
Z_6	Измерительная система
Z_7	Поверхностная проводимость на границе гидрогель-среда

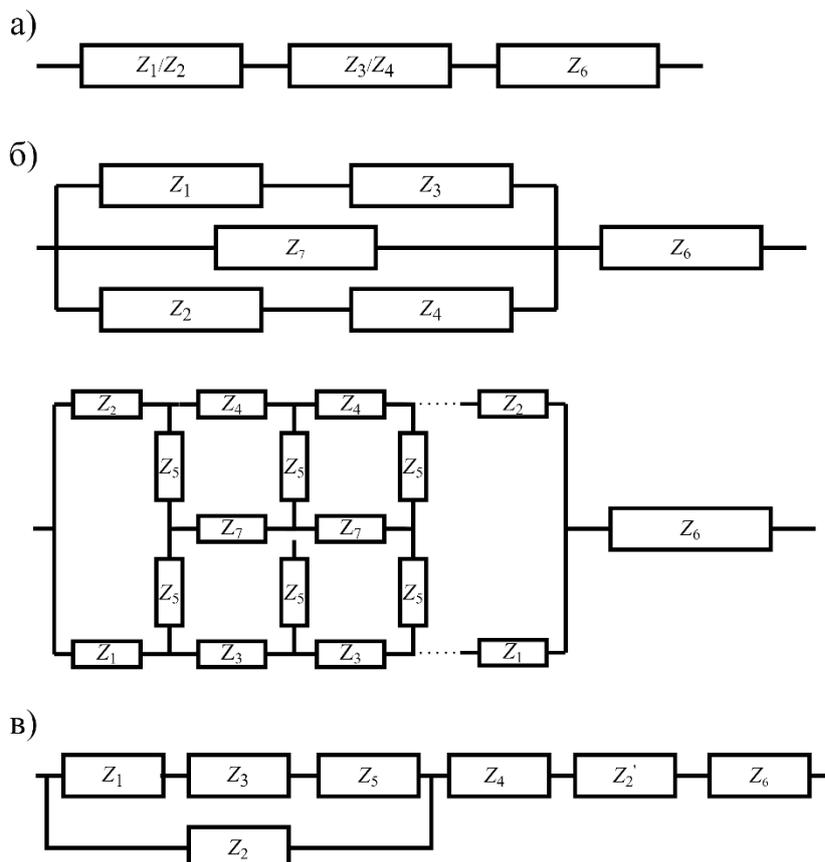


Рисунок 19. Общие виды эквивалентных схем в качестве первого приближения для последующего точного моделирования конфигураций 1 и 2 (а), конфигурации 3, представленной в двух альтернативных вариантах (б) и конфигурации 4 (в); сверху располагается расшифровка наименований.

После модели среды разрабатывалась модель гидрогеля, набухшего в этой же среде. Во второй конфигурации измерялся только набухший гидрогель, как изображено на рисунке 18б. Общий вид эквивалентной схемы для набухшей ПВС-ксантановой матрицы (гидрогель 1) по количеству и расположению элементов аналогичен общему виду схемы для среды (рисунок 19а). После получения эквивалентной схемы гидрогеля 1 проверялась гипотеза о возможности получить схему гидрогеля 2, дополняя схему гидрогеля 1

параллельным соединением с элементами, отражающими электрофизические свойства ПЭДОТ ПСС.

В следующей, третьей, конфигурации (рисунок 18в) измеряется гидрогель в окружении среды. Вопреки составленной последовательности измерений, эквивалентная схема для данной конфигурации наиболее сложная и должна вычисляться последней. В данной схеме помимо процессов в объеме и на электроде необходимо учесть возможную специфичную проводимость границы раздела среда-гидрогель. Более того, если через границу раздела происходит перенос заряда, то схема усложняется еще сильнее и уже будет напоминать по форме бесконечную решетку по типу электрического моста. Обе гипотетические схемы третьей конфигурации приведены на рисунке 19б.

Далее измерения проводились в четвертой конфигурации. Чтобы понять, почему эта конфигурация (рисунок 18г) имеет общий вид эквивалентной схемы, приведенный на рисунке 19в, можно выделить две последовательные части общей цепи. «Правая» часть – это последовательно соединенные элементы среда-электрод-измерительная система. «Левая» часть – это суммарное взаимодействие электрод-среда, однако электрод составной, поэтому часть его взаимодействует напрямую со средой, а часть через гидрогель. В итоге рабочая модель второй конфигурации может помочь определить модель переноса заряда через границу раздела гидрогель-среда из четвертой конфигурации. Это, в свою очередь, упрощает расчет самой сложной модели для четвертой конфигурации.

Протокол проведения всех экспериментов можно описать следующим образом:

1. В ванну заливается среда
2. Измерение (конфигурация 1)
3. Ванна опустошается и промывается дистиллированной водой
4. В ванну помещается образец гидрогеля
5. Измерение (конфигурация 2)
6. Полости под и над гидрогелем заполняются средой с помощью пипетки
7. Измерение (конфигурация 3)
8. Половина гидрогеля удаляется из ванны
9. Освободившийся объем дополняется средой
10. Измерение (конфигурация 4)
11. Ванна опустошается и промывается дистиллированной водой

В описанном цикле среда, в том числе в которой набухал и отмывался гидрогель, одна и та же. Описанный цикл повторяется для всех комбинаций сред и гидрогелей, полный список экспериментов представлен в таблице 5.

Таблица 5. Список проведенных экспериментов по измерению импедансных спектров.

№ эксперимента	Конфигурация	Номер гидрогеля	Среда
1	1	нет	дистиллят
2	2	1	дистиллят
3	3	1	дистиллят
4	4	1	дистиллят
5	1	нет	физраствор
6	2	1	физраствор
7	3	1	физраствор
8	4	1	физраствор
9	2	2	дистиллят
10	3	2	дистиллят
11	4	2	дистиллят
12	2	2	физраствор
13	3	2	физраствор
14	4	2	физраствор

2.5.2.3. Алгоритм расчёта параметров эквивалентных электрических схем

Для поиска и вычисления параметров математических моделей в виде эквивалентной электрической схемы по данным импедансной спектроскопии в рамках диссертационной работы был разработан двухуровневый алгоритм. Этот алгоритм является одним из важнейших не только теоретических, но и прикладных результатов работы.

Задача нахождения моделей импедансных характеристик в виде эквивалентной электрической схемы сводится к задаче численной аппроксимации характеристик цепей с последующим выбором наиболее точного отображения экспериментальных результатов. Стандартная основа алгоритмов аппроксимации – градиентный спуск. В классическом подходе, основанном на градиентном спуске, изначально должны быть известны и заданы определенные условия. Во-первых, в явном виде должна задаваться функция от аргументов, параметры которой нужно вычислить. Во-вторых, явный вид функции ошибки, обычно это сумма квадратов отклонения значений функции от целевых значений. В-третьих, начальные приближения параметров функции. Наборы значений аргументов и функции от этих аргументов априори известны из экспериментов.

Концепция градиентного спуска заключается в итеративном процессе: на каждой итерации вычисляется градиент функции ошибки по параметрам функции, далее параметры меняются на некоторое значение в сторону уменьшения градиента. Процесс повторяется, пока ошибка не станет меньше определенного значения или не пройдет определенное

количество итераций. Когда функция очень сложная и имеет большое количество параметров, например нейронная сеть, то возникает необходимость изменять способ вычисления градиента. Подобные изменения могут ускорить процесс вычисления или улучшить способность алгоритма находить глобальный оптимум, игнорируя локальные экстремумы функции ошибки.

Ситуация с поиском эквивалентной схемы другая. В данном случае количество параметров не настолько велико, чтобы возникла необходимость ускорять классический процесс градиентного спуска. Однако количество параметров все еще порождает множество локальных экстремумов функции ошибки, поэтому залогом корректного вычисления является выбор начальных приближений. В общем случае, когда речь идет о реальных электрохимических системах, достаточно точно предугадать начальные параметры модели крайне затруднительно. Единственное, что можно утверждать с достаточной уверенностью, это то, что численные значения параметров эквивалентных схем в системе СИ будут находиться в диапазонах от 10^{-13} до 10^6 , опираясь на максимальные экспериментальные сопротивления порядка МОм и электрофизические емкости порядка 10^{-12} Ф [101], известные из литературы.

Существуют «грубые» (brute force), излишне затратные, способы решения проблемы выбора начальных приближений. По параметрам можно построить сетку значений и перебирать по этой сетке все возможные комбинации начальных приближений параметров. В этом случае время перебора начальных приближений растет как степенная функция k^n , где k – это количество вариантов начального приближения параметра, n – это количество параметров. Можно задавать начальные параметры случайно, но в этом случае нет никаких гарантий, что наилучшее решение будет найдено за разумное время.

В данной работе предлагается решение вышеописанной проблемы в виде двухуровневого алгоритма (рисунок 20). Первый уровень как раз отвечает за автоматический поиск начальных приближений параметров эквивалентной цепи. Его основная идея в том, что выбор начальных приближений на начальных итерациях происходит почти случайно, однако с каждой новой итерацией при выборе алгоритм начинает отдавать предпочтение диапазонам, в которых на прошлых итерациях наблюдались наилучшие результаты. При этом алгоритм полностью не перестает случайным образом зондировать неисследованные области значений функции ошибки. На втором уровне алгоритма выбранные начальные параметры используются для аппроксимации классическим градиентным спуском и дальнейшего расчёта функции ошибки как основной метрики качества полученной модели на текущей итерации.

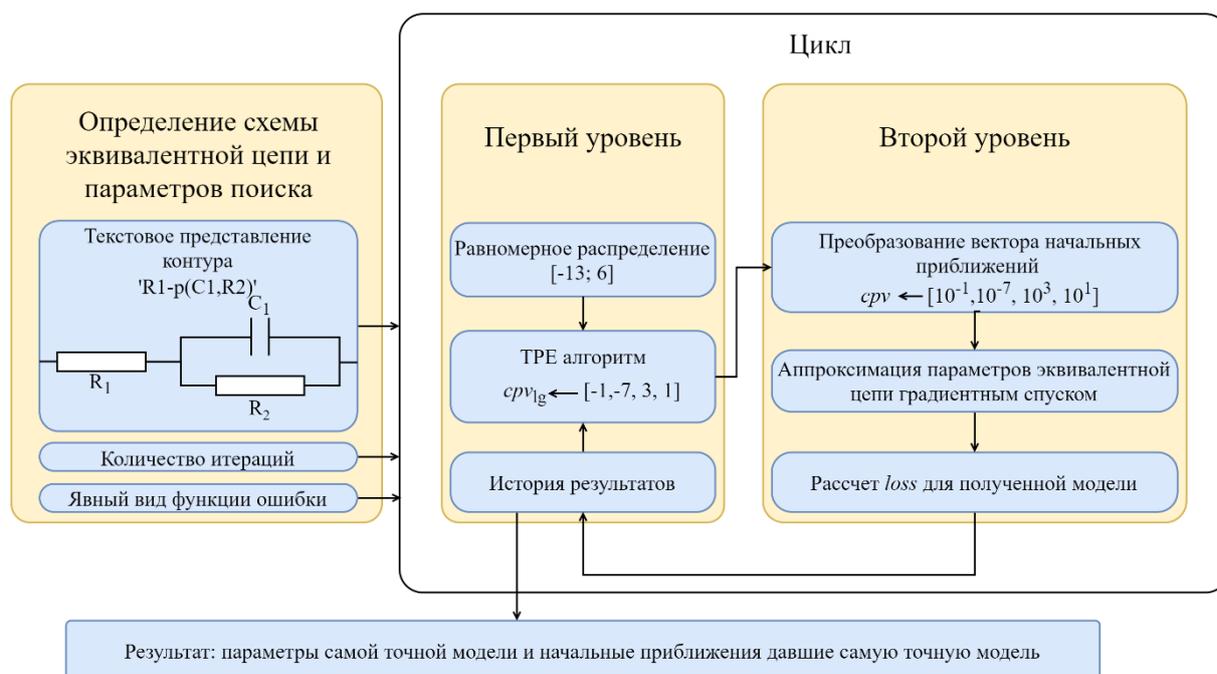


Рисунок 20. Схема алгоритма поиска и вычисления наилучшей модели эквивалентной цепи, внутри цикла приведен пример одной итерации присвоения cpv .

Опишем более подробно работу алгоритма. Пусть спроектирована некоторая схема из N элементов. Модель в этом случае схема будет иметь совокупно N_I параметров, причем $N_I \geq N$, так как некоторые элементы схемы, например элемент Варбурга, имеют больше одного параметра. Создается массив, размерностью N_I , который в работе будет называться «вектор параметров схемы» или cpv_{lg} (circuit parameters vector). Каждой ячейке вектора присваивается случайное значение из равномерного распределения в логарифмическом диапазоне $[-13; 6]$. На втором уровне алгоритма полученный вектор начальных приближений переводится из логарифмического пространства в пространство начальных параметров $cpv = 10^{cpv_{lg}}$, как показано на рисунке 20. Таким образом, на первом уровне задается порядок первого приближения.

Полученный cpv на втором уровне используется в качестве первого приближения для градиентного спуска. Для полученной модели вычисляется значение функции ошибки, обычно обозначаемой как $loss$. Нахождение «оптимума» или, в данном случае, таких cpv_{lg} , при которых $loss$ будет минимален, можно сформулировать как задачу реконструкции поверхности $P(loss | cpv_{lg})$. Для решения подобной задачи подходит алгоритмом Парзеновского дерева (Tree-structured Parzen Estimator) или TPE [102]. По теореме Байеса

$$P(loss | cpv_{lg}) = \frac{P(cpv_{lg} | loss) \times P(loss)}{P(cpv_{lg})}. \quad (7)$$

Для ТРЕ не требуется задавать неизвестную априори $P(loss)$ в явном виде, $P(cpv_{lg} | loss)$ в ТРЕ восстанавливается итеративно с учетом истории предыдущих результатов, а $P(cpv_{lg})$ задана описанным равномерным распределением. Так на каждой следующей итерации выбор cpv_{lg} происходит все менее «случайным» образом.

На втором уровне, как уже было отмечено, для полученной модели производится вычисление $loss$. Полученный $loss$ пишется в историю ТРЕ алгоритма, поэтому импедансные характеристики получаемых моделей во многом зависят от формы функции ошибки, которую задает исследователь. Обозначим экспериментально полученные импедансные спектры как $Z(f) = Z$, а значения, которые предсказывает полученная на текущей итерации модель как $Z(f/model) = Z_{fit}$. Функцию ошибки, отражающая точность амплитудно-частотной аппроксимации, можно задать как

$$ZLoss = \frac{1}{n} \sum_i^n (\text{Re}(Z^i) - \text{Re}(Z_{fit}^i))^2 + (\text{Im}(Z^i) - \text{Im}(Z_{fit}^i))^2, \quad (8)$$

где n – количество измерений, определяемое дискретностью приращения частоты. $ZLoss$ позволяет найти модель, которая будет наилучшим образом описывать Z в координатах Найквиста. Используя те же обозначения, для более точного описания Z в координатах Боде, то есть для более точного описания зависимости фазового сдвига от частоты, $loss$ на втором этапе может рассчитываться по формуле:

$$PhiLoss = \frac{1}{n} \sum_i^n \left(\arctan\left(\frac{\text{Im}(Z^i)}{\text{Re}(Z^i)}\right) - \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z_{fit}^i)}{\text{Re}(Z_{fit}^i)}\right) \right)^2 \quad (9)$$

При использовании $ZLoss$ или $PhiLoss$ для достаточно сложных эквивалентных схем, можно столкнуться с ситуацией, когда полученная модель достаточно хорошо описывает Z только в координатах Боде или только в координатах Найквиста. Для того, чтобы избежать подобного эффекта в, данной работе был введен третий, балансный, вид функции ошибки названный $BalanceLoss$, который чаще остальных использовался в последующих экспериментах. $BalanceLoss$ определяется как среднее гармоническое $ZLoss$ и $PhiLoss$:

$$BalanceLoss = \frac{ZLoss * PhiLoss}{ZLoss + PhiLoss}. \quad (10)$$

Еще раз следует отметить, что предложенный в работе двухуровневый алгоритм спроектирован таким образом, чтобы можно было не задавать начальные значения

параметров эквивалентной цепи. Для работы алгоритма достаточно спроектировать схему эквивалентной цепи и задать допустимое время поиска конечной модели, выраженное в количестве итераций.

Для построения эквивалентных схем из однопараметрических элементов были использованы:

$$\text{Конденсатор } (C) \quad Z(f, C) = \frac{1}{C * i2\pi f}, \quad (11)$$

$$\text{Резистор } (R) \quad Z(f, R) = R, \quad (12)$$

$$\text{Индуктивность } (L) \quad Z(f, L) = L * i2\pi f, \quad (13)$$

$$\text{Элемент постоянной фазы } (CPE) \quad Z(f, Q, a) = \frac{1}{Q * (i2\pi f)^a}. \quad (14)$$

Из многопараметрических были использованы модели

- 1) (Макро)гомогенного пористого электрода [103] (T)

$$Z(f, A, B, a, b) = A \frac{\coth \beta}{\beta} + B \frac{1}{\beta \sinh \beta}, \text{ где } \beta = \sqrt{a + b * i2\pi f}, \quad (15)$$

- 2) Элемент Варбурга (W),

- 3) Элемент Гершера (G),

- 4) Упрощенная модель линии передачи (TLM) [104].

Последние три элемента использовались в экспериментах, однако не вошли в состав конечных моделей, поэтому их формулы можно опустить.

2.6. Исследование электрокинетических эффектов в потоке электролита

Завершающий раздел второй главы посвящен наиболее важной части диссертационного исследования. В разделе описываются эксперименты по регистрации и оценке электрокинетического эффекта при помощи спроектированных и собранных измерительных устройств. Эти устройства состоят из проточной камеры, проводящих гидрогелей, системы электродов и подвижного электролита. Во всех экспериментах использовался гидрогель из ПВС ксантана и ПЭДОТ ПСС (гидрогель 2). Скорости прокачки физиологического раствора и размеры плоских каналов проточных камер выбирались таким образом, чтобы частично симитировать поток крови. Подробный набор изображений и схем устройств приведен на рисунках 46–54 в приложении.

Основной целью первого эксперимента было подтвердить наличие электрокинетического эффекта в потоке электролита в присутствии гидрогелевых обкладок. В соответствии с этой целью были спроектированы первая проточная камера, измерительная система и параметры эксперимента. Первая камера напечатана на 3D-принтере методом лазерного спекания полиамидного порошка. Камера (рисунок 21) состояла из 3 частей: корпус и 2 платформы-заглушки, в которых фиксировались по 4 ДИП платы. Пустая часть стенки канала, которая заменялась на гидрогель, была смещена относительно центра устройства, чтобы поток успевал стабилизироваться в более длинной части камеры после попадания из ниппеля непосредственно в плоский канал толщиной 4 мм.

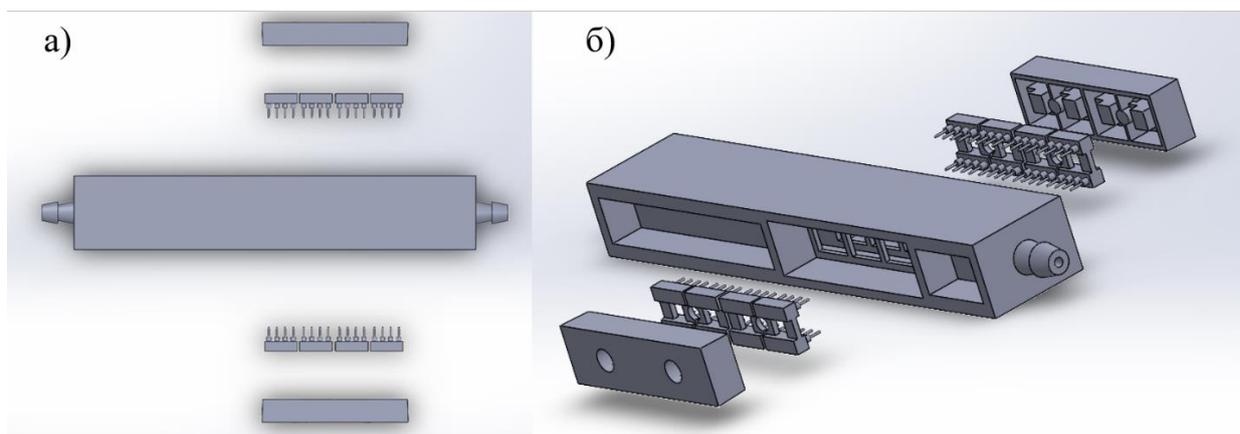


Рисунок 21. Трехмерная модель первой проточной камеры в сборке с ДИП корпусами в качестве контактных к гидрогелю электродов.

Через канал первой проточной камеры физраствор прокачивался перистальтическим насосом FK1-100Z (LongerPump, Китай) с головой YZ1515x. Прокачка осуществлялась со скоростью 2640 мл/ч с одnoseкундными остановками через каждые 30 с. Максимальная

длительность эксперимента составляла 1,5 ч. Измерительная схема включала в себя 6 электродов, как показано на рисунке 22. Электроды ДИП корпусов под номером 2 и 5 имели покрытие из олова, остальные электроды, в том числе проходящий через центр потока, были выполнены из нихромовой проволоки диаметром 240–250 мкм. Электроды 1 и 4 располагались в ниппелях камеры, 6-ой электрод был протянут через центр канала всей камеры, электрод 3 располагался на расстоянии 13 мм от края гидрогеля. В ходе эксперимента измерялись ток и разность потенциалов между парами электродов: 2–3, 4–1, 6–5, 4–3 и 2–5. Запись велась через плату сбора данных PCI-6221 (National Instruments, США) с клеммной системой BNC-2111. Управление, контроль и сохранение данных производились через виртуальный прибор, созданный на базе программного обеспечения NI LabVIEW, интерфейс и блок-диаграмма которого представлены в приложении на рисунках 55 и 56.

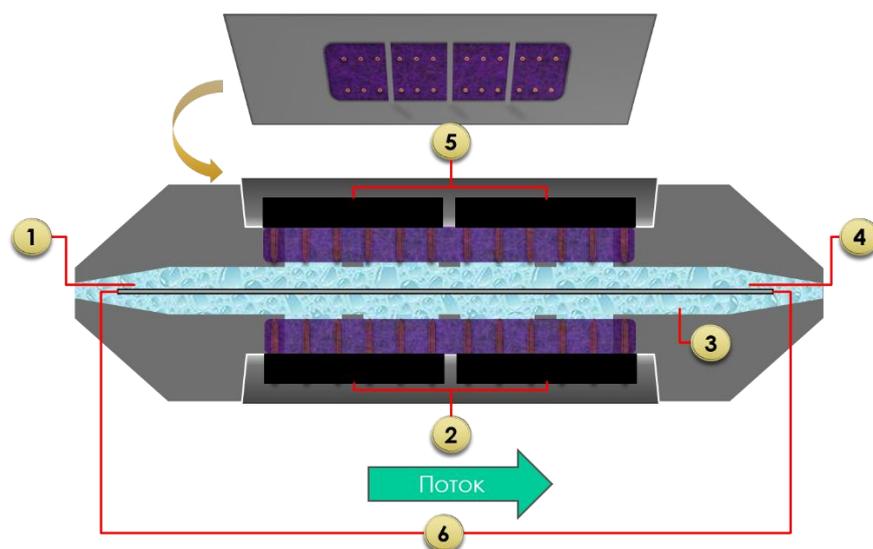


Рисунок 22. Схема измерительной системы в первой проточной камере; удлиненная часть камеры располагается слева от схемы в начале потока; цифрами обозначены номера электродов.

Второй эксперимент, для которого была сконструирована принципиально иная система измерения, уже имел целью более подробно пронаблюдать и численно оценить электрокинетический эффект. Собранная для этого эксперимента установка может быть рассмотрена как прототип электрокинетического генератора. Вторая проточная камера с подвижной регулируемой стенкой была напечатана на 3D-принтере методом лазерного спекания из фотополимерной смолы Somos GP Plus. Сверху основной канал толщиной 2 мм накрывался оргстеклом. Подвижная стенка фиксировалась поворотными винтами (рисунок 23), позволяющими подстраивать глубину полости в центре канала. Для полости в стене

канала изготавливались вставки из тефлона, чтобы изолировать измерительные электроды. Коллекторы электролита на входе и выходе из потока проектировались для обеспечения большей ламинарности потока.

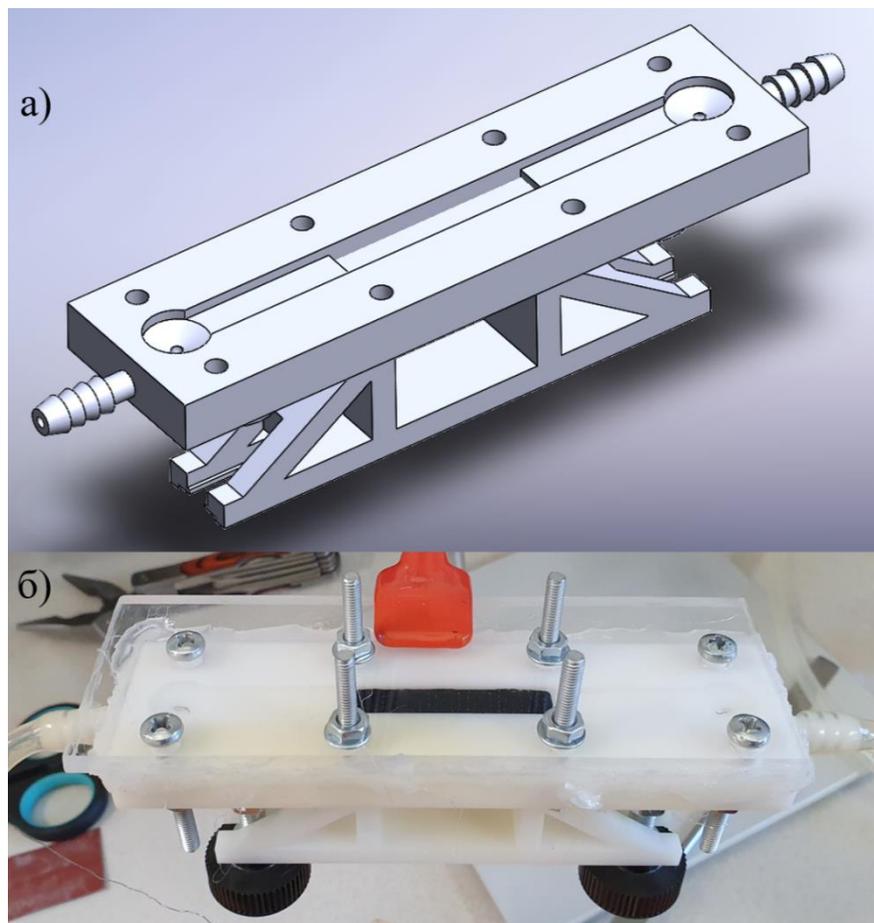


Рисунок 23. Трехмерная модель второй проточной камеры в сборке с частью подвижной стенки (а) и фото собранной проточной камеры с загруженным гидрогелем без измерительной системы (б).

Через канал второй проточной камеры физраствор прокачивался уже шприцевым инфузионным насосом (Dixion, Россия) с расходом 1800 мл/ч, что создавало менее длительный, чем в первом эксперименте, но более стабильный поток. Для того, чтобы получить больше информации о поведении системы и исключить влияние периодических помех, применялось непрерывное импульсное включение потока со сменой частоты включений.

В канал были введены две пары измерительных электродов из нихромовой проволоки диаметром 240–250 мкм. Одна пара электродов (**П1**) выводилась в центр потока до и после гидрогеля, изолированная от него тефлоновой подложкой, как показано на рисунке 24а. Вторая пара электродов (**П2**) вводилась в гидрогель с разных сторон.

Отрицательным полюсом (-) в П1 и П2 принимался первый по направлению потока электрод. Еще одна пара электродов (П3) представляла из себя измерительную конфигурацию, где каждый из электродов это закороченная пара электродов П1 и П2, при этом положительным полюсом (+) была определена П2.

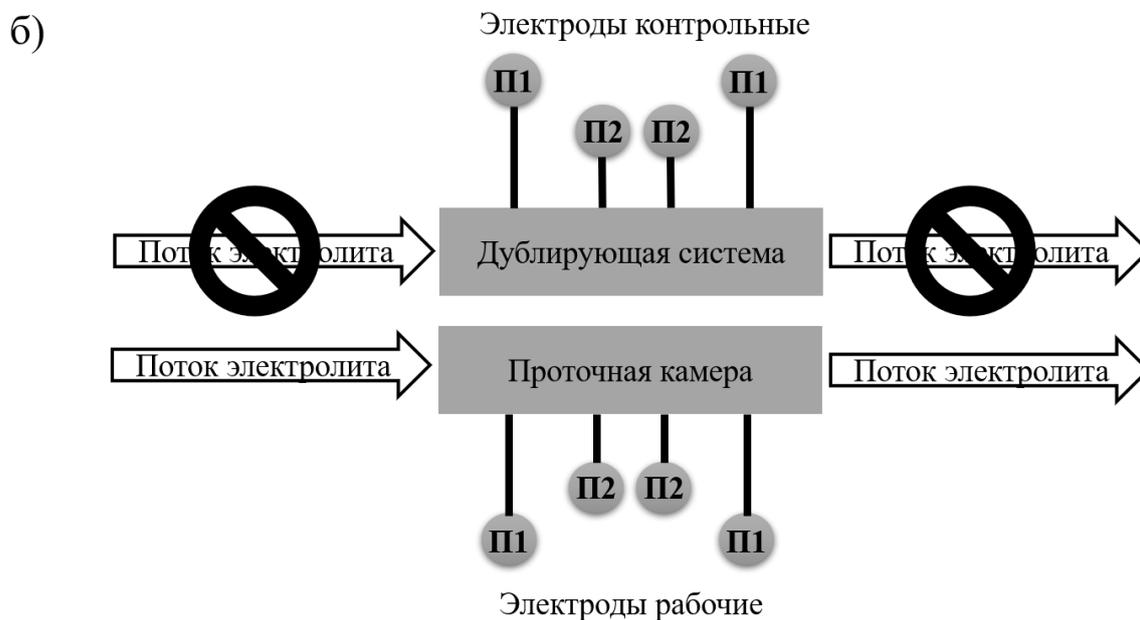
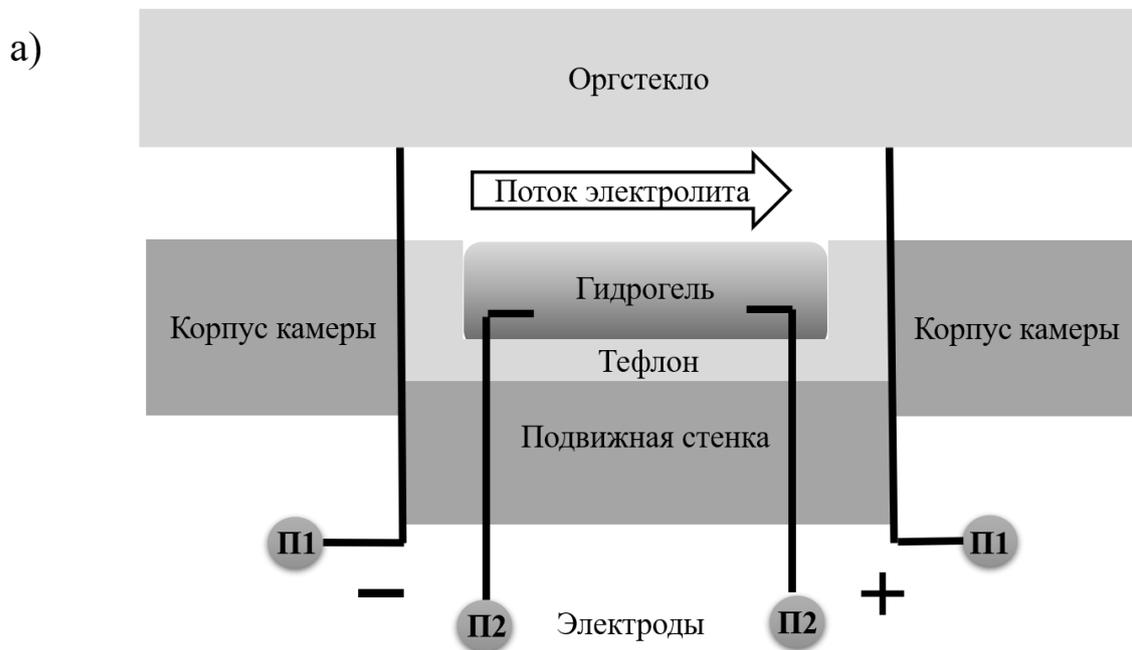


Рисунок 24. Электродная схема измерений во второй проточной камере, на рисунке указаны конфигурации электродов П1 и П2 (а); схема всей экспериментальной установки, на которой изучался электрокинетический эффект во второй проточной камере (б).

Принимая во внимание малые значения токов и напряжений, для второй камеры был создан дублирующий измерительный контур (рисунок 24б), позволяющий выделять реальный отклик системы из наводимых шумов и электрохимических процессов, не связанных с включением-выключением потока. Вплотную к проточной камере устанавливалась дублирующая электродная система с идентичными гидрогелем и материалами подложки, в которой отсутствовал поток. В каждом эксперименте велась одновременная запись с рабочей и контрольной пары электродов, при этом измерялись только ток или только напряжения, и измерения велись только в одной конфигурации.

Запись показаний велась через плату PCI-6221 (National Instruments, США) с клеммной системой BNC-2111 и виртуальным прибором на LabVIEW. Чтобы удостовериться в отсутствии вклада от самой камеры, были проведены предварительные эксперименты с цельным каналом и с тефлоновой вставкой на месте гидрогеля. Обе камеры перед экспериментом проверялись на герметичность избыточным давлением, превышающим давление, создаваемое перистальтическим или инфузионным насосом.

ВЫВОДЫ КО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

Важно подчеркнуть, что описанные в этой главе устройства, методы и алгоритмы составляют значимую часть научного и практического вклада диссертации. В первую очередь к научному и практическому результату относятся синтез новых материалов (2.1.), схема прототипа электрокинетического генератора (2.6.), алгоритм сравнения электронного состояния ПЭДОТ ПСС в разных образцах (2.4.2.4.) и алгоритм поиска эквивалентной электрической цепи (2.5.2.3). Также к полезным результатам можно отнести и разработанные измерительные методики, такие как «ускоренный» способ оценки коллапса гидрогеля (2.3.2.) или серия экспериментов по импедансной спектроскопии с последовательным усложнением объекта измерения (2.5.2.2.), которые в дальнейшем могут быть использованы другими исследователями в собственной работе.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Третья глава посвящена результатам численных и экспериментальных исследований, проведенных в рамках данной диссертационной работы. В главе приводятся зафиксированные наблюдения, заключения по результатам экспериментов, полученные математические модели и рассчитанные на их основе качественные и количественные оценки, а также физическая интерпретация моделей.

3.1. Поведение полученных гидрогелей в воде и физиологическом растворе

3.1.1. Динамика набухания в окружении с постоянным составом

В текущем подразделе для степени набухания, зависящей от времени и отражающей динамику поглощения растворителя, для удобства будет использоваться термин «кривая набухания». Модель Хилла, которая была выбрана для описания экспериментальных данных, оказалась достаточно точной – среднее значение коэффициента детерминации по десяти образцам составляет 0.96, а средняя процентная ошибка равна 4 %. На рисунке 25 представлены экспериментальные данные и кривые набухания, построенные с помощью моделей.

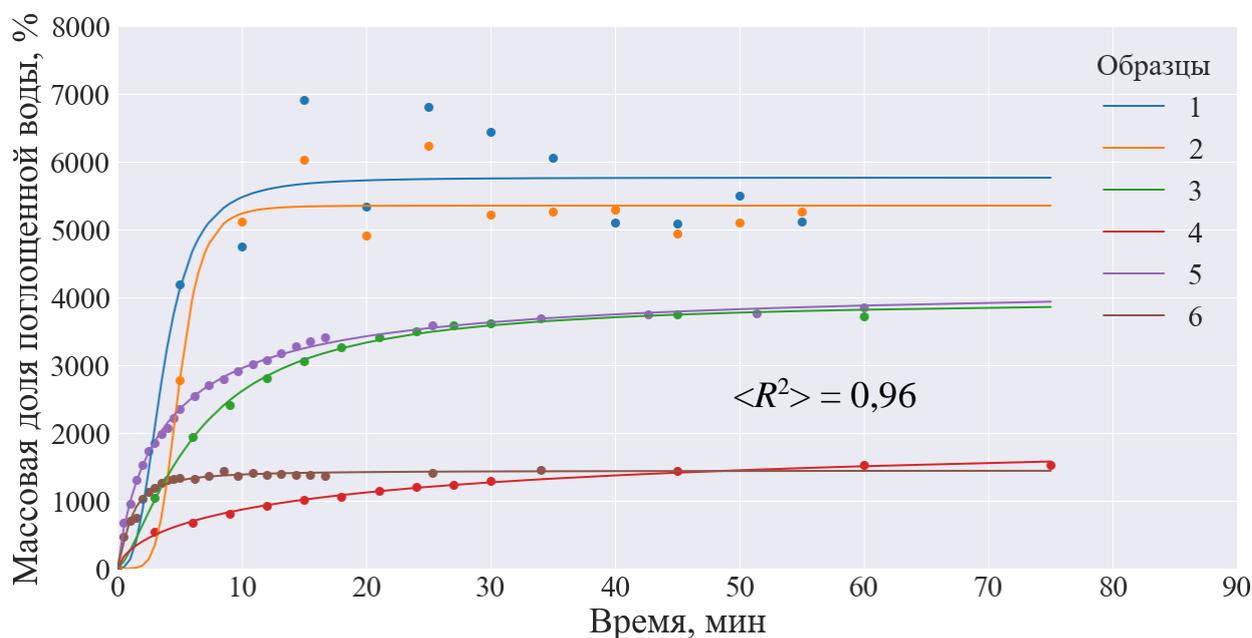


Рисунок 25. Экспериментальные (точки) данные набухания гидрогелей и смоделированные (сплошные линии) кривые набухания; наименование образцов соответствует индексам из таблицы 2 (подраздел 2.3.1).

Из определенных параметров модели Хилла следует, что коэффициент корреляции Спирмэна начальной массы и коэффициента Хилла (n) равен -0,77 с p -value 0,072. Понятно,

что коэффициент Хилла – достаточно общая характеристика, а масса еще более общий параметр, однозначно не отражающий геометрию образца. Наблюдаемая зависимость соответствует представлению о связи динамики набухания и форм-фактора, то есть увеличение размера образца способствует уменьшению кооперативного эффекта. Компоненты гидрогеля гидрофильны, это можно было бы использовать для объяснения уменьшения кооперативного эффекта. Также не исключено, что эффект этот носит механическую природу. Напомним, что сухой образец гидрогеля представляет из себя тонкий (около 130 мкм) лист, а набухший – лоскут желе толщиной примерно 1.5 мм. Все образцы, использованные для измерений, были по площади меньше 1 см², разница в массах образцов в большей степени обусловлена площадью образца. Возможно, что с увеличением размера образца возрастала механическая устойчивость матрицы за счет перераспределения механического напряжения на большую площадь. Процесс механической релаксации становится более выраженным, отсюда и отрицательный коэффициент корреляции.

Визуально, а также по полученным значениям предельной степени набухания (L) можно заключить, что добавление ПЭДОТ ПСС к ПВС-ксантановой матрице ожидаемо увеличивает набухаемость полимерной решетки гидрогеля более чем в 2 раза. Во-первых, длинные цепи ПСС могут не только фиксироваться полимерной матрицей, но и образовывать с ней новые связи, то есть становиться частью полимерного каркаса гидрогеля, тем самым меняя строение самой полимерной матрицы и делая ее более разреженной. Во-вторых, ПЭДОТ ПСС, будучи легко растворимым и гидрофильным, за счет собственной гидратации увеличивает количество удерживаемого растворителя в объеме гидрогеля. Не исключена также и комбинация двух перечисленных факторов, однако именно последний фактор важен для учета в дальнейшем рассмотрении гидрогелей в растворах солей.

3.1.2. Сжатие и релаксация в условиях переменного окружения

Поместив набухшие в дистиллированной воде гидрогели 1 и 2 в концентрированный раствор NaCl, выяснилось, что для обоих гидрогелей максимум модуля производной массы образца по времени наступает в первые 3 минуты. Как было описано в подразделе 2.3.2., эта оценка была использована для второй стадии эксперимента, в которой каждые 3 минуты меняется состав окружающего растворителя.

Результаты второй стадии эксперимента представлены на рисунке 26. Выбранная параметрическая модель идеально описывает экспериментальные данные со средней ошибкой < 0,5 %. Как уже ранее упоминалось, наиболее важными параметрами

гиперболической модели являются асимптота гиперболической функции m_0 и показатель степени гиперболической функции d . Остальные параметры носят скорее общий характер.

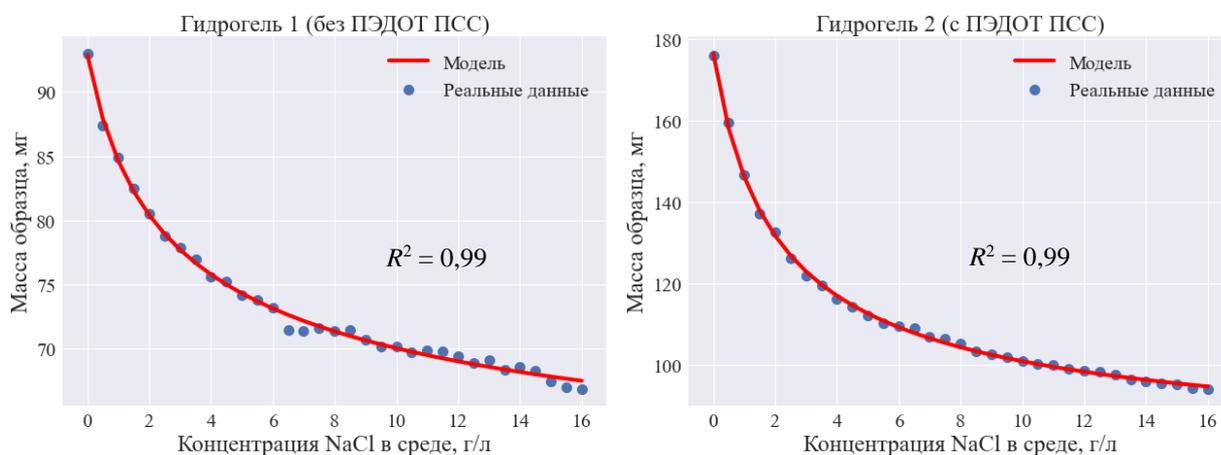


Рисунок 26. Динамика сжатия гидрогелей 1 и 2 с увеличением концентрации соли в окружающей среде, измерение и увеличение концентрации производились через каждые 3 минуты.

Результаты данного эксперимента и численные значения m_0 (54 ± 6 мг для гидрогеля 1 и 75 ± 3 мг для гидрогеля 2) позволяют сделать первый критически важный вывод, определяющий пригодность гидрогеля для технологии электрогенерации в медицинском применении. Под действием переменного ионного окружения гидрогель не коллапсирует, даже в предельно сжатом состоянии гидрогели удерживают воды на порядок больше веса сухой полимерной решетки.

Обратимся к таблице 6, в которой приведены расчеты степени набухания в начале и в конце текущего эксперимента. Наличие в окружающем гидрогель растворителе подвижных ионов значительно сокращает степень набухания гидрогеля. Одна из причин кроется в разнице парциальных давлений подвижных ионов внутри и снаружи гидрогеля. А также в механизме взаимодействия подвижных ионов и растворенного ПЭДОТ ПСС, при котором ионы снижают степень гидратации ПЭДОТ ПСС, экранируя заряд молекул, в результате чего наблюдается снижение степени набухания всего гидрогеля. По данным таблицы 6 видно, что смоделированная степень набухания предельно сжатого гидрогеля с ПЭДОТ ПСС совпадает со степенью набухания ПВС-ксантановой матрицы в дистилляте. Также из расчетов следует, что сокращение степени набухания гидрогеля 2 примерно в 1.4 раза больше, чем для гидрогеля 1. Учитывая также и то, что сравниваемые гидрогели получены в ходе одного синтеза, из этих наблюдений следует предположение, что в гидрогеле с ПЭДОТ ПСС именно сокращения степени гидратации проводящего полимера

в большей степени является причиной уменьшение объема гидрогеля, а сжатие гидрогеля 1 в большей степени обусловлено разницей парциальных давлений ионов соли NaCl.

Таблица 6. Расчеты степени набухания (SD) в эксперименте со сжатием гидрогеля.

Номер гидрогеля	SD в начале эксперимента, %	SD в смоделированном предельно сжатом состоянии, %	Отношение SD в начальном и конечном состоянии
1	1500	840 ± 40	1,8
2	3700	1500 ± 160	2,5

Поскольку параметр d – показатель степени гиперболической функции, то он отражает скорость изменений, происходящих в системе гидрогель-раствор. У гидрогеля с проводящим полимером этот показатель скорости в 1,6 раз выше. Данный результат согласуется с высказанными ранее предположениями о влиянии проводящего полимера на гидрогель, хотя остается неочевидным, какой из процессов оказывает большее влияние на скорость сжатия. С одной стороны, если структура решетки набухшего гидрогеля 2 более разреженная, то такая решетка будет иметь больше степеней свободы на начальных этапах сжатия под действием внешнего осмотического давления. С другой стороны, имеют место механизмы уменьшения степени гидратации составляющих гидрогеля, что ускоряет дальнейшую диффузию подвижных ионов через разреженную решетку и приводит к ускорению процесса сжатия.

В отличие от набухания в стационарных условиях и сжатия под действием изменяющегося состава среды, в динамике обратной релаксации (рисунок 27) обнаруживается сходство между гидрогелями. Коэффициенты Хилла (n) для обоих гидрогелей в пределах погрешности совпадают (таблица 7), то есть поглощение растворителя уже частично набухшим гидрогелем происходит с близкой степенью кооперации. Похоже, что за схожей кооперацией стоит ранее озвученный принцип упрощение диффузии при расширении матрицы, причем сходство в динамике достигается за счет схожих процессов механической релаксации решетки. При этом, гидрогель 2, ожидаемо, достигает большей степени набухания относительно начального состояния.

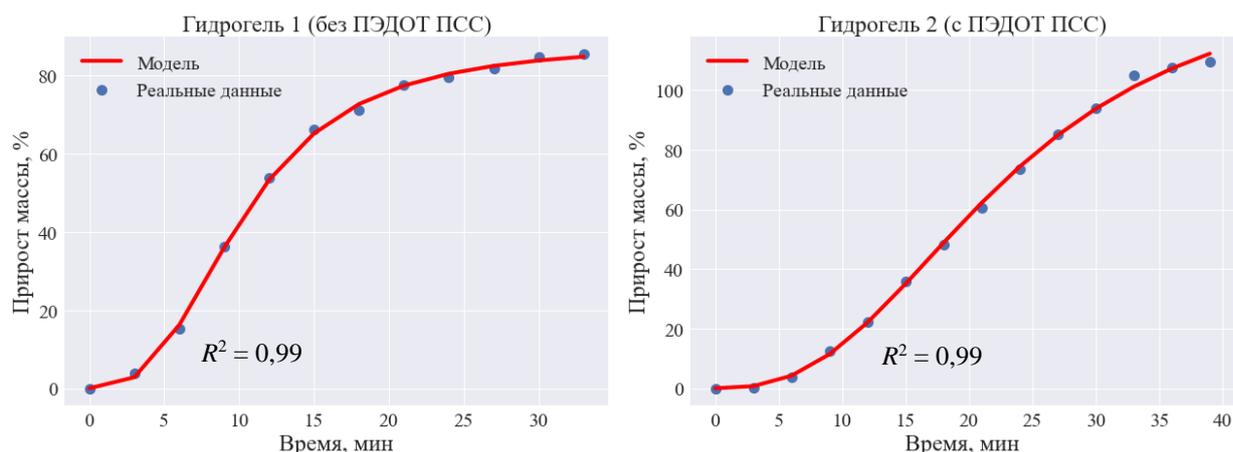


Рисунок 27. Динамика релаксации в дистиллированной воде гидрогелей 1 и 2, предварительно сжатых в физрастворе с концентрацией NaCl 16 г/л.

Таблица 7. Вычисленные параметры модели Хилла в эксперименте по релаксации гидрогеля в дистиллированной воде; t_2 вычислен на основе полученных параметров по формуле с рисунка 11.

Номер гидрогеля	Параметры моделей			t_2 , мин
	L	n	k	
1	88 ± 1	$2,8 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,2$
2	141 ± 5	$2,6 \pm 0,1$	$23 \pm 0,8$	$7,4 \pm 0,1$

В завершение подраздела осветим еще один важный результат, ради которого и проводились эксперименты. Благодаря вычисленным параметрам модели произведена оценка времени задержки релаксации гидрогеля. Как можно увидеть из таблицы 7, это время составляет более 3 минут. По результатам всех экспериментов из текущего подраздела можно сделать важный вывод о вкладе релаксационных процессов, который необходимо учитывать при наблюдении электрокинетических эффектов. В условиях изменения ионного окружения гидрогеля значимые макроскопические изменения вступают в активную фазу через несколько минут. Это обнадеживающий результат в целом для технологии электрогенерации, поскольку токи физиологических жидкостей имеют пульсирующий характер. К тому же и в рамках текущей работы это тоже приемлемая характеристика гидрогеля, так как импульсы постоянного потока, используемые в экспериментах, имеют масштаб нескольких секунд, что позволяет при анализе результатов пренебречь влиянием макроскопических изменений размера гидрогеля.

3.1.3. Стабильность гидрогеля в жидких средах.

Для образцов, которые находились в статичных средах в течение года при нормальных условиях, не было зафиксировано изменение массы, из чего можно сделать вывод, что самопроизвольного процесса разрушения объема гидрогеля не происходит.

Для образцов гидрогелей 1 и 2, которые сначала набухали в дистиллированной воде, затем помещались в раствор NaCl в концентрации 16 г/л и далее снова релаксировали в дистилляте, наблюдается увеличение набухаемости. Для образца 1 гидрогеля масса в предельно набухом состоянии увеличилась на 20%, а для образца гидрогеля 2 на 6 %. Маловероятно, что к 20 % изменению набухаемости могла привести деформация решетки гидрогеля, при которой часть связей остаются разорванными вследствие геометрических изменений. Потому что из-за геометрических изменений связи могут как рваться, так и образовываться, а 20% слишком много для статистической погрешности. Скорее дело в диффундировавших и оставшихся в объеме гидрогеля ионах Na^+ и Cl^- . Свободные ионы благодаря полиэлектролитной природе гидрогеля могут встраиваться в структурообразующие связи полимерной решетки, тем самым понижая плотность этих связей. В гидрогеле 2 часть ионов образуют комплексы с проводящим полимером, понижая его степень гидратации, что позволяет лучше сохранить целостность полимерного каркаса.

3.2. Структурные особенности полученных гидрогелей

3.2.1. Состав поверхности

На рисунках 28а-в изображены спектры поглощения, полученные для всех образцов в соответствии с таблицей 3. Очевидно, что спектры поглощения отмывочных сред (номера образцов с 11 до 14) схожи со спектрами ПЭДОТ ПСС (номера образцов 9 и 10), что уже свидетельствует о значимом вкладе компонент гидрогеля в спектры отмывочных сред. В дополнение к этому, значимого разрушения объема гидрогеля экспериментально обнаружить не удалось (3.1.4.). По совокупности этих фактов можно уверенно принять изначальное допущение, что в ходе отмывки незначительная масса материала вымывается преимущественно с поверхности гидрогеля.

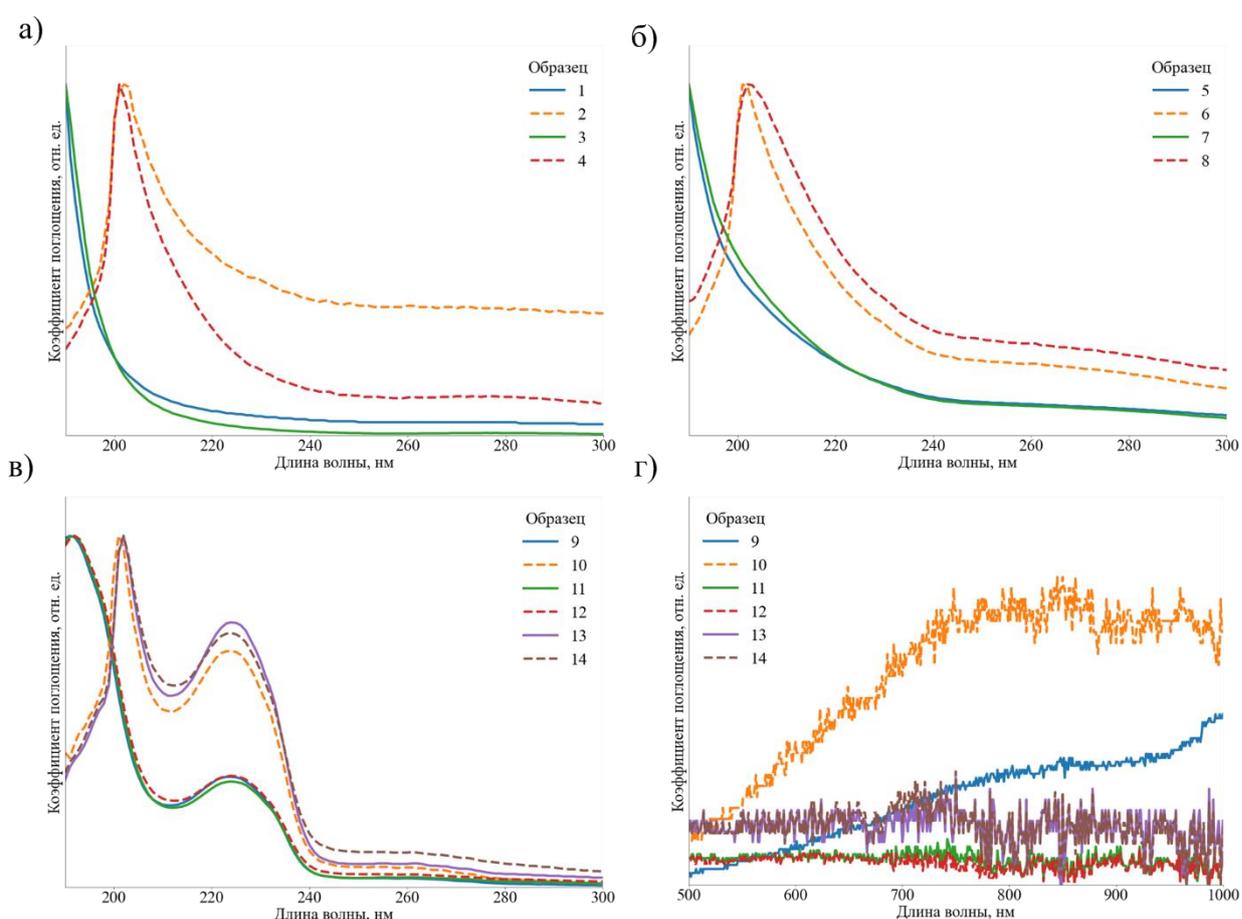


Рисунок 28. Спектры поглощения жидких образцов из таблицы 3 (а–в); кривые на рисунке (г) представляют собой увеличенные в 18 раз кривые на рисунке (в) в длинноволновой области.

Как уже было отмечено, наиболее явной компонентой спектров поглощения образцов 11–14 является спектр поглощения ПЭДОТ ПСС. Если быть точнее, то к ПСС и его соединениям относится область спектров до 400 нм, а к ПЭДОТ от 400 нм [89; 92; 105–

107]. Опираясь на полученные спектры, можно заключить, что интенсивность вымывания с поверхности гидрогеля акцепторных цепей ПСС по крайней мере на порядок превышает интенсивность вымывания донорной цепи ПЭДОТ потому, что линии ПЭДОТ в области от 400 нм не выходят за пределы приборной погрешности (рисунок 28г). Получается, что ПЭДОТ, связь которого с ПВС была разорвана, образует более устойчивые комплексы с ксантаном, что будет также подтверждаться другими экспериментами.

Для спектров образцов, содержащих ПЭДОТ ПСС, форма в УФ-области отличается от формы спектров тех же образцов в воде. Для отмывочной среды без растворенного NaCl (образцы 11 и 12) наблюдается спектр поглощения ПСС⁻, в то время как для образцов с физраствором (13 и 14) – это смесь спектров ПСС⁻ и комплекса Na-ПСС [108; 109].

Декомпозиция спектров поглощения по методу, описанному в подразделе 2.4.1.2., показала, что спектры образцов 12 и 14 наилучшим образом аппроксимируются суммами спектров 7 + 9 и 8 + 10 соответственно, а спектры 11 и 13 идеально описываются суперпозицией спектров 3+9+12 и 10+14. Это означает, что спектры отмывочных сред гидрогеля 2, прошедших фильтрацию, состоят из суперпозиции спектров растворенного ПСС и ксантана. Помимо этого, при отмывании гидрогеля 2 в дистилляте перед фильтрацией в отмывочной среде также можно было обнаружить следы ПВС.

Примечательно, что среди компонент, вносящих вклад в спектры отмывочных смесей, не обнаружилось не до конца растворенных (взвесей) компонент. Это может косвенно свидетельствовать о хорошем растворении во время синтеза и уровне гомогенности произведенных гидрогелей. Также декомпозиция спектров подтвердила изначальное наблюдение об основном вкладе ПСС в измеренные спектры: в моделях декомпозиции отношение линейных коэффициентов спектров ПСС к спектрам ксантана и ПВС во всех случаях было ≥ 5 . Важно также отметить, что достоверность приведенных результатов подтверждается согласованностью двух разных линейных моделей декомпозиции.

3.2.2. Электронные состояния проводящего полимера в синтезированных гидрогелях

Используя схему измерения, описанную в подразделе 2.4.2.1., не удалось получить спектры образцов ПВС, ксантана и гидрогеля без ПЭДОТ ПСС (гидрогель 1). Полученные КРС-спектры образцов гидрогелей 2 и 3 содержали только линии спектра ПЭДОТ ПСС, как изображено на рисунке 29. Используя алгоритм декомпозиции (подраздел 2.4.2.4.), все полученные и обработанные спектры удалось разложить на 16 составляющих линий. Пример декомпозиции приведен на рисунке 30.

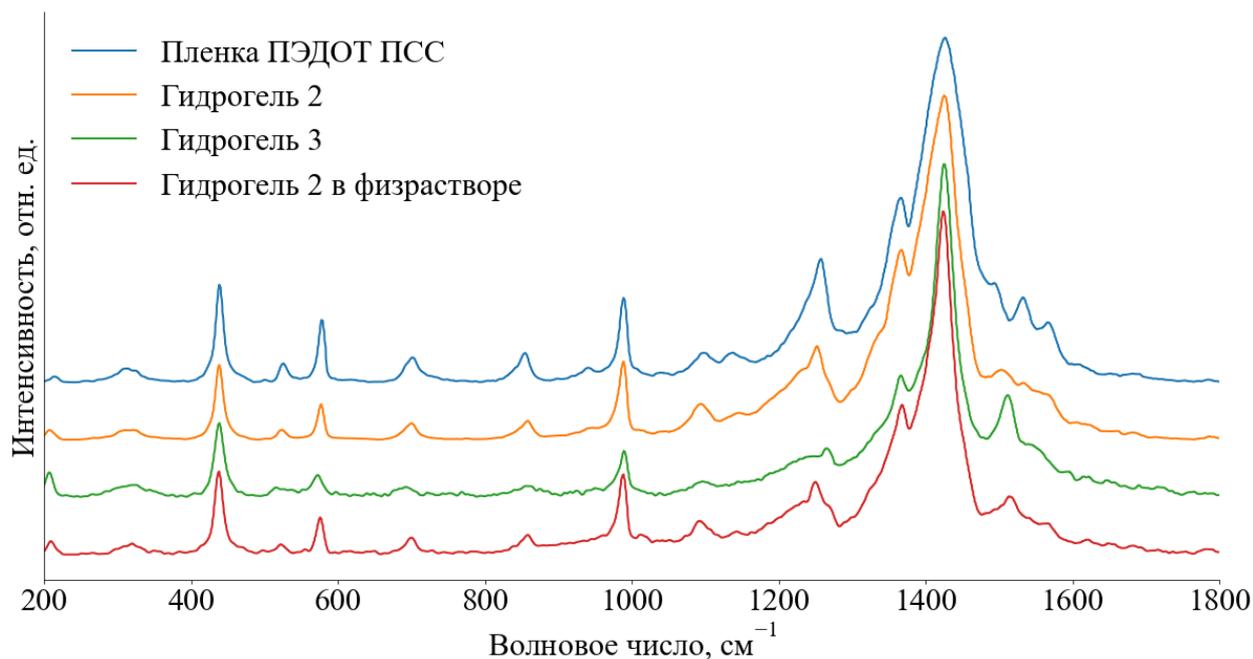


Рисунок 29. Обработанные КРС-спектры ПЭДОТ ПСС и гидрогелей, содержащих ПЭДОТ ПСС.

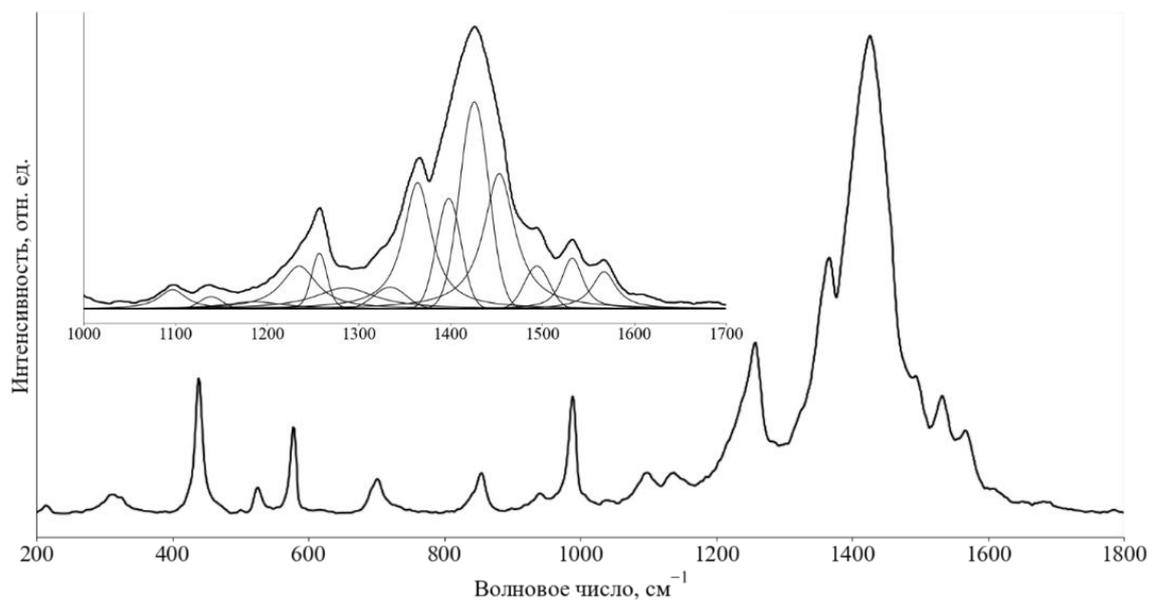


Рисунок 30. Декомпозиция обработанного КРС-спектра ПЭДОТ ПСС.

Результат декомпозиции позволил рассчитать соотношение долей разных состояний проводящего полимера для каждого из образцов. На рисунке 31 изображены результаты расчётов, отсортированные по убыванию доли окисленного ПЭДОТ. Следует напомнить, что абсолютные величины не несут количественной информации, значимой является разница в соотношениях между образцами.

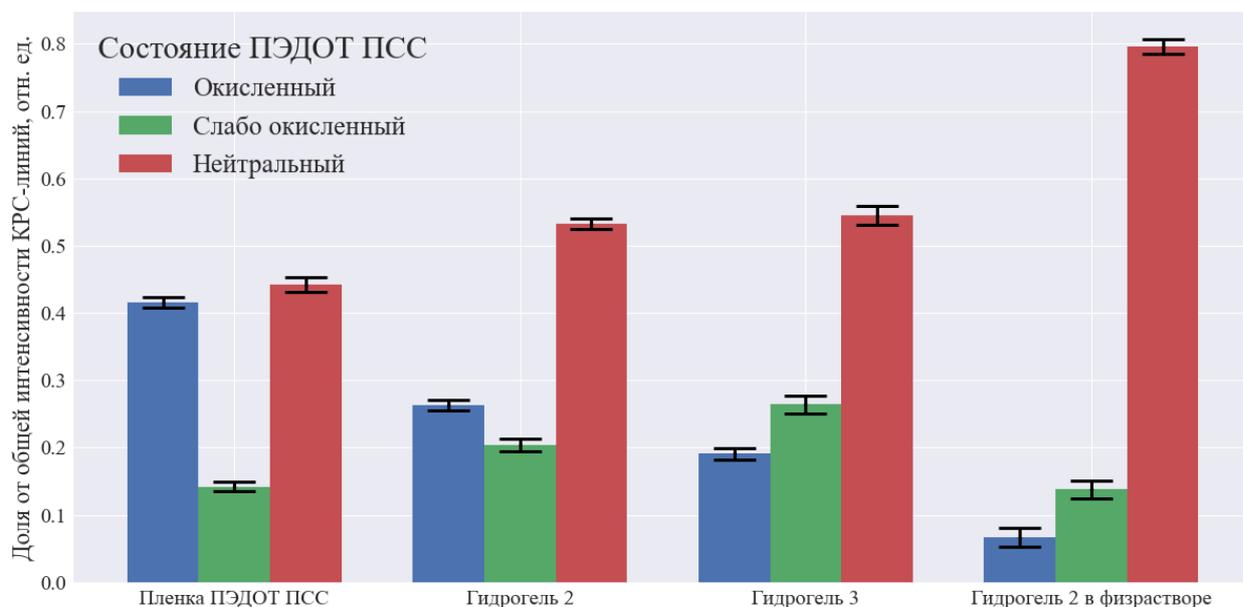


Рисунок 31. Вычисленные доли интенсивности КРС излучения, относящиеся к разным электронным состояниям проводящего полимера, коррелирующие с молярными соотношениями молекул ПЭДОТ с разной степенью окисления.

ПЭДОТ ПСС в гидрогелях в большей степени восстановлен, носителей заряда меньше, а значит гидрогель имеет менее выраженные полупроводниковые свойства, если сравнивать с сухой пленкой. В первую очередь восстановлению проводящего полимера способствует наличие ПВС. У гидрогеля только из ПВС и ПЭДОТ ПСС (гидрогель 3) увеличена доля проводящего полимера как в нейтральном, так и промежуточном (поляронном) состоянии по отношению к чистому ПЭДОТ ПСС. Вероятно, это вызвано связыванием ПВС с акцепторной цепью ПСС через водородные связи [65], которое нарушает стабильность полимерного комплекса и вызывает отделение цепей ПЭДОТ от ПСС с последующим восстановлением.

Как и предполагалось изначально, ксантан, напротив, способствует росту количества цепей ПЭДОТ в биполярном состоянии. Сравнивая гидрогель без ксантана (3) и гидрогель с ксантаном (2) по рисунку 31, можно заметить, что доля восстановленного полимера практически не отличается. В то же время между слабо окисленной и сильно окисленной формой происходит перераспределение в пользу сильно окисленной для гидрогеля с ксантаном. Получается, что взаимодействие ПСС с ПВС и последствия для ПЭДОТ в гидрогелях схожи, однако в гидрогеле 2 часть цепей ПЭДОТ, связь которых с ПСС была нарушена, взаимодействует с ксантаном, что приводит к их обратному окислению.

Для текущей работы было важно понять, каким образом наличие подвижных ионов Na^+ и Cl^- влияет на состояние ПЭДОТ ПСС в гидрогеле. Сравнивая сухой образец гидрогеля 2 и набухший в физрастворе, можно увидеть, что подвижные ионы оказывают значительное восстанавливающее воздействие на ПЭДОТ. Судя по результатам спектрофотометрии это происходит посредством связывания Na^+ с акцепторной цепью ПСС с последующим разрывом связи комплекса.

Из полученных результатов подраздела следуют несколько важных заключений. Во-первых, результаты исследования показали, что на фактор взаимодействия ионов физраствора с ПЭДОТ ПСС следует обращать внимание при дальнейшем изучении электрофизических эффектов, как на один из самых значимых. Во-вторых, наиболее перспективным для электрокинетических исследований является гидрогель с ксантаном (гидрогель 2), потому что среди остальных синтезированных гидрогелей он обладает наиболее выраженными полупроводниковыми свойствами, так как ксантан частично нивелирует эффект восстановления проводящего полимера. Третьим значимым, в прикладном смысле, результатом является успешная проверка разработанного алгоритма оценки электронного состояния проводящего полимера в гидрогелях.

3.2.3. Положение проводящего полимера в синтезированных гидрогелях

Собранная база данных позволила определить физическую принадлежность большинства линий в полученных спектрах, помимо области колебаний $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ связей. Расшифровка спектра пленки ПЭДОТ ПСС приведена на рисунке 32.

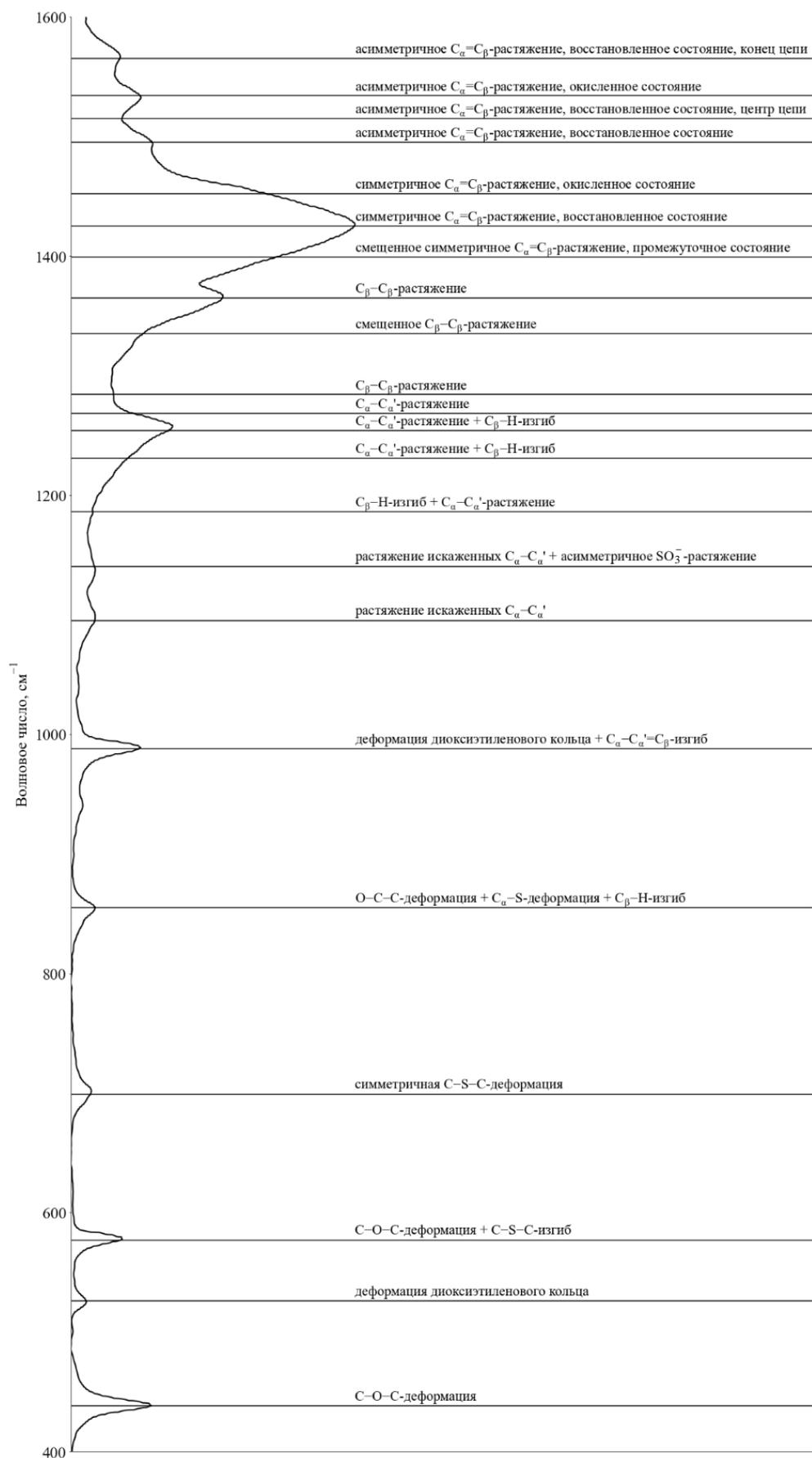


Рисунок 32. Расшифровка КРС-спектра ПЭДОТ ПСС.

Измерение образцов в нескольких точках дает возможность судить о гомогенности материала по наблюдаемым изменениям в спектрах от одной точки к другой. Высушенная на стеклянной подложке пленка ПЭДОТ ПСС продемонстрировала ожидаемую высокую гомогенность, то есть возможные различия в спектрах не превышали уровня шумов. В то же время для гидрогелей наблюдались локальные различия. Для корректного сравнения спектров разных точек одного образца область от 1050 до 1370 см^{-1} была выбрана областью нормировки потому, что в этой области проявляются колебания С–С-связей внутри и между тиофеновыми кольцами ПЭДОТ, обозначаемые в литературе $\text{C}_\alpha\text{--C}_{\alpha'}$ и $\text{C}_\beta\text{--C}_\beta$. У сухого образца гидрогеля 2 высоты линий с центрами на 438 и 577 см^{-1} , отвечающих за планарные деформации С–О–С диоксиэтиленового кольца, изменяются в пределах 16% от точки к точке (рисунок 33). Аналогичные изменения в гидрогеле без ксантана (гидрогель 3) меньше и составляют 10%. Наблюдаемая в гидрогелях разница в интенсивностях линий $\text{C}_\alpha\text{--C}_{\alpha'}$ и $\text{C}_\beta\text{--C}_\beta$ свидетельствует в пользу того, что планарность цепей ПЭДОТ в сухой пленке ПЭДОТ ПСС значительно выше. Наиболее вероятно, что при образовании пленки ПЭДОТ ПСС каркасные цепи ПЭДОТ укладывались параллельно подложке, что и определило наблюдаемую гомогенность спектров. К тому же, как стало известно из раздела 3.2.2, раствор ПЭДОТ ПСС имеет наиболее окисленную форму, а значит в нем преобладает развернутая конформация полимера. Следует отметить, что рассматривать неоднородность осевой ориентации цепей отдельно от других результатов не стоит, так как в этом случае не исключается фактор начальной формы гидрогеля. Во время синтеза перед заморозкой и сушкой жидкие массы будущих гидрогелей разливались в одинаковые формы, при этом массы ПЭДОТ ПСС и структурообразующих полимеров в гидрогелях 2 и 3 были разными.

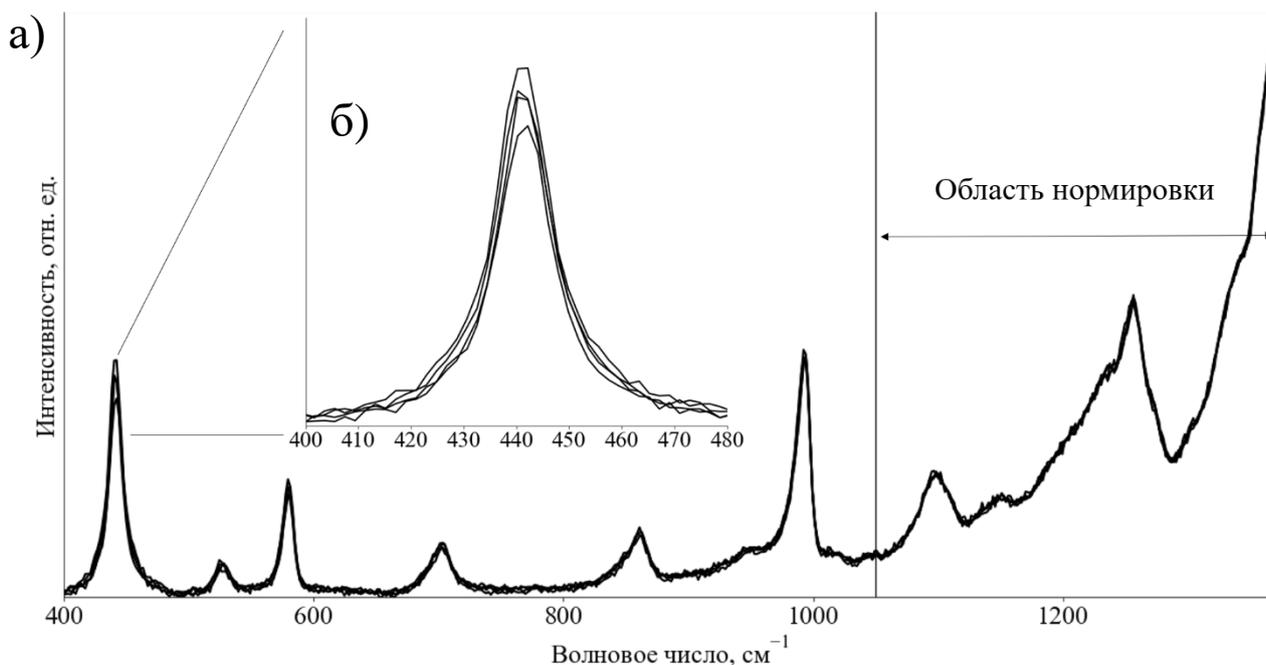


Рисунок 33. Нормированные на область С–С-связей КРС-спектры сухого образца гидрогеля из ПВС, ксантана и ПЭДОТ ПСС (гидрогеля 2) в нескольких точках (а), увеличенный фрагмент нормированных спектров в области линии планарных деформаций С–О–С диоксиэтиленового кольца (б).

КРС-спектры гидрогелей позволяют обнаружить искажение полимерной цепи ПЭДОТ, вызванные деформацией полимера. Линии, с центрами около 1095 см^{-1} и 1139 см^{-1} отвечают за колебания искаженных $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$ связей [110] полимера, однако линию 1139 см^{-1} пришлось исключить из текущего анализа, поскольку линии ПСС [111] также вносят в нее неизвестный по величине вклад. Благодаря произведенной ранее декомпозиции спектров, удалось сравнить интенсивности линий, отвечающих за деформацию, и тем самым провести сравнение образцов. Используя формулу (6) для интенсивности линий, можно вычислить отношение

$$\frac{I_3 + I_4 + I_5 + I_6}{I_1}, \quad (16)$$

где индексы обозначают номера линий из таблицы 4. Как было описано выше, линия 1 относится к искаженным колебаниям $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$, линия 2 исключена из анализа, а линии с 3 по 6, образующие широкий пик с максимумом в районе 1258 см^{-1} , отвечают за неискаженные колебания $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$. Согласно такому расчету наименее деформированный ПЭДОТ оказывается, ожидаемо, в высушенной пленке и в гидрогеле без ксантана (гидрогель 3). В

гидрогеле с ксантаном (гидрогель 2) ПЭДОТ деформирован больше. Причем деформация ПЭДОТ в набухшем в физрастворе гидрогеле 2 больше, чем в сухом.

Результаты, полученные в текущем и предыдущем подразделах, позволяют сделать ряд заключений о положении ПЭДОТ ПСС в гидрогелях. Несмотря на то, что проводящий полимер в гидрогеле без ксантана (гидрогеле 3) восстановлен сильнее, чем в ксантановых гидрогелях, судя по уровню деформации, конформационно он ближе к пленке чистого ПЭДОТ ПСС. ПСС цепи в гидрогеле 4 удерживаются структурообразующими волокнами ПВС через водородные связи [65] достаточно плотно, чтобы не дать ему изменить свою конформацию на клубковую, даже после восстановления.

В ксантановых гидрогелях, с одной стороны, сильнее деформация и неравномерность осевой ориентации ПЭДОТ, с другой стороны, ПЭДОТ окислен сильнее. Добавим сюда результат спектрофотометрии из подраздела 3.2.1, подтверждающий, что с поверхности вымывается преимущественно ПСС, а не ПЭДОТ. Таким образом, можно уверенно утверждать, что ПЭДОТ образует комплексы с ксантаном. При этом ксантан играет схожую роль с ПСС, он одновременно является допантом и каркасной цепью, которую оплетает ПЭДОТ.

Тот факт, что наибольшая деформация цепей ПЭДОТ наблюдается в набухшем в физрастворе гидрогеле, тоже объясняется конформационными изменениями. Как было показано в предыдущем разделе, ионы NaCl способствуют восстановлению ПЭДОТ, а набухшее состояние полимерной матрицы добавляет всему полимерному комплексу степеней свободы, что является подходящими условиями для изменения конформации ПЭДОТ ПСС на клубковую, в которой искажение молекулярных связей возрастает.

3.3. Электрофизические свойства синтезированных гидрогелей

3.3.1. Время отклика и электроемкость гидрогеля

В эксперименте по изучению переходных процессов посредством прикладывания к гидрогелю нагрузки случайной величины и знака была зафиксирована инертность в установлении равновесного тока за средний период в 3 ± 1 с. Основная причина инертности наблюдаемого процесса состоит в процессе установления стабильного ДЭС на границе электрод-гидрогель. Этот экспериментальный результат важен для достоверного наблюдения электрокинетического эффекта в дальнейших экспериментах.

В экспериментах с приложенным постоянным напряжением к гидрогелю после релаксации на разомкнутых электродах наблюдалась разность потенциалов. Величина этой разности потенциалов монотонно изменялась вслед за изменением величины приложенного напряжения, как изображено на рисунке 34. Причиной этого явления не могла быть простая сепарация ионов, т.к. за время релаксации распределение ионов возвращалось к равновесной нейтральной форме. Следовательно, имеет место некоторое изменение состояния ПЭДОТ ПСС, причем механизм этих изменений сложнее, чем прямое окисление-восстановление на поверхности электродов, т.к. разность потенциалов сохраняется длительное время.

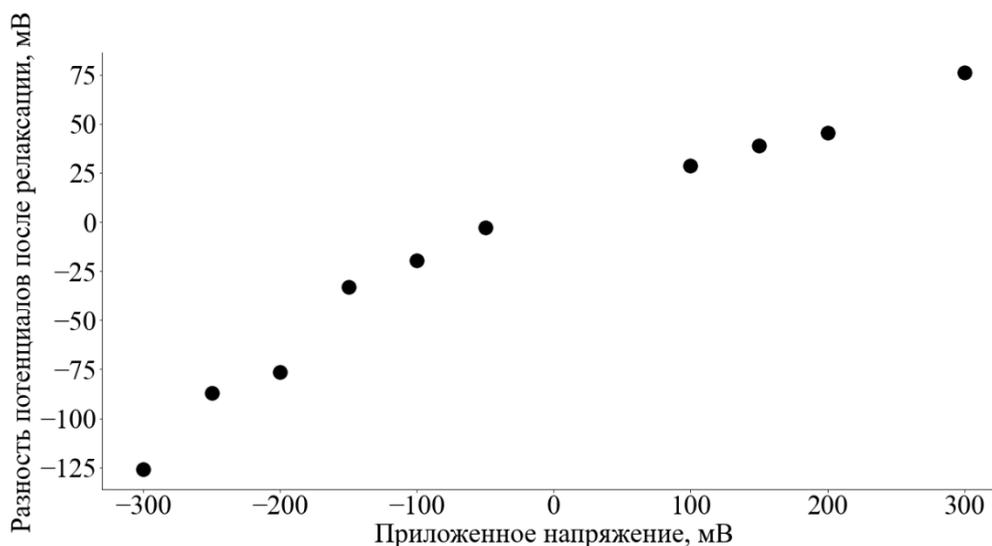


Рисунок 34. Разности потенциалов на концах гидрогеля после релаксации в зависимости от величины приложенного в течение 30 с напряжения.

3.3.2. Неоднородная проводимость гидрогеля

Гибридный эксперимент с КРС-спектроскопией, описанный в разделе 2.5.1.2., позволил не только продемонстрировать, что показанный в предыдущем подразделе эффект остаточной разности потенциалов связан с изменением состояния ПЭДОТ ПСС под

действием электрического поля, но и понять некоторые аспекты механизма, стоящего за этим явлением.

Первое же подключение напряжения к гидрогелю, набухшему в физрастворе, привело к проявлению линии ассиметричных $C_{\alpha}=C_{\beta}$ колебаний в КРС-спектрах (рисунок 35). Увеличившаяся линия с центром около $1517,3 \text{ см}^{-1}$ соответствует, восстановленному ПЭДОТ, а уменьшение интенсивности линии с центром около $1400,1 \text{ см}^{-1}$ соответствует уменьшению концентрации ПЭДОТ в состоянии полярона, то есть в слабо окисленной форме. Дальнейшее изменение спектров гидрогеля происходило также при втором и третьем подключении постоянного напряжения, для которых был введен термин «цикл» (см. подраздел 2.5.1.2.). Используя алгоритм сравнения электронного состояния ПЭДОТ, получилось проследить изменения полимера в гидрогеле 2, происходящие на каждом из циклов (Рисунок 36).

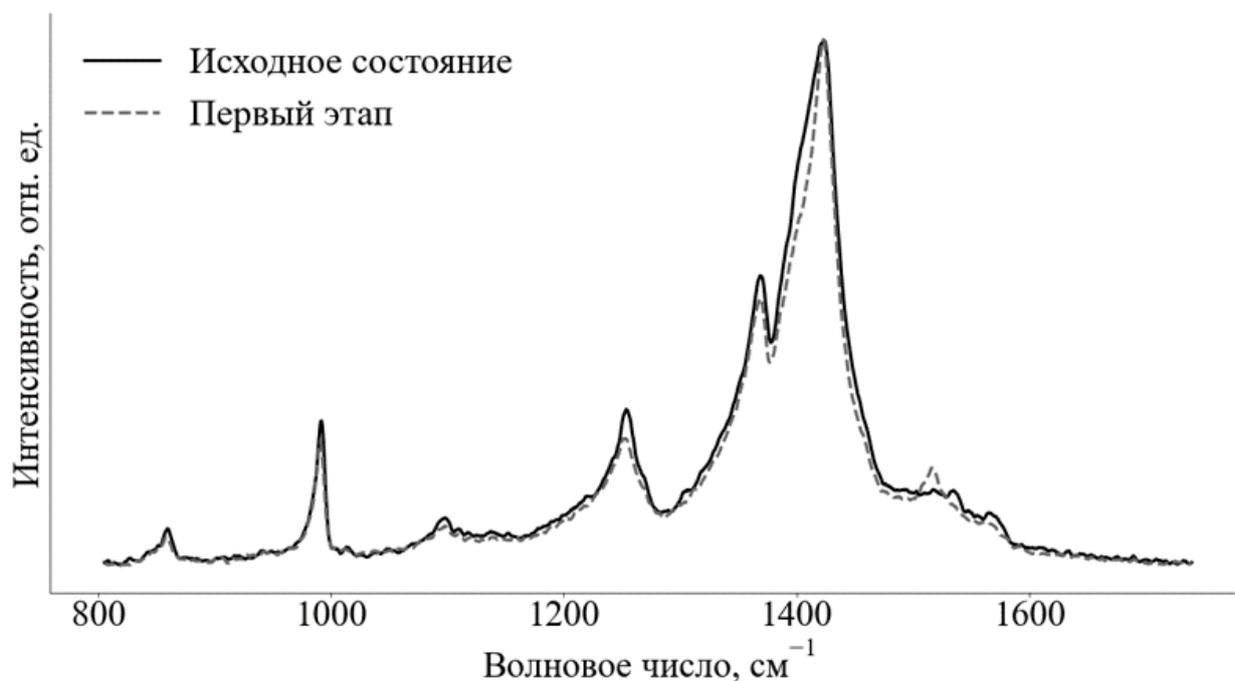


Рисунок 35. Усредненные по трем точкам КРС-спектры набухшего в физрастворе гидрогеля в исходном состоянии и после первых 30 с приложенного напряжения (первый цикл).

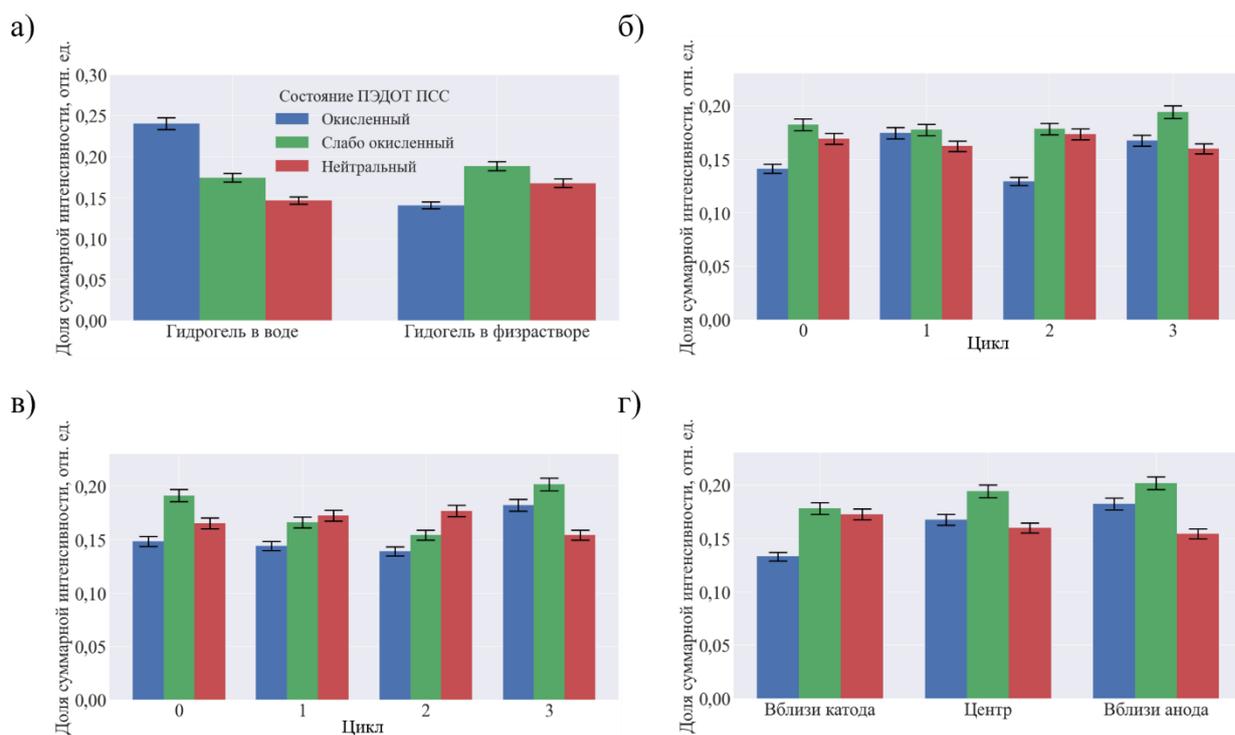


Рисунок 36. Усредненное по всем точкам соотношение КРС интенсивностей ПЭДОТ в разных электронных состояниях в набухших гидрогелях (а), цветовая легенда распространяется на все графики, доля нейтрального состояния ПЭДОТ (красный цвет) для удобства визуализации уменьшена в 4 раза, при этом реальная сумма интенсивностей трех состояния полимера равна единице; эволюция состояний проводящего полимера в центральной области гидрогеля в физиологическом растворе (б); эволюция состояний проводящего полимера в близкой к аноду области гидрогеля в физиологическом растворе (в); соотношение состояний ПЭДОТ вдоль образца гидрогеля в физиологическом растворе после третьего цикла (г).

Эксперименты проводились на образцах гидрогеля 2, набухших в дистилляте и в физиологическом растворе, для того, чтобы определить степень участия подвижных ионов в изменениях, происходящих с ПЭДОТ ПСС в гидрогеле под действием электрического поля. Первым и весьма важным результатом оказалось то, что для гидрогеля, набухшего в воде, не наблюдалось каких-либо изменений в КРС-спектрах ни между циклами, ни в разных точках гидрогеля. Ранее в экспериментах со спектрофотометрией уже было показано, что из-за связывания ионов Na^+ с акцепторной цепью ПСС и, возможно, ксантаном, наличие подвижных ионов в растворителе оказывает сильное восстанавливающее воздействие на ПЭДОТ. На рисунке 36а отчетливо видно, что

состояние ПЭДОТ в гидрогеле в дистилляте более окисленное, то есть в этих условиях ПЭДОТ ПСС ближе к своей исходной форме в виде водного раствора.

В гидрогеле, набухшем в физрастворе, в близкой к катоду области первое самое короткое включение напряжения практически не изменило количество сильно окисленного ПЭДОТ. Только часть слабо окисленного полиэлектролитным окружением ПЭДОТ восстановилась до нейтрального состояния, скорее всего, за счет электронной инъекции. Дальнейших изменений в спектрах под действием приложенного напряжения обнаружено не было. В центральной части гидрогеля происходило активное немонотонное перераспределение между нейтральным и окисленным состоянием (рисунок 36б). В области, близкой к аноду, только после 3 цикла наблюдалось значительное уменьшение восстановленного ПЭДОТ и рост концентраций промежуточного и окисленного состояния (рисунок 36в).

Можно утверждать с высокой степенью уверенности, что если наличие подвижных ионов сильно сказывается на состоянии ПЭДОТ в набухшем гидрогеле, то и концентрация ионов является значимым фактором в наблюдаемых явлениях. Под действием разности потенциалов распределение ионов внутри гидрогеля изменялось. После 3 цикла в гидрогеле однозначно наблюдалось монотонное возрастание степени окисления ПЭДОТ от катода к аноду (Рисунок 36г). Избыток ионов Na^+ , формирующийся ближе к катоду, при текущих концентрациях не был способен еще сильнее восстановить цепи ПЭДОТ. В центральной части геля происходило ионное обеднение, что создало условия, наиболее приближенные к водному раствору ПЭДОТ ПСС, для которого характерна более окисленная форма. Скорее всего, именно благодаря такому механизму в центральной части гидрогеля наблюдались наиболее интенсивные изменения (рисунок 36б). Преобладание ионов Cl^- в области анода могло не только нивелировать связывание ионов Na^+ с акцепторной цепью ПСС, но и вызывать дополнительное окисление ПЭДОТ.

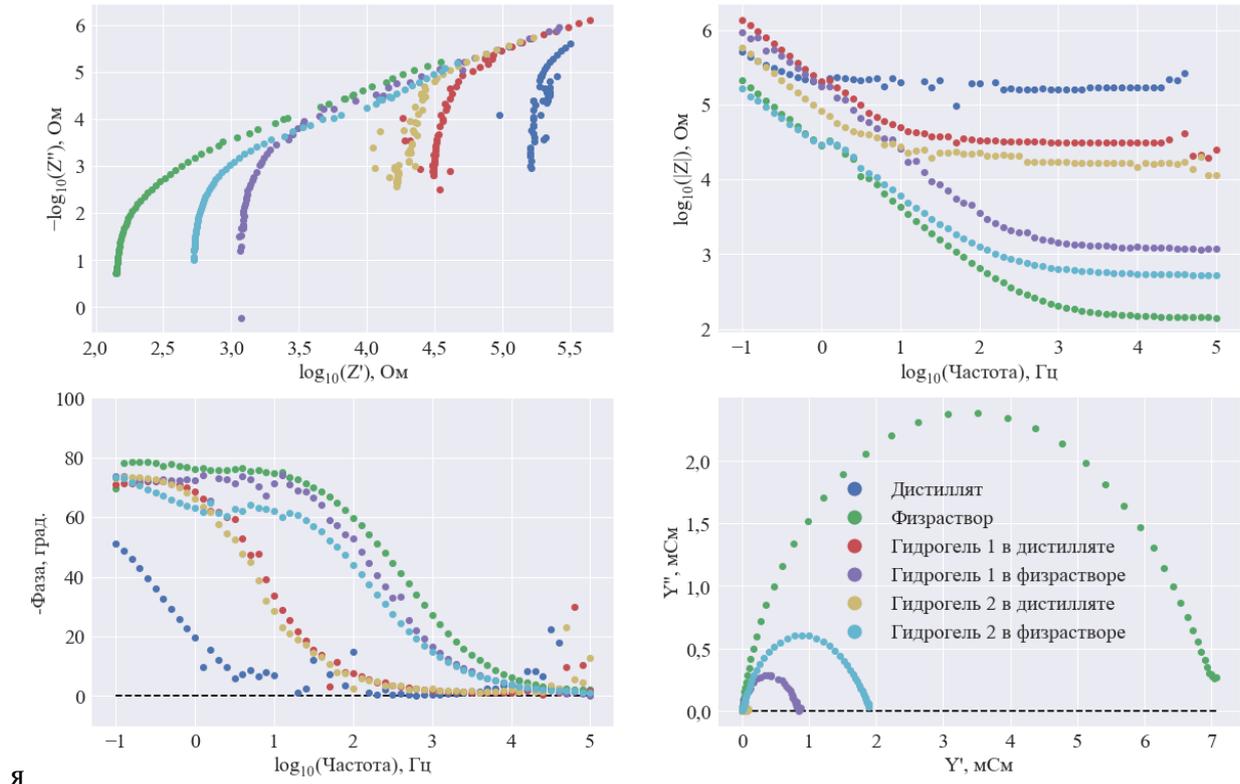
Из результатов предыдущего подраздела известно, что после приложенного постоянного напряжения и последующей релаксации в набухшем в физрастворе гидрогеле наблюдается устойчивая разность потенциалов. По всей видимости, этот эффект напрямую связан с изменениями проводящего полимера в гидрогеле. После выключения внешнего источника концентрация ионов возвращалась к нейтральному виду, но при этом в гидрогеле оставался градиент степени окисления полимерного комплекса от катода к аноду. Иными словами, согласно литературным данным, в гидрогеле присутствовал градиент концентрации цепей ПЭДОТ в биполярном состоянии, то есть в гидрогеле присутствует градиент концентрации носителей заряда. Именно неравномерное распределение дырочной

проводимости и является источником остаточной разности потенциалов, наблюдаемой в эксперименте на потенциостате/гальваностате.

Получается, что гидрогель может одновременно выполнять функции как рабочего тела для генерации, так и аккумулятора электроэнергии за счет изменений электронного состояния проводящего полимера. Подвижные ионы не просто меняют равновесное состояние ПЭДОТ ПСС, но и формируют новый механизм взаимодействия гидрогеля с электрическим полем. В эксперименте из текущего подраздела понадобилось 300 секунд, чтобы сформировать явно отслеживаемый градиент дырочной проводимости, хотя эффект устойчивой разности потенциалов после релаксации наблюдался и на меньших временных интервалах воздействия на гидрогель. Не исключено, что помимо изменения электронной структуры проводящего полимера, происходит его конформационное изменение, возможное в условиях набухшего гидрогеля и определяющее продолжительность наблюдаемого эффекта.

3.3.3. Общий анализ полученных импедансных спектров

По импедансным спектрам гидрогелей 1 и 2 в конфигурации 2, набухших в дистилляте, можно наблюдать черты полиэлектролита, проводя аналогию с отличием спектра дистиллята от спектра физраствора в координатах сдвига фазы от частоты на рисунке 37. Более того, спектры гидрогелей в дистилляте в 4 конфигурации практически не отличаются друг от друга и слабо отличаются от спектра чистого дистиллята (рисунок 38). При этом, между физраствором и гидрогелем 1 в физрастворе в конфигурации 4 разницы практически нет; для гидрогеля 2 эта разница незначительная. Описанные наблюдения демонстрируют тот факт, что гидрогели не только проявляют полиэлектролитные свойства, но и делают это в локальной области, ограниченной объемом самого гидрогеля. Судя по результатам, гидрогели не обмениваются собственными ионами с внешним растворителем (дистиллятом), а реальная ионная проводимость в полученных гидрогелях, особенно для постоянного тока, возможна только за счет свободных ионов растворенной соли. Значит то, что делает спектры набухшей ПВС-ксантановой матрицы (гидрогель 1) похожими на спектры физраствора, по своей природе ближе к поляризационным (локальным) эффектам.



я

Рисунок 37. Импедансные характеристики сред и гидрогелей в конфигурации 2.

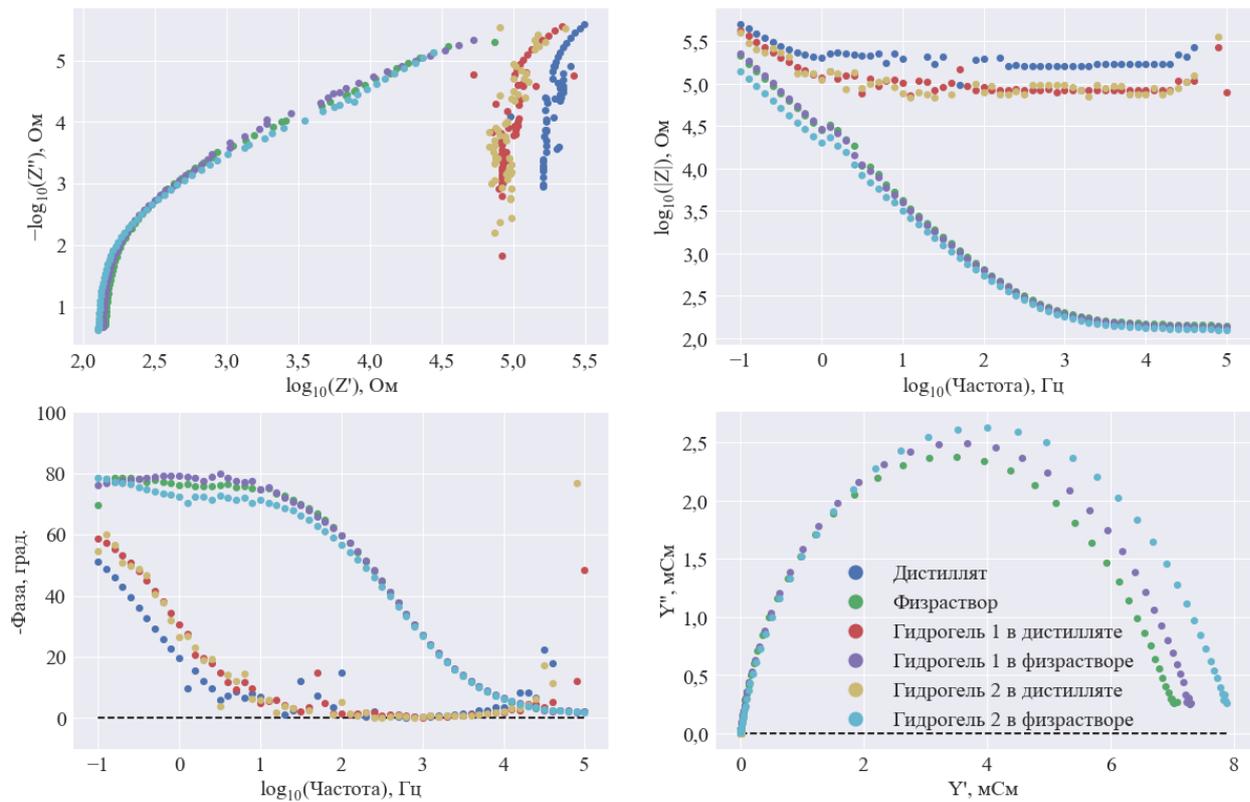


Рисунок 38. Импедансные характеристики сред и гидрогелей в конфигурации 4.

При любой частоте и в любой из сред проводимость гидрогеля 2 ожидаемо выше, чем у гидрогеля 1. Наблюдаемая разница, очевидно, связана с наличием проводящего комплекса ПЭДОТ ПСС, обладающим полупроводниковыми свойствами в виде дырочной проводимости. В частности, эффект дополнительной дырочной проводимости ПЭДОТ ПСС можно заметить на импедансном спектре гидрогелей в дистилляте во второй конфигурации. В этом случае исключается проводимость за счет ионов соли NaCl, и спектр гидрогеля 2 в координатах Найквиста смещен в меньшую сторону по вещественной оси импеданса (рисунок 37).

Из импедансных спектров гидрогелей во второй конфигурации видно, что в координатах Бодэ спектр гидрогеля 1 в физрастворе на низких частотах приближен к спектру гидрогеля 1 в дистилляте. С увеличением частоты растет и разница между этими спектрами, причем модуль импеданса в физрастворе заметно падает. Чем ниже частота подаваемого напряжения, тем более значительным становится вклад в спектры постоянного объемного сопротивления и сопротивления переноса заряда электролит-поверхность. Видимо диффузия ионов растворенной соли через полимерную матрицу настолько слабая на низких частотах, что при амплитуде в 0,01 В практически не вносит изменений в спектр. Основной вклад в спектры вносят процессы, связанные с поляризацией межцепочечных связей полимерной матрицы.

В данном подразделе приводятся лишь часть экспериментальных данных. Все спектры, полученные с помощью импедансной спектроскопии по методике, описанной в подразделе 2.5.2, изображены на рисунках 57-60 в приложении.

3.3.4. Полученные эквивалентные электрические схемы и их интерпретация

Полученные спектры и разработанная методика поиска эквивалентных электрических цепей позволили построить модели, описывающие 4 наиболее важных спектра. Первые две модели описывают поведение растворителей, а на их основе базируются модели, описывающие гидрогели 1 и 2 в физиологическом растворе. Модели вычислялись через минимизацию ошибки одновременно в координатах Бодэ и координатах Найквиста по формулам (8), (9) и (10), поэтому полученные модели с достаточно высокой точностью описывают реальные экспериментальные данные, о чем свидетельствует таблица 8 с метриками качества по параметрам импеданса, фазы и адмиттанса. В качестве примера в этом подразделе приводится смоделированный годограф (рисунок 39) для физиологического раствора, остальные смоделированные годографы размещены в приложении (рисунки 61-63).

Таблица 8. Коэффициенты детерминации частотных зависимостей различных параметров систем, предсказанных полученными эквивалентными электрическими схемами; Z - $Z(\omega)$ частотная зависимость импеданса, Y - $Y(\omega)$ частотная зависимость адмиттанса.

Модель	Re(Z)	Im(Z)	Z	Фаза	Y	Re(Y)	Im(Y)	$\langle R^2 \rangle$
Дистиллят	0,46	0,97	0,85	0,9	0,49	0,62	0,62	0,7
Физраствор	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Гидрогель 1 в физрастворе во второй конфигурации	0,98	0,99	0,99	0,99	0,89	0,9	0,92	0,95
Гидрогель 2 в физрастворе во второй конфигурации	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

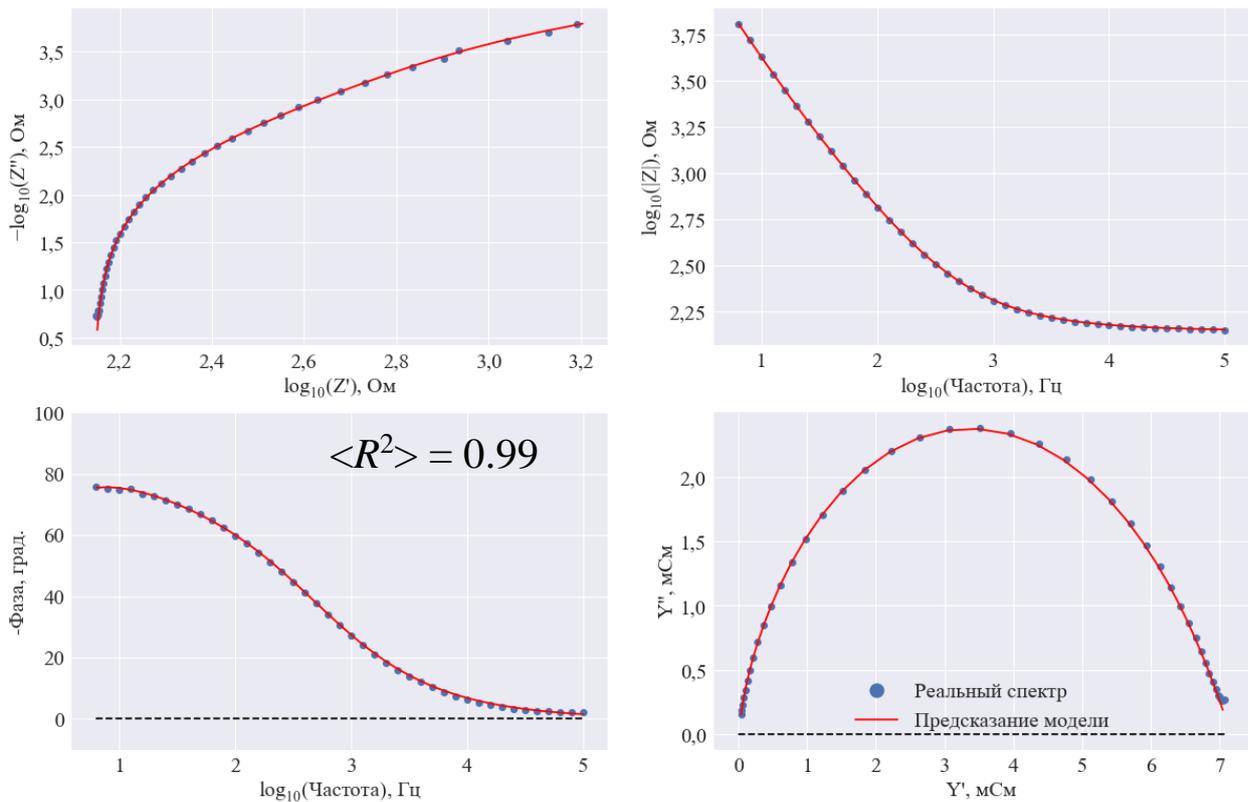


Рисунок 39. Качество модели физиологического раствора.

Все полученные модели в виде эквивалентных электрических схем приведены на рисунке 40. Основываясь на предложенных общих схемах цепей (рисунок 19), конечные модели были получены через постепенное усложнение в том порядке, в котором они представлены на рисунке 40. Благодаря аналогии с общими схемами, в полученных моделях присутствуют три легко различаемые смысловые части, выделенные вертикальными блоками на рисунке 40. Первая часть схемы моделирует взаимодействие растворителя или

гидрогеля с электродом, вторая часть схемы отражает свойства объема растворителя и/или гидрогеля, а третья часть вносит в модели поправку на особенности измерительной установки. Также следует отметить, что в элементы, введенные как поправка на измерительную систему, не могла войти свертка элементов из схем набухших гидрогелей потому, что эквивалентные электрические схемы таких сложных электрофизических систем как правило затруднительно выразить через единичные аддитивные элементы.

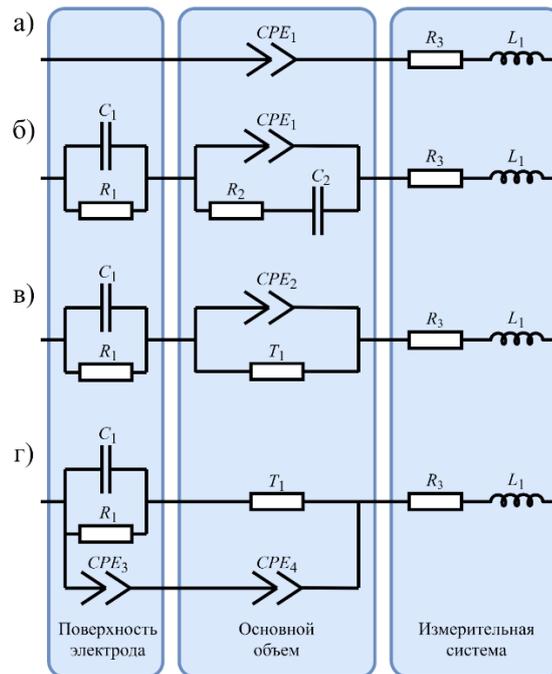


Рисунок 40. Эквивалентные схемы, полученные разработанным в рамках данного исследования методом моделирования, для дистиллированной воды (а), физраствора (б), и гидрогелей 1 (в) и 2 (г) в физиологическом растворе во второй конфигурации; вертикальные блоки выделяют смысловые части электрической схемы.

Стоит подчеркнуть, что во многом полученные результаты подтвердили изначальные гипотезы, в рамках которых на этапе численных экспериментов добавлялись элементы схем. Анализ численных результатов моделирования позволяет сделать ряд выводов, в том числе, связанных с физической интерпретацией полученных эквивалентных электрических схем. В качестве наиболее наглядного примера значимости численных результатов выступает параметр a из формулы (14), значение которого варьирует математическую интерпретацию элемента постоянной фазы (CPE), и, как следствие, физическое значение элемента. В частности, исходя из полученных значений, полученный элемент CPE_1 (a равно $0,74 \pm 0,04$ для дистиллята и $0,62 \pm 0,02$ для физраствора) моделирует

импеданс неидеальной диффузии, $CPE_{2,3}$ ($a = 0,85 \pm 0,08$) описывает импеданс конденсатора сложной формы, в иностранной литературе его также называют фрактальный конденсатор, а CPE_4 ($a = 2 \cdot 10^{-34} \pm 0,1$) – моделирует распределенный резистивный элемент [112]. Помимо перечисленных элементов в моделях присутствуют и другие, каждому из которых в рамках анализа была дана физическая интерпретация, основанная на первичных гипотезах и анализе численных результатов моделирования. Полученные результаты консолидированы в таблице 9.

Таблица 9. Сводная таблица элементов полученных эквивалентных электрических цепей с математической и физической интерпретацией.

Элемент	Математическая модель	Физическое значение
C_1	Емкость плоского конденсатора	Емкость двойного электрического слоя на поверхности электродов
C_2	Емкость плоского конденсатора	Емкость, создаваемая разделением зарядов в объеме электролита
R_1	Сопротивление	Сопротивление переноса заряда в двойном электрическом слое
R_2	Сопротивление	Сопротивление переноса ионов Na^+ и Cl^- в объеме электролита
R_3	Сопротивление	Контактное и внутренне сопротивление измерительной установки
L_1	Индуктивность	Индуктивность измерительной системы
CPE_1	Импеданс неидеальной диффузии	Диффузия ионов воды с искажениями, вносимыми ассоциацией, диссоциацией и тепловым движением
CPE_2	Импеданс фрактального конденсатора	Емкость, создаваемая поляризацией межцепочечных связей в случайной структуре решетки гидрогеля.
CPE_3	Импеданс фрактального конденсатора	Емкость, создаваемая цепями ПЭДОТ ПСС в месте контакта с металлическими электродами
CPE_4	Импеданс распределенного резистивного элемента	Импеданс дырочной проводимости ПЭДОТ ПСС
T_1	Импеданс переноса заряда в конечной эквивалентной схеме типа «линия переноса»	Импеданс переноса ионов Na^+ и Cl^- в объеме пористой полимерной матрицы

В обеих моделях гидрогелей (рисунки 40в и 40г) присутствует элемент T , моделирующий импеданс (макро)гомогенного пористого электрода. Несмотря на название, взятое из первоисточника, схема этого элемента такова, что он может применяться для описания разнообразных электрофизических процессов, происходящих в пористых материалах [103]. Для изучаемых гидрогелей T фактически моделирует импеданс объемной проводимости ионов Na^+ и Cl^- . Во-первых, выяснилось, что частотная зависимость ионной

проводимости в гидрогеле с ПЭДОТ ПСС на 4 порядка слабее, чем в гидрогеле без ПЭДОТ ПСС. Во-вторых, амплитудные параметры A и B , коррелирующие с удельным сопротивлением пористых материалов [103], меньше на 5 порядков в гидрогеле с ПЭДОТ ПСС. Вероятно, меньшее сопротивление миграции ионов – это следствие более разреженной полимерной матрицы в гидрогеле 2, что отчасти соответствует наблюдаемой большей степени набухания гидрогеля с ПЭДОТ ПСС.

Благодаря полученным моделям можно наглядно продемонстрировать принципиальную разницу между электрофизическими свойствами набухших гидрогелей. Эта разница наблюдается как в области контакта с электродами измерительной ванны, так и в объеме самих гидрогелей. На рисунке 41а приведена часть полученной эквивалентной электрической схемы поверх схематично изображенного гидрогеля 1 в месте его контакта с электродом. Согласно полученной модели, между гидрогелем в набухом состоянии и электродом находится ДЭС, через который осуществляется перенос заряда между гидрогелем и электродом. В гидрогеле с ПЭДОТ ПСС наблюдается несколько иная ситуация: сопротивление переноса через ДЭС, оно же в данном случае контактное сопротивление R_1 , на три порядка меньше – 760 ± 100 Ом вместо 800 ± 2 кОм. Помимо этого, параллельно с ДЭС в области контакта гидрогеля 2 с электродом присутствует структура, обладающая импедансными свойствам конденсатора сложной формы (CPE_3 на рисунке 41б). Эта структура последовательно связана с некоторым распределенным в объеме гидрогеля сопротивлением CPE_4 , слабо зависящим от частоты. Очевидно, что оба эти элемента, CPE_3 и CPE_4 , связаны с ПЭДОТ ПСС, и что CPE_3 – это емкость, создаваемая в месте контакта проводящего полимера с электродом. Причем в создании такой емкости может участвовать как ПЭДОТ в комплексе с ПСС, так и ПЭДОТ в комплексе с ксантаном. Выводы, полученные из результатов моделирования, имеют не только теоретическое, но и немалое прикладное значение. Получается, что для снижения контактного сопротивления в системе электрокинетического генератора, можно добавлять ПЭДОТ ПСС в самую контактную среду, а не использовать электроды из определенных материалов или покрытые этим же проводящим полимером, что, к слову, является достаточно распространенной практикой.

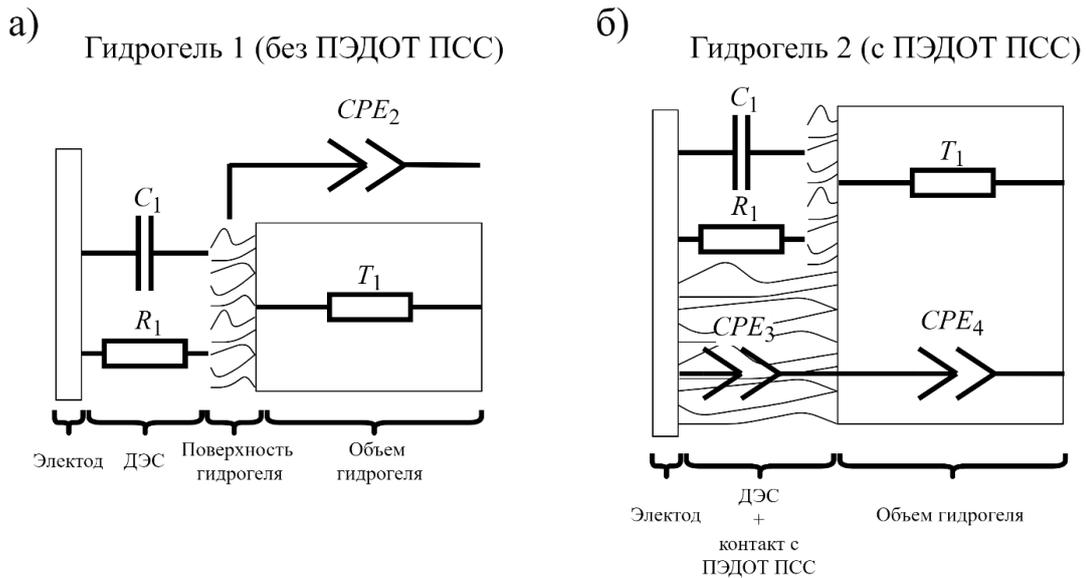


Рисунок 41. Части эквивалентных электрических схем, отражающих физические свойства набухших в физрастворе гидрогелей 1 (а) и 2 (б) в области контакта с измерительными электродами.

Резюмируем основные результаты анализа импедансных спектров и полученных моделей. Наличие проводящего полимера в гидрогеле существенно изменяет свойства ПВС-ксантановой основы. Во-первых, ПЭДОТ ПСС создает контур переноса заряда, параллельный с ионной проводимостью, посредством дырочной проводимости. Параллельный контур переноса заряда снижает контактное сопротивление на 3 порядка и влияет на объемные электрофизические свойства гидрогеля. Во-вторых, в модели гидрогеля 2 отсутствует CPE_2 , который, по сути, моделирует емкость сложной формы и отражает поляризационные свойства связей в полиэлектролитной структуре ПВС-ксантановой матрицы. Отраженная в модели распределенная по объему гидрогеля дырочная проводимость, делает эти свойства слабо выраженным. В-третьих, продемонстрирована польза и работоспособность алгоритма расчета параметров эквивалентных электрических схем, разработанного в рамках данной диссертационной работы.

3.4. Электрокинетическая генерация

3.4.1. Особенности полученных материалов и электрокинетический эффект

Проведенные исследования гидрогелей дали достаточное основание считать этот материал пригодным к экспериментальному изучению электрокинетического эффекта, который должен наблюдаться в потоке электролита по поверхности этих гидрогелей. Гидрогели не коллапсируют и не растворяются в воде и физиологическом растворе. Макроскопические релаксационные процессы имеют задержку более 3 минут, что значительно больше периодов включения потока в экспериментах с проточными камерами и позволяет этими процессами пренебречь.

Для технологии электрокинетической генерации, в которой рабочее тело может одновременно являться электродом, наиболее перспективным является гидрогель, в состав которого вошли ПВС, ксантан и ПЭДОТ ПСС (гидрогель 2). Изучение структуры гидрогеля методами КСР-спектроскопии, а также спектрофотометрическое изучение вещества, вымываемого с поверхности гидрогеля, показали, что цепи ПЭДОТ образуют комплексы с ксантаном. При этом изучение электронного состояния ПЭДОТ в гидрогелях оптическим методом продемонстрировало, что ксантан таким образом допирует цепи ПЭДОТ. Благодаря такому допированию гидрогель 2 имеет наиболее выраженные полупроводниковые свойства, необходимые в разрабатываемой технологии.

Экспериментально было показано, что длительность переходного процесса в физиологическом растворе при включении внешнего напряжения, обусловленная установлением равновесного ДЭС на поверхности электродов, составляет не более 5 секунд, в гидрогеле 2 этот процесс занимает менее 3 секунд. Таким образом, более длительные импульсы позволяют не учитывать вклад переходных процессов. Наблюдаемое сокращение времени переходного процесса, связано с наличием в набухшем гидрогеле 2 переноса заряда посредством дырочной проводимости ПЭДОТ ПСС. Данное утверждение явным образом подтверждается моделью, построенной благодаря результатам импедансной спектроскопии (рисунок 40г). Этой же моделью было показано, что ПЭДОТ ПСС обеспечивает снижение контактного сопротивления между металлическим электродом и проводящим гидрогелем на 3 порядка.

Из эксперимента по исследованию влияния внешнего поля на гидрогель 2 выяснилось, что диффузия подвижных ионов сказывается на электронном состоянии ПЭДОТ ПСС. В данном случае следует учитывать, что на промежутке воздействия 30 секунд кардинальных изменений не происходило. К тому же излишне оптимистично полагать, что в первых же экспериментах с прототипом будут достигнуты значения

напряжений, сопоставимых с использованным напряжением в эксперименте 0,3 В. Таким образом, динамическим изменением электронного состояния ПЭДОТ ПСС в гидрогеле можно пренебречь.

Спектрофотометрический эксперимент показал, что поверхность гидрогеля состоит из входящих в его состав ПВС, ксантана и в значительно меньшей степени ПСС, а также цепей ПЭДОТ в комплексе с ПСС или ксантаном. Полимерные цепи, помимо цепей ПЭДОТ, за счет диссоциации ионогенных групп в присутствии раствора заряжены отрицательно и имеют отрицательный дзета-потенциал [57; 108; 113–117]. ПЭДОТ хоть и может в окисленном состоянии иметь избыточный положительный заряд, его размер меньше каркасных цепей ПСС, из чего уже можно заключить, что наличия одних цепей ПЭДОТ недостаточно, чтобы «перезарядить» поверхность гидрогеля.

Как уже ранее отмечалось в первой главе, проводимость заряженной поверхности может ослабить потенциал потока. Экспериментально показано, что цепи ПЭДОТ, обеспечивающие объемную дырочную проводимость гидрогеля, образуют комплексы с ксантаном, в том числе, на поверхности гидрогеля. Однако поверхность гидрогеля имеет пористо-волоконистую структуру, поэтому допустимо предполагать, что наличие ПЭДОТ на поверхности незначительно сказывается на электрических свойствах этой поверхности. Косвенно этот факт подтверждает то, что влияние поверхностных эффектов на импедансные спектры обнаружить не удалось. Также следует учитывать, что наличие дырочной проводимости в объеме набухшего гидрогеля потенциально может при определенных условиях экранировать внешнее электростатическое поле.

3.4.2. Потенциал потока в канале с гидрогелевыми стенками: величина и особенности

Основным для данного исследования результатом эксперимента с первой проточной камерой является подтверждение наличия электрокинетического эффекта в потоке электролита в присутствии гидрогелевых обкладок. Периодические остановки перистальтического насоса через каждые 30 с порождали скачки разности потенциалов между электродами в потоке до и после гидрогеля. Величина скачков доходила до 200 мВ. При этом, потенциалы на всех остальных четырех электродах оставались стабильными. Иными словами, природа наблюдаемых скачков напряжения заключалась в кратковременном локальном изменении ионного окружения двух указанных электродов. Данный эффект является следствием разделения ионных плотностей в канале под действием потока электролита, то есть как раз искомым электрокинетическим эффектом, называемым потенциалом потока.

Форма канала, по которому течет электролит, и геометрия заряженной поверхности, как уже объяснялось в первой главе, оказывают существенное влияние на величину потенциала потока. Конструкция второй камеры позволяет реализовать ламинарный поток по всей поверхности гидрогеля, что должно обеспечить более стабильную и эффективную генерацию. Также положение гидрогеля во второй проточной камере имитирует положение гидрогеля в шунте, который частично заменяет гидрогелем стенку кровеносного канала.

На рисунке 42а изображена вторая проточная камера для измерения в конфигурациях электродов П1 и П2. Результаты измерений с использованием конфигурации электродов П2 получились сильно зашумленными внешними источниками, поэтому однозначно выделить из них какую-либо тенденцию оказалось затруднительно. Измерения в конфигурациях П1 и П3, напротив, дали согласованные и наиболее важные для данной работы результаты. Подробно о П3 речь пойдет уже в следующем подразделе. Импульсы включения постоянного потока вызывали монотонный рост токов и напряжений через пары электродов П1 и П3, что в очередной раз подтвердило наличие электрокинетического эффекта в потоке электролита по поверхности проводящего гидрогеля. На рисунке 42б-в приведен пример экспериментальных данных.

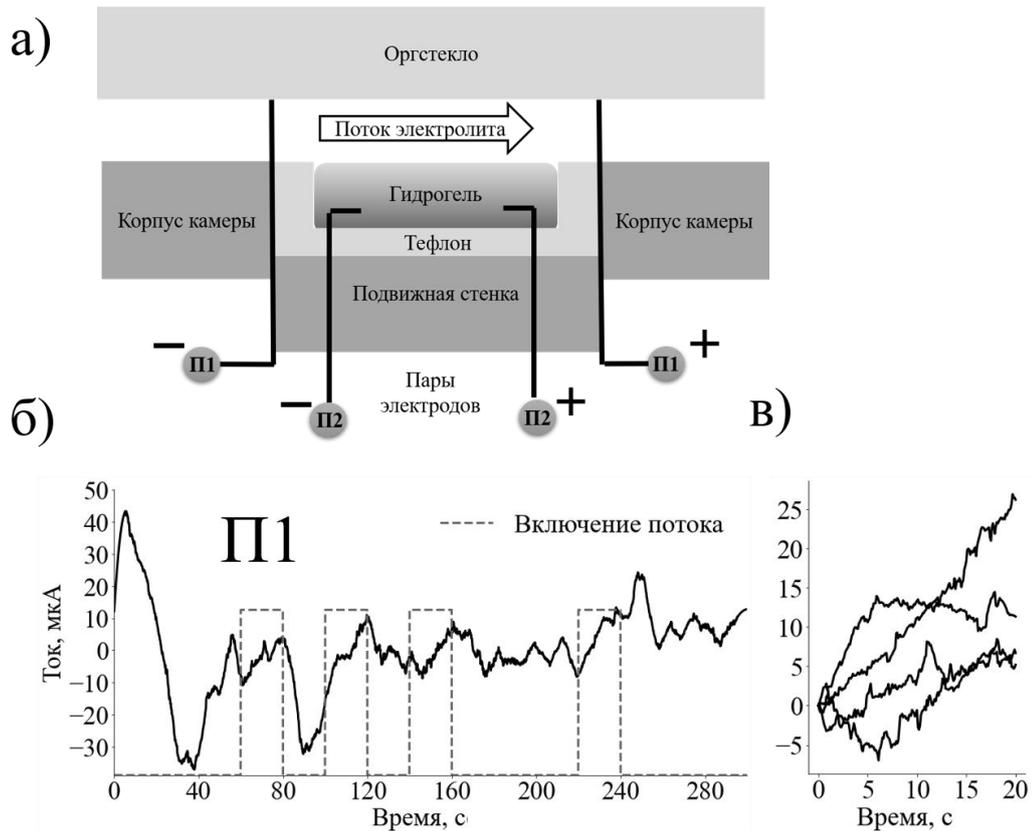


Рисунок 42. Схема измерений во второй проточной камере в конфигурациях пар электродов П1 и П2 (а); в качестве примера одного периода измерений электрокинетических эффектов показаны рост тока через П1, вызванные включением потока электролита (б); справа от исходных данных изображены изменения соответствующих величин без низкочастотного фона в период включения потока (в).

Наблюдаемый электрокинетический эффект значительно отличается от тех, что можно наблюдать в системах с твердой поверхностью. В поставленном на второй проточной камере эксперименте электрокинетический эффект с включением потока проявлялся и рос монотонно, в то время как в системах с твердой поверхностью потенциал потока возникает практически мгновенно [31; 118–120] и не зависит от времени. Хотя гидрогель – во всех смыслах инертный объект, ранее проведенные исследования в данной работе доказывают, что наблюдаемые явления для 20 секундных периодов включения потока нельзя объяснить исследуемыми ранее переходными процессами, связанными с установлением электрического равновесия, макроскопическими изменениями или изменениями степени окисления проводящего полимера. Таким образом, наблюдаемый эффект однозначно заслуживает определения «аномальный».

Обсудим причины наблюдаемого аномального электрокинетического эффекта. С включением прокачки электролита потенциал потока растет, что соответствует росту напряжения на П1. Напомним, что положительный полюс в конфигурации П1 находится после гидрогеля по направлению потока (рисунок 42а). Если схематично представить явление потенциала потока в виде смещения обкладок плоского конденсатора, то можно прийти к выводу, что постепенный рост потенциала потока вызван постепенным ростом отрицательного заряда на поверхности гидрогеля. Отрицательный знак эффективного заряда поверхности согласуется с изначальными предположениями.

Далее рассмотрим механизм возникновения и постепенного роста отрицательного заряда на поверхности гидрогеля при включении потока электролита. Наблюдаемый процесс динамического изменения эффективного заряда поверхности имеет отчасти механическую природу. Поверхность гидрогеля представляет собой «лес» (Рисунок 43) [55; 107; 121; 122] из концов входящих в его состав полимеров. Хвосты этих полимеров, как уже ранее обсуждалось, за счет диссоциации заряжены отрицательно. С учетом того, какое количество воды может поглощать и удерживать гидрогель, в состоянии покоя лес из полимерных хвостов набухшего гидрогеля достаточно разрежен. Молекулы воды и растворенные ионы свободно проникают между хвостами и экранируют весь заряд ионогенных групп. ПЭДОТ, образующий комплекс с ксантаном, тоже участвует в процессе экранирования эффективного заряда гидратированных хвостов ксантана. То есть до включения потока поверхность гидрогеля не имеет эффективного заряда. После включения потока сила трения начинает «прижимать» полимерные хвосты к поверхности гидрогеля, таким образом, ранее отличавшаяся по строению от основного объема поверхность, начинает приближаться по структуре к основному объему. Из-за новой геометрии поверхности заряд ионогенных групп уже не может быть полностью экранирован, вследствие чего формируется отрицательно заряженная поверхность, и сопутствующий этому потенциал потока возрастает.

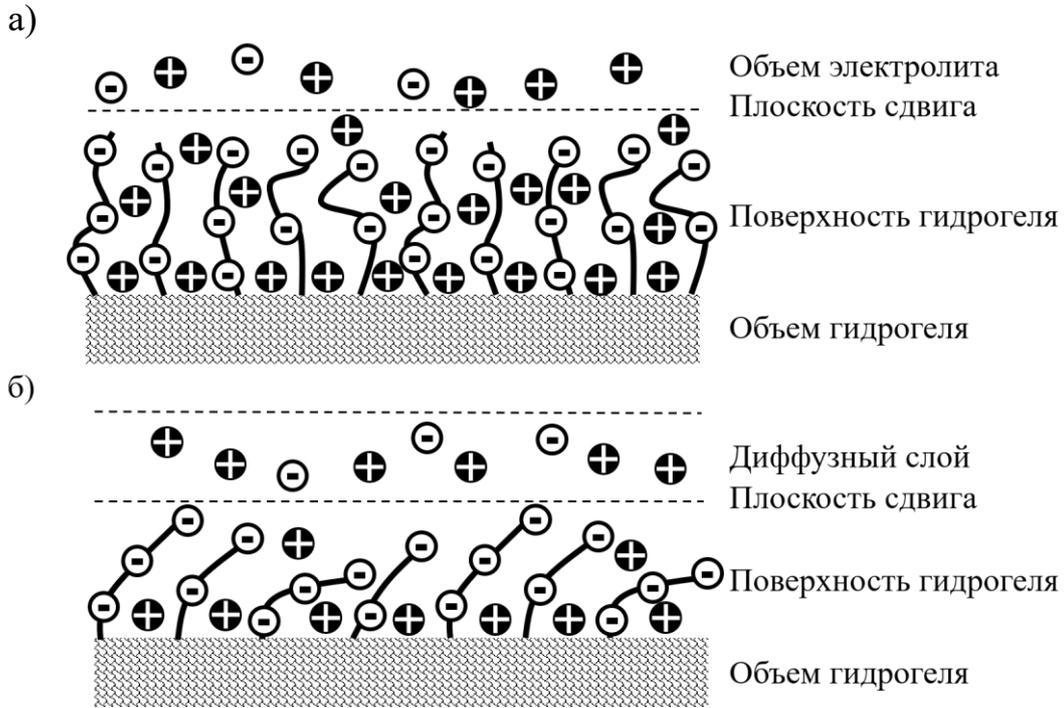


Рисунок 43. Схематичное изображение поверхности гидрогеля в нейтральном состоянии в неподвижной среде (а); в присутствии потока, вызывающего постепенное приближение структуры поверхности к структуре объема гидрогеля и формирование заряженной отрицательно поверхности (б).

На формирование поверхности с отрицательным эффективным зарядом могут влиять также и процессы надмолекулярного масштаба. Благодаря особенности производства криогели и имеют пористую структуру. Из-за сложной геометрии слои жидкости на поверхности гидрогеля в момент включения потока остаются частично неподвижными. Более разреженные ячейки полимерной матрицы верхних слоев гидрогеля под действием потока релаксируют и сжимаются. Таким образом поверхность гидрогеля выравнивается, а приповерхностные слои растворителя приходят в движение, что и обеспечивает рост потенциала потока.

Приведем оценку вырабатываемой устройством мощности, имеющую основную технологическую значимость. Эксперименты со второй проточной камерой позволяют только опосредованно оценить среднюю мощность электрической генерации. Поскольку измеряемые токи и напряжения имели маленькие значения, то они могли быть измерены только в отдельных экспериментах. Поэтому оценка средней мощности за период включения проводилась с допущением, что условия измерений были одинаковы. В итоге, если исключить низкочастотный фон, за 20 секунд на электродах в конфигурации П1 вырабатывается в среднем 10 ± 2 нВт.

3.4.3. Альтернативная генерация, гидрогель в качестве электрода.

Конфигурация электродов ПЗ (рисунок 44а) представляет из себя альтернативный способ электрогенерации в потоке электролита. Как и в случае П1, электрокинетический эффект явно выражен, что можно увидеть из рисунка 44б-в: при включении потока электролита на ПЗ наблюдается падение напряжения. В данной конфигурации при импульсах в 20 секунд средняя вырабатываемая мощность составляет 25 ± 5 нВт. Наибольшая длительность импульса, которую допускал инфузионный насос, составляла 1000 с, однако следует учитывать, что на таких временных масштабах в производимые измерения могут вносить вклад релаксационные процессы. На длительном интервале средняя мощность, получаемая в конфигурации ПЗ, достигала 180 ± 15 нВт.

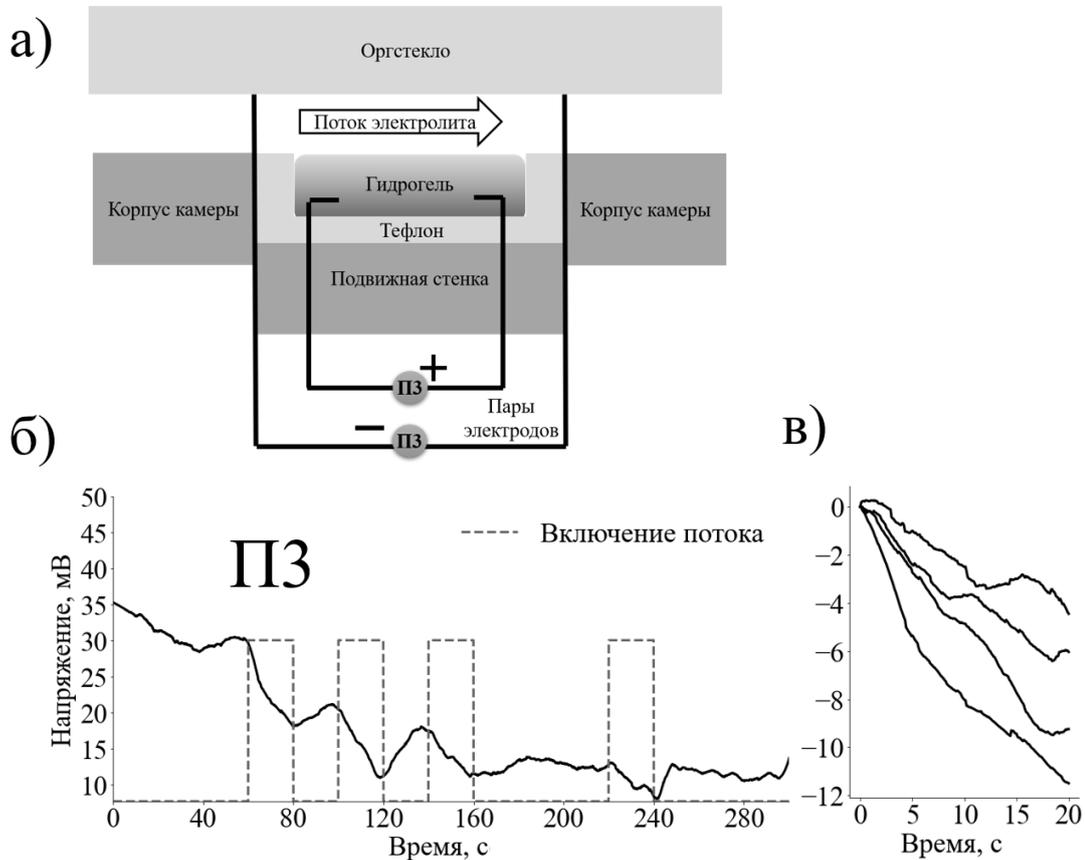


Рисунок 44. Схема измерений во второй проточной камере в конфигурации пар электродов ПЗ (а); в качестве примера одного периода измерений электрокинетических эффектов показано падение напряжения на ПЗ, вызванное включением потока электролита (б); справа от исходных данных изображены изменения соответствующих величин без низкочастотного фона в период включения потока (в).

Далее следует пояснить наблюдаемую разницу между измерениями в конфигурациях П1 и П3. Фундаментальные явления, лежащие в основе обоих экспериментов одинаковые. Если быть точнее, в обоих случаях наблюдается один и тот же электрокинетический эффект. Причина «аномальности» наблюдаемого электрокинетического эффекта тоже одинаковая и состоит в уже описанном постепенном формировании поверхности с эффективным отрицательным зарядом. Для того, чтобы наглядно продемонстрировать связь двух экспериментов, обратимся к рисунку 45. Ранее уже пояснялось, что ДЭС в самом упрощенном виде может быть представлен как плоский конденсатор. Причиной возникновения тангенциального по отношению к поверхности поля является условный сдвиг этих обкладок. Причем в классической модели уровень сдвига соответствует скорости потока. В проведенных экспериментах за отрицательную обкладку можно принять гидрогель с неподвижным слоем жидкости на его поверхности и отрицательным эффективным зарядом, а электролит над плоскостью сдвига – за положительную обкладку. В этом случае не сложно представить концептуальную разницу в измерительных конфигурациях П1 и П3, изображенную на рисунке 45.

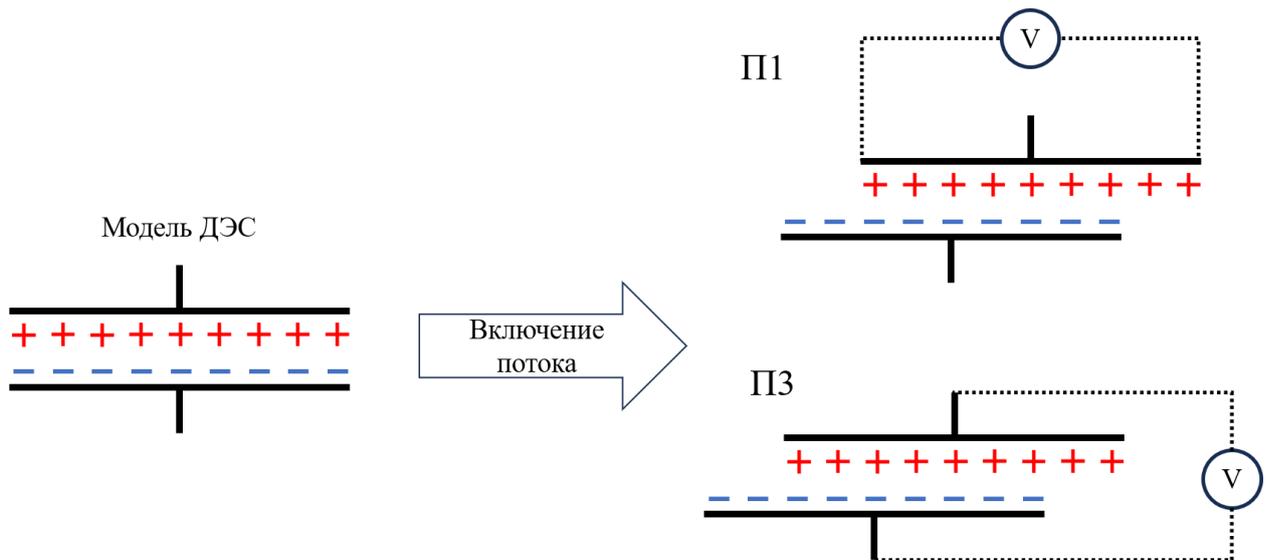


Рисунок 45. Схематичное представление разных подходов к измерению потенциала потока.

Глядя на схематичные изображения П1 и П3 несложно понять причину, по которой вырабатываемая мощность на П3 больше, чем на П1. И здесь очень важно подчеркнуть, что в классических системах конфигурация П3 практически не осуществима. Дело в том, что в каналах с твердой гладкой стенкой заряженная поверхность должна быть диэлектриком, чтобы мог наблюдаться потенциал потока. А твердая поверхность, которая может иметь низкую поверхностную проводимость не за счет материала, а за счет сложной формы, как

уже пояснялось в первой главе, может быть небезопасна для медицинского применения. Использование проводящего, эластичного и волокнистого материала как раз решает все эти проблемы. Использование гидрогеля одновременно в качестве рабочего тела и электрода отличает представленную технологию от всех ранних исследований.

3.4.4. Комментарии к результатам и перспективы предлагаемой технологии

В заключение текущего раздела следует дать комментарии по поводу достигнутого результата и перспектив дальнейшего развития технологии в целом. Экспериментально было продемонстрировано наличие аномального электрокинетического эффекта в потоке электролита по поверхности проводящего гидрогеля и дана оценка достигнутой мощности на первом прототипе. Аномальный электрокинетический эффект – это первый важный результат. Не исключено, что для полного описания наблюдаемого явления предложенную механо-молекулярную интерпретацию можно дополнить и другими процессами. На текущий момент наиболее простой способ прямо подтвердить или опровергнуть предложенное объяснение – молекулярное моделирование. Однако этот способ сопровождается серьезными трудностями. В ходе такого моделирования требуется учитывать межмолекулярные взаимодействия жидкой и полимерной фазы, гидромеханику, электростатическое взаимодействие, механическую упругость полимеров и многое другое. К тому же моделирование надо проводить на масштабе, на порядки превышающем молекулярный, а это уже серьезная технико-вычислительная проблема из-за большого количества объектов, участвующих в вычислении. Тем не менее, несмотря на высокую сложность подобной работы, результатом может стать доказательство, что гидрогели – это принципиально новый класс технологий аморфных электрических элементов, имеющих обратную связь не только от изменения параметров рабочей системы, но и от времени.

Для того, чтобы сделать автономными какие-либо реальные имплантируемые устройства, величинам мощности продемонстрированного прототипа электрокинетического генератора не хватает еще одного порядка. Несмотря на это, выполненная работа в достаточной степени обосновывает перспективность такого варианта генерации. Во-первых, даже полученные мощности могут иметь потенциальное практическое применение. Напомним, что даже неполный возврат расходуемой электроэнергии в контур имплантируемого устройства продлевает время его работы в $k/(k-1)$ раз, где k – это отношение потребляемой мощности к производимой генератором. То есть технология текущего уровня имеет потенциальную возможность продлить время работы кардиостимулятора, примерно на 10 %. Помимо этого, даже маломощный постоянный

генератор может хорошо работать в связке с другим, возможно, менее стабильным постоянным генератором, например биотопливным элементом [24].

Во-вторых, по некоторым техническим причинам и из-за сложности полноценной симуляции живого кровотока, полученные цифры не являются предельными для используемых гидрогеля и прототипа. Согласно предлагаемому описанию механизма аномального электрокинетического эффекта, рост потенциала потока должен иметь предел насыщения. Однако во время самого длительного импульса потока в 1000 секунд, допустимого установкой, предел роста токов/напряжений не был достигнут. В классической модели Гельмгольца-Смолуховского [31] потенциал потока линейно зависит от перепада давления в канале, то есть положительно коррелирует со скоростью потока. В реальных кровеносных каналах, сравнимых по площади сечения с каналом в установке, средняя скорость потока может быть больше на порядок [123–126].

Помимо всего перечисленного, концепция представленной технологии предлагает относительно легко адаптируемую и безопасную конструкцию. Более того, концепция предполагает достаточно широкий спектр конструктивных возможностей для повышения эффективности работы устройства. В качестве примеров можно привести способы модификации заряженной поверхности:

- Использовать более физиологичную форму, то есть цилиндрический канал, в том числе, с несколькими последовательно расположенными элементами.
- Модифицировать структуру используемого гидрогеля:
 - Изменить пористость поверхности за счет количества циклов заморозки гидрогеля на стадии синтеза.
 - Изменить эффективный заряд поверхности за счет соотношения структурных компонент с сохранением стабильности и степени окисления проводящего полимера.
 - Изменить выраженность полупроводниковых свойств гидрогеля за счет концентрации ПЭДОТ ПСС.
- Использовать гидрогель другого состава.

ВЫВОДЫ К ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

Для целей исследования электрокинетического эффекта в потоке электролита по заряженной поверхности были успешно синтезированы три вида биосовместимых проводящих гидрогелей (криогелей). Структура полученных физически связанных гидрогелей получилась стабильной и устойчивой к коллапсу. При длительном наблюдении в статичных средах потери массы у гидрогелей не наблюдалось. Также экспериментально был исключен риск коллапса в условиях изменяющегося ионного окружения, по крайней мере относительно ионов соли NaCl.

Разработанный в рамках данной диссертационной работы метод обработки КРС-спектров позволил сравнить состояния ПЭДОТ ПСС в разных образцах и определить, что в гидрогеле, состоящем из ПВС, ксантана и ПЭДОТ ПСС (гидрогель 2), проводящий полимер имеет самый большой процент окисленных молекул. Вымывание цепей ПСС с поверхности гидрогеля без ПЭДОТ, определенное спектрофотометрией, деформация молекулярной цепи ПЭДОТ и большая биполярная фаза, определенные КРС-методами, свидетельствуют о том, что в синтезированном гидрогеле цепи ПЭДОТ образуют комплексы с ксантаном. То есть ксантан, как предполагалось изначально, помимо функции каркасного компонента, выступает в роли допанта для ПЭДОТ. Результаты указывают на то, что гидрогель 2 имеет наиболее выраженные полупроводниковые свойства, поэтому он был выбран для основных экспериментов по наблюдению электрокинетических эффектов.

Разработанный в рамках данной работы алгоритм поиска эквивалентных электрических цепей позволил построить математические модели импедансных свойств полученных гидрогелей без ПЭДОТ ПСС и с добавлением проводящего полимера (гидрогели 1 и 2 соответственно). Обладающий дырочной проводимостью, проводящий полимер создает контур переноса заряда через объем гидрогеля. Более того, за счет того, что цепи ПЭДОТ образуют комплекс с ксантановыми цепями, проводящий полимер имеет прямой контакт с электродами и тем самым, как показывают полученные модели, снижает контактное сопротивление гидрогеля на 3 порядка. Добавление ПЭДОТ ПСС в гидрогели изначально планировалось, в том числе для снижения контактного сопротивления гидрогеля, и подтверждение данной гипотезы имеет весьма важное прикладное значение.

Проводящий полимер не только придает гидрогелю полупроводниковые свойства, но и способствует стабилизации гидрогеля в присутствии ионного окружения. Благодаря своей гидрофильной природе, ПЭДОТ ПСС способствует большему набуханию гидрогеля. В то же время, диффундирующие в объем гидрогеля ионы растворенной соли NaCl экранируют эффективный заряд растворенных полимеров, понижают степень их

гидратации и тем самым уменьшают объем набухшего гидрогеля. Как раз по причине соединения подвижных ионов с растворенным ПЭДОТ ПСС в объеме гидрогеля 2, их разрушающее воздействие на связи между полимерами в гидрогеле 2 менее выражено, чем в гидрогеле 1.

Состав окружения гидрогеля значительно влияет на его электрофизические свойства и даже может придать гидрогелю качественно новое свойство. Подвижные ионы Na^+ проникают в набухший гидрогель и, как показали эксперименты со спектрофотометрией, соединяются с цепями ПСС, экранируя допант проводящего комплекса. Не исключено, что эти же ионы соединяются с ксантаном, производя аналогичный эффект. В отсутствие окислителя цепи ПЭДОТ восстанавливаются, сокращается количество потенциальных носителей заряда, что приводит к сокращению проводимости и выраженности полупроводниковых свойств. С другой стороны, этот же механизм приводит к возникновению нового свойства гидрогеля – возможности запасать электроэнергию. Под действием внешней разности потенциалов в гидрогеле меняется распределение подвижных ионов. Неравномерное распределение ионной плотности приводит к постепенному изменению степени окисления проводящего полимера вдоль электрического поля. В отсутствие внешней нагрузки ионная плотность выравнивается, но в гидрогеле остается градиент степени окисления от катода к аноду. Таким образом, в гидрогеле может накапливаться градиент концентрации носителей заряда, и возникать разность потенциалов вдоль этого градиента.

Благодаря проведенным вольтамперным измерениям и параметрическому моделированию, можно с уверенностью утверждать, что в наблюдаемых электрокинетических явлениях переходными электрическими явлениями, изменениями состояния проводящего полимера и макроскопическими изменениями размеров гидрогеля можно пренебречь. Эксперименты с шестью электродами в первой собранной проточной камере показали наличие электрокинетических эффектов в потоке электролита по поверхности проводящего гидрогеля.

Проявление электрокинетического эффекта в эксперименте со второй проточной камерой является нетипичным для систем с твердой заряженной поверхностью. При включении потока в системе электролит-гидрогель потенциал потока нарастает постепенно. Такое anomальное поведение связано с особенностями материала поверхности, благодаря которому заряженная поверхность с отрицательным эффективным зарядом формируется постепенно под действием потока электролита. Обнаруженное anomальное проявление электрокинетического эффекта показывает очередную перспективу

использования полученных гидрогелей, и проводящих гидрогелей в принципе, в качестве компонентов мягкой электроники.

Использование проводящего гидрогеля позволило реализовать альтернативный способ съема электроэнергии во второй проточной камере. Альтернативный вариант примерно в 2 раза увеличил эффективность электрокинетической генерации, относительно его классического формата. Подобный вариант является отличительной особенностью и одним из главных новшеств представленной технологии, поскольку не может быть реализован с использованием твердотельных компонентов одновременно в качестве электрода и рабочего тела.

Результаты проведенных экспериментов позволили обосновать перспективность дальнейшего развития данной научной тематики, а также пригодность данной технологии к практическому применению в сфере энергообеспечения медицинских имплантов. Эффективная вырабатываемая мощность в проведенных экспериментах достигала 180 нВт при том, что для представленного прототипа это не предельное значение. Уже с полученными мощностями можно продлить время работы кардиостимулятора на 10%. Также данная концепция генератора может хорошо сочетаться с другими источниками энергии. Созданная установка отдаленно имитирует реальный кровоток, и приближая условия эксперимента к реальным условиям, например, увеличивая скорость потока электролита через шунт более физиологичной формы, генерируемая мощность будет неизбежно увеличиваться. Единственный параметр, предсказать влияние которого на величину генерации затруднительно – это состав электролита, приближение которого к составу крови может иметь непредсказуемый результат.

В пользу достоверности приведенных результатов и выводов свидетельствует их согласованность в контексте разных измерительных методик. Помимо представленного исследования физических явлений, полезным результатом проведенной работы также являются разработанные в ходе исследования алгоритмы: алгоритм сравнения электронного состояния ПЭДОТ ПСС в разных образцах, алгоритм поиска эквивалентной электрической цепи, а также несколько реализованных функций для обработки спектрофотометрических и КРС-спектров. Представленные цифровые методы обработки и моделирования были успешно протестированы на экспериментальных данных и позволили получить полезный научный результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного диссертационного исследования продемонстрирована принципиальная возможность создания и оценены перспективы развития технологии электрокинетической генерации на потоке физиологических жидкостей для целей энергоснабжения имплантируемых медицинских устройств. В рамках этой технологии в работе предложен рабочий концепт электрокинетического генератора, часть твердых компонент которого были заменены на проводящий, биосовместимый, имитирующий биологические ткани гидрогель.

Установлено, что наличие проводящего полимера в гидрогеле уменьшает контактное сопротивление набухшего гидрогеля с металлическим электродом на 3 порядка и делает возможным объемный перенос заряда посредством дырочной проводимости.

Зафиксирован и описан аномальный потенциал потока в спроектированном прототипе электрокинетического генератора. В отличие от известной из научной литературы линейной зависимости потенциала потока от скорости электролита, потенциала потока растет со временем при постоянной скорости за счет постепенного формирования эффективного заряда на поверхности гидрогеля из-за релаксации его приповерхностных слоев.

Продemonстрировано, как использование проводящего гидрогеля одновременно в качестве рабочего тела и электрода. позволяет реализовать более эффективный съем электроэнергии, практически не реализуемый с использованием твердых материалов. Средняя мощность которой удалось достичь на прототипе электрокинетического генератора до ее выхода на уровень насыщения составляет 180 ± 15 нВт.

Установлено, что добавление проводящего полимера к ПВС-ксантановой придает гидрогелю возможность запасать электроэнергию. Данное свойство определяется механизмом возникновения градиента концентрации носителей заряда в объеме набухшего в физиологическом растворе гидрогеля с ПЭДОТ ПСС под действием внешнего электрического поля, благодаря формированию неравномерно распределенной степени окисления проводящего полимера, вызванной диффузией подвижных ионов.

Разработан и успешно опробован ряд алгоритмов, из которых основными являются алгоритм оценки степени окисления ПЭДОТ ПСС неразрушающим методом КРС-спектроскопии и двухступенчатый алгоритм построения моделей эквивалентной электрической цепи без указания начального приближения параметров на основе метода Парзенковского дерева.

БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, заведующему кафедрой общей физики и молекулярной электроники, профессору П.К. Кашкарову за наставничество и постоянное внимание к научной работе. Также автор выражает благодарность П.М. Готовцеву, кандидату технических наук и руководителю лаборатории биотехнологий и биоэнергетики «НИЦ Курчатовский институт» за научные консультации, обсуждение результатов и ознакомление автора с широким спектром прикладных биомедицинских технологий.

Помимо этого, автор выражает признательность доктору физико-математических наук П.А. Форшу за помощь на этапе поиска научного направления, а также кандидату физико-математических наук С.В. Заботнову за полезные консультации по вопросам научных грантов. За ассистирование в части измерений, связанных с КРС-спектроскопией, измерением импедансных спектров и измерением набухания гидрогеля автор выражает благодарность кандидату физико-математических наук А.В. Павликову, а также Д.Р. Стрельцову, М.В. Вишневской, Ю.М. Паруновой и А.О. Романову.

Отдельно автор выражает искреннюю благодарность всем членам семьи за поддержку не только во время написания данной работы, но и на всем протяжении научного пути автора.

Данная диссертационная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-32-90221, «Аспиранты»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 3D-printed custom-designed prostheses for partial hand amputation: Mechanical challenges still exist / L. O'Brien, E. Cho, A. Khara [et al.] // *Journal of Hand Therapy*. – 2020. – Vol. 43. – № 4. – P. 539-542.
2. Laparoscopic placement of the LINX® system in management of severe reflux after sleeve gastrectomy / A. Hawasli, M. Sadoun, A. Meguid [et al.] // *American Journal of Surgery*. – 2019. – Vol. 217. – № 3. – P. 496-499.
3. Hench L. L. Biomaterials, artificial organs and tissue engineering / L. L. Hench, J. R. Jones. – Abington : Woodhead Publishing Limited, 2005. – 1-284 p.
4. Carpentieri J. Hierarchy of restorative space required for different types of dental implant prostheses / J. Carpentieri, G. Greenstein, J. Cavallaro // *Journal of the American Dental Association*. – 2019. – Vol. 150. – № 8. – P. 695-706.
5. Tobis J. M. New devices and technology in interventional cardiology / J. M. Tobis, I. Abudayyeh // *Journal of Cardiology*. – 2015. – Vol. 65. – № 1. – P. 5-16.
6. Neurostimulation Devices for the Treatment of Neurologic Disorders / C. A. Edwards, A. Kouzani, K. H. Lee, E. K. Ross // *Mayo Clinic Proceedings*. – 2017. – Vol. 92. – № 9. – P. 1427-1444.
7. Gastric electrical stimulation for the treatment of diabetic gastroparesis / B. Guerci, C. Bourgeois, L. Bresler [et al.] // *Diabetes and Metabolism Journal*. – 2012. – Vol. 38. – № 5. – P. 393-402.
8. Caenegem O. Van. Artificial Heart Support / O. Van Caenegem, L. M. Jacquet // *Regenerative Medicine Applications in Organ Transplantation* / eds. G. Orlando [et al.]. – Academic Press, 2014. – P. 425-444.
9. Fitzpatrick D. Implantable electronic medical devices / D. Fitzpatrick; ed. D. Fitzpatrick. – 1. – San Diego : Academic Press, 2015. – 183 p.
10. Amar A. Ben. Power approaches for implantable medical devices / A. Ben Amar, A. B. Kouki, H. Cao // *Sensors (Switzerland)*. – 2015. – Vol. 15. – № 11. – P. 28889-28914.
11. Energy Harvesting for Self-Powered Wearable Devices / A. Mohammad, M. Baker, S. Hani, I. Mohammed; eds. I. Mohammed, S. Mohamad. – 1. – Springer Cham, 2018. – 99 p.
12. Katic J. Efficient Energy Harvesting Interface for Implantable Biosensors / J. Katic. – KTH Royal Institute of Technology Stockholm, 2015. – 78 p.
13. A Critical Review of Li/Air Batteries / J. Christensen, P. Albertus, R. S. Sanchez-Carrera [и др.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – Т. 159. – № 2. – C. R1-R30.
14. Notohara H. Tin oxide electrodes in Li and Na-ion batteries / H. Notohara, K. Urita, I.

Moriguchi // Tin Oxide Materials Synthesis, Properties, and Applications / ed. M. O. Ornaghi. – Elsevier Inc., 2020. – P. 411-439.

15. Thirty-one years of clinical experience with nuclear-powered pacemakers / V. Parsonnet, J. Driller, D. Cook, S. A. Rizvi // Pacing and Clinical Electrophysiology. – 2006. – T. 29. – № 2. – C. 195-200.

16. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes / V. S. Bormashov, S. Y. Troschiev, S. A. Tarelkin [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2018. – Vol. 84. – № 2017. – P. 41-47.

17. A review of nuclear batteries / M. A. Prelas, C. L. Weaver, M. L. Watermann [et al.] // Progress in Nuclear Energy. – 2014. – Vol. 75. – P. 117-148.

18. Energy harvesting for the implantable biomedical devices: Issues and challenges / M. A. Hannan, S. Mutashar, S. A. Samad, A. Hussain // BioMedical Engineering Online. – 2014. – Vol. 13. – № 1. – P. 1-23.

19. Dagdeviren C. Energy Harvesting from the Animal/Human Body for Self-Powered Electronics / C. Dagdeviren, Z. Li, Z. L. Wang // Annual Review of Biomedical Engineering. – 2017. – Vol. 19. – № 1. – P. 85-108.

20. Yoon H. J. Nanogenerators to Power Implantable Medical Systems / H. J. Yoon, S. W. Kim // Joule. – 2020. – Vol. 4. – № 7. – P. 1398-1407.

21. Powering future body sensor network systems: A review of power sources / Y. Wang, H. Wang, J. Xuan, D. Y. C. Leung // Biosensors and Bioelectronics. – 2020. – Vol. 166. – № 112410.

22. Microsize Energy Sources for Implantable and Wearable Medical Devices / Y. V. Plekhanova, S. E. Tarasov, A. S. Somov [et al.] // Nanobiotechnology Reports. – 2019. – Vol. 14. – № 11. – P. 511-522.

23. MICROSIZE ENERGY SOURCES FOR IMPLANTABLE AND WEARABLE MEDICAL DEVICES / Y. V Plekhanova, S. E. Tarasov, A. S. Somov [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2019. – Vol. 14. – № 11. – P. 511-522.

24. Self-Powered Implantable Biosensors: A Review of Recent Advancements and Future Perspectives / P. M. Gotovtsev, Y. M. Parunova, C. G. Antipova [et al.] // Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitations / eds. M. Rai [et al.]. – Cham : Springer International Publishing, 2021. – P. 399-410.

25. Parsons R. Electrical Double Layer : Recent Experimental and Theoretical Developments / R. Parsons // Chemical Reviews. – 1990. – Vol. 90. – P. 813-826.

26. Saboorian-Jooybari H. Calculation of re-defined electrical double layer thickness in symmetrical electrolyte solutions / H. Saboorian-Jooybari, Z. Chen // Results in Physics. – 2019.

– Vol. 15. – № May. – P. 102501.

27. Духин С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем / С. Духин; ред. Б. В. Дерягин. – Киев : Наукова Думка, 1975. – 245 с.

28. Electrical power generation by mechanically modulating electrical double layers / J. K. Moon, J. Jeong, D. Lee, H. K. Pak // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4. – P. 1486-1487.

29. Environmentally friendly power generator based on moving liquid dielectric and double layer effect / D. H. Huynh, T. C. Nguyen, P. D. Nguyen [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – № 26708. – P. 1-10.

30. Graphene Platforms for Smart Energy Generation and Storage / M. Ye, Z. Zhang, Y. Zhao, L. Qu // *Joule*. – 2018. – Vol. 2. – P. 245-268.

31. Fan B. Enhanced voltage generation through electrolyte flow on liquid-filled surfaces / B. Fan, A. Bhattacharya, P. R. Bandaru // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – № 4050. – P. 1-7.

32. Squires T. M. Electrokinetic flows over inhomogeneously slipping surfaces / T. M. Squires // *Physics of Fluids*. – 2008. – Vol. 20. – № 9.

33. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density / W. Xu, H. Zheng, Y. Liu [et al.] // *Nature*. – 2020. – Vol. 578. – № 7795. – P. 392-396.

34. Capillary driven electrokinetic generator for environmental energy harvesting / C. Li, K. Liu, H. Liu [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – Vol. 90. – P. 81-86.

35. The mechanics of the circulation / C. G. Caro, T. G. Pedley, R. C. Schroter, W. A. Seed; eds. C. G. Caro, T. G. Pedley, R. C. Schroter, W. A. Seed. – 1. – Oxford : Oxford University Press, 1978. – 527 p.

36. Contact-Lens Biosensors / R. Chang Tseng, C.-C. Chen, S.-M. Hsu, H.-S. Chuang // *Sensors*. – 2018. – Vol. 18. – № 8. – P. 2651.

37. Active removal of inorganic phosphate from cerebrospinal fluid by the choroid plexus / P. M. Guerreiro, A. M. Bataille, S. L. Parker, J. L. Renfro // *American Journal of Physiology*. – 2014. – Vol. 306. – № 11. – P. 1275-1284.

38. Hladky S. B. Mechanisms of fluid movement into , through and out of the brain : evaluation of the evidence / S. B. Hladky, M. A. Barrand // *Fluids and Barriers of the CNS*. – 2014. – Vol. 11. – № 26. – P. 1.

39. The composition, function and role of saliva in maintaining oral health : A review / B. Kumar, N. Kashyap, A. Avinash [et al.] // *International Journal of Contemporary Dental and Medical Reviews*. – 2017.

40. Dietzel M. Flow and streaming potential of an electrolyte in a channel with an axial

- temperature gradient / M. Dietzel, S. Hardt // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2017. – Vol. 813. – P. 1060-1111.
41. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena / A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2005. – Vol. 77. – № 10. – P. 1753-1805.
42. Kumar S. The EDL Effect in Microchannel Flow : A Critical Review / S. Kumar // *International Journal of Advanced Computer Research*. – 2013. – Vol. 3. – № 4. – P. 242-250.
43. Bahram M. An Introduction to Hydrogels and Some Recent Applications / M. Bahram, N. Mohseni // *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels* / ed. S. B. Majee. – London : IntechOpen, 2016. – P. 266.
44. Aswathy S. H. Commercial hydrogels for biomedical applications / S. H. Aswathy, U. Narendrakumar, I. Manjubala // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – № 4. – P. e03719.
45. Translational Applications of Hydrogels / S. Correa, A. K. Grosskopf, H. Lopez Hernandez [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 121. – № 18. – P. 11385-11457.
46. Philippova O. E. Responsive polymer gels / O. E. Philippova // *Polymer Science - Series C*. – 2000. – Vol. 42. – № 2. – P. 208-228.
47. Instant tough bonding of hydrogels for soft machines and electronics / D. Wirthl, R. Pichler, M. Drack [et al.] // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3. – № 6. – P. 1-10.
48. Yang C. Hydrogel ionotronics / C. Yang, Z. Suo // *Nature Reviews Materials*. – 2018. – Vol. 3. – P. 125-142.
49. Nayak A. K. Introduction to polymeric gels / A. K. Nayak, B. Das // *Polymeric Gels* / eds. P. Kunal, I. Banerjee. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2018. – P. 3-27.
50. Stimuli-Responsive Polymer Systems / D. Kuckling, A. Doering, F. Krahl, K.-F. Arndt // *Polymer Science: A Comprehensive Reference* / eds. K. Matyjaszewski, M. Möller. – Elsevier B.V., 2012. – Vol. 8. – P. 377-413.
51. Hydrogels-Promising Candidates for Tissue Engineering / C. K. Sudhakar, N. Upadhyay, A. Jain [et al.] // *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering* / eds. T. Sabu [et al.]. – Norwich : Elsevier Inc., 2015. – P. 77-94.
52. Maitra J. Cross-linking in Hydrogels - A Review / J. Maitra, V. K. Shukla // *American Journal of Polymer Science*. – 2014. – Vol. 4. – № 2. – P. 25-31.
53. Vega S. L. Recent advances in hydrogels for cartilage tissue engineering / S. L. Vega, M. Y. Kwon, J. A. Burdick // *European Cells and Materials*. – 2017. – Vol. 33. – P. 59-75.
54. Brazel C. S. Dimensionless analysis of swelling of hydrophilic glassy polymers with subsequent drug release from relaxing structures / C. S. Brazel, N. A. Peppas // *Biomaterials*. –

1999. – Vol. 20. – № 8. – P. 721-732.

55. Shoaib T. Advances in Understanding Hydrogel Lubrication / T. Shoaib, R. M. Espinosa-Marzal // *Colloids and Interfaces*. – 2020. – Vol. 4. – № 4. – P. 54.

56. Jiang S. PVA hydrogel properties for biomedical application / S. Jiang, S. Liu, W. Feng // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2011. – Vol. 4. – № 7. – P. 1228-1233.

57. Investigation of the polyvinyl alcohol stabilization mechanism and adsorption properties on the surface of ternary mixed nanooxide AST 50 (Al₂O₃–SiO₂–TiO₂) / M. Wisniewska, I. Ostolska, K. Szewczuk-Karpisz [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2015. – Vol. 17. – № 12.

58. Electroconductive PEDOT:PSS-based hydrogel prepared by freezing-thawing method / P. M. Gotovtsev, G. U. Badranova, Y. V. Zubavichus [et al.] // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5. – № 9. – P. e02498.

59. Pazos V. Polyvinyl alcohol cryogel: Optimizing the parameters of cryogenic treatment using hyperelastic models / V. Pazos, R. Mongrain, J. C. Tardif // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2009. – Vol. 2. – № 5. – P. 542-549.

60. Petri D. F. S. Xanthan gum: A versatile biopolymer for biomedical and technological applications / D. F. S. Petri // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol. 132. – № 23. – P. 42035.

61. Conducting Polymers and Composites / A. A. Baleg, M. Masikini, S. V. John [et al.] // *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. / eds. M. Jafar Mazumder [et al.]. – Springer, Cham, 2018. – P. 1-54.

62. Review on application of PEDOTs and PEDOT : PSS in energy conversion and storage devices / K. Sun, S. Zhang, P. Li [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – Vol. 26. – P. 4438–4462.

63. Pérez-Madrugal M. del M. Design and bioapplication of nanointerfaces based on conducting polymers / M. del M. Pérez-Madrugal. – Universitat Politècnica de Catalunya, 2015. – 440 p.

64. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment / J. Ouyang, Q. Xu, C. W. Chu [et al.] // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – № 25. – P. 8443-8450.

65. Effect of PEDOT : PSS content on structure and properties of PEDOT : PSS / poly (vinyl alcohol) composite fiber / X. Wang, G. Feng, M. Li, M. Ge // *Polymer Bulletin*. – 2019. – Vol. 76. – P. 2097–2111.

66. Biopolymer-based hydrogels for encapsulation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles prepared by the freezing/thawing method / G. U. Badranova, P. M. Gotovtsev, Y. V. Zubavichus [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 223. – P. 16-20.
67. Array programming with NumPy / C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt [et al.] // *Nature*. – 2020. – Vol. 585. – № 7825. – P. 357-362.
68. McKinney W. Data structures for statistical computing in python / W. McKinney, Others // *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*. – 2010. – Vol. 445. – P. 51-56.
69. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python / P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant [et al.] // *Nature Methods*. – 2020. – Vol. 17. – P. 261-272.
70. Scikit-learn: Machine Learning in Python / F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort [et al.] // *Journal of Machine Learning Research*. – 2011. – Vol. 12. – P. 2825-2830.
71. Seabold S. statsmodels: Econometric and statistical modeling with python / S. Seabold, J. Perktold // *9th Python in Science Conference*. – 2010.
72. Bergstra J. Making a Science of Model Search: Hyperparameter Optimization in Hundreds of Dimensions for Vision Architectures / J. Bergstra, D. Yamins, D. Cox // *Proceedings of the 30th International Conference on Machine Learning : Proceedings of Machine Learning Research* / eds. S. Dasgupta, D. McAllester. – Atlanta, Georgia, USA : PMLR, 2013. – Vol. 28. – P. 115-123.
73. impedance.py: A Python package for electrochemical impedance analysis / M. D. Murbach, B. Gerwe, N. Dawson-Elli, L. Tsui // *Journal of Open Source Software*. – 2020. – Vol. 5. – № 52. – P. 2349.
74. Hunter J. D. Matplotlib: A 2D graphics environment / J. D. Hunter // *Computing in Science & Engineering*. – 2007. – Vol. 9. – № 3. – P. 90-95.
75. Inc. P. T. Collaborative data science / P. T. Inc. – Montreal, QC : Plotly Technologies Inc., 2015.
76. Flory P. J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity / P. J. Flory, J. Rehner // *The Journal of Chemical Physics*. – 1943. – Vol. 11. – № 11. – P. 512-520.
77. Flory P. J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling / P. J. Flory, J. Rehner // *The Journal of Chemical Physics*. – 1943. – Vol. 11. – № 11. – P. 521-526.
78. Islam M. R. Modeling swelling behavior of hydrogels in aqueous organic solvents / M. R. Islam, S. Tanveer, C. C. Chen // *Chemical Engineering Science*. – 2021. – Vol. 242. – P. 116744.
79. Kwei T. K. Diffusion in Glassy Polymers. I / T. K. Kwei, H. M. Zupko // *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. – 1969. – Vol. 7. – № 5. – P. 867-877.
80. Frisch H. L. Diffusion in Glassy Polymers. II. / H. L. Frisch, T. T. Waxg, T. K. Kwei //

- Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. – 1969. – Vol. 7. – № 5. – P. 879-887.
81. Wang T. T. Diffusion in Glassy Polymers. III / T. T. Wang, T. K. Kwei, H. L. Frisch // Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. – 1969. – Vol. 7. – № 12. – P. 2019-2028.
82. Models of hydrogel swelling with applications to hydration sensing / T. L. Porter, R. Stewart, J. Reed, K. Morton // Sensors. – 2007. – Vol. 7. – № 9. – P. 1980-1991.
83. The Hill equation : a review of its capabilities in pharmacological modelling / S. Goutelle, M. Maurin, F. Rougier [et al.] // Fundamental and Clinical Pharmacology. – 2008. – Vol. 22. – № 6. – P. 633-648.
84. Savitzky A. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. / A. Savitzky, M. J. E. Golay // Analytical Chemistry. – 1964. – Vol. 36. – № 8. – P. 1627-1639.
85. White H. A Heteroskedasticity-Consistent Covariance Matrix Estimator and a Direct Test for Heteroskedasticity / H. White // Econometrica. – 1980. – Vol. 48. – № 4. – P. 817-838.
86. Optimization of the rolling-circle filter for Raman background subtraction. / N. N. Brandt, O. O. Brovko, A. Y. Chikishev, O. D. Paraschuk // Applied spectroscopy. – 2006. – Vol. 60. – № 3. – P. 288-293.
87. Pearson K. LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space / K. Pearson // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1901. – Vol. 2. – № 11. – P. 559-572.
88. Hyvärinen A. Independent Component Analysis. Indep. Compon. Anal. / A. Hyvärinen, K. Juha, E. Oja; eds. A. Hyvärinen, K. Juha, E. Oja. – 1. – New York : John Wiley & SONS, inc., 2001. – 504 p.
89. Łapkowski M. Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - 'in situ' conductivity and spectroscopic investigations / M. Łapkowski, A. Proń // Synthetic Metals. – 2000. – Vol. 110. – № 1. – P. 79-83.
90. Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s: Spectroscopic study and electrochemical characterization / F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – Vol. 11. – № 5. – P. 1378-1382.
91. Handheld and automated ultrasonic spray deposition of conductive PEDOT:PSS films and their application in AC EL devices / F. Ely, A. Matsumoto, B. Zoetebier [et al.] // Organic Electronics. – 2014. – Vol. 15. – № 5. – P. 1062-1070.
92. In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT) / S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson [et al.] // Macromolecules. – 1999. – Vol. 32. – № 20. – P. 6807-6812.

93. Optical study and vibrational analysis of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT) / S. Garreau, G. Louam, S. Lefrant [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1999. – Vol. 101. – № 1. – P. 312-313.
94. Transport and vibrational properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers / J. L. Duvail, P. Rétho, S. Garreau [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2002. – Vol. 131. – № 1-3. – P. 123-128.
95. Vibrational studies of a series of α -oligothiophenes as model systems of polythiophene / G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, D. Fichou // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – № 29. – P. 11399-11404.
96. SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF PEDOT:PSS CONDUCTING POLYMER BY RESONANCE RAMAN AND SERRS SPECTROSCOPIES / P. V. Almeida, C. M. S. Izumi, H. F. Dos Santos, A. C. Sant'Ana // *Química Nova*. – 2019. – Vol. 42. – № 9. – P. 1073-1080.
97. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium / E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2009. – Vol. 159. – № 5-6. – P. 406-414.
98. Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / W. W. Chiu, J. Travaš-Sejdić, R. P. Cooney, G. A. Bowmaker // *Synthetic Metals*. – 2005. – Vol. 155. – № 1. – P. 80-88.
99. Studies of dopant effects in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using Raman spectroscopy / W. W. Chiu, J. Travaš-Sejdić, R. P. Cooney, G. A. Bowmaker // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 37. – № 12. – P. 1354-1361.
100. Ida T. Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile / T. Ida, M. Ando, H. Toraya // *Journal of Applied Crystallography*. – 2000. – Vol. 33. – № 6. – P. 1311-1316.
101. Irvine J. T. S. Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy / J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West // *Advanced Materials*. – 1990. – Vol. 2. – № 3. – P. 132-138.
102. Algorithms for Hyper-Parameter Optimization / J. Bergstra, R. Bardenet, Y. Bengio, B. Kégl // *25th Annual Conference on Neural Information Processing Systems*. – 2011.
103. Eikerling M. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells / M. Eikerling, A. A. Kornyshev // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – Vol. 475. – № 2. – P. 107-123.
104. Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy / J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163. – № 7. – P. A1373-A1387.

105. Polarons , bipolarons , and absorption spectroscopy of PEDOT / I. V. Zozoulenko, A. Singh, S. K. Singh [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – № 1. – P. 83–94.
106. The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method / Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – Vol. 9. – № 1. – P. 557.
107. Yuk H. Hydrogel bioelectronics / H. Yuk, B. Lu, X. Zhao // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – № 6. – P. 1642-1667.
108. Mehrdad A. Interactions of Sodium Polystyrene Sulfonate with 1-Octyl-3-methylimidazolium Bromide in Aqueous Solution : Conductometric , Spectroscopic and Density Functional Theory Studies / A. Mehrdad, E. Parvini // *Journal of Solution Chemistry*. – 2017. – Vol. 46. – P. 908–930.
109. Magnetic nanoparticle-polyelectrolyte interaction: A layered approach for biomedical applications / J. E. Wong, A. K. Gaharwar, D. Müller-Schulte [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 8. – № 8. – P. 4033-4040.
110. Bolshin D. S. Study of Conductive Hydrogels Based on Xanthan and PEDOT PSS Using Raman Spectroscopy / D. S. Bolshin, P. K. Kashkarov // *Nanobiotechnology Reports*. – 2022. – Vol. 17. – № 3. – P. 380-388.
111. Stavytska-Barba M. Surface-enhanced raman study of the interaction of PEDOT: PSS with plasmonically active nanoparticles / M. Stavytska-Barba, A. M. Kelley // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – № 14. – P. 6822-6830.
112. Andrzej L. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Vol. 1 / L. Andrzej. – 1. – New York : Springer New York, 2007. – 367 p.
113. Concentration Dependence of Zeta Potential and Electric Properties for Sacran and Xanthan Gum Aqueous Solutions / D. Takahashi, J. Ikeda, J. Nihara [et al.] // *Acta scientific microbiology*. – 2019. – Vol. 2. – № 7. – P. 36-40.
114. Fan X. Preparation of raspberry-like silica microcapsules via sulfonated polystyrene template and aniline medium assembly method / X. Fan, L. Niu, Z. Xia // *Colloid and Polymer Science*. – 2014. – Vol. 292. – P. 3251–3259.
115. Quantitative measurement of sodium polystyrene sulfonate adsorption onto CTAB capped gold nanoparticles reveals hard and soft coronas / C. M. Harris, S. G. Miller, K. Andresen, L. B. Thompson // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 2018. – Vol. 510. – P. 39-44.
116. Surface modification of poly (vinyl alcohol) fibers to control the fiber-matrix interaction in composites / A. Drechsler, R. Frenzel, A. Caspari [et al.] // *Colloid and Polymer Science*. – 2019. – Vol. 297. – P. 1079–1093.

117. Zeta potential of modified multi-walled carbon nanotubes in presence of poly (vinyl alcohol) hydrogel / E. F. De la Cruz, Y. Zheng, E. Torres [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – Vol. 7. – № 4. – P. 3577-3590.
118. Flexible microfluidics nanogenerator based on the electrokinetic conversion / K. Liu, T. Ding, X. Mo [et al.] // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 30. – P. 684-690.
119. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene / J. Yin, X. Li, J. Yu [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 9. – P. 378-383.
120. Harvesting liquid stream energy from unsteady peristaltic flow induced pulsatile Flow-TENG (PF-TENG) using slipping polymeric surface inside elastomeric tubing / R. K. Cheedarala, M. Shahriar, J. H. Ahn [et al.] // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 65. – № 104017.
121. Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS / G. V. Lowry, R. J. Hill, S. Harper [et al.] // *Environmental Science Nano*. – 2016. – Vol. 3. – № 5. – P. 953-965.
122. Structuring Hydrogel Surfaces for Tribology / Y. Gombert, R. Simic, F. Roncoroni [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 6. – № 1901320. – P. 1-9.
123. Rogers K. *The Cardiovascular System* / K. Rogers. – New York : Britannica Educational Publishing, 2010. – 248 p.
124. The Contributions of Arterial Cross - Sectional Area and Time - Averaged Flow Velocity to Arterial Blood Flow / E. C. Hill, T. J. Housh, C. M. Smith [et al.] // *Journal of Medical Ultrasound*. – 2018. – Vol. 26. – № 4. – P. 186-193.
125. Hemodynamic analysis of radiation-induced damage in common carotid arteries by using color Doppler ultrasonography / A. Mohammadkarim, M. Mokhtari-dizaji, A. Kazemian, H. Saberi // *Ultrasonography*. – 2018. – Vol. 37. – № 1. – P. 43-49.
126. Scheel P. Flow velocity and flow volume measurements in the extracranial carotid and vertebral arteries in healthy adults: Reference data and the effects of age / P. Scheel, C. Ruge, M. Schöning // *Ultrasound in Medicine and Biology*. – 2000. – Vol. 26. – № 8. – P. 1261-1266.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Рисунки

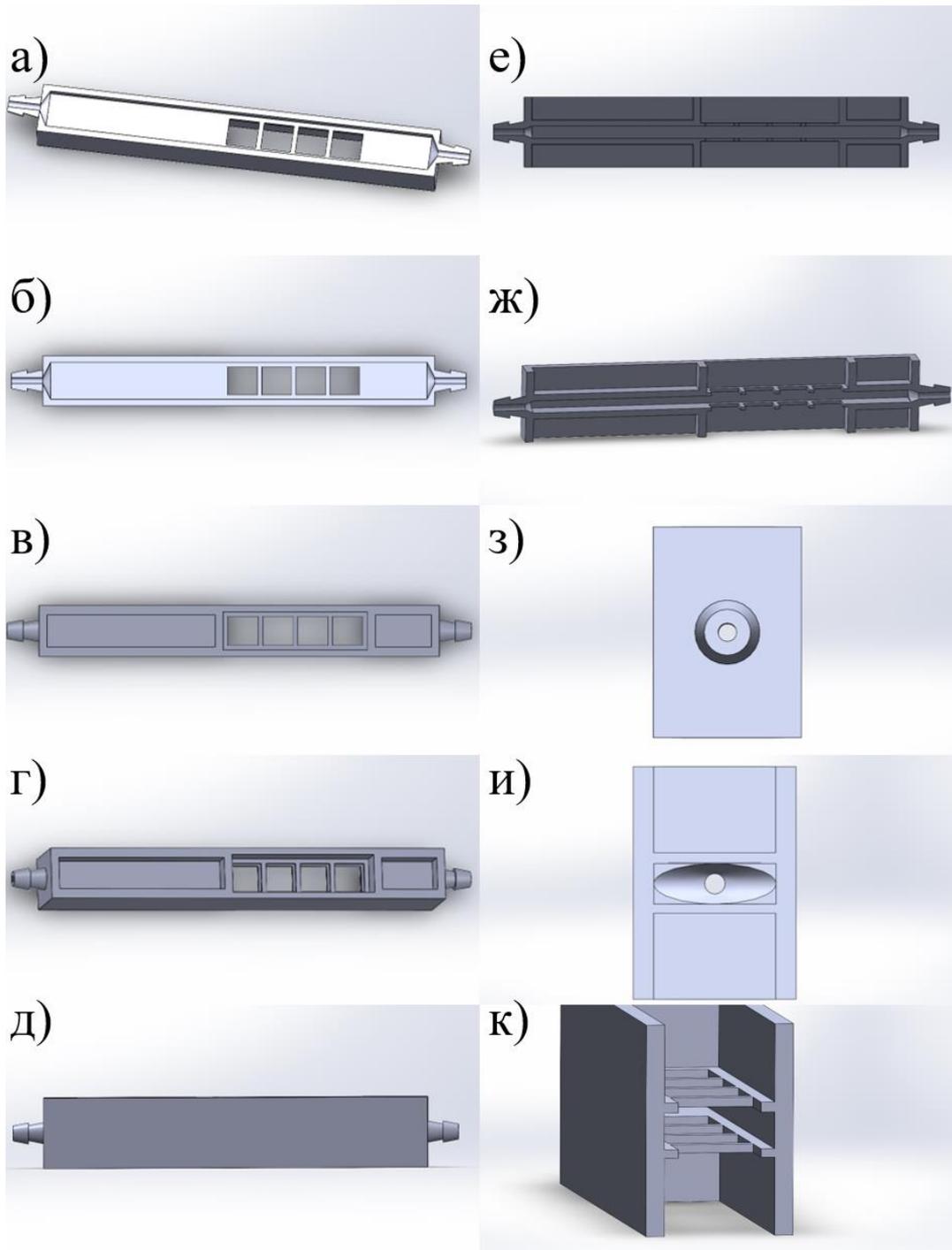


Рисунок 46. Ракурсы трехмерной модели корпуса первой проточной камеры сверху в осевом разрезе вдоль плоскости канала (а–б), сверху (в), сверху под углом (г), сбоку (д), сбоку в осевом разрезе перпендикулярно плоскости канала (е–ж), с торца (з), с торца в разрезе поперек канала (и–к).

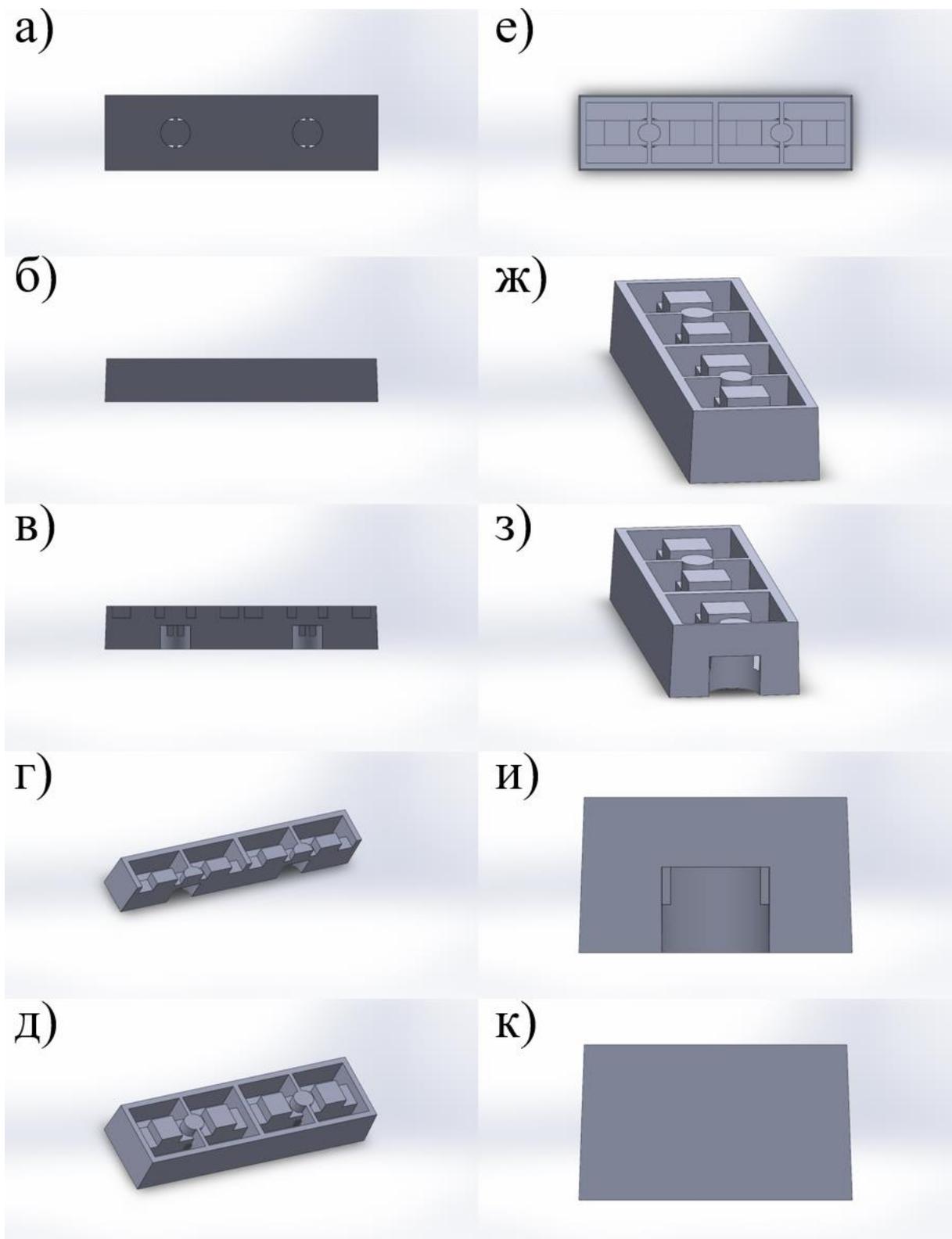


Рисунок 47. Ракурсы трехмерной модели панели для ДИП корпусов, входящей в первую проточную камеру снизу (а), сбоку (б), сбоку в центральном разрезе (в), сверху в разрезе и без (г–е), с торца в разрезе и без (ж–к).

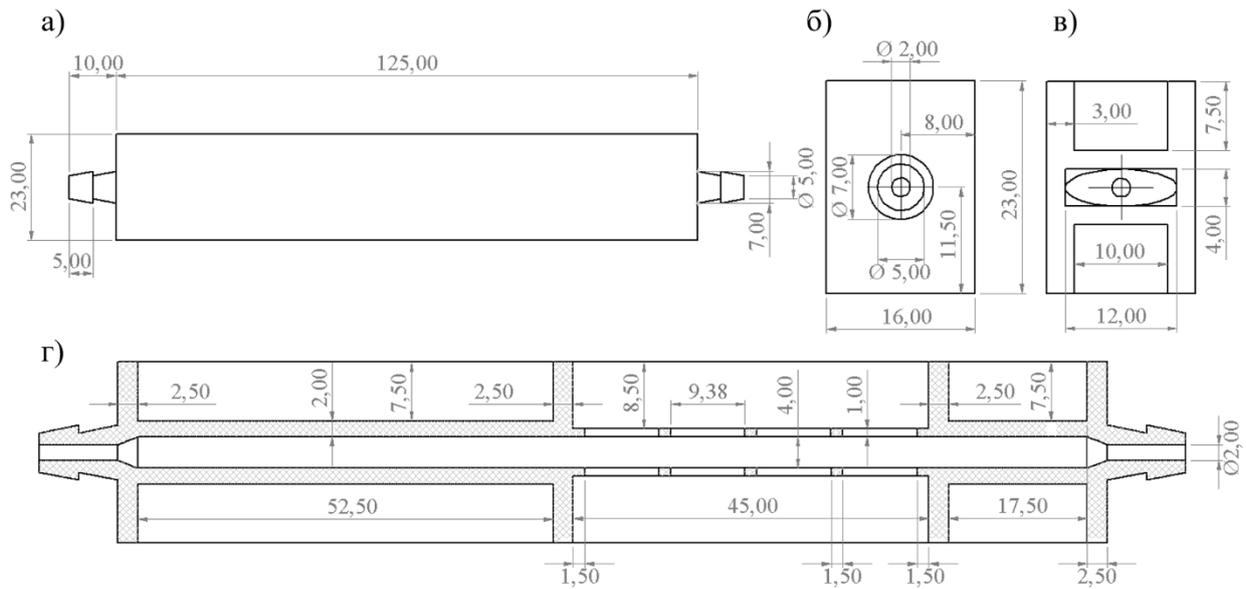


Рисунок 48. Схема корпуса первой проточной камеры: боковая проекция камеры (а), торец камеры (б), разрез в плоскости торца на расстоянии 10 мм от правой, по отношению к боковой проекции, торцевой плоскости с горизонтальным расположением плоскости канала без учета ниппеля (в), центрально-осевой срез камеры, перпендикулярный плоскости канала (г); размеры (а):(б):(в):(г) соотносятся как 1:2:2:1.7.

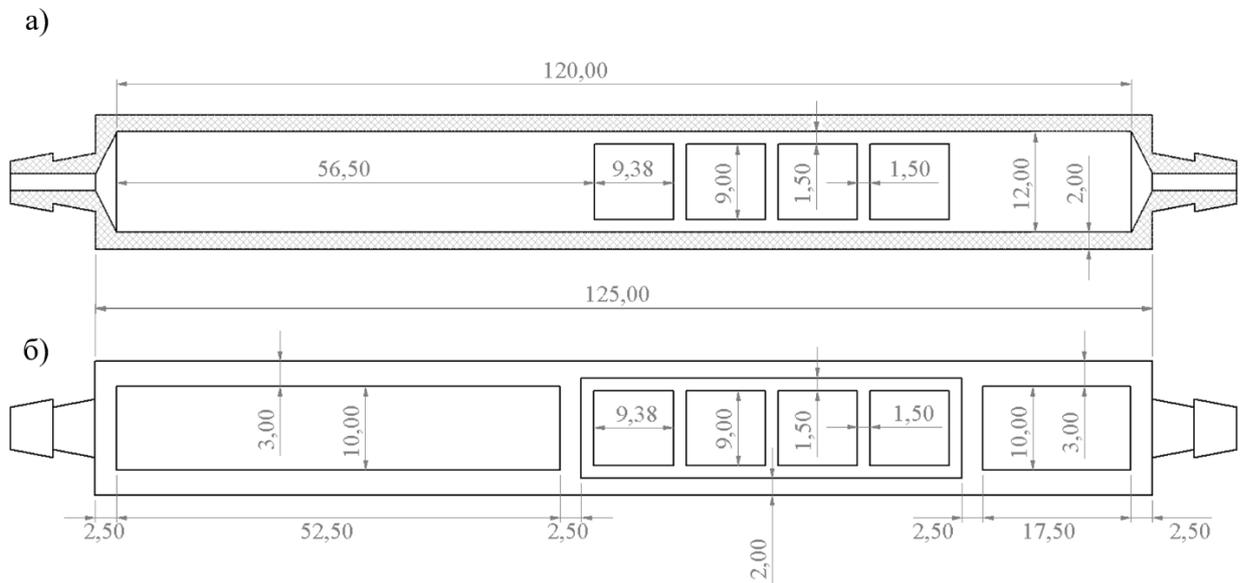


Рисунок 49. Схема корпуса первой проточной камеры в проекции сверху в центрально-осевом разрезе параллельно каналу (а) и сверху без разреза (б).

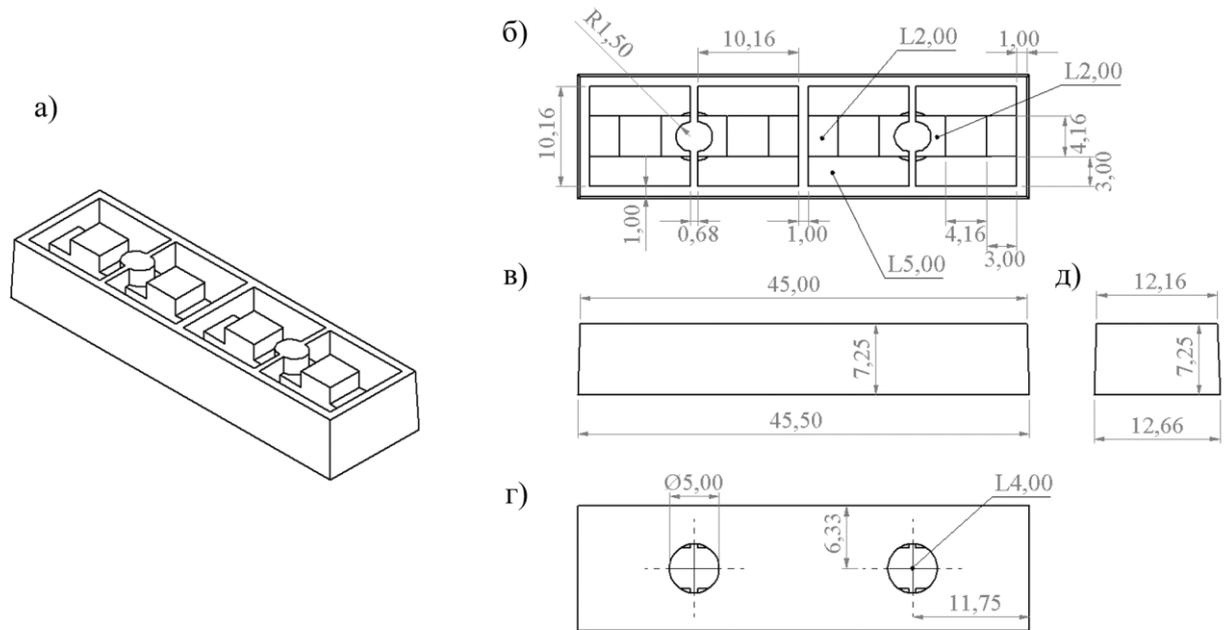
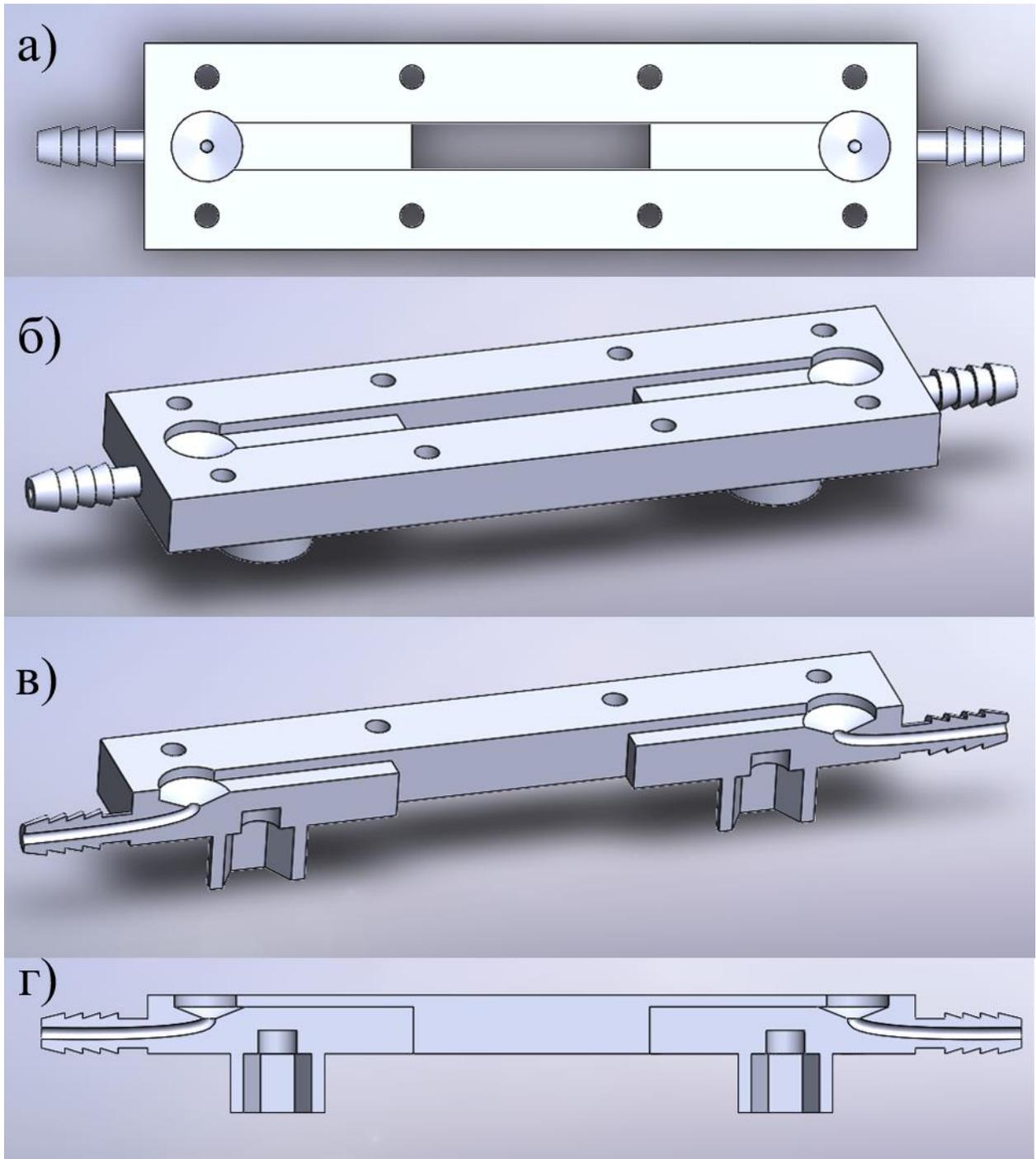


Рисунок 50. Изображение панели для ДИП корпусов, входящей в первую проточную камеру (а), вид сверху (б), вид сбоку (в), вид снизу (г), вид с торца (д); литерой **L** обозначается глубина провала, ограниченного очерченной фигурой.



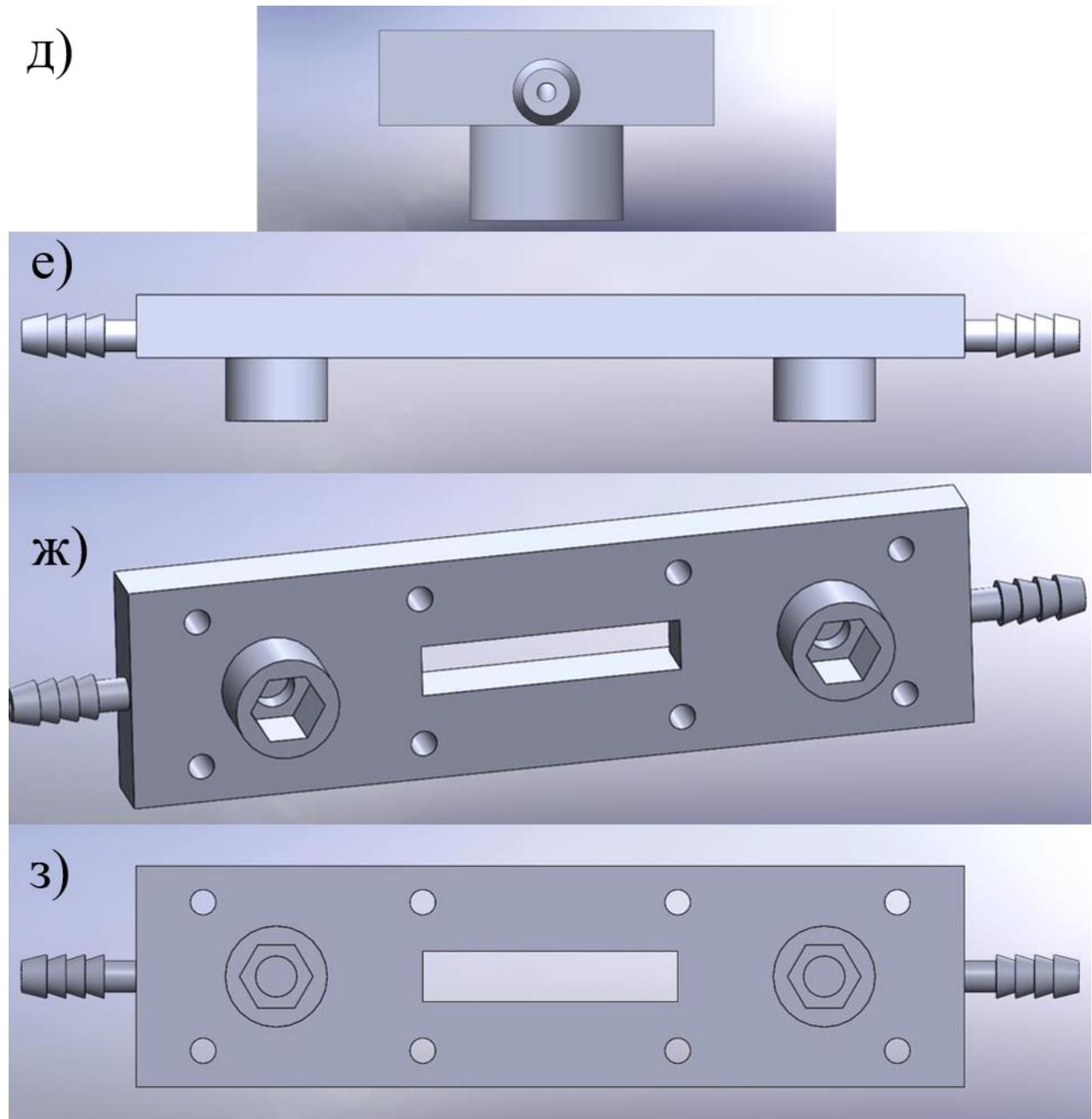


Рисунок 51. Ракурсы трехмерной модели корпуса второй проточной камеры: сверху (а), под углом (б), под углом в разрезе вдоль канала (в), сбоку в разрезе вдоль канала потока (г), с торца (д), сбоку (е), снизу (ж–з).

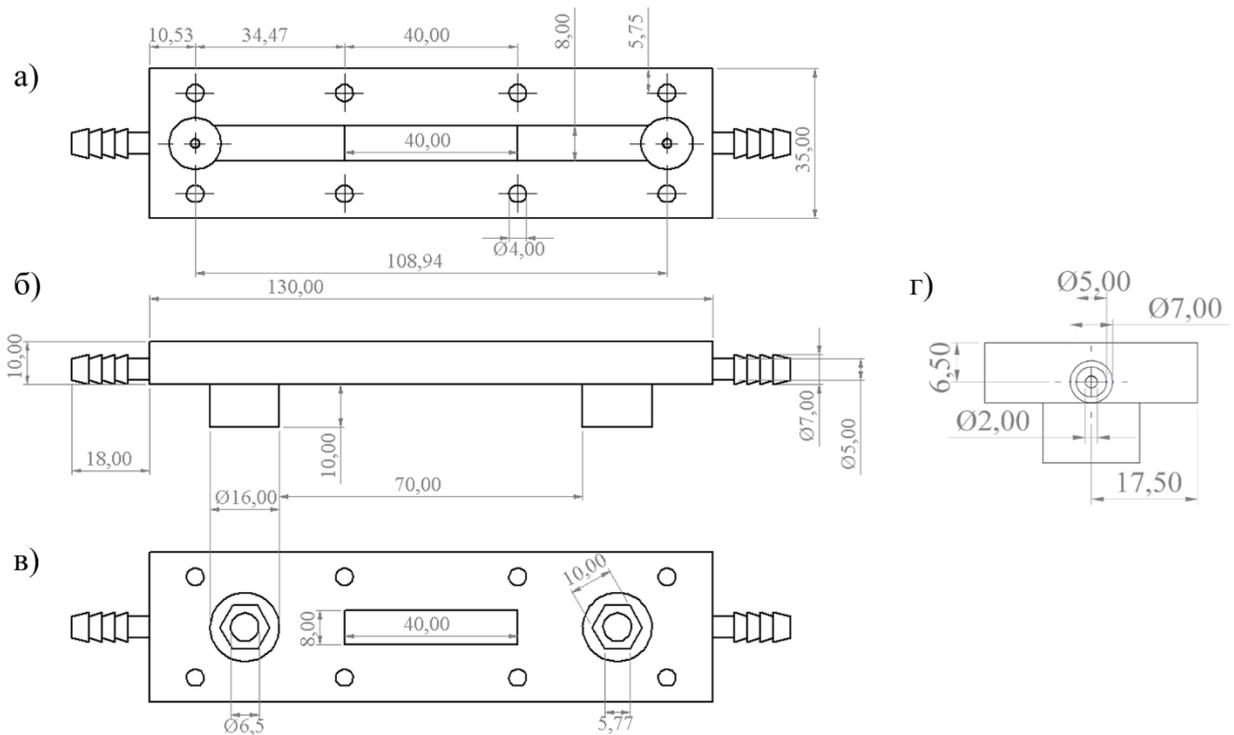


Рисунок 52. Схемы корпуса второй проточной камеры: вид сверху (а), вид сбоку (б), вид снизу (в), вид с торца (г); чертеж (г) выполнен в размере 2:1 по отношению к (а), (б) и (в).

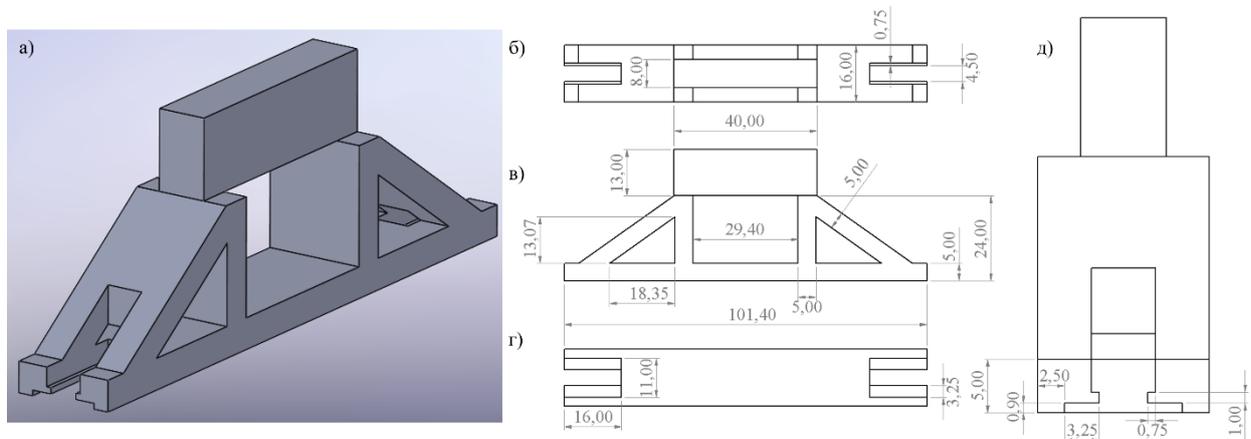


Рисунок 53. Трехмерная модель подвижной вставки для второй проточной камеры (а); чертежи подвижной вставки: вид сверху (б), вид сбоку (в), вид снизу (г), вид с торца (д); размеры (б):(в):(г):(д) соотносятся как 1:1:1:3.

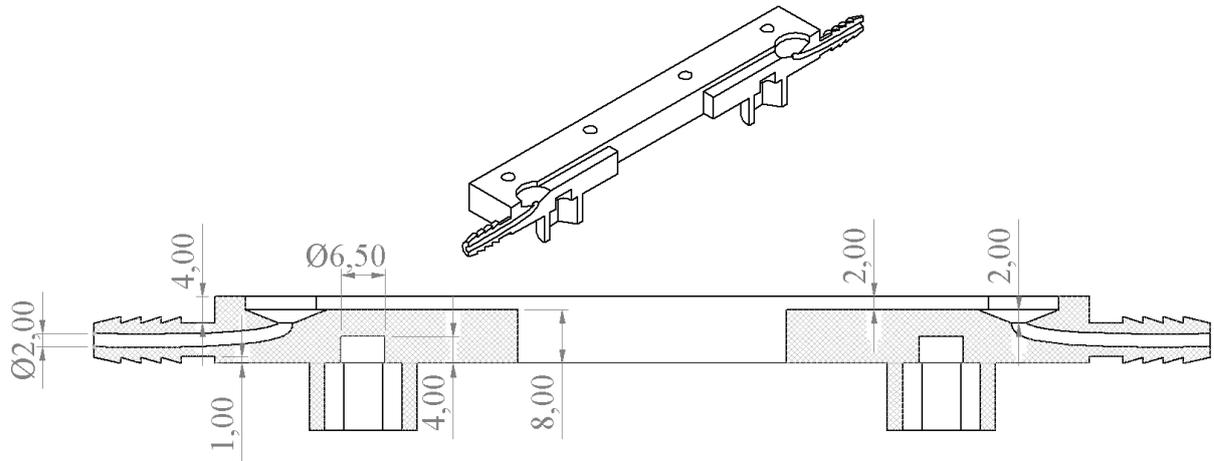


Рисунок 54. Чертеж корпуса второй проточной камеры в разрезе вдоль канала, вид сбоку.

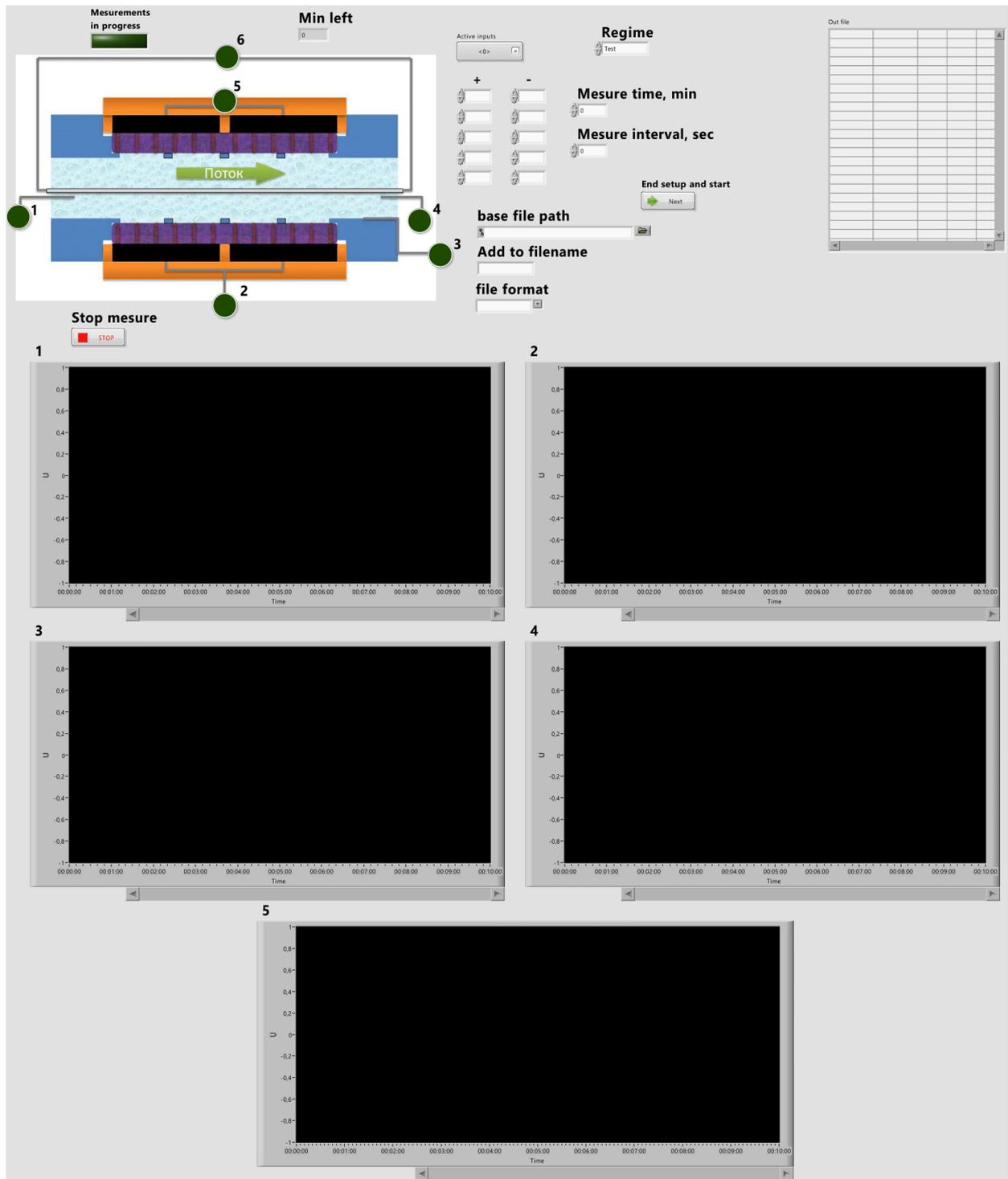
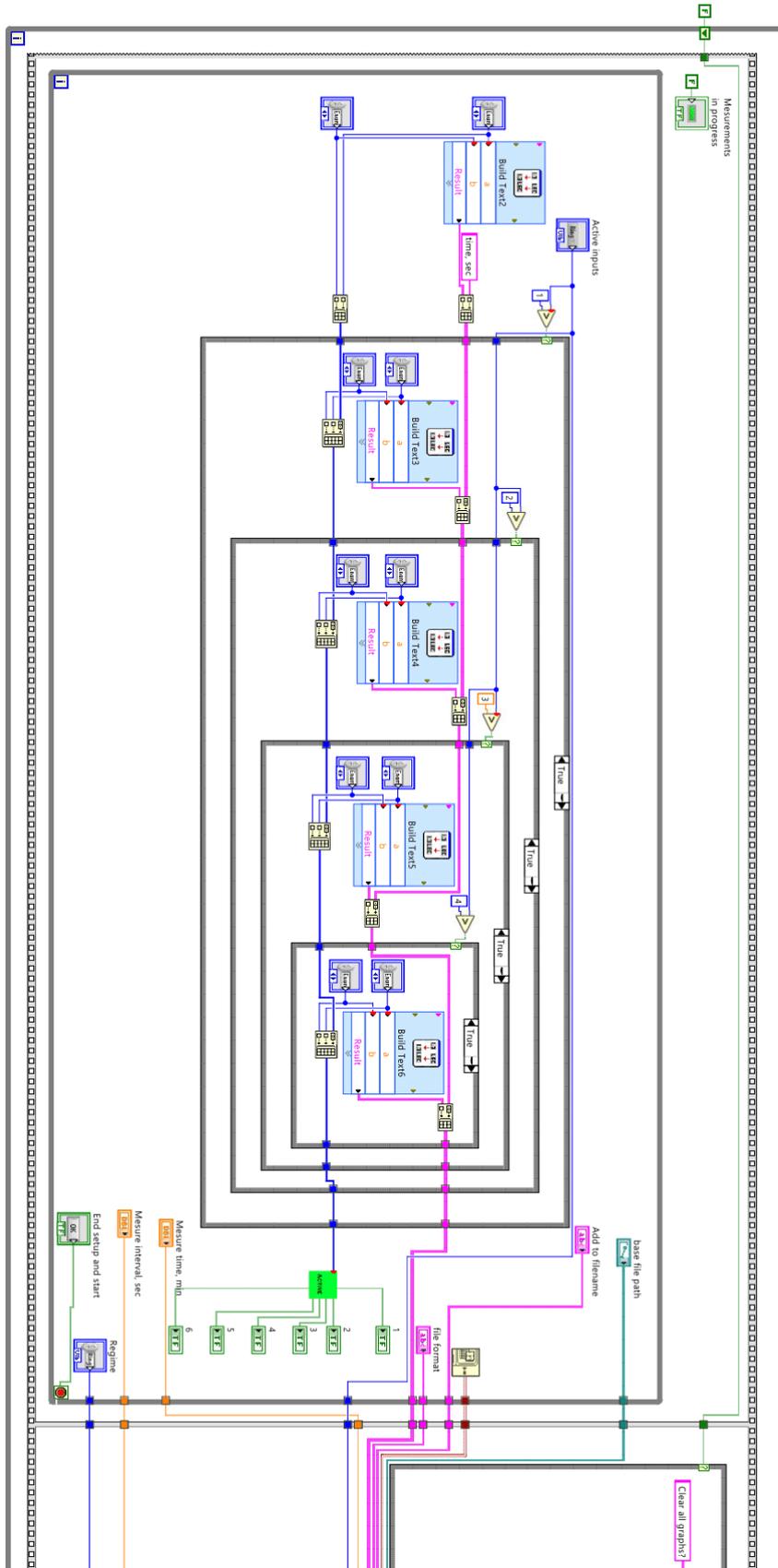


Рисунок 55. Интерфейс виртуального прибора в среде NI LabView, спроектированного электрокинетических измерений в проточной камере с шестью электродами.



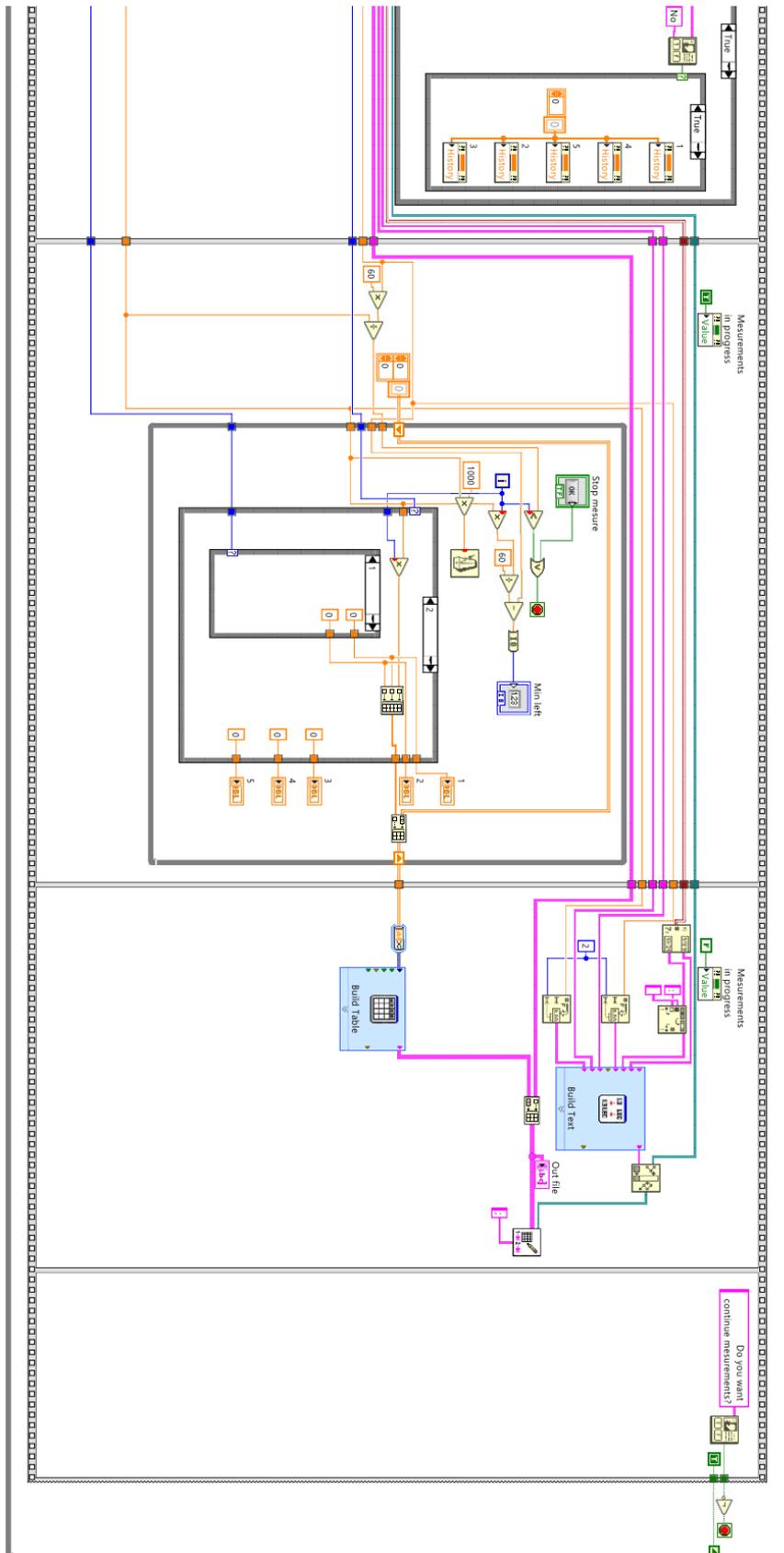


Рисунок 56. Логическая блок-диаграмма виртуального прибора, в среде NI LabView, спроектированного электрокинетических измерений в проточной камере с шестью электродами.

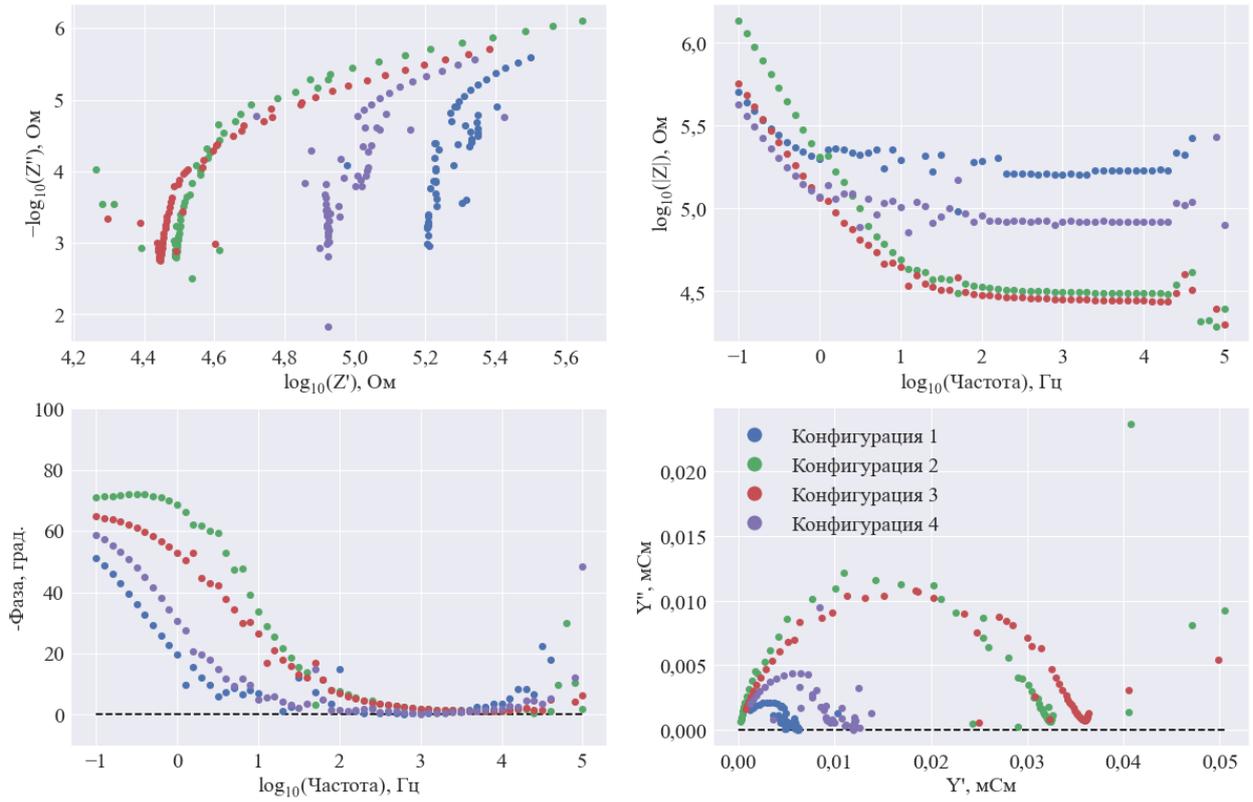


Рисунок 57. Импедансные характеристики гидрогеля 1 в дистилляте.

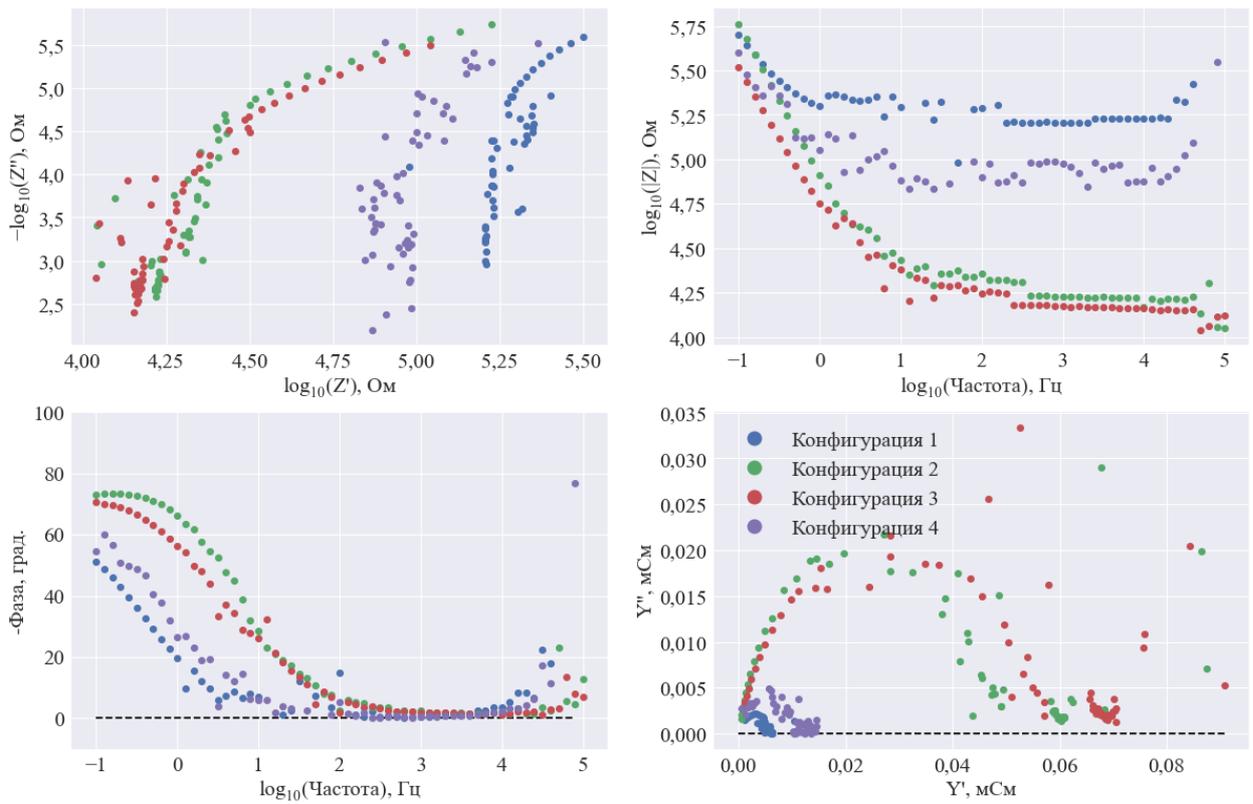


Рисунок 58. Импедансные характеристики гидрогеля 2 в дистилляте.

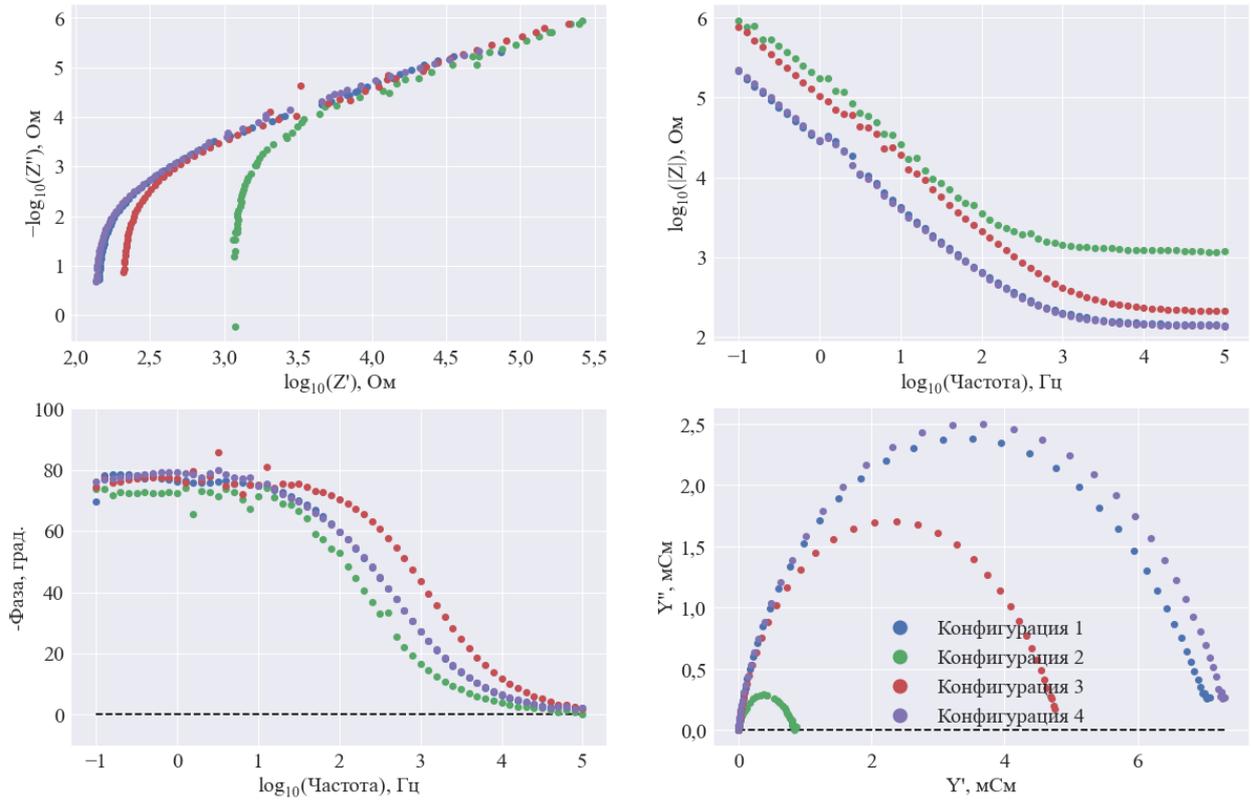


Рисунок 59. Импедансные характеристики гидрогеля 1 в физрастворе.

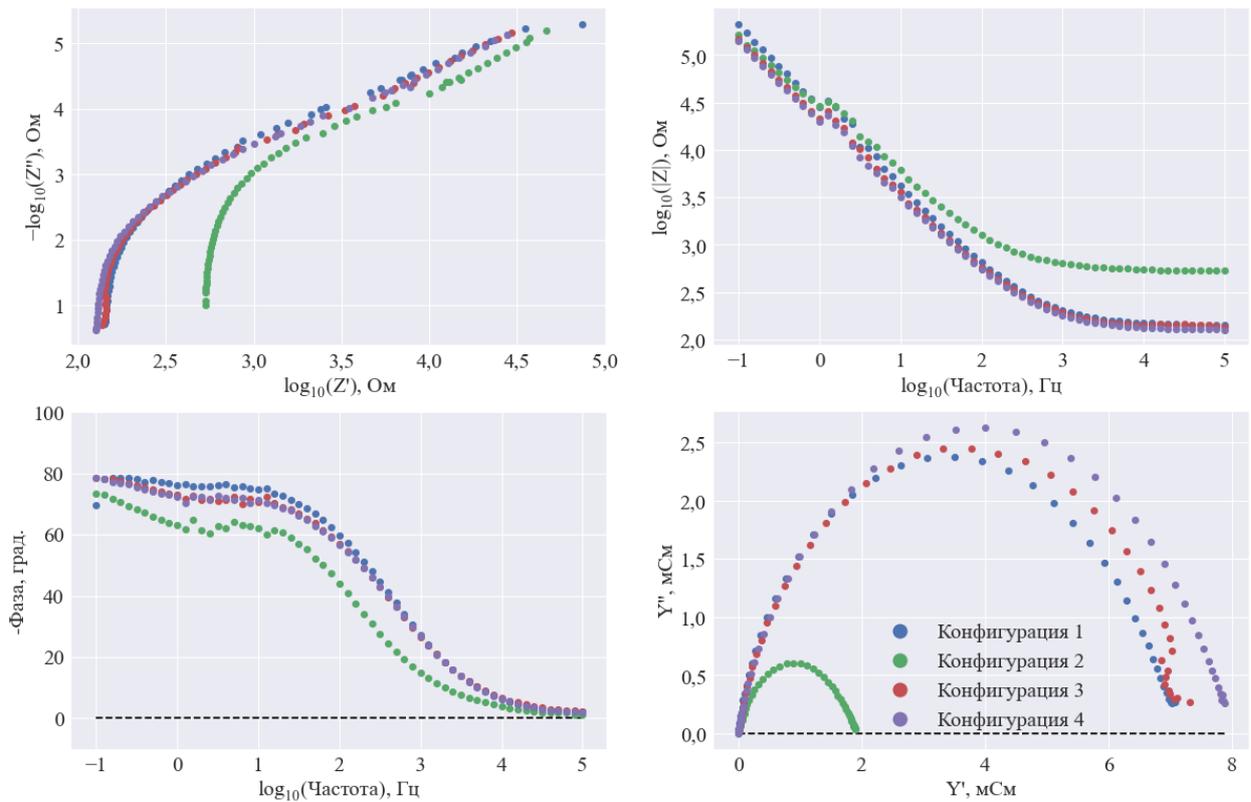


Рисунок 60. Импедансные характеристики гидрогеля 2 в физрастворе.

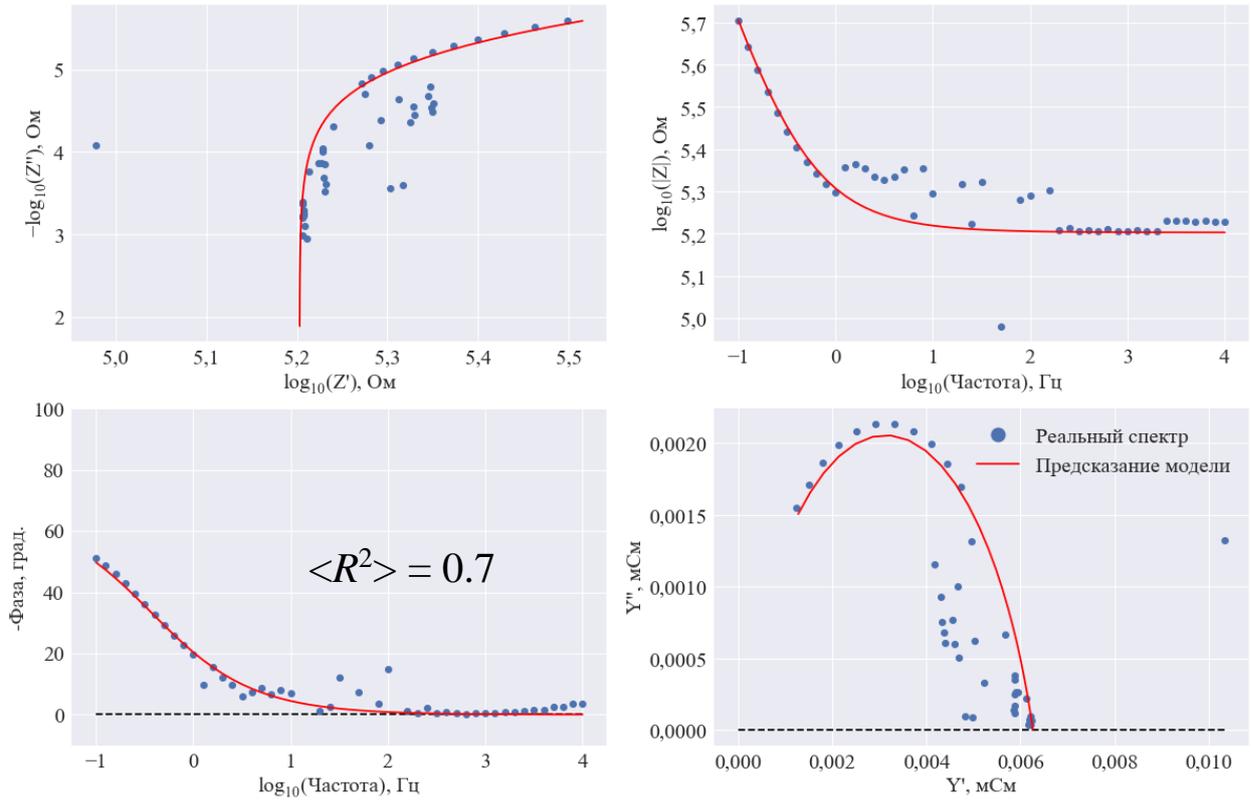


Рисунок 61. Качество модели дистиллята.

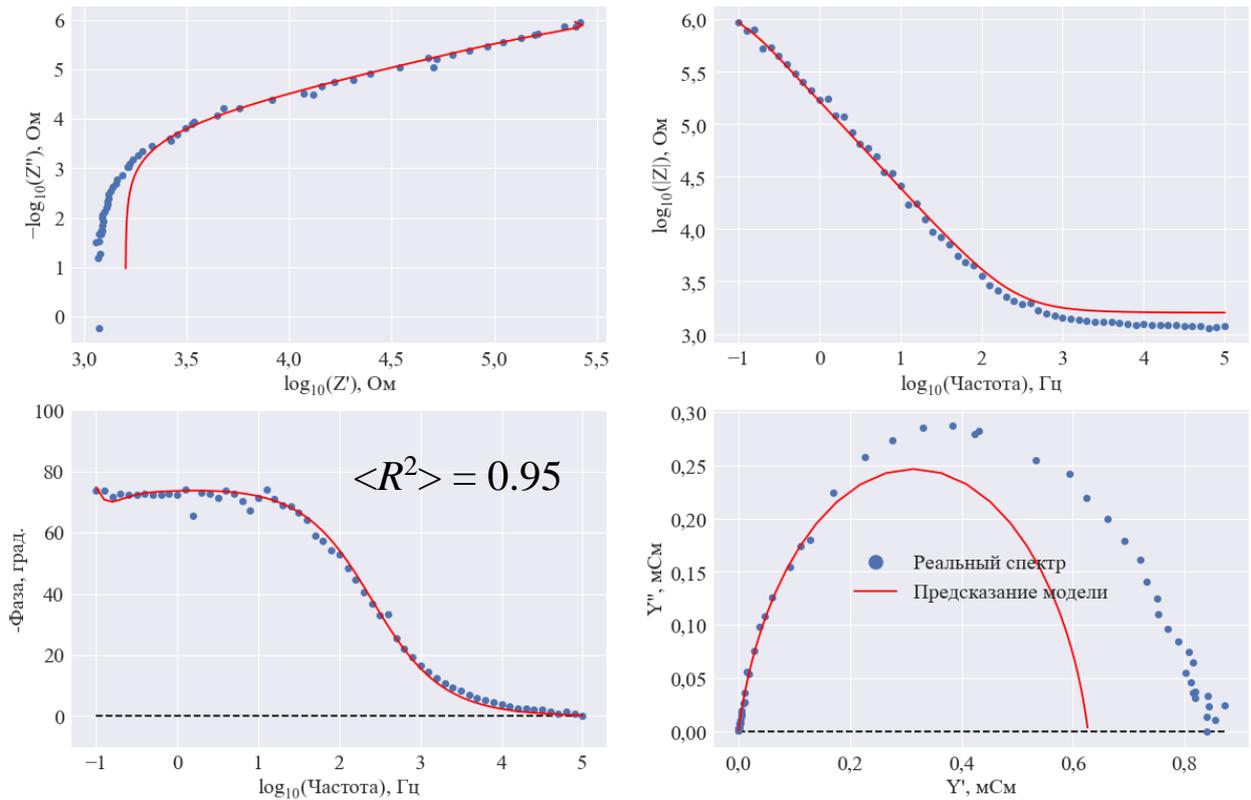


Рисунок 62. Качество модели гидрогеля 1 в физиологическом растворе во второй конфигурации.

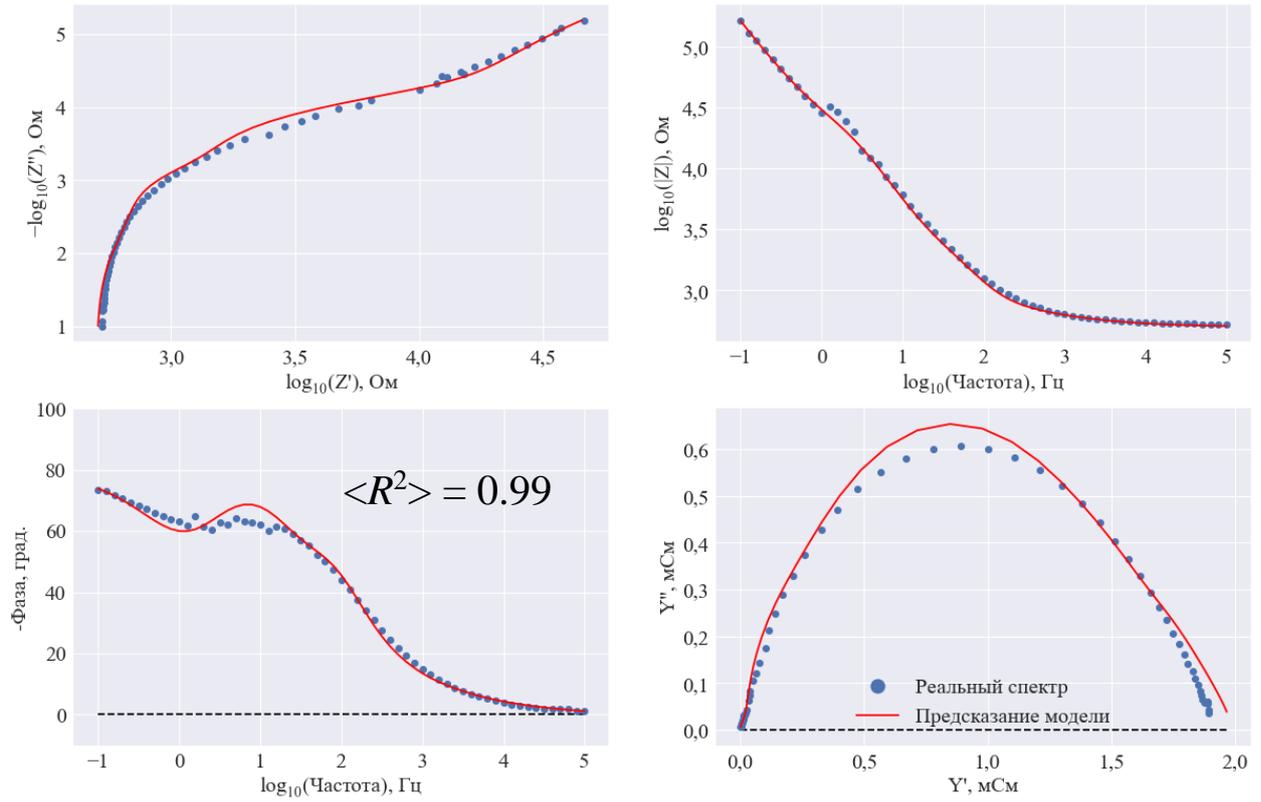


Рисунок 63. Качество модели гидрогеля 2 в физиологическом растворе во второй конфигурации.

II. Таблицы

Таблица 10. Таблица численных результатов моделирования набухания гидрогелей, наименование образцов соответствует индексам из таблицы 2 (подраздел 2.3.1).

Номер образца	Масса сухого образца, мг	Параметры моделей		
		$L, *10^3$	n	k
1	2,2	$5,8 \pm 0,30$	$2,9 \pm 0,40$	$3,6 \pm 0,19$
2	1,1	$5,4 \pm 0,15$	$5,4 \pm 0,50$	$4,9 \pm 0,30$
3	4,6	$4,0 \pm 0,06$	$1,4 \pm 0,06$	$6,3 \pm 0,18$
4	5,7	$2,2 \pm 0,18$	$0,67 \pm 0,06$	$19 \pm 4,00$
5	15,7	$4,2 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,03$	$3,8 \pm 0,13$
6	22,8	$1,4 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,12$	$1 \pm 0,06$

Таблица 11. Таблица численных результатов моделирования сжатия гидрогеля.

Номер гидрогеля	Масса сухого образца, мг	Начальная масса набухшего образца, мг	Параметры моделей			
			m_0	a	b	d
1	5,7	93	54 ± 6	1,2 $\pm 0,36$	42 $\pm 1,4$	0,39 $\pm 0,4$
2	4,6	175,9	75 ± 3	1,4 $\pm 0,18$	124 $\pm 9,4$	0,64 $\pm 0,07$

Таблица 12. Вычисленные параметры эквивалентных электрических цепей; приведенные модели соответствуют рисунку 40, параметры элементов цепей соответствуют обозначениям в формулах (11)-(15); отсутствующие в соответствующих моделях параметры затонированы серым цветом.

Элемент	Параметр	Модель				Единицы измерения
		Дистиллят	Физраствор	Гидрогель 1	Гидрогель 2	
C_1	C		$4,23 \pm 0,01$	3000 ± 1	$4,57 \pm 1$	мкФ
C_2	C		$0,46 \pm 0,001$			МФ
R_1	R		$49,5 \pm 2$	800 ± 2	$0,76 \pm 1$	кОм
R_2	R		$1,26 \pm 0,2$			кОм
R_3	R	160 ± 1	$0,14 \pm 0,001$	$1,59 \pm 2$	$0,5 \pm 0,3$	кОм
L_1	L	$10^{-51} \pm 10^{-52}$	$10^{-8} \pm 10^{-9}$	$10^{-18} \pm 10^{-19}$	$3 \pm 0,1$	мкГн
CPE_1	Q	$3,34 \pm 0,22$	$58,9 \pm 9$			МОм ⁻¹ *с ^a
	a	$0,74 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,02$			Отн. ед.
CPE_2	Q			$1,17 \pm 0,14$		МОм ⁻¹ *с ^a
	a			$0,85 \pm 0,03$		Отн. ед.
CPE_3	Q				$6,9 \pm 0,8$	МОм ⁻¹ *с ^a
	a				$0,85 \pm 0,08$	Отн. ед.
CPE_4	Q				28 ± 9	МОм ⁻¹ *с ^a
	a				$2*10^{-34} \pm 10^{-34}$	Отн. ед.
T_1	A			$2,3*10^7 \pm 10^5$	700 ± 100	Ом
	B			$8,8*10^7 \pm 10^5$	300 ± 100	Ом
	a			$2*10^{-21} \pm 10^{-21}$	$2*10^{-34} \pm 10^{-34}$	Отн. ед.
	b			$22,2 \pm 1$	$0,003 \pm 0,001$	с