

УДК 54.148

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСТУПА НА ВЕРШИНЕ ГИДРОГЕЛЕВОГО ШАРОВОГО СЕГМЕНТА ПРИ ЕГО ЗАМЕРЗАНИИ

В.А. Дехтярь^{1,*}, А.Е. Дубинов^{1,2,}**

¹Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, Саров, Нижегородская обл., 607188, Россия

²Саровский физико-технический институт – филиал Национального исследовательского ядерного
университета «Московский инженерно-физический институт», Саров, Нижегородская обл., 607186, Россия

*e-mail: valerik128@mail.ru

**e-mail: dubinov-ae@yandex.ru

Поступила в редакцию: 14.01.2024

После доработки: 04.03.2024

Принята к публикации: 19.03.2024

Известно, что при замерзании капли воды, сидящей на охлаждаемой горизонтальной плоской подложке, на вершине этой капли образуется острый конический выступ. В данной работе исследовался процесс замерзания предварительно насыщенных водой гидрогелевых шаровых сегментов, посаженных на горизонтальную охлаждающую плоскую поверхность. Поверхность охлаждалась с помощью элемента Пельтье. Впервые зарегистрировано образование острых конических выступов на вершинах гидрогелевых сегментов, аналогичных выступам, возникающих на замороженных каплях воды. Методом прямой видеовизуализации установлено, что в процессе замерзания гидрогелевых шаровых сегментов наблюдаются поднимающиеся вверх фронты затвердевания. Искривление этих фронтов и объемное расширение воды, содержащейся в нанопорах гидрогеля, являются причиной появления выступов при их замерзании. Также установлено, что материал этих выступов после заморозки – лед. При этом следов полиакриламида в выступлениях обнаружено не было.

Ключевые слова: гидрогелевый шаровой сегмент, замерзание, выступ на вершине.

DOI: 10.26583/vestnik.2024.307

EDN FGDXFE

ВВЕДЕНИЕ

В физике воды известен любопытный эффект – при замерзании капли воды, сидящей на охлаждаемой горизонтальной плоской подложке, на вершине этой капли образуется острый конический выступ [1–9]. В настоящее время понятны физические причины образования выступа: искривление поднимающегося вверх фронта затвердевания и объемное расширение воды при замерзании. Было установлено, что выступ образуется даже при замерзании капли коллоидной суспензии с частицами размером в несколько нанометров [10]. Затем замерзшие капли суспензии подвергались сублимационному выпариванию. Совокупность описанных там процессов представляет собой технологию низкоплотной аэрогелевой 3D-печати.

Однако в недавнем исследовании [11] образование выступа при замерзании капли морской воды, наоборот, не было найдено.

Перечисленные и многие другие исследования формирования выступов при заморозке капель всегда имели дело с текучими средами. Возникают вопросы: как будет происходить заморозка в нетекучих средах, например в гидрогелях, и будут ли в них образовываться характерные выступы? Ответы на эти вопросы могут оказаться важными, например в технологиях низкоплотных материалов, получаемых при сублимационном выпаривании гидрогелей [12].

Целью данной работы было исследование заморозки гидрогелевых шаровых сегментов на предмет возможного формирования на их вершине выступов.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСТУПА НА ВЕРШИНЕ ГИДРОГЕЛЕВОГО ШАРОВОГО СЕГМЕНТА ПРИ ЕГО ЗАМЕРЗАНИИ

МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ

Для приготовления образцов брались сферические гранулы из полиакриламида (polyacrylamide) [13, 14]. В сухом состоянии гранулы имели диаметр ~ 2.5 мм и массу ~ 20 мг. Гранулы помещались в воду на сутки при комнатной температуре, где они насыщались водой. Гранулы принимали вид эластичных шаров, состоящих из бифазного материала – гидрогеля. При этом шары имели существенно большую массу и диаметр по сравнению с исходными гранулами. Гидрогель получался прозрачным, и к тому же он имел показатель преломления, близкий к показателю преломления воды.

От гидрогелевого шара отрезался шаровой сегмент. Выбор именно такой геометрии образцов оказался весьма важным по двум причинам. Во-первых, шаровой сегмент был наиболее близким по форме к сидящей на горизонтальной плоскости капле воды (здесь еще раз напомним, что для образования выступа на вершине замерзшей капли ее форма должна вызывать искривления фронта затвердевания). Во-вторых, плоское основание шарового сегмента обеспечивает надежный тепловой контакт с холодильником.

На рис. 1 представлены фотоизображения исходной (сухой) гранулы, гидрогелевого шара и шарового сегмента рядом с линейкой. Эти изображения позволяют сопоставить их реальные размеры и форму.

Для проведения исследований был собран специальный стенд. Основу стенда составляет термоэлектрический преобразователь – элемент Пельтье марки TEC1-12706. При подключении к нему источника постоянного напряжения 12 В с током 6 А одна из поверхностей элемента охлаждается, а другая – нагревается. Размер охлаждаемой поверхности – 4×4 см². Для устойчивой работы на нагреваемой поверхности элемента устанавливался тепловой радиатор с вентилятором для отвода тепла. На охлаждаемой поверхности элемента закреплялась алюминиевая фольга толщиной 15 мкм. Для надежного термодоконта между фольгой и охлаждаемой поверхностью элемента наносился слой термоклея толщиной 200 мкм. Было измерено, что свободная поверхность фольги в стенде охлаждается от 20° до –8 °С примерно за 20 с с момента включения элемента. Стенд ранее применялся для исследования заморозки капель воды в [9].

Шаровой сегмент помещался на поверхность алюминиевой фольги. Рядом для сравнения на фольгу наносилась также капля воды. Визуализация замерзания шарового гидрогелевого сегмента и капли осуществлялась с помощью ручного цифрового микроскопа Celestron (модель 44302-A), регистрирующего видео с частотой 20 кадров/с [15].

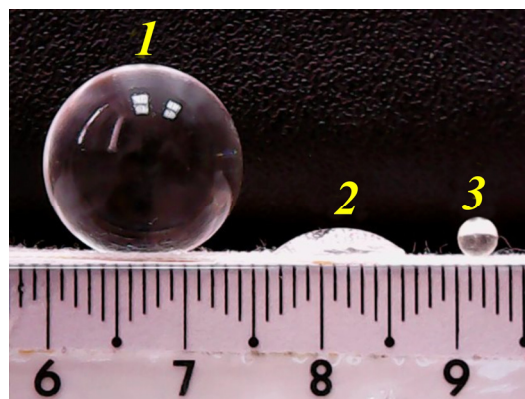


Рис. 1. Фото изображения гидрогелевого шара 1, гидрогелевого шарового сегмента 2, исходной сухой гранулы полиакриламида 3; цифры на линейке – в сантиметрах

Исследования проводились в помещении при комнатной температуре 20 °С и нормальном атмосферном давлении – 750 Торр.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В результате экспериментов было установлено, что при замерзании гидрогелевых шаровых сегментов на их вершинах формируются выступы. При этом некоторые особенности замерзания жидких капель проявляются и при заморозке гидрогелевых образцов. В частности, в процессе замерзания зарегистрирован поднимающийся вверх фронт затвердевания гидрогеля, который в процессе своего подъема искривляется. На рис. 2 представлен один из примеров раскадровки видеозаписи основных стадий замерзания гидрогелевых образцов и капель воды.

Рис. 2,*a* показывает исходное состояние шарового гидрогелевого сегмента и капли воды до включения термоэлектрического преобразователя. Рис. 2,*b,c* демонстрируют следующую стадию охлаждения сегмента и капли, когда в них поднимается фронт затвердевания. Так как объем капли заметно меньше объема сегмента, то поднимающийся вверх фронт затвердевания воды (см. рис. 2,*b*) появляется несколько раньше, чем фронт затвердевания гидрогеля (см. рис. 2,*c*).

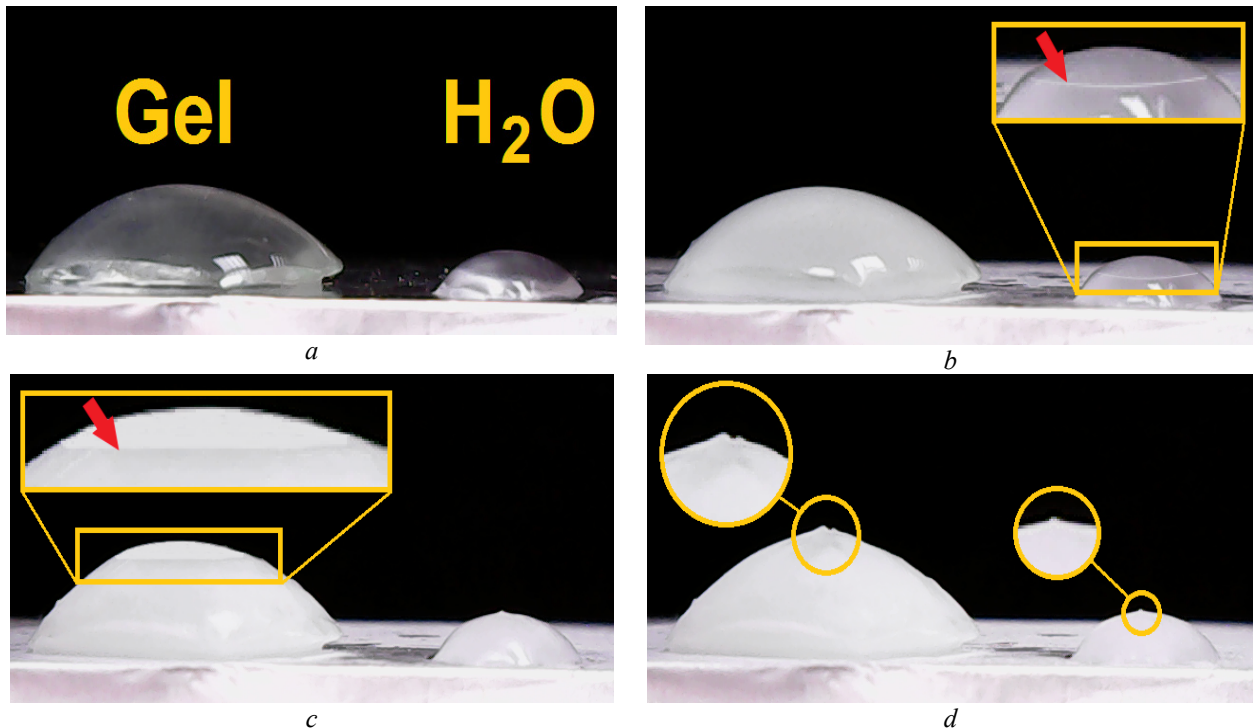


Рис. 2. Отдельные кадры видеозаписи процесса заморозки образцов: *a* – исходное состояние образцов; *b* – стадия охлаждения образцов (стрелка показывает на фронт затвердевания в капле воды); *c* – стадия охлаждения образцов (стрелка показывает фронт затвердевания в шаровом сегменте гидрогеля, а капля воды уже имеет выступ на вершине); *d* – завершающая стадия, когда оба образца имеют выступы на своих вершинах

На вершинах обоих образцов появляются выступы на заключительной стадии замерзания: для капли воды (см. рис. 2, *c*) и для шарового гидрогелевого сегмента (см. рис. 2, *d*), соответственно.

Было найдено, что заморозившие образцы гидрогеля теряли свою эластичность, т.е. становились твердыми. Изучение выступов на вершине гидрогелевых шаровых сегментов показало, что материал этих выступов после заморозки – лед. При этом следов полиакриламида в выступах не обнаружено. Это означает, что полиакриламидный остов шаровых сегментов не подвергается сильной деформации вблизи вершины. Эти данные могут оказаться важными в технологиях низкоплотных материалов, получаемых при сублимационном выпаривании гидрогелей.

Приведенный здесь пример замерзания образцов с формированием выступов был повторен не менее 10 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовался процесс замерзания гидрогелевых шаровых сегментов, посаженных на горизонтальную охлаждаемую плоскую поверхность. Зарегистрировано образование выступов на вершинах сегментов. Подобные выступы возникают при замерзании жидких ка-

пель, в то время как в гидрогелях они зарегистрированы здесь впервые.

Установлено, что в процессе замерзания гидрогелевых шаровых сегментов наблюдаются поднимающиеся вверх фронты затвердевания. Искривление этих фронтов и объемное расширение воды, содержащейся в гидрогеле, при замерзании сегментов являются причиной появления выступов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson D.M., Grae Worster M., Davis S.H. The case for a dynamic contact angle in containerless solidification // *Journal of Crystal Growth*, 1996. V. 163. № 3. Pp. 329–338.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00970-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00970-1)
2. Enriquez O.R., Marin A. G., Winkels K.G., Snoeijer J.H. Freezing singularities in water drops // *Physics of Fluids*, 2012. V. 24. № 9. P. 091102-1–2.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4747185>
3. Snoeijer J.H., Brunet P. Pointy ice-drops: How water freezes into a singular shape // *American Journal of Physics*, 2012. V. 80. № 9. Pp. 764–771.
<https://doi.org/10.1119/1.4726201>
4. Marin A.G., Enriquez O.R., Brunet P., Colinet P., Snoeijer J.H. Universality of tip singularity formation in freezing water drops // *Physical Review Letters*, 2014. V. 113. № 5. P. 054301.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.054301>

5. Schetnikov A., Matiunin V., Chernov V. Conical shape of frozen water droplets // *American Journal of Physics*, 2015. V. 83. № 1. Pp. 36–38.
<https://doi.org/10.1119/1.4897499>
6. Ismail M.F., Waghmare P.R. Universality in freezing of an asymmetric drop // *Applied Physics Letters*, 2016. V. 109. № 23. Pp. 234105.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4971995>
7. Zhang X., Liu X., Min J., Wu X. Shape variation and unique tip formation of a sessile water droplet during freezing // *Applied Thermal Engineering*, 2019. V. 147. № 1. Pp. 927–934.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.09.040>
8. Starostin A., Strelnikov V., Dombrovsky L.A., Shoval S., Gendelman O., Bormashenko E. Effect of asymmetric cooling of sessile droplets on orientation of the freezing tip // *Journal Colloid and Interface Science*, 2022. V. 620. № 1. Pp. 179–186.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.019>
9. Dekhtyar V.A., Dubinov A.E., Kolesov H.N. Observation of a plasma analogue of the Mpemba effect // *High Energy Chemistry*, 2023. V. 57. № 4. Pp. 293–297.
<https://doi.org/10.31857/S0023119323040071>
10. Tetik H., Yang G., Tan W., Fong A., Lei S., Weker J.N., Lin D. High speed in-situ X-ray imaging of 3D freeze printing of aerogels // *Additive Manufacturing*, 2020. V. 26. № 1. Pp. 191513–1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101513>
11. Wan L., Liu X., Chu S., Wang M., Wang Z., Wang Y., Sun H. Freezing characters study of the sessile seawater drop on a cold substrate // *AIP Advances*, 2023. V. 13. № 3. P. 035021–1–9.
<https://doi.org/10.1063/5.0133949>
12. Jiang S., Agarwal S., Greiner A. Low-density open cellular sponges as functional materials // *Angewandte Chemie, International Edition*, 2017. V. 56. № 49. Pp. 15520–15538.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201700684>
13. Dubinov A.E., Kozhayeva J.P. Generating periodic pulse sequences of nanosecond spark discharges in an air gap between transparent hydrogel electrodes // *Technical Physics Letters*, 2019. V. 45. № 4. Pp. 383–385.
<http://dx.doi.org/10.1134/S1063785019040242>
14. Dubinov A.E., Kozhayeva J.P. Transparent hydrogel electrodes as a new class of electrodes for high-current nanosecond atmospheric-pressure discharges // *High Energy Chemistry*, 2019. V. 53. № 6. Pp. 425–428.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0018143919060031>
15. Dekhtyar V.A., Dubinov A.E. Visualization of liquids flows in microfluidics and plasma channels in nanosecond spark microdischarges by means of digital microscopy // *Scientific Visualization*, 2023. V. 15. № 1. Pp. 1–16.
<https://doi.org/10.26583/sv.15.1.01>

Vestnik Natsional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta «MIFI», 2024, vol. 13, no. 2, pp. 61–65

TIP APPEARANCE ON TOP HYDROGEL BALL SEGMENT DURING ITS FREEZING

V.A. Dekhtyar^{1,*}, A.E. Dubinov^{1,2,}**

¹*Russian Federal Nuclear Center – All-Russia Scientific research Institute of Experimental Physics, Sarov,
Nizhny Novgorod region, 607188, Russia*

²*Sarov Physical Technical Institute – the branch of National Research Nuclear University
«Moscow Engineering Physics Institute», Sarov, Nizhny Novgorod region, 607186, Russia*

*e-mail: valerik128@mail.ru

**e-mail: dubinov-ae@yandex.ru

Received January 14, 2024; revised March 4, 2024; accepted March 19, 2024

It is known that when a drop of water sitting on a cooled horizontal flat substrate freezes, a sharp conical tip appears on the top of this drop. The process of freezing of hydrogel ball segments pre-saturated with water was studied. The segments were placed on a horizontal cooling flat surface. The surface was cooled by the Peltier element. The sharp conical tips appearance on the tops of hydrogel ball segments was recorded for the first time. They are similar to the tips appearing on the frozen water drops. It was established by direct video visualization that upward solidification fronts are observed during the freezing of hydrogel ball segments. These fronts curvature and volumetric expansion of water in hydrogel nano-pores are the reasons of tips appearance during freezing. It was also found that the material of these tips after freezing is ice. At the same time, no traces of polyacrylamide were found in the tips.

Keywords: hydrogel ball segments, freezing, tip on a top.

REFERENCES

1. *Anderson D.M., Grae Worster M., Davis S.H.* The case for a dynamic contact angle in containerless solidification. *Journal of Crystal Growth*, 1996. Vol. 163. No. 3. Pp. 329–338.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00970-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00970-1)
2. *Enriquez O.R., Marin A.G., Winkels K.G., Snoeijer J. H.* Freezing singularities in water drops. *Physics of Fluids*, 2012. Vol. 24. No.9. Pp. 091102-1–2.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4747185>
3. *Snoeijer J.H., Brunet P.* Pointy ice-drops: How water freezes into a singular shape. *American Journal of Physics*, 2012. Vol. 80. No. 9. Pp. 764–771.
<https://doi.org/10.1119/1.4726201>
4. *Marin A.G., Enriquez O.R., Brunet P., Colinet P., Snoeijer J.H.* Universality of tip singularity formation in freezing water drops. *Physical Review Letters*, 2014. Vol. 113. No. 5. Pp. 054301.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.054301>
5. *Schetnikov A., Matiunin V., Chernov V.* Conical shape of frozen water droplets. *American Journal of Physics*, 2015. Vol. 83. No. 1. Pp. 36–38.
<https://doi.org/10.1119/1.4897499>
6. *Ismail M.F., Waghmare P.R.* Universality in freezing of an asymmetric drop. *Applied Physics Letters*, 2016. Vol. 109. No. 23. Pp. 234105.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4971995>
7. *Zhang X., Liu X., Min J., Wu X.* Shape variation and unique tip formation of a sessile water droplet during freezing. *Applied Thermal Engineering*, 2019. Vol. 147. No. 1. Pp. 927–934.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.09.040>
8. *Starostin A., Strelnikov V., Dombrovsky L.A., Shoval S., Gendelman O., Bormashenko E.* Effect of asymmetric cooling of sessile droplets on orientation of the freezing tip // *Journal Colloid and Interface Science*, 2022. Vol. 620. No. 1. Pp. 179–186.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.019>
9. *Dekhtyar V.A., Dubinov A.E., Kolesov H.N.* Observation of a plasma analogue of the Mpemba effect. *High Energy Chemistry*, 2023. Vol. 57. No. 4. Pp. 293–297.
<https://doi.org/10.31857/S0023119323040071>
10. *Tetik H., Yang G., Tan W., Fong A., Lei S., Weker J.N., Lin D.* High speed in-situ X-ray imaging of 3D freeze printing of aerogels. *Additive Manufacturing*, 2020. Vol. 26. No. 1. Pp. 191513-1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101513>
11. *Wan L., Liu X., Chu S., Wang M., Wang Z., Wang Y., Sun H.* Freezing characters study of the sessile seawater drop on a cold substrate. *AIP Advances*, 2023. Vol. 13. No. 3. Pp. 035021-1–9.
<https://doi.org/10.1063/5.0133949>
12. *Jiang S., Agarwal S., Greiner A.* Low-density open cellular sponges as functional materials. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2017. Vol. 56. No. 49. Pp.15520–15538.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201700684>
13. *Dubinov A.E., Kozhayeva J.P.* Generating periodic pulse sequences of nanosecond spark discharges in an air gap between transparent hydrogel electrodes. *Technical Physics Letters*, 2019. Vol. 45. No. 4. Pp. 383–385.
<http://dx.doi.org/10.1134/S1063785019040242>
14. *Dubinov A.E., Kozhayeva J.P.* Transparent hydrogel electrodes as a new class of electrodes for high-current nanosecond atmospheric-pressure discharges. *High Energy Chemistry*, 2019. Vol. 53. No. 6. Pp. 425–428.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0018143919060031>
15. *Dekhtyar V.A., Dubinov A.E.* Visualization of liquids flows in microfluidics and plasma channels in nanosecond spark microdischarges by means of digital microscopy. *Scientific Visualization*, 2023. Vol. 15. No. 1. Pp. 1–16.
<https://doi.org/10.26583/sv.15.1.01>