

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.»



*На правах рукописи*

**Ушакова Екатерина Владимировна**

**СПЕКТР-КОРРЕЛЯЦИОННАЯ И ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА  
ЭВОЛЮЦИОНИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕН:  
РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ  
РЕАЛИЗАЦИЯ**

**1.3.6 – Оптика**

**Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:**  
д. ф.-м. н., профессор Зимняков Д. А.

Саратов – 2024

## Оглавление

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 5  |
| Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И<br>ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ<br>МАТЕРИАЛОВ .....   | 14 |
| 1.1. Высокопористые функциональные материалы на основе вспененных<br>полимеров: методы синтеза, структура, физические свойства и области<br>применения .....   | 14 |
| 1.2. Морфофункциональная диагностика вспениваемых полимеров:<br>основные методы, их возможности и ограничения .....  | 18 |
| 1.3. Оптика пеноподобных структур и возможности диагностического<br>применения эффекта рассеяния света в полимерных пенах .....  | 22 |
| 1.4. Краткие выводы по главе .....   | 26 |
| ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ<br>ЛАБОРАТОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ<br>СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ ПЕН<br>С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ОПТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПРОЦЕССА<br>ВСПЕНИВАНИЯ .....                      | 28 |
| 2.1. Фундаментальные аспекты синтеза высокопористых полимерных<br>матриц с использованием метода сверхкритического флюидного<br>вспенивания .....  | 28 |
| 2.2. Лабораторная система для сверхкритического флюидного синтеза<br>полимерных пен с возможностью оптического мониторинга текущего<br>состояния вспениваемых образцов: устройство, технические<br>характеристики и функциональные возможности ..... | 33 |
| 2.3. Результаты предварительных экспериментов по сверхкритическому<br>флюидному синтезу полилактидных пен и их интерпретация .....   | 40 |
| 2.4. Краткие выводы по главе .....   | 56 |

|   |    |
|---|----|
| ГЛАВА 3. РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДИАГНОСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕН НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ СПЕКЛ-ТЕКСТУР .....                                    | 58 |
| 3.1. Гибридный подход к теоретическому описанию статистических и корреляционных свойств световых полей при многократном динамическом рассеянии лазерного излучения случайно-неоднородными средами и фундаментальные ограничения классической спекл-коррелометрии..... | 58 |
| 3.2. Статистическое моделирование динамического рассеяния лазерного света случайно-неоднородными системами рассеивающих центров и обоснование инвариантности среднего времени жизни динамических спеклов по отношению к типу динамики рассеивателей.....              | 63 |
| 3.3. Разработка и экспериментальная верификация метода синтеза пространственно-временных спекл-текстур применительно к характеристике микроскопической динамики межфазных границ в эволюционирующих полимерных пенах .....  | 68 |
| 3.4. Феноменологическая модель взаимосвязи макроскопической динамики эволюционирующих пен и среднего времени жизни динамических спеклов и результаты ее экспериментальной верификации .....   | 75 |
| 3.5. Краткие выводы по главе .....  | 90 |
| Глава 4. Анализ особенностей переноса излучения во вспененных полимерах с использованием эффекта перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации .....   | 92 |
| 4.1. Синтез флуоресцирующих образцов полилактидных пен и методика исследования их флуоресцентного отклика.....  | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.2. Результаты экспериментальных исследований перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации в синтезированных образцах и их интерпретация..... | 95  |
| 4.3. Краткие выводы по главе .....   | 99  |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....   | 100 |
| СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....  | 102 |

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Морфофункциональная диагностика объектов со сложной структурой и динамикой с использованием оптического излучения является одним из наиболее востребованных подходов в современном материаловедении и биомедицине. Среди многообразия оптических и лазерных методов, позволяющих получить информацию о зондируемых объектах на пространственных масштабах порядка длины волны зондирующего излучения, следует выделить группу методов, основанных на корреляционном анализе флуктуаций интенсивности спекл-модулированного лазерного излучения, многократно рассеянного нестационарными случайно-неоднородными средами. Динамическое рассеяние лазерного излучения случайно-неоднородными средами в однократном режиме используется для структурного анализа подобных систем начиная с семидесятых годов прошлого века. За прошедшие пятьдесят лет созданы инструментально-методические основы этого подхода, превратившая размерный анализ дисперсных систем различной природы в достаточно рутинную и хорошо обоснованную процедуру [1].

Первые работы по использованию эффекта динамического рассеяния когерентного излучения для анализа микроскопической динамики многократно рассеивающих сред были выполнены в середине восьмидесятых годов прошлого века П.-Э. Вольфом, Дж. Марэ, Д. Вейтцем, Д. Пайном и другими исследователями [2, 3]. Дальнейшее развитие этого направления с конца восьмидесятых годов XX века по настоящее время связано с именами таких зарубежных и российских ученых, как Д. Дуриан, Д. Боас, А. Йод, Ф. Шеффолд, В.Л. Кузьмин, В.П. Романов, С.Е. Скипетров, В.В. Тучин, Д.А. Зимняков, И.В. Меглинский, А.П. Владимиров и др. В течение этого периода функциональные возможности корреляционного анализа спекл-модулированного многократно рассеянного света были распространены на диагностику неэргодических систем [4, 5], визуализацию макроскопических динамических не-

однородностей в многократно рассеивающих средах [6], анализ структурных перестроек в коллоидных системах [7, 8] и другие прикладные и фундаментальные проблемы когерентно-оптической диагностики в материаловедении и биомедицине [9-12].

Несмотря на достижения в области спекл-корреляционной диагностики случайно-неоднородных сред со сложной структурой и динамикой, в данной области существуют проблемы, решение которых позволило бы существенно расширить область применений анализа пространственно-временных флуктуаций многократно рассеянных спекл-полей. Одной из проблем является необходимость наличия априорной информации о типе микроскопической динамики рассеивателей в среде: может ли движение частиц на пространственном масштабе порядка длины волны быть классифицировано как обобщенная броуновская динамика, либо как трансляционная (поточковая) динамика, либо как комбинация этих двух типов динамики с неизвестным соотношением между ними? Отсутствие этой информации не позволяет получить адекватное решение обратной задачи определения микроскопической подвижности рассеивающих центров в зондируемых средах на основе применяемых в спекл-корреляционном анализе оценок времени корреляции флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения.

Другая проблема обусловлена ограничением применимости подобных оценок в случае зондирования рассеивающих систем со слабой нестационарностью, в которых изменениями усредненных по ансамблю характеристик микроскопической подвижности частиц в процессе регистрации флуктуаций интенсивности рассеянного света можно пренебречь. Применение традиционных подходов к анализу пространственно-временных флуктуаций многократно рассеянного лазерного излучения на основе оценок времени корреляции флуктуаций интенсивности в случае существенно нестационарных сред с быстрым («взрывным») характером структурных перестроек при отсутствии априорной информации о типе динамики частиц на различных стадиях эволюции среды будет приводить к некорректным результатам.

Типичным примером подобных существенно нестационарных многократно рассеивающих сред с неопределенным типом динамики рассеивателей являются полимерные пены, синтезируемые с применением сверхкритических флюидных технологий. Необходимо учитывать широкое применение полимерных пен в различных областях современной науки и техники, начиная от создания тканезамещающих структур (скаффолдов) в биотехнологиях и заканчивая микроэлектроникой, а также отсутствие методов анализа структурных изменений синтезируемых сред непосредственно в процессе вспенивания. Соответственно, расширение области применения диагностических методов на основе эффекта многократного динамического рассеяния лазерного излучения на подобные объекты является актуальной задачей. Существенным дополнением к решению этой задачи в части анализа особенностей переноса зондирующего излучения в пеноподобных средах может быть исследование флуоресцентного отклика насыщенных флуорофорами сред при их лазерной накачке в полосах поглощения флуорофоров.

В связи с этим **целью** работы явились разработка, теоретическое обоснование и экспериментальная верификация новых оптических методов зондирования существенно нестационарных случайно-неоднородных сред со сложной динамикой и структурой, каковыми являются полимерные пены, синтезируемые путем сверхкритического флюидного вспенивания, с использованием эффектов многократного динамического рассеяния лазерного излучения и возбуждения индуцированной составляющей флуоресцентного отклика при лазерной накачке насыщенных флуорофором пен.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка метода анализа динамических спекл-структур, формируемых при многократном рассеянии лазерного излучения существенно-нестационарными многократно рассеивающими средами, с использованием синтеза пространственно-временных спекл-текстур (ПВСТ) и выборочных оценок среднего времени жизни динамических спеклов на различных стадиях эволюции зондируемой среды.

2. Теоретический анализ взаимосвязи между средним временем жизни динамических спеклов и параметрами микроскопической подвижности рассеивающих центров в эволюционирующей среде; обоснование инвариантности среднего времени жизни динамических спеклов по отношению к типу микроскопической динамики рассеивающих центров.

3. Разработка феноменологической модели многократного рассеяния зондирующего лазерного излучения в объеме эволюционирующей пены; статистическое моделирование функций плотности вероятности оптических путей зондирующего лазерного излучения в расширяющейся полимерной пене.

4. Разработка методологии и инструментального обеспечения мониторинга процесса сверхкритического флюидного вспенивания полимерных пен с использованием метода синтеза ПВСТ; установление взаимосвязи между макроскопической динамикой расширения пены и выборочными значениями среднего времени жизни динамических спеклов для различных условий вспенивания; сопоставление экспериментальных и модельных данных.

5. Разработка и экспериментальная верификация метода флуоресцентного зондирования насыщенных флуорофором полимерных пен на основе анализа эффективности возбуждения индуцированной составляющей флуоресценции с ростом интенсивности накачки.

### **Научная новизна полученных результатов**

1. Впервые разработан и верифицирован в экспериментах метод анализа динамики межфазных границ в эволюционирующих полимерных пенах на основе оценок среднего времени жизни динамических спеклов в поле многократно рассеянного лазерного излучения, отображаемого в форме ПВСТ.

2. В рамках разработанной феноменологической модели многократного рассеяния лазерного излучения в объеме расширяющейся пены впервые установлена взаимосвязь между временем жизни динамических спеклов в поле рассеянного лазерного света и макроскопическими параметрами, характеризующими динамику расширения (текущими значениями объема пены и его первой производной по времени).



3. Впервые рассмотрен и обоснован эффект дополнительного формирования зародышей пор в полимерной матрице на стадии интенсивного квази-адиабатического расширения полимерной пены, приводящий к возрастанию кратности рассеяния лазерного излучения в объеме пены по сравнению с медленным квази-изотермическим расширением. В наблюдаемых ПВСТ появление дополнительных рассеивателей проявляется в уменьшении среднего наклона треков, соответствующих отдельным спеклам, к временной оси (доминирование режима «кипения» спеклов над трансляционным движением).

4. Впервые установлено существенное влияние волноводного режима распространения лазерного излучения накачки и флуоресцентного отклика в стенках пор, приводящего к возрастанию среднего времени жизни квантов флуоресценции в объеме насыщенных флуорофором полимерных пенах, на эффективность возбуждения индуцированной составляющей флуоресценции при лазерной накачке в полосе поглощения флуорофора.

#### **Методология и методы исследования**

При моделировании переноса зондирующего лазерного излучения в эволюционирующих пенах и определении временных параметров флуктуаций рассеянного спекл-модулированного излучения применялся гибридный подход, в котором с использованием Монте-Карло моделирования рассчитывались функции плотности вероятности путей распространения парциальных составляющих рассеянного поля в зондируемых средах. Статистические моменты интенсивности рассеянного поля рассчитывались как интегральные преобразования полученных функций плотности вероятности. Исследуемые полимерные пены синтезировались из гранулированного полилактида в многоконном реакторе высокого давления с применением технологии пластификации/вспенивания при сбросе давления в атмосфере сверхкритического диоксида углерода. Зондирование эволюционирующих пен и регистрация спекл-модулированного рассеянного света осуществлялось через окна реактора. Флуоресцентная диагностика полилактидных пен с добавками флуорофора (родамина 6Ж) осуществлялась путем анализа спектров флуоресценции

синтезированных образцов при импульсно-периодической накачке лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Моделирование, синтез пространственно-временных спекл-текстур на основе полученных видеоданных о рассеянном спекл-модулированном излучении на различных стадиях эксперимента, обработка и анализ полученных теоретических и экспериментальных данных осуществлялись с использованием оригинального программного обеспечения в средах программирования C++ и MatLab.

### **Практическая значимость полученных результатов**

1. Разработанный и верифицированный метод анализа микроскопической динамики рассеивающих центров в нестационарных средах на основе синтеза ПВСТ и оценок выборочных значений времени жизни спеклов по синтезированным спекл-структурам применим для мониторинга процессов формирования структуры различных многофазных систем при отсутствии априорной информации о типе микроскопической динамики рассеивателей.

2. Разработанный метод анализа эффективности возбуждения индуцированной составляющей флуоресценции в случайно-неоднородных флуоресцирующих системах на основе анализа зависимостей полуширины спектра флуоресцентного отклика от интенсивности лазерной накачки может быть использован для исследования фундаментальных особенностей переноса излучения в средах со сложной структурой, приводящих к возрастанию среднего времени нахождения квантов флуоресценции в среде.

3. Разработанный комплекс лабораторных методов для анализа структуры полимерных пен на различных стадиях их формирования и феноменологических моделей для интерпретации получаемых данных может быть применен в синтезе пеноподобных материалов с оптическим контролем структуры в различных областях современной науки и технологий.

4. Результаты исследований применены в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Техническая физика», а также аспирантов, обучающихся по научным специальностям «Оптика» и «Ла-

зерная физика» в части модернизации специальных курсов лекций и постановки новых учебно-исследовательских работ в специальных практикумах.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность представленных в диссертации результатов и сделанных выводов подтверждается использованием современного научно-исследовательского оборудования и программного обеспечения, применением апробированных методик моделирования и экспериментальных исследований, соответствием полученных результатов данным, полученным другими исследовательскими группами, а также их опубликованием в рецензируемых российских и международных научных журналах.

### **На защиту выносятся следующие результаты и положения:**

1. Разработанный метод синтеза и анализа ПВСТ с использованием выборочных оценок усредненного по ансамблю динамических спеклов времени их жизни позволяет осуществлять спекл-корреляционную диагностику существенно нестационарных рассеивающих систем, для которых традиционные методы спекл-коррелометрии неприменимы.

2. Среднее время жизни  $\langle \tau_{lt} \rangle$  динамических спеклов, формируемых при многократном рассеянии лазерного излучения в нестационарных средах, инвариантно по отношению к типу микроскопической динамики рассеивателей и определяется условием  $\langle (\Delta r(\langle \tau_{lt} \rangle))^2 \rangle \approx K_{th} \{ \lambda^2 / \langle N_{sc} \rangle \}$ , где  $\langle (\Delta r(\langle \tau_{lt} \rangle))^2 \rangle$  - средний квадрат смещения рассеивающих центров за время  $\langle \tau_{lt} \rangle$ ,  $\lambda$  - длина волны излучения,  $\langle N_{sc} \rangle$  - среднее число актов рассеяния излучения в среде,  $K_{th}$  - безразмерный коэффициент, определяемый порогом дискриминации флуктуаций интенсивности при оценке  $\langle \tau_{lt} \rangle$ .

3. Взаимосвязь между средним временем жизни  $\langle \tau_{lt} \rangle$  динамических спеклов при многократном рассеянии лазерного излучения в эволюционирующих полимерных пенах и параметром  $V_f^{2/3} (V_f')^{-1}$ , характеризующим динамику расширения пены ( $V_f$  - текущий объем пены), описывается степенной за-

висимостью  $\langle \tau_{it} \rangle \propto \left\{ V_f^{2/3} (V_f')^{-1} \right\}^\alpha$ . Показатель  $\alpha$  близок к 1 в случае медленного квазиизотермического расширения и убывает до  $\approx 0.6$  в случае быстрого квази-адиабатического расширения. Уменьшение показателя обусловлено эффектом формирования новых пор в полимерной матрице в процессе расширения.

4. Переход от режима спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации в накачиваемых лазерным излучением системах «полимерная пена + флуорофор» контролируется эффектом квазिवолноводного распространения излучения накачки и флуоресценции в стенках пор. Возрастание среднего времени пребывания квантов флуоресценции в объеме насыщенной флуорофором пены как следствие квазिवолноводного эффекта приводит к снижению порога стохастической лазерной генерации по сравнению с ожидаемым для заданной средней концентрации флуорофора в объеме пены.

#### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих международных и российских конференциях: Saratov Fall Meeting - 2018, - 2019, 2020, -2021, -2022 (Саратов, Россия); The XXIII International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS - 2019) (Дубна, Россия); «Проблемы управления, обработки и передачи информации» (УОПИ-2019) (Саратов, Россия); VI Международная конференция и молодежная школа ИТНТ-2020 (Самара, Россия); XI Scientific and Engineering Conference “Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, and Innovations” (SCF TEC 2021) (Новосибирск, Россия); III Международная молодежная научно-практическая конференция «Арктические исследования: от экстенсивного освоения к комплексному развитию» (Архангельск, Россия); XIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, Рос-

сия); XII Scientific and Engineering Conference “Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, and Innovations” (SCF TEC 2023) (Тверь, Россия).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 14 работ: 7 статей, индексируемых международными базами данных Scopus и WoS (из которых 2 статьи Q1); получены 2 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие во всех этапах проведенных исследований, начиная от постановки задач и заканчивая обсуждением результатов и подготовкой статей и докладов на конференциях.

Эксперименты по синтезу полилактидных пен с использованием метода многократного динамического рассеяния лазерного излучения для мониторинга эволюции синтезируемой пены и флуоресцентной диагностике синтезированных образцов проводились лично автором. Специальное программное обеспечение для теоретического моделирования динамического рассеяния лазерного излучения в расширяющихся пенах, процессов формирования структуры пены и синтеза пространственно-временных спекл-текстур разработано, верифицировано и использовано в исследованиях лично автором.

### **Объем и структура диссертации**

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Основное содержание работы представлено на 115 страницах, в 31 рисунке и в 2 таблицах. Список литературы включает в себя 131 наименование.

# **Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

## **1.1. Высокопористые функциональные материалы на основе вспененных полимеров: методы синтеза, структура, физические свойства и области применения**

Использование высокопористых функциональных материалов на основе вспененных полимеров представляет особый интерес в медицине. В частности, основными направлениями применения являются тканевая инженерия, регенеративная медицина, а также дозировка и доставка лекарственных препаратов в организме человека.

Полилактид (PLA) - термопластичный алифатический полиэфир, одобренный Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов для контакта с биологическими жидкостями [14]. Эти полимеры производятся из возобновляемых источников и разлагаются *in vivo* до безвредных продуктов, которые могут быть выведены через почечную фильтрацию [15, 16]. По этой причине PLA вызвал огромный интерес для производства биорезорбируемых устройств для доставки лекарств [14]. В настоящее время более десятка составов с PLA, используемых в качестве носителей в различных формах (имплантаты, микросферы или формирующийся гель *in situ*), одобрены Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов для контролируемой доставки опиоидных антагонистов, противораковых, антидиарейных, антибиотических, антипсихотических, противовоспалительных и антидиабетических препаратов для внутримышечного, подкожного, периодонтального и перорального применения [17]. Пористые носители используются для улучшения пероральной биодоступности плохо растворимых в воде лекарств и для увеличения растворения относительно нерастворимых порошков [18]. Высокая площадь поверхности, регулируемый размер пор и взаимосвязанность пор пористых твердых носителей позволяют им адсорбировать и высвободить лекарства

контролируемым образом. Традиционные методы изготовления полимерных пен для доставки лекарств, такие как литье с выщелачиванием растворителя, формование с выщелачиванием соли и темплатирование углеводородами, предполагают использование большого количества органических растворителей и многоступенчатую очистку конечных продуктов [19-22]. Экструзия расплава предлагается в качестве подходящей технологии для изготовления пен с использованием высокомолекулярного PLA и неорганических активных компонентов при относительно высоких температурах (~180-220 °C) [23]. Однако экструзия не подходит для обработки чувствительных к теплу и механическим воздействиям полимеров, таких как аморфный и низкомолекулярный PLA [24-26].

Сверхкритический диоксид углерода (scCO<sub>2</sub>) является хорошим растворителем для неполярных и лиофильных соединений [27,28]. В то же время, scCO<sub>2</sub> также известен своей высокой диффузионной способностью в органических веществах. Растворение scCO<sub>2</sub> в полимерах увеличивает подвижность цепей, действуя как молекулярная смазка, и вызывая набухание полимера [29, 30]. Увеличение свободного объема полимерной матрицы облегчает включение в нее соединений, растворимых в scCO<sub>2</sub> [31]. Встраивание летучих веществ, с помощью scCO<sub>2</sub> в полимер выгодно отличается от традиционного метода заливки растворителя, поскольку предотвращает его одновременное испарение с растворителем [32, 33]. По желанию, ячеистая структура полимерной матрицы может быть сформирована путем индуцирования фазового разделения с помощью давления [34, 35] или температуры [36]. Таким образом, scCO<sub>2</sub> можно использовать в качестве экологически чистой среды для насыщения полимеров и вспенивающего агента при вспенивании [32, 35, 37]. Помимо экологических преимуществ, предпочтительное использование ScCO<sub>2</sub> в научных исследованиях и промышленности обусловлено низкими значениями его критических параметров ( $P_c \approx 7.38$  МПа и  $T_c \approx 31$  °C), что позволяет проводить обработку при умеренно низкой температуре. Производство пенообразных структур из PLA с помощью scCO<sub>2</sub> для

контролируемой доставки синтетических лекарств, включая противовоспалительные или химиотерапевтические препараты, было достаточно подробно исследовано [22, 38-41]. Особый интерес вызывает производство микрочаеистых полимерных пен с использованием  $scCO_2$  со средним диаметром пор в диапазоне 1÷100 мкм [42]. Имеются несколько отчетов о производстве микрочаеистых пенопластов из PLA с помощью  $scCO_2$  [43-46]. Сообщалось, что полимерные микрочаеистые пены из биоразлагаемых полимерных соединений, например, PLGA, изготовленные с использованием  $scCO_2$  и имеющие поры микронного размера (~50 мкм), могут быть использованы в качестве новых хирургических имплантатов для контролируемого высвобождения паклитаксела [40]. Однако информация о производстве микрочаеистых пенопластов на основе PLA, содержащих природные вещества с использованием  $scCO_2$  отсутствует. Знание скорости деградации носителя имеет жизненно важное значение для конечного использования устройства доставки необходимых веществ в биоткани.

Следует отметить, что большие незаживающие костные дефекты, вызванные травмой, резекцией опухоли или заболеванием, представляют собой серьезную клиническую и социально-экономическую проблему. В ситуациях со значительной потерей костной ткани костные трансплантаты используются для заполнения дефекта и стимулирования образования костной ткани. В настоящее время не существует идеального метода лечения больших костных дефектов. Аутологичная кость, "золотой стандарт" костной пластики, страдает от ряда проблем, таких как ограничение поставок и заболеваемость донорских участков [47-49]. Костные аллотрансплантаты исключают заболеваемость донорского участка, однако их клиническое применение ограничено риском передачи заболеваний и высокой стоимостью [47, 48, 50, 51]. Чтобы преодолеть недостатки костной пластики, много исследовательских усилий направлено на разработку синтетических костных каркасов в качестве заменителей костных трансплантатов. Скаффолды - это трехмерные пористые структуры, которые служат шаблонами для регенерации кости *in situ*



(типичный пример скаффола изображен на рисунке 1.1.). Успешная разработка костного каркаса должна включать как биологические, так и механические аспекты [52]. Основным биологическим требованием к любому костному каркасу является остеокондуктивность, т.е. способность поддерживать прикрепление костных клеток и обеспечивать взаимосвязанную структуру пор, через которые может происходить миграция клеток и образование сосудов. С механической точки зрения, пористый скаффолд должен быть достаточно прочным, чтобы обеспечить начальную стабильность и выдерживать нагрузку *in vivo*. Остеокондуктивность и способность выдерживать нагрузку скаффолда контролируются архитектурой скаффолда (размер пор, форма, взаимосвязанность/проницаемость и т.д.) и биоматериалом, который используется в конструкции. Поскольку наличие высокой пористости значительно снижает прочность, очень важно изначально обеспечить прочный объемный материал, чтобы компенсировать эту потерю свойств. В идеале материал скаффолда также должен быть биорезорбируемым и со временем замещаться новой костью [53 - 56].

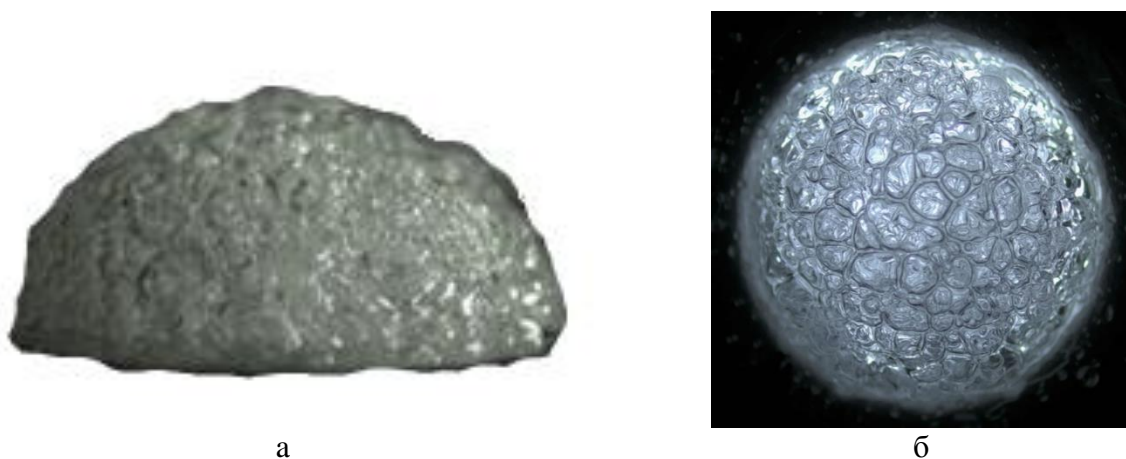


Рисунок 1.1. Изображение высокопористой полимерной матрицы синтезированной с помощью СКФ-технологий: а – общий вид; б – вид на просвет сверху.

Одним из подходов к развитию регенерации костной ткани является разработка синтетических скаффолдов, он должен быть прост в обращении и для многих показаний должен быть инъекционным, чтобы его можно было использовать в сочетании с минимально инвазивными хирургическими мето-

дами. Существуют технические аспекты основных требований, которым должен отвечать скаффолд; в обобщенном виде это 4Ф: форма, функция, фиксация и формирование. Форма заключается в том, что скаффолд должен полностью заполнять полости костного дефекта. Функция - это несущая способность скаффолдов. Фиксация - это требование, согласно которому скаффолды должны обеспечивать адекватный интерфейс и соединение с окружающей костью, предотвращая или, по крайней мере, уменьшая подвижность между скаффолдом и костью и, таким образом, обеспечивая срастание. Формирование означает, что скаффолды должны способствовать образованию кости.

Пористые биodeградируемые скаффолды также являются важнейшими компонентами подходов к тканевой инженерии и доставке лекарств. Их основная роль заключается в стимулировании регенеративного потенциала клеток путем предоставления адекватных биохимических и биофизических сигналов [57, 58]. Пористые скаффолды также могут быть использованы для воссоздания условий микросреды опухоли в культуре для изучения развития рака и тестирования подходящих стратегий химиотерапии [59].

Следует отметить, что пористые полимерные материалы находят своё применение не только в таких областях медицины как регенеративная медицина и тканевая инженерия (в качестве клеточных матриц для регенерации тканей, костных имплантов), но и в ряде других: оптоэлектроника (в качестве матрицы при создании оптических датчиков (например, датчик рН)), в методах фильтрации (в качестве фильтров для улавливания органических веществ и летучих компонентов запаха, адсорбентов для разделения биомолекул), в электрохимии (в качестве матрицы для электрохимических источников питания).

## **1.2. Морфофункциональная диагностика вспениваемых полимеров: основные методы, их возможности и ограничения**

Разработка и внедрение технологий синтеза биосовместимых функциональных материалов является актуальным направлением в таких областях

современных наук о жизни, как биомедицинская диагностика, терапия, хирургия и тканевая инженерия. Среди большого разнообразия таких материалов различного функционального назначения можно выделить класс высокопористых биорезорбируемых матриц. Такие матрицы, синтезированные с использованием биосовместимых и биорезорбируемых полимеров, обычно рассматриваются в качестве материальной платформы для создания скаффолдов, используемых в тканевой инженерии и регенеративной медицине [60-62]. В настоящее время существует несколько технологий создания высокопористых прототипов скаффолдов с требуемыми морфологическими и функциональными характеристиками (т.е. средним размером пор и дисперсией распределения пор по размерам, степенью взаимосвязанности пор, усредненной по объему пористостью, скоростью биodeградации и т.д.).

Одна из таких технологий включает процедуру, связанную с вспениванием исходного биосовместимого полимера, предварительно пластифицированного в атмосфере сверхкритического пластифицирующего/вспенивающего агента. Значительный вклад в развитие этого подхода и его реализацию за последние два десятилетия внесли несколько исследовательских групп [63-66]. Формирование и расширение полимерной пены в системе "полимер-пластификатор" происходит за счет изменения внешних параметров (давления и температуры) по заданному сценарию, что оказывает решающее влияние на структурные свойства формируемой пористой матрицы. Отметим, что использование давления в качестве управляющего параметра в данной процедуре обычно более предпочтительно, чем использование температуры из-за значительной тепловой инерции вспениваемой системы по отношению к окружающей среде.

Эволюция полимерной пены вследствие сброса давления в системе "пластифицированный полимер – пластификатор/вспенивающий агент" представляет собой сложный нестационарный процесс, который зависит от множества внешних и внутренних параметров и включает три основные стадии. Этими стадиями являются образование ансамбля зародышей пор в ре-

зультате нуклеации, интенсивный рост пор и формирование структуры пены в процессе ее расширения, и стабилизация структуры пены как финальная стадия. С физической точки зрения все эти изменения происходят за счет постоянного смещения системы во времени относительно ее текущего квазиравновесного состояния. Наиболее существенные изменения в структуре эволюционирующей пены, вызванные интенсивным движением межфазных границ на микроскопическом уровне, происходят на втором этапе и радикально влияют на структуру синтезируемой высокопористой матрицы. Дистанционный мониторинг этих локальных движений межфазных границ в рабочей зоне реактора высокого давления с использованием традиционных подходов (например, акустического, рентгеновского, электронно-микроскопического и др.) не представляется возможным в силу ряда принципиальных ограничений, характерных для этих подходов. К таким ограничениям относятся быстрая динамика структурных изменений в зондируемых образцах и необходимость специальной подготовки образцов, геометрические ограничения, чувствительность к окружающей среде и др. Следовательно, связь между параметрами процесса вспенивания (начальное давление и температура, скорость сброса давления) и структурными характеристиками синтезированных высокопористых матриц устанавливается в апостериорном режиме по завершении стадии стабилизации [65-68]. В свою очередь, выбор режима вспенивания, обеспечивающего требуемые параметры прототипа скаффолда, обычно осуществляется тривиальным методом проб и ошибок или, в лучшем случае, в результате многопараметрических экспериментов с последующим регрессионным анализом полученных данных.

В то же время мониторинг локальной динамики межфазных границ в расширяющихся полимерных пенах представляется полезным не только для дальнейшего развития технологий, используемых для синтеза высокопористых функциональных материалов, применяемых в биомедицине. В целом, это также может способствовать более глубокому пониманию фундаментальных особенностей в поведении существенно нестационарных двухфаз-

ных систем на микроскопическом уровне. Среди широкого разнообразия методов дистанционного зондирования методы, основанные на динамическом рассеянии лазерного излучения, представляются предпочтительными для характеристики локальной динамики межфазных границ в расширяющихся пенах. Помимо высокой чувствительности рассеянного излучения к локальной динамике рассеивающих центров, эти методы характеризуются наличием "встроенного стандарта длины", то есть длины волны зондирующего излучения. Это позволяет измерять параметры подвижности рассеянного излучения (скорость или коэффициент диффузии) в абсолютных единицах (например, мкм/с, мкм<sup>2</sup>/с). Соответственно, такой обобщенный параметр флуктуаций интенсивности рассеянного излучения, как время корреляции, может быть отнесен к подвижности рассеивающих центров при наличии этого встроенного эталона длины. Однако такое отнесение будет корректным только в случае точного априорного определения закона движения рассеивающих центров на шкале порядка используемой длины волны. Такое определение не вызывает проблем в случае стационарных рассеивающих систем с хорошо изученным поведением (например, броуновских ансамблей или регулярных потоков частиц). В то же время проблема, связанная с типом локальной динамики рассеивающих участков в таких существенно нестационарных системах, как быстро эволюционирующие пены, не вполне ясна; предварительные предположения о том, что локальная динамика рассеивателей (межфазных границ) в этих системах может быть описана в терминах только их диффузионных или дрейфовых движений, не могут быть правильно обоснованы. Более того, вид локальной динамики стенок пор (основных рассеивателей) в расширяющихся пенах может существенно изменяться при расширении пор.

Поэтому выбор адекватного подхода к анализу данных по динамическому светорассеянию, позволяющего обойти эти ловушки, представляется значимым. Соответственно, важным является обоснование и верификация метода анализа данных по динамическому рассеянию лазерного излучения в эволюционирующих полимерных пенах, который не требует предваритель-

ных предположений о типе динамики рассеивающих центров в зондируемой среде.

### **1.3. Оптика пеноподобных структур и возможности диагностического применения эффекта рассеяния света в полимерных пенах**

За последние четыре десятилетия методы зондирования, основанные на спекл-методах, зарекомендовали себя как эффективные инструменты для определения характеристик сред со сложной структурой и динамикой на микроскопическом уровне. Начиная с пионерских исследований [2,3,69], было выполнено огромное количество экспериментальных и теоретических работ по различным аспектам спекл-диагностики случайных многократно рассеивающих сред. Один из фундаментальных принципов спекл-зондирования микроскопической динамики в диагностируемых средах основан на анализе временной декорреляции интенсивности спекл-модулированного светового поля в фиксированной точке детектирования. Это изменяющееся во времени спекл-поле формируется в результате многократного рассеяния лазерного излучения зонда в диагностируемой среде. Время корреляции флуктуаций интенсивности спеклов зависит от характерного временного масштаба смещения рассеивателей на расстояние порядка длины волны зондирующего излучения и среднего числа актов рассеяния в среде. Применение "классической" одноточечной версии спекл-корреляционного анализа, использовавшейся в ранних работах по диффузионно-волновой спектроскопии случайных динамических сред, ограничено определенными требованиями к условиям детектирования и свойствам диагностируемых сред. Во-первых, при дискретизации данных о интенсивности спеклов исследуемая среда должна допускать рассмотрение как стационарная и эргодическая система (или, по крайней мере, как система со слабой неэргодичностью и нестационарностью). Во-вторых, размер зоны обнаружения должен быть меньше, чем характерный размер спекла в плоскости детектирования; нарушение этого условия приведет к уменьшению глубины спекл-модуляции детектируемого оптического сигнала.

На более позднем этапе развития методов зондирования на основе спеклов (с середины 1990-х до середины 2000-х годов) были разработаны новые эффективные подходы к анализу динамических спекл-образов. Эти подходы были основаны на принципе одновременного обнаружения спекл-модулированных оптических сигналов от множества различных статистически независимых областей в динамическом спекл-поле. Следовательно, предполагается использование многоэлементной матрицы или линейных фотоприемников. В этой связи следует упомянуть такие методы зондирования, как мультиспекловая диффузионно-волновая спектроскопия [70,71], Анализ контраста лазерных спеклов (Laser Speckle Contrast Analysis, LASCA), предложенный Дж. Д. Брайерсом и др. для визуализации и мониторинга микроциркуляции крови в тканях человека (Рисунок 1.2.) [72,73] и др. Все эти методы предполагают эквивалентность статистических характеристик спекл-картин, полученного путем усреднения мгновенных значений интенсивности по ансамблю спеклов (пространственное усреднение) и усреднения по времени для одного спекла (т.е. эргодичность или, по крайней мере, слабая неэргодичность картины).

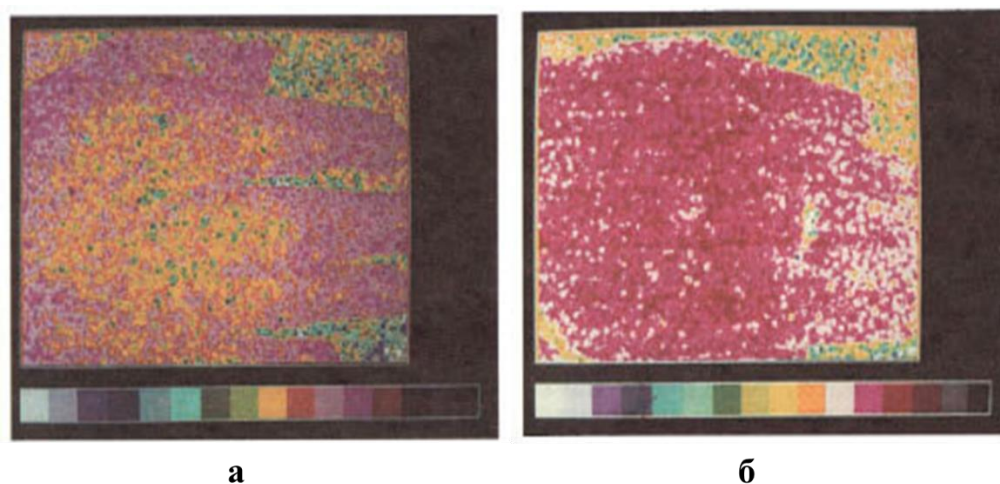


Рисунок 1.2. Изображения LASCA, показывающие влияние температуры; (а) рука после погружения в холодную воду, (б) рука после погружения в горячую воду. (Примечание: цветная полоса под изображениями на рисунках показывает шкалу контрастности, при этом контрастность уменьшается (и, сле-

довательно, скорость увеличивается слева направо) [72].

Отображение динамики спеклов в каком-либо участке регистрируемых изображений спекл-поля (например, вдоль строки или нескольких строк) в форме временных разверток представляет определенный интерес с точки зрения визуализации пространственно-временной динамики флуктуирующего рассеянного светового поля. В частности, подобная методика обсуждалась в работе [74] применительно к мониторингу постепенного высыхания образцов фруктов (апельсинов). Рассеяние лазерного излучения в поверхностных слоях высыхающего фрукта к формированию флуктуирующего светового поля, характеризуемого медленно затухающей пространственно-временной динамикой. Определенный вклад в эту методологию был привнесен Д. Дунканом и С. Киркпатриком, которые предложили метод спекл-эластографического мониторинга деформируемых биологических тканей [75].

Применительно к визуализации пространственно-временной динамики спекл-полей, необходимо отметить существование двух предельных случаев этой динамики – трансляционной динамики (*translation motion*) и «кипения» (*boiling dynamics*). Значительный вклад в исследования условий перехода от одного предельного случая динамики спеклов к другому в зависимости от условий освещения и регистрации был внесен группой японских исследователей (Т. Асакура, Т. Иваи и др.) в восьмидесятые годы прошлого века (см., например, [76]). Идеальные условия для наблюдения трансляционной динамики спеклов соответствуют регистрации спекл-поля в дальней дифракционной зоне, когда объекты со стабильной структурой освещаются плоской когерентной волной и смещаются в направлении, перпендикулярном волновому вектору падающей световой волны. В этом случае спекл-картина в плоскости наблюдения смещается параллельно самой себе без каких-либо изменений в структуре на микроскопическом уровне (на пространственном масштабе порядка размера спекла). Скорость смещения определяется скоростью перемещения объекта и используемой геометрией регистрации. Другой пре-



дельный случай («кипение» спеклов) имеет место при рассеянии лазерного излучения в системах с полностью стохастическим движением рассеивающих центров без какой-либо дрейфовой составляющей (например, в ансамблях броуновских рассеивателей).

Среди многообразия многократно рассеивающих сред со сложной структурой и динамикой, которые могут быть исследованы с помощью спекл-методов, пеноподобные системы представляют определенный интерес вследствие их широкого применения в различных областях человеческой деятельности. С точки зрения статистической оптики, любая пена является частным случаем многократно рассеивающей двухфазной случайной среды. Центры рассеяния в жидких или полимерных пенах связаны со следующими случайно распределенными в объеме пены объектами: стенками газовых пузырей (пор), зонами пересечения этих стенок (каналами Плато-Гиббса, ПГК) и узлами случайной сетки ПГК. В рамках концепции многократного рассеяния когерентного излучения случайными средами ключевое влияние на стохастическую фазовую модуляцию распространяющегося света (и, соответственно, на формирование спекл-структур в поле рассеянного света) оказывает ограниченный набор параметров. Этими параметрами являются соотношение между характерным размером рассеивающей среды  $L$  и транспортная длина распространения излучения в среде  $l^*$ , а также параметр анизотропии рассеяния  $g$  среды [77]. Последний параметр характеризует усредненное по ансамблю угловое распределение рассеянного излучения в одном акте рассеяния и стремится к нулю для ансамблей малоразмерных рэлеевских рассеивателей. Напротив, для сред, состоящих из крупных рассеивателей с размерами больше длины волны, параметр анизотропии рассеяния асимптотически стремится к единице с увеличением размера рассеивателя. Для заданного значения  $g$  величина  $l^*$  определяется такими структурными характеристиками среды, как характерный размер рассеивающих центров и их объемная доля в среде. Из общих соображений можно заключить, что для пеноподобных сред коэффициент  $l^*$  должен определенным образом коррелировать со средним

размером газовых пузырей (пор)  $\langle D \rangle$  в объеме пены. Систематические экспериментальные исследования оптических транспортных свойств метастабильных жидких пен, проведенные в начале 2000-х годов Д. Дурианом и другими [78], позволили установить близкую к линейной связь между  $l^*$  и  $\langle D \rangle$  с коэффициентом пропорциональности, определяемым объемной долей жидкой фазы в пене:

$$l^* \propto \langle D \rangle / \sqrt{\varepsilon}, \quad (1.1.)$$

где  $\varepsilon$  – объёмная доля жидкости.

Таким образом, быстро расширяющиеся неустойчивые пены должны демонстрировать сильные изменения оптических транспортных параметров в процессе эволюции, сопровождающиеся выраженной динамикой спекл-структур в рассеянном пеной лазерном излучении. Характерным примером является эффект «оптической инверсии» в процессе перехода от «влажных» (wet) пен с объемной долей конденсированной фазы, большей 0.1, к «сухим» (dry) пенам с объемной долей жидкости, меньшей 0.02, рассмотренный в [79]. Данный эффект заключается в смене механизма рассеяния света в слое пени (от рассеяния на газовых пузырьках, находящихся в матрице из конденсированной фазы к рассеянию на каналах Плато-Гиббса и узлах их сетки, находящихся в матрице из газовой фазы). Эта смена приводит к существенным изменениям параметра анизотропии рассеяния, в частности, к его уменьшению в процессе перехода. Отметим, что полученное группой Д. Дуриана эмпирическое соотношение между транспортной длиной распространения света в пене и средним размером пузырей (пор) справедливо в ограниченном интервале значений объемной доли конденсированной фазы

#### 1.4. Краткие выводы по главе

В настоящее время высокопористые матрицы на основе биорезорбируемых полимеров являются перспективной материальной платформой для создания тканезамещающих скаффолдов в регенеративной медицине. Одним из перспективных подходов к синтезу подобных функциональных материалов является пластификация и последующее вспенивание исходных биорезорби-

руемых полимеров с использованием сверхкритических флюидных агентов (в частности, диоксида углерода). В настоящее время в данной области имеет место существенное отставание в части развития методов диагностики структуры и функциональных свойств синтезируемых матриц и интерпретации полученных диагностических данных по сравнению с уровнем практической реализации методов синтеза. В подавляющем большинстве случаев выбор параметров синтеза, обеспечивающих требуемые морфофункциональные свойства синтезируемых матриц, осуществляется в апостериорном режиме методом проб и ошибок.

В связи с этим разработка эффективных методов дистанционной диагностики текущего состояния вспениваемых полимеров в условиях высоких давлений и температур в изолированном сверхкритическом реакторе является актуальной и своевременной задачей. Одним из возможных подходов к решению данной задачи является разработка и внедрение в процесс синтеза методов лазерной диагностики текущего и финального состояния вспениваемого объема на основе анализа характеристик многократного динамического рассеяния зондирующего лазерного излучения во вспениваемом объеме. Актуальным также является разработка методов решения обратных задач лазерной диагностики применительно к определению морфофункциональных свойств получаемых путем вспенивания полимерных матриц в процессе и по окончании синтеза.

## **ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ ПЕН С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ОПТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПРОЦЕССА ВСПЕНИВАНИЯ**

### **2.1. Фундаментальные аспекты синтеза высокопористых полимерных матриц с использованием метода сверхкритического флюидного вспенивания**

Высокопористые биорезорбируемые полимерные матрицы представляют определенный интерес в качестве материальной платформы для создания скаффолдов, применяемых в регенеративной медицине и тканевой инженерии [61-63]. Среди различных методов синтеза таких структур одним из часто применяемых является вспенивание предварительно пластифицированных полимеров в атмосфере сверхкритического или субкритического вспенивающего агента [21,66-68,81-86]. За последние три десятилетия выполнен значительный объем экспериментальных исследований влияния режимов пластификации и вспенивания на структурные и функциональные свойства синтезированных полимерных матриц в качестве прототипов тканезамещающих структур (скаффолдов) [21,66,68]. Как правило, в качестве исходных материалов для синтеза прототипов скаффолдов использовались полигликолевая кислота (PGA), полимолочная кислота (PLA) и их сополимеры, а в качестве пластифицирующего/пенообразующего агента - диоксид углерода. Привлекательность диоксида углерода как технологического агента обусловлена рядом факторов, таких как высокая растворимость в исходных полимерах, низкие критические значения температуры и давления, низкая стоимость, возможность внедрения "зеленых" технологий и др.

Следует отметить, что область применения сверхкритического флюидного вспенивания (СКФВ) полимеров не ограничивается синтезом высокопористых биосовместимых матриц, применяемых в тканевой инженерии и регенеративной медицине. Эта технология дает возможность инжиниринга не

только структурных, но и механических, электрических, транспортных и других свойств синтезированных пористых полимерных материалов. Соответственно, можно сослаться на ряд прикладных исследований, проведенных в последнее десятилетие, которые посвящены синтезу различных функциональных полимерных материалов с помощью сверхкритических флюидных технологий. В частности, эти исследования в качестве полученных результатов включают разработку технологий синтеза композитных полимерных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью и сверхнизкими диэлектрическими потерями [87,88], создание сверхлегких композитов для экранирования электромагнитных помех [89], синтез микро- и наночастиц полимерных композитов с улучшенными механическими и тепловыми свойствами [90-93] и т.д.

Формирование высокопористых полимерных матриц при депрессуризации системы "пластифицированный полимер - диоксид углерода" включает следующие стадии:

- насыщение исходного полимера пластифицирующим/вспенивающим агентом в результате выдержки перерабатываемого количества полимера в атмосфере агента при заданных давлении и температуре;
- появление микроскопических зародышей пор, наполненных  $\text{CO}_2$  и случайным образом распределенных в объеме пластифицированного полимера, и затем эволюция ансамбля отдельных пор в объеме полимера вплоть до их объединения в пеноподобную структуру при сбросе давления;
- интенсивное расширение полимерной пены с последующей стабилизацией ее структуры при низких давлениях.

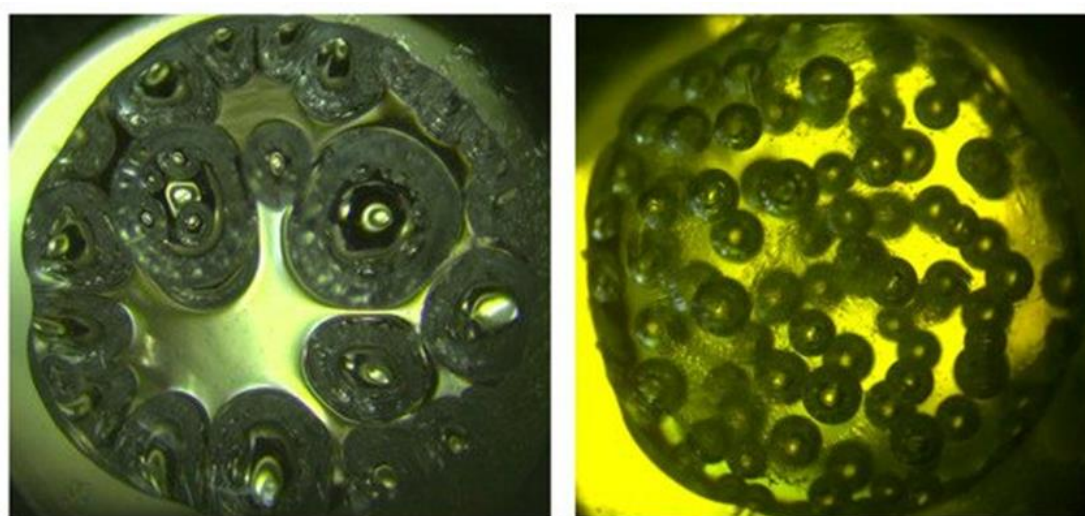
Динамика появления и эволюции зародышей пор на стадии, предшествующей расширению пены, оказывает существенное влияние на структурные свойства синтезированных матриц. Например, в случае малой скорости зарождения и большой скорости расширения зародышей пор следует ожидать значительного разброса в размерах пор в синтезируемых матрицах. Структурные характеристики ансамблей зародышей в пластифицированных

полимерах определяются набором физических параметров системы (вязкостью пластифицированного полимера, поверхностным натяжением полимера на границах раздела с флюидным компонентом системы, растворимостью и коэффициентом диффузии пластифицирующего/вспенивающего агента в полимере и т.д.), зависящих от текущих значений температуры и давления в системе "полимер-агент".

Несмотря на обилие экспериментальных и теоретических работ, посвященных различным аспектам зарождения и роста зародышей пор в таких системах, физические механизмы, контролирующие начальную стадию образования зародышей в пластифицированных полимерах все еще далеки от полного понимания. В частности, это связано со сложностью сопутствующих физических процессов и особенностями поведения пластифицирующего/вспенивающего агента в интервалах давлений и температур вблизи его критической точки. Эти особенности связаны со значительными изменениями термодинамических параметров флюида (плотности, изотермической сжимаемости, теплоемкостей при постоянном давлении/температуре, энтропии и др.) при малых изменениях давления и температуры в окрестностях критической точки флюида.

Анализ значительного количества эмпирических данных по синтезу высокопористых полимерных матриц с помощью вспенивания [80,94,95] позволяет сделать вывод, что максимальный коэффициент расширения пластифицированных исходных полимеров происходит в относительно узком диапазоне начальных давлений пластифицирующего/вспенивающего агента. Коэффициент расширения определяется как отношение объема синтезированной пены к исходному объему пластифицированного полимера. В частности, максимальные значения в процессе вспенивания аморфного D,L-полилактида, пластифицированного в атмосфере углекислого газа, достигаются в диапазоне 8.0 МПа ÷ 12 МПа вблизи критического давления CO<sub>2</sub> (7.377 МПа) [80].

По сравнению со случаями значительного отклонения начального давления от критического значения (6.0 МПа или 12.0 МПа), синтезированные в этих условиях высокопористые полилактидные матрицы характеризуются значительно более однородной структурой. В качестве иллюстрации этой особенности на рисунке 2.1 приведены изображения полилактидных пен на начальном этапе интенсивного расширения в процессе медленного квази-изотермического сброса давления [84, 94]. Случай (а) соответствует существенному отклонению исходного давления при вспенивании от нижней границы отмеченного выше интервала, а случай (б) - режиму вспенивания, близкому к рациональным условиям вспенивания. Интуитивно можно предположить, что для получения вспененных матриц с более однородной структурой целесообразно использовать режимы вспенивания с более высокой скоростью зародышеобразования, но с низкой или средней скоростью расширения образовавшихся зародышей пор. Действительно, если скорость зародышеобразования низкая, то количество зародышей, появляющихся за короткий промежуток времени, будет небольшим. При высокой скорости расширения развивающихся зародышей различия в размерах пор, появляющихся в разное время, будут большими, что приведет к значительной вариабельности размеров пор.



**а**

**2 мм**

**б**

Рис. 2.1. Макроскопические изображения ансамблей зародышей пор во вспениваемом D,L-полилактиде на начальной стадии интенсивного расширения пены. Случай квази-изотермического вспенивания (скорость сброса давления  $5 \times 10^{-3}$  МПа/с); а – исходное давление 6.0 МПа; б – исходное давление 11.5 МПа; температура в сверхкритическом реакторе 323 К.

Высокопористые полимерные матрицы, синтезированные по обсуждаемой технологии (вспенивание в результате сброса давления в атмосфере сверхкритического/субкритического агента), в зависимости от применяемых сценариев сброса давления, характеризуются значениями среднего размера пор в интервале от десятков микрометров до нескольких миллиметров и значительным разбросом размеров пор. В частности, исследование структур полилактидных матриц, синтезированных подобным образом, с помощью микрорентгеновской компьютерной томографии и сканирующей электронной микроскопии [65] показало значительное влияние скорости сброса давления на средний размер пор. При выполнении этого исследования были изучены образцы D,L-полилактида с различной молекулярной массой, а начальные значения давления и температуры CO<sub>2</sub> были выбраны равными 23.2 МПа и 308 К. Скорость сброса давления варьировалась от  $\approx 3.9 \times 10^{-2}$  МПа/с до  $\approx 6.5 \times 10^{-3}$  МПа/с. Синтезированные матрицы [65] характеризуются значениями пористости, незначительно изменяющимися около  $\approx 80\%$ , в зависимости от молекулярной массы образцов и применяемой скорости сброса давления. В случае образцов D,L-полилактида с минимальной молекулярной массой (15 кДа) средний размер пор систематически увеличивается от  $\approx 300$  до  $\approx 800$  мкм при увеличении скорости сброса. Напротив, образцы с более высокой молекулярной массой (24 и 57 кДа) демонстрируют значительно более слабое влияние скорости сброса давления на средний размер пор. Снижение скорости сброса давления также приводит к расширению распределения пор по размерам; эта тенденция наблюдалась в экспериментах по вспениванию других биосовместимых полимеров (аморфного PLGA [21] и высококристалли-



ческого сополимера  $\alpha$ -пентадекалактона (PDL) и  $\epsilon$ -капролактона (CL) (поли(PDL-CL)) [97]).

Помимо скорости сброса давления, исходные параметры (давление и температура) оказывают значительное влияние на конечную структуру образующихся матриц. Рисунок 2.1 иллюстрирует эффект значительного увеличения среднего размера зародышей пор и их разброса по размерам на начальной стадии интенсивного расширения пены при снижении исходного давления в условиях постоянной скорости сброса давления и температуры. На конечной стадии вспенивания высокопористая матрица (случай "а") характеризуется средним размером пор порядка нескольких миллиметров и чрезвычайно большим разбросом размеров пор по сравнению со случаем "б".

Таким образом, можно констатировать, что, несмотря на обилие теоретических и экспериментальных работ, посвященных различным аспектам формирования и развития ансамблей зародышей одной из фаз в лабильных и метастабильных двухфазных системах, до сих пор не до конца исследовано влияние различных факторов на динамику этих процессов в таких сложных системах, как вспениваемые полимеры. Системы "полимер-пластификатор/пенообразователь" при сбросе давления являются частным случаем таких двухфазных объектов.

## **2.2. Лабораторная система для сверхкритического флюидного синтеза полимерных пен с возможностью оптического мониторинга текущего состояния вспениваемых образцов: устройство, технические характеристики и функциональные возможности**

В ходе экспериментальных исследований в качестве исходного материала для синтеза высокопористых матриц использовался аморфный D,L-полилактид (PURASORB PDL 04, CAS номер 26680-10-4, продукт №1824008 компании Corbion Purac, Амстердам, Нидерланды). PURASORB PDL 04 - это сополимер D,L-лактида класса GMP со средней вязкостью 0.4 дл/г. Он поставляется в гранулированном виде и в основном используется в биомедицине. D,L-полилактиды обычно рассматриваются как почти полностью

аморфные полимеры, поэтому температура стеклования гораздо больше подходит для характеристики исследуемых образцов, чем температура плавления. Согласно ранее предоставленным измерениям ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) с использованием системы DSC 214 Polyma (NETZSCH, Зельб, Германия), данный материал характеризуется температурой стеклования, приблизительно равной 320.15 К [79]. В качестве пластифицирующего/пенообразующего агента использовали химически чистый диоксид углерода (класс ч.д.а., продукт компании "Криоген", Балашиха, Россия).

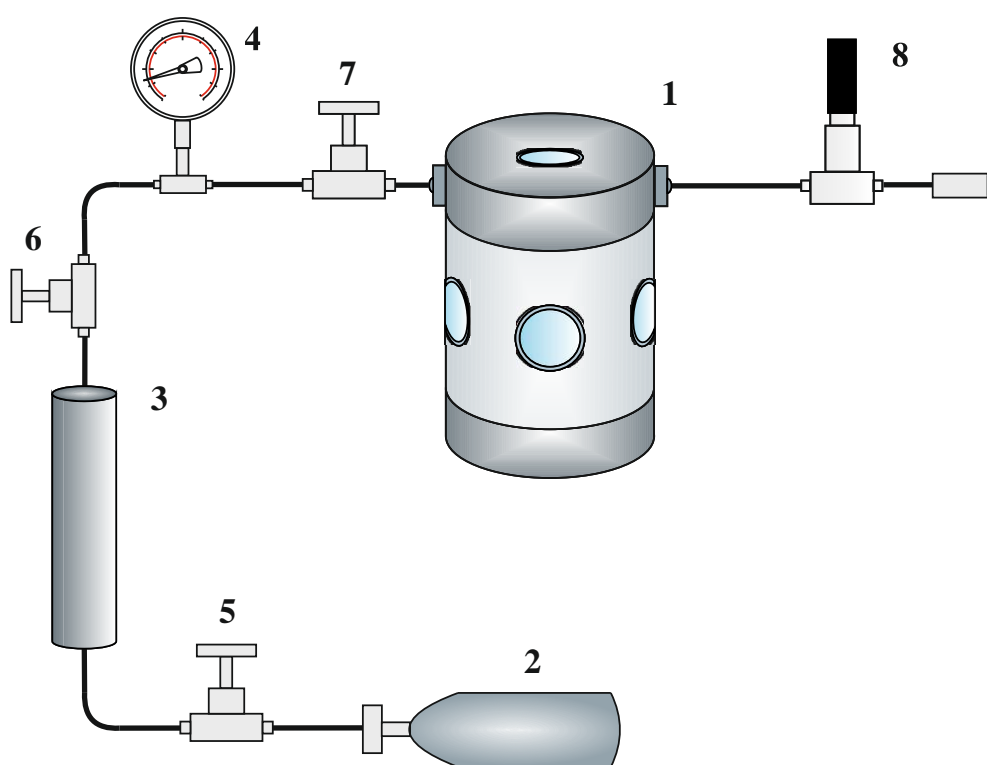


Рисунок 2.2. Схема лабораторного прототипа системы для синтеза скаффолдов с использованием СКФ-технологий: 1 – многооконный реактор высокого давления, 2 – баллон с CO<sub>2</sub>, 3 – насос, 4 – манометр, 5-7 – вентили, 8 – игольчатый клапан.

На рис. 2.2 представлена структурная схема используемого в экспериментальных исследованиях лабораторного прототипа системы для сверхкритического флюидного вспенивания полимеров с возможностью оптического мониторинга текущего состояния структуры формируемой пены непосредственно в процессе вспенивания. Основным элементом системы является

многооконный разборный реактор высокого давления из нержавеющей стали (позиция 1 на рис. 2.2; рис. 2.3). Рабочая зона реактора представляет собой цилиндрическое пространство диаметром 30 мм и высотой 25 мм; реактор оснащен 8 окнами из высокопрочного сапфирового стекла (одно верхнее окно, одно нижнее окно и шесть равномерно распределенных по периметру боковых окон диаметром 8 мм). В боковую и нижнюю стенки реактора также врезаны фитинги и адаптеры из нержавеющей стали для подключения элементов магистрали высокого давления и датчиков давления и температуры в рабочей зоне реактора. В прототипе лабораторной системы предусмотрен нагрев реактора до заданной температуры в интервале от комнатной до 100°C и ее поддержание на постоянном уровне с помощью съемных резистивных нагревателей-хомутов (рис. 2.4), плотно надеваемых на боковую стенку реактора.



Рисунок 2.3. Многооконный реактор высокого давления.

Система управления давлением в рабочей зоне реактора включает в себя баллон с диоксидом углерода объемом 5 л (позиция 2 на рис. 2.2), ручной плунжерный насос высокого давления (тип HiP #87-6-5, позиция 3), стрелочный манометр (тип A-Flow EN 837-1, позиция 4) и набор вентилей высокого давления (тип Nu-Look #NV1-H-2T-R, позиции 5 - 7). Все элементы объединены между собой и реактором высокого давления капиллярами высокого давления из нержавеющей стали диаметром 3.3 мм. Контролируемый сброс

давления в реакторе от рабочего значения до атмосферного осуществлялся с помощью прецизионного игольчатого клапана 8 с подогревом (с целью исключения обмерзания клапана при сбросе давления).



Рисунок 2.4. Хомутовый (кольцевой) нагреватель.

Используемая компоновка прототипа системы и характеристики входящего в его состав оборудования позволяли осуществлять процедуры пластификации/вспенивания исходных полимерных материалов (в частности, полилактида) в атмосфере сверхкритического/субкритического диоксида углерода в интервале рабочих давлений и температур в реакторе от 2.0 МПа до 20.0 МПа и от комнатной температуры до 100 °С. Скорость сброса давления  $\Delta P/\Delta t$  в реакторе в процессе вспенивания полилактида, задаваемая с помощью игольчатого клапана 8, варьировалась в ходе экспериментов в интервале от 0.001 МПа/с до 1.0 МПа/с. Максимальное значение задаваемой скорости сброса определялось пропускной способностью полностью открытого игольчатого клапана. Минимальное значение (0.001 МПа/с) соответствует отсутствию процесса зародышеобразования в пластифицированном полимере при сбросе давления (раствор диоксида углерода в полимере и окружающий диоксид углерода в течение всего цикла сброса давления находятся в термодинамически равновесном состоянии). В соответствии с [80], при этом траектория, отображающая эволюцию системы при сбросе давления в термодинамических координатах «концентрация диоксида углерода в полимере – давление в системе» проходит выше бинадальной линии системы.

Синтез высокопористых полилактидных матриц производился в соответствии со следующей последовательностью процедур:

1) навески гранулированного полилактида (от 42 мг до 61 мг) помещались в открытые цилиндрические контейнеры со стальными стенками и стеклянным дном; высота контейнеров равна 1.5 мм и внутренний диаметр равен 6.5 мм; контейнеры помещались в рабочую зону реактора высокого давления, после чего реактор герметизировался и заполнялся диоксидом углерода при заданном давлении, используемом для насыщения полимера CO<sub>2</sub> как пластифицирующим/вспенивающим агентом; нагнетание давления до требуемой величины производилось с помощью плунжерного насоса 3; производился нагрев реактора до заданной температуры с помощью резистивных нагревателей;

2) в течение заданного интервала времени (от 1 до 2 часов) производилась пластификация навески полилактида при заданных значениях давления и температуры в реакторе; соответственно, происходило формирование термодинамически равновесного раствора диоксида углерода в полилактиде;

3) по истечении интервала выборки производился сброс давления в реакторе с заданной скоростью; в процессе сброса происходил процесс зародышеобразования (нуклеации) в пластифицированном полимере, переходящий в стадию интенсивного расширения полимерной пены с последующей стабилизацией ее структуры по мере приближения значения давления диоксида углерода в реакторе к атмосферному; используемые сценарии сброса давления можно условно разделить на медленные квази-изотермические (со скоростями сброса 0.01 МПа/с и менее) и быстрые квази-адиабатические (со скоростями сброса от 0.02 МПа/с); термин «квази-адиабатический» используется в том смысле, что тепло- и массообменом между расширяющейся пеной и окружающей средой можно пренебречь; кроме того, при данных режимах депрессуризации в расширяющихся порах возможно одновременное сосуществование нескольких фазовых состояний (газ – жидкость – сверхкритический флюид) вспенивающего агента в расширяющихся порах.

Регистрация текущих значений давления и температуры в течение цикла пластификации/вспенивания осуществлялась с использованием прецизионного датчика давления (APZ3421, PIEZUS, Москва, Россия) и предвари-

тельно откалиброванной термопары типа К. Погрешности измерения давления и температуры не превышали  $\pm 0.02$  МПа и  $\pm 0.05$  К; аналоговые сигналы с датчиков давления и температуры преобразовывались в 14-битный двоичный код и регистрировались с частотой выборки 30 Гц с помощью ПК.

Оптический мониторинг процесса вспенивания осуществлялся через окна реактора высокого давления с использованием подсветки вспениваемых образцов лазерным и широкополосным излучением с различными конфигурациями источников и детекторов излучения (в зависимости от решаемых задач). В ходе проведенных исследований были решены следующие экспериментальные задачи:

- 1) анализ кинетики зародышеобразования в процессе сброса давления на стадии, предшествующей интенсивному расширению пены; регистрация последовательностей изображений поверхностей пластифицированных образцов полилактида осуществлялась через верхнее окно реактора в диффузно рассеянном белом свете (освещение рабочей зоны реактора галогеновой лампой); использована КМОП камера ХСАМ1080РНВ (TourTec, КНР) с макрообъективом;
- 2) анализ пространственно-временной динамики многократно-рассеянного лазерного излучения при одновременном контроле текущего значения объема расширяющейся полилактидной пены на стадии ее интенсивного расширения; ввод зондирующего лазерного излучения от источника (одномодового гелий-неонового лазера ГН-5П) осуществлялся через верхнее окно реактора, а регистрация рассеянного спекл-модулированного лазерного света производилась через одно из боковых окон быстродействующей КМОП-камерой Optronis CamRecord CR3000 (Optronis, Германия) с объективом; контроль текущего объема полимерной пены производился через пару боковых окон в проходящем свете с использованием КМОП-камеры ХСАМ1080РНВ и подсветки галогеновой лампой; для отсечки лазерного излучения перед объективом камеры ХСАМ1080РНВ располагался блокирующий сине-зеленый

фильтр СЗС-20; схема расположения основных элементов системы оптического мониторинга для данного случая приведена на рис. 2.5;

3) анализ флуоресцентного отклика допированных флуорофором (родамином бж) образцов полилактидной пены непосредственно в процессе вспенивания и после проведения процедуры; возбуждение флуоресценции осуществлялось второй гармоникой непрерывного АИГ:Nd лазера с диодной накачкой (выходная мощность 150 мВт), а регистрация флуоресцентного отклика производилась с помощью портативного спектрометра Ocean Optics 65000 с волоконно-оптическим патчкордом для доставки излучения ко входной щели спектрометра; при мониторинге флуоресцентного отклика непосредственно в процессе вспенивания ввод излучения накачки осуществлялся через верхнее окно реактора, а регистрация флуоресцентного отклика производилась через боковое окно реактора; более подробное описание методики приготовления образцов и проведения экспериментов по анализу флуоресцентного отклика дано в главе 4 диссертационной работы.

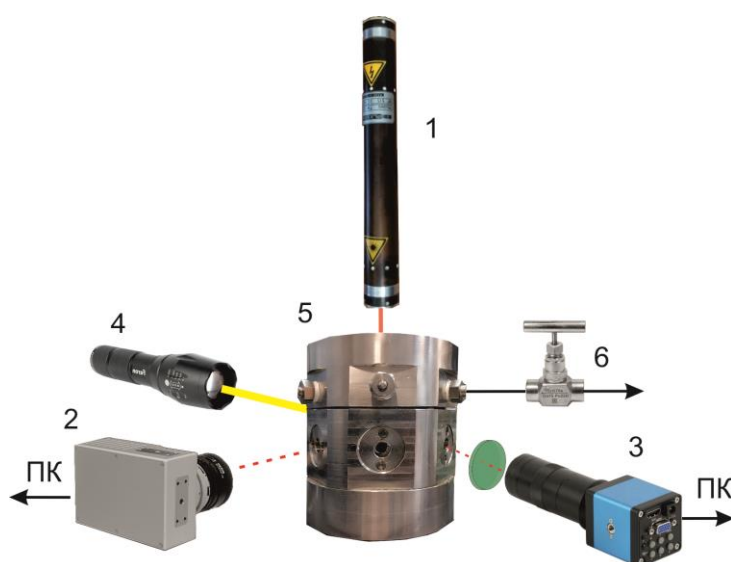


Рис. 2.5. Схема расположения основных элементов системы оптического мониторинга синтеза полилактидных пен для анализа пространственно-временной динамики многократно-рассеянного лазерного излучения и контроля текущего объема расширяющейся пены: 1 - гелий-неоновый лазер ГН-5П; 2 - быстродействующая КМОП-камера Optronis CamRecord CR3000; 3 - КМОП камера XCAM1080PHB; 4 - галогеновая лампа; 5 - многооконный реактор высокого давления; 6 - прецизионный игольчатый клапан.

### 2.3. Результаты предварительных экспериментов по сверхкритическому флюидному синтезу полилактидных пен и их интерпретация

В ходе предварительных экспериментов по синтезу полилактидных пен были проведены исследования динамики зародышеобразования (нуклеации) в пластифицированном полилактиде в зависимости от условий вспенивания (значений исходного давления и температуры в процессе пластификации и скорости сброса давления). Следует отметить, что структурные характеристики образующихся на стадии нуклеации ансамблей зародышей пор (средний размер зародышей, дисперсия распределения по размеру, концентрация зародышей в объеме пластифицированного полилактида) оказывают ключевое влияние на формирование структуры пены в процессе ее интенсивного расширения и, соответственно, на характер взаимодействия зондирующего лазерного излучения с межфазными границами в объеме расширяющейся пены при осуществлении оптического мониторинга. Кроме того, установленные в результате этих экспериментальных исследований и интерпретации данных фундаментальные особенности динамики разделения фаз в подобных системах имеют важное значение с точки зрения дальнейшего развития технологий синтеза высокопористых полимерных матриц путем сверхкритического флюидного вспенивания.

Как уже упоминалось выше, в процессе сброса давления в реакторе последовательности изображений поверхностей образцов пластифицированного полилактида регистрировались через верхнее окно с помощью КМОП-камеры XСAM1080PНВ с макрообъективом с регулируемым увеличением; кадровая частота при регистрации была равна  $30 \text{ с}^{-1}$ . Исследуемые образцы освещались рассеянным светом через верхнее и боковые окна реактора. Объектив камеры был настроен таким образом, чтобы объектная плоскость была заглублена в слой пластифицированного полимера примерно на половину его толщины ( $\approx 0.5 \text{ мм}$ , рис. 2.6). Это позволило в определенной степени минимизировать ошибки в оценке размеров зародышей пор, появляющихся на различных глубинах в полимерном слое. В то же время что глубина поля бы-



ла достаточно велика, чтобы систематическая погрешность определения размеров зародышей вследствие частичной дефокусировки их изображений были достаточно малы. Запись изображений была синхронизирована с записью потоков данных с датчиков температуры и давления. Разрешение полученных изображений составляло  $1920 \times 1080$  пикселей; при используемом линейном увеличении макрообъектива оно соответствовало масштабному коэффициенту 4.2 мкм/пиксель.

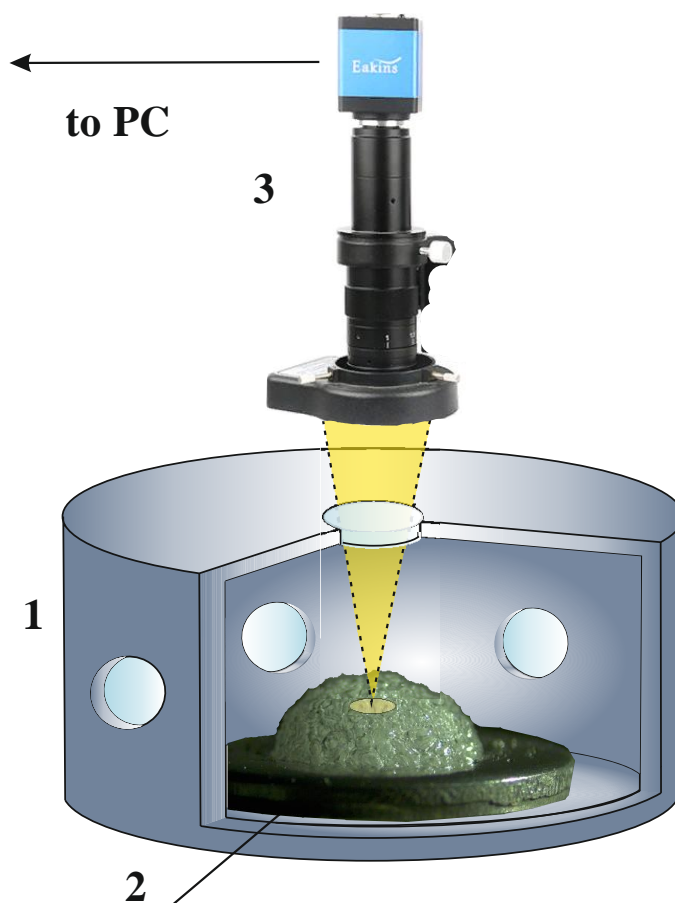


Рисунок 2.6. Схема регистрации динамики пенообразования в процессе синтеза: 1 – многооконный реактор высокого давления; 2 – образец; 3 – КМОП-камера.

По полученным последовательностям изображений определялись текущие значения радиусов единичных зародышей в поле зрения системы в зависимости от текущего давления в реакторе  $P_{ext}$  (рис. 2.7). Временные интервалы, применяемые для анализа в каждом эксперименте, были ограничены начальной стадией формирования ансамбля зародышей при заданной

температуре и скорости сброса давления. Что касается текущих значений количества зародышей  $Q(t)$  в поле зрения камеры и среднего радиуса зародышей  $\langle R(t) \rangle$ , то эти временные интервалы ограничены следующим условием:  $\sqrt{S/Q(t)} \gg \langle R(t) \rangle$ , где  $S$  - площадь анализируемой области.

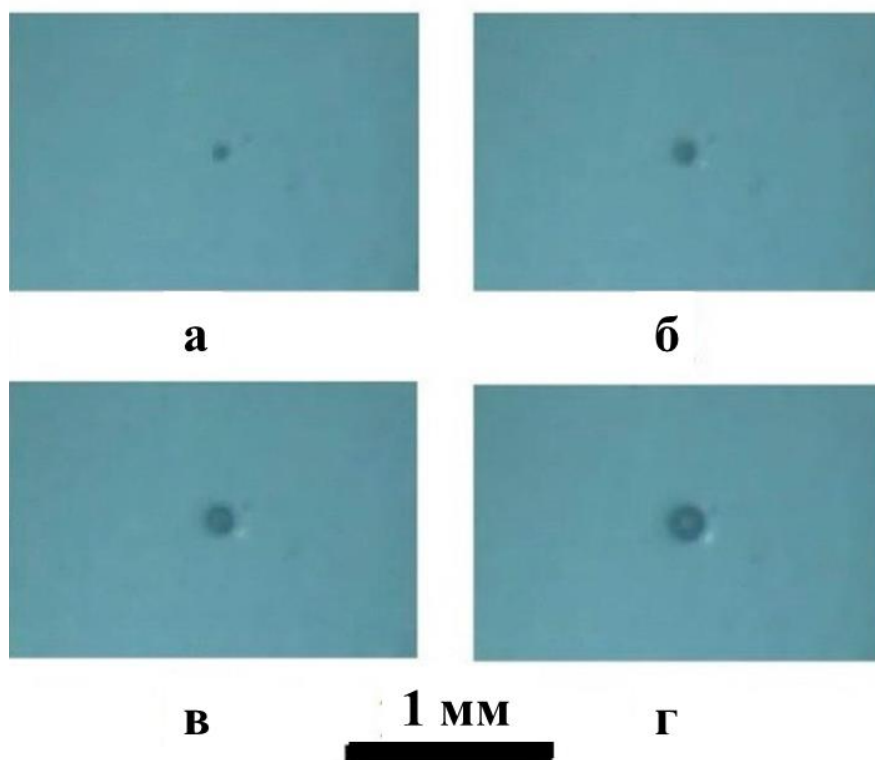


Рисунок 2.7. Эволюция единичного зародыша в процессе сброса давления. Исходное давление – 11.5 МПа, температура – 310 К. Текущие значения давления в реакторе: а – 5.86 МПа; б – 5.75 МПа; в – 5.71 МПа; г – 5.65 МПа.

Анализ последовательностей изображений зародышей пор проводился в интерактивном режиме с использованием специально разработанного программного обеспечения MATLAB. В рамках этой процедуры в ручном режиме выбирался зародыш, появившийся в анализируемой области в определенный момент времени, и идентифицировался по координатам в плоскости изображения. Выбранный зародыш прослеживался по последовательности изображений с оценкой радиуса изображения на каждом шаге последовательности как  $R(t) \approx \sqrt{\Delta S \times N(t)/\pi}$ , где  $N(t)$  - количество пикселей, покрываемых изображением зародыша в данный момент, а  $\Delta S$  - площадь, соответствующая одному пикселю. Полученный временной ряд  $R(t)$  был сглажен с

помощью скользящего гауссова окна с полушириной, равной десятикратному интервалу дискретизации при получении изображения ( $\approx 0.33$  с). Аналогичная процедура была применена к соответствующей последовательности значений давления  $P_{ext}(t)$ . В результате для данного эксперимента, проводимого при заданных значениях исходного давления и температуры, были получены зависимости  $\bar{R}(\bar{P}_{ext})$ , характеризующие эволюцию индивидуальных зародышей пор (рис. 2.8). Соответствие между маркерами 1 – 6 на рисунках 2.8 – 2.11 и условиями проведения экспериментов по вспениванию (значениями исходного давления и температуры) приведено в таблицах 2.1 и 2.2.

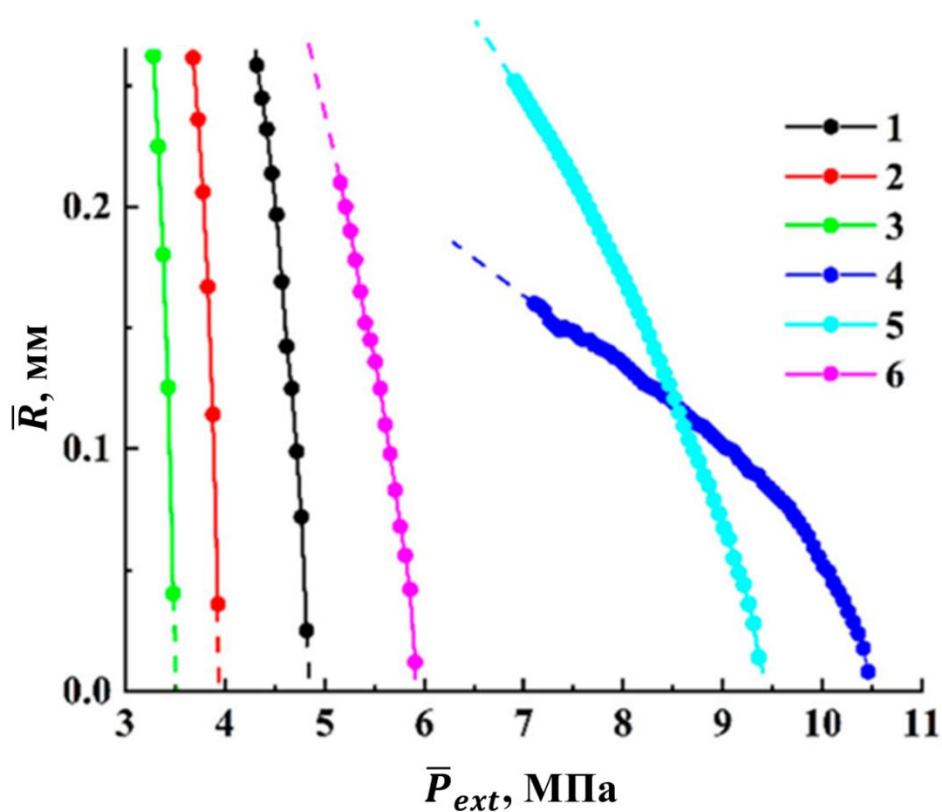


Рис. 2.8. Значения радиусов расширяющихся пор в зависимости от текущего внешнего давления при различных исходных температурах депрессуризации. Экспериментальные условия для наборов данных 1 – 6 приведены в таблице 2.1.

Зависимости  $\bar{R}(\bar{P}_{ext})$  были использованы в дальнейшем для оценок значений начальной скорости расширения зародышей  $|\Delta\bar{R}/\Delta\bar{P}_{ext}|_{\bar{R}\rightarrow\bar{R}_c}$ . Для каждой последовательности сглаженных данных  $\bar{R}(\bar{P}_{ext})$ , устанавливалось

постоянное значение декремента внешнего давления  $\Delta \bar{P}_{ext} = \bar{P}_{ext,i} - \bar{P}_{ext,1}$ , равное  $0.001 \bar{P}_{ext,0}$ , и оценивалось соответствующее приращение радиуса зародыша  $\Delta \bar{R} = \bar{R}_i - \bar{R}_1$ . Здесь  $\bar{P}_{ext,0}$  - экстраполированное значение внешнего давления в момент появления зародыша, индекс "1" соответствует первому члену в последовательности данных, а индекс "i" соответствует внешнему давлению, равному  $0.999 \bar{P}_{ext,0}$ . Символ  $\bar{R}_c$  определяет критическое значение радиуса зародыша поры, соответствующее термодинамическому условию его устойчивого развития.

На рисунке 2.9 приведены зависимости радиусов зародышей от безразмерного параметра  $1 - \bar{P}_{ext}/\bar{P}_{ext,0}$ , характеризующего отстройку внешнего давления от его значения, соответствующего моменту появления данного зародыша. Характерной особенностью является значительное увеличение начальной скорости расширения  $|d\bar{R}/d\bar{P}_{ext}|_{\bar{R} \rightarrow \bar{R}_c}$  с уменьшением исходного давления  $P_{ext}$ , используемого при пластификации полилактида. Доверительные интервалы, выборочно показанные на рисунке, соответствуют уровню значимости 0.9.

Рисунок 2.9 иллюстрирует общую тенденцию в поведении расширяющихся зародышей с увеличением параметра отстройки  $\xi = 1 - \bar{P}_{ext}/\bar{P}_{ext,0}$ , заключающуюся в степенном (параболическом) характере аппроксимирующей зависимости  $R \propto \xi^{0.5}$  для всех исследуемых зародышей при  $\xi \geq 0.001$  (рис. 2.10).

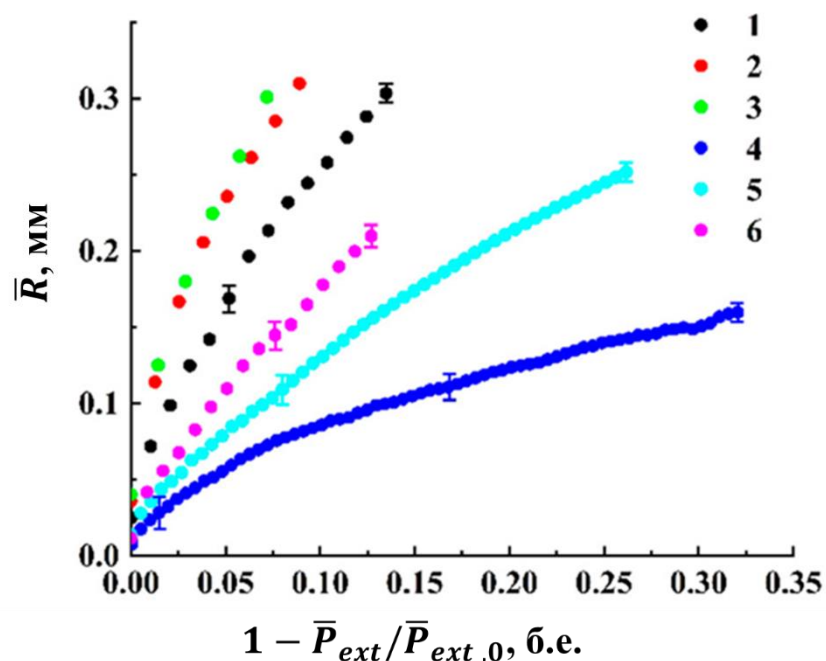


Рис. 2.9. То же, что и на рис. 2.8, в зависимости от безразмерного параметра отстройки  $1 - \bar{P}_{ext}/\bar{P}_{ext,0}$  текущего давления от давления в момент зарождения поры. Доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9.

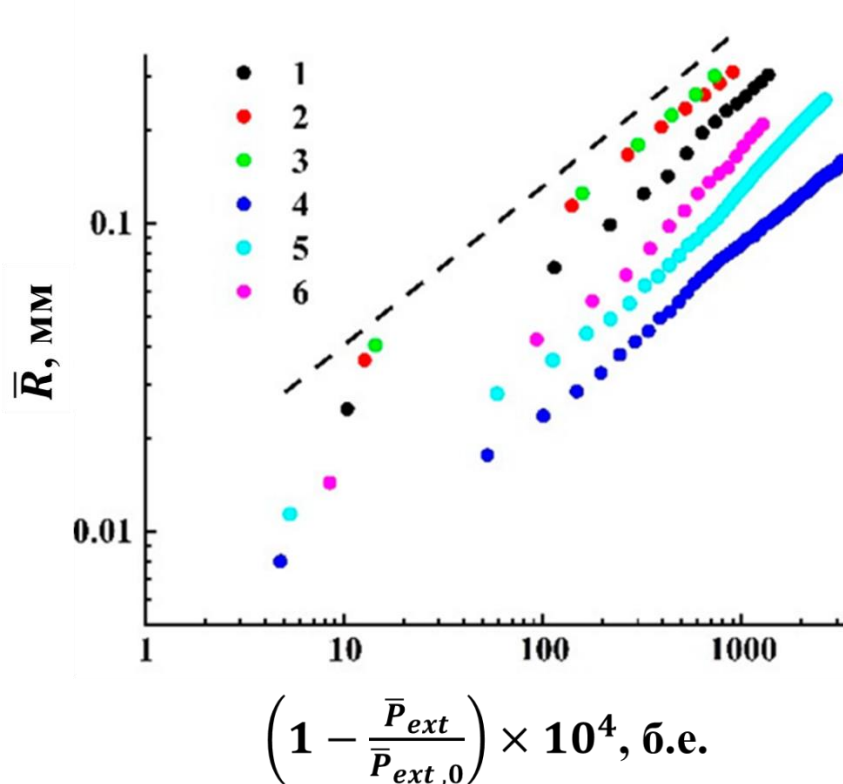


Рис. 2.10. То же, что и на рис. 2.9, в логарифмических координатах. в зависимости от безразмерного параметра отстройки  $1 - \bar{P}_{ext}/\bar{P}_{ext,0}$ .

Таблица 1. Экспериментальные условия для наборов данных 1-6 (рис. 2.8 – 2.10)

| Номер набора данных | $P_{ext}^{in}$ , МПа | T, К |
|---------------------|----------------------|------|
| 1                   | 8.0                  | 338  |
| 2                   | 8.0                  | 323  |
| 3                   | 8.0                  | 338  |
| 4                   | 14.5                 | 338  |
| 5                   | 11.5                 | 323  |
| 6                   | 11.5                 | 310  |

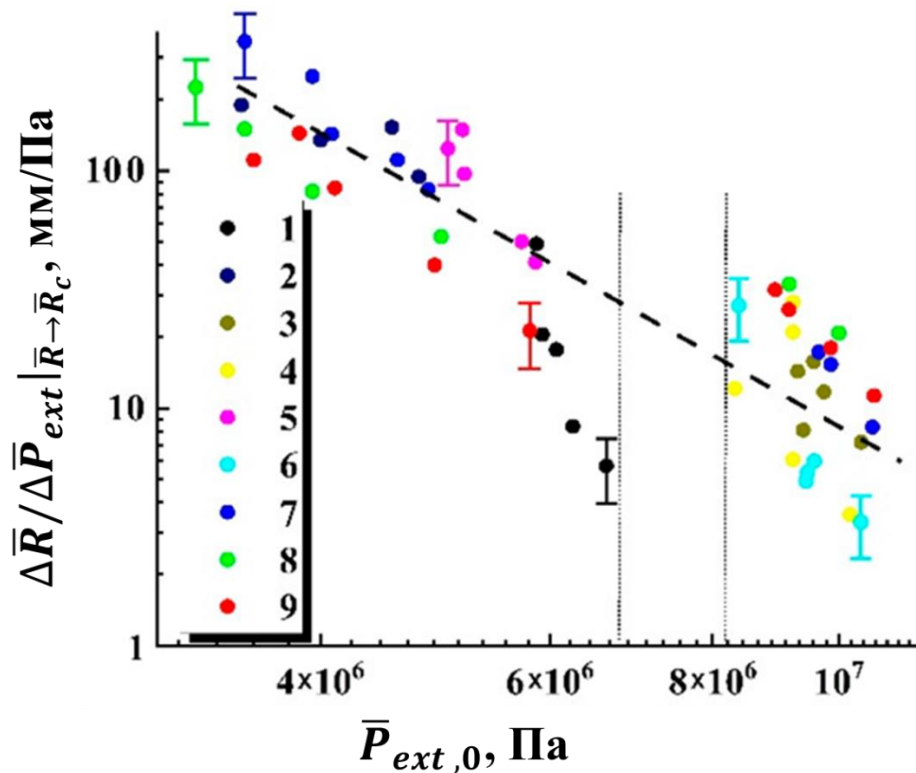


Рис. 2.11. Скорости расширения пор  $|\Delta \bar{R} / \Delta \bar{P}_{ext} |_{\bar{R} \rightarrow \bar{R}_c}|$  в моменты их зарождения в зависимости от исходного давления при различных исходных значениях температуры пластификации. Экспериментальные условия для наборов данных 1 – 9 приведены в таблице 2.2. Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9. текущего давления от давления в момент зарождения поры. Доверительные интервалы соответ-

ствуют уровню значимости 0.9. Вертикальные пунктирные линии отмечают «мертвую зону» вокруг значения критического давления для диоксида углерода, в которой процесс зародышеобразования подавлен. Наклонная пунктирная линия отображает степенной тренд  $|\Delta\bar{R}/\Delta\bar{P}_{ext}|_{\bar{R}\rightarrow\bar{R}_c} \propto (\bar{P}_{ext,0})^{-2.7}$  в поведении эмпирических данных.

Таблица 2. Экспериментальные условия для наборов данных 1-9 (рис. 2.11).

| Номер набора данных | $P_{ext}^{in}$ , МПа | T, К |
|---------------------|----------------------|------|
| 1                   | 11.5                 | 310  |
| 2                   | 7.0                  | 323  |
| 3                   | 11.5                 | 323  |
| 4                   | 14.5                 | 333  |
| 5                   | 7.0                  | 310  |
| 6                   | 14.5                 | 338  |
| 7                   | 14.5                 | 323  |
| 8                   | 8.0                  | 323  |
| 9                   | 8.0                  | 338  |

Следует отметить, что существенный разброс данных на рис. 2.11, полученных для близких значений  $\bar{P}_{ext,0}$ , обусловлен не только погрешностями оценки  $|\frac{d\bar{R}}{d\bar{P}_{ext}}|_{\bar{R}\rightarrow\bar{R}_c}$  в случае зародышей малых размеров (см. доверительные интервалы), но и стохастичностью процесса зародышеобразования. Зарождающиеся поры, способные к дальнейшему стабильному расширению, характеризуются определенной функцией плотности вероятности значений  $\bar{R}_c$  в зависимости от текущих внешних условий ( $\bar{P}_{ext}$  и  $T$ ). В свою очередь, как показано ниже, величина  $\bar{R}_c$  влияет на скорость расширения образовавшегося зародыша поры. Несмотря на значительный разброс восстановленных значений  $|\frac{d\bar{R}}{d\bar{P}_{ext}}|_{\bar{R}\rightarrow\bar{R}_c}$ , общая тенденция в их поведении в зависимости от давления в момент порообразования достаточно четко проявляется и мо-

жет быть представлена аппроксимирующей степенной зависимостью  $|d\bar{R}/d\bar{P}_{ext}|_{\bar{R} \rightarrow \bar{R}_c} \propto P_{ext}^\delta$  с показателем  $\delta$ , приблизительно равным 2.7.

Другой наблюдаемой в экспериментах особенностью процесса зародышеобразования является существование «мертвой зоны», характеризующейся отсутствием экспериментально зафиксированных расширяющихся зародышей пор в интервале  $\bar{P}_{ext}$  вокруг значения критического давления для диоксида углерода. Эта «мертвая зона» отмечена вертикальными пунктирными линиями на рисунке 2.11. Возможная причина подобного поведения обсуждена ниже.

Была рассмотрена феноменологическая модель динамики расширения индивидуальных зародышей пор в процессе сброса давления на стадии, предшествующей формированию ансамблей плотноупакованных зародышей и интенсивному расширению сформированной полимерной пены. Были выдвинуты следующие предположения[124]:

- 1) при постепенном снижении внешнего давления раствор углекислого газа в полилактиде становится термодинамически метастабильной двухфазной системой, в которой скорость нуклеации второй фазы (углекислого газа в сверхкритическом или субкритическом состоянии) при текущем давлении становится существенно отличной от нуля;
- 2) с определенной вероятностью часть возникающих зародышей пор характеризуется радиусом  $R$ , равным или превышающим критический радиус  $R_c = 2\sigma/(P_{int} - P_{ext})$  для текущего значения  $P_{ext}$ ; эта часть формирует случайный ансамбль устойчиво расширяющихся невзаимодействующих зародышей с постоянно увеличивающимся числом членов ансамбля; другие зародыши с  $R < R_c$  неустойчивы и распадаются вследствие термических флуктуаций; здесь  $P_{int}$  - текущее внутреннее давление углекислого газа в зародыше, а  $\sigma$  - поверхностное натяжение границы между зародышем и пластифицированным полимером;



3) в рамках модели анализируется эволюция произвольно выбранного расширяющегося зародыша для относительно небольшого диапазона коэффициента отстройки  $0.001 \leq \xi = 1 - P_{ext}/P_{ext,0} \leq 0.1$ ;

4) Параметры системы "полимер-углекислый газ" на начальной стадии расширения данного зародыша изменяются незначительно, поэтому поверхностное натяжение, вязкость полимера, коэффициент диффузии  $CO_2$  и т.д. принимаем за постоянные величины для данного акта расширения; однако эти параметры различаются для зародышей, появляющихся при различных значениях  $P_{ext}$ ; это предположение может быть принято, если максимальное значение параметра отстройки  $\xi$  при анализе расширения данного зародыша существенно меньше 1;

5) взаимодействие данного зародыша с соседними зародышами и внешней поверхностью пластифицированного полимера пренебрежимо мало.

Необходимо отметить достаточно большое количество теоретических исследований, посвященных анализу условий устойчивости и динамики расширения изолированных газовых пузырьков в пересыщенных растворах, которые проводились, начиная с 50-х годов прошлого века [97-101]. Однако подавляющее большинство этих исследований ограничивается предположением, что вещество, заполняющее пузырек, ведет себя как идеальный газ, описываемый уравнением Менделеева-Клапейрона  $P_{int} = \rho_{int} \tilde{R} T$  (здесь  $P_{int}$ ,  $\rho_{int}$  давление и плотность газа в пузырьке,  $\tilde{R}$  - молярная газовая постоянная и  $T$  - абсолютная температура). Вблизи критической точки растворенного вещества связь между внутренним давлением и плотностью становится существенно нелинейной, и это необходимо учитывать в дальнейшем анализе.

Исходное уравнение, описывающее динамику расширения одиночного пузырька в вязкой бесконечной среде (так называемое модифицированное уравнение Рэлея), имеет вид [100]:

$$\frac{4\eta}{R} \cdot \frac{dR}{dt} + R\rho_p \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3\rho_p}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = P_{int} - P_{ext} - \frac{2\sigma}{R}, \quad (2.1)$$

где  $\eta$  и  $\rho_p$  - динамическая вязкость (Па·с) и плотность окружающей среды. Мы можем пренебречь членами  $R\rho_p(d^2R/dt^2)$  и  $\rho_p(dR/dt)^2$  в левой части уравнения (2.1) для используемых экспериментальных условий эксперимента (низкие скорости сброса давления, приводящие к скоростям расширения зародышей пор в интервале от  $\approx 0.1$  до  $\approx 10$  мкм/с). Соответственно, уравнение (2.1) приводится к следующей форме:

$$\frac{dR}{dt} \approx \frac{R}{4\eta} \cdot \left( P_{int} - P_{ext} - \frac{2\sigma}{R} \right). \quad (2.2)$$

Рассмотрим также уравнение баланса масс в следующей форме:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi}{3} R^3 \rho_{int} \right) = 4\pi R^2 \frac{\mu}{N_A} D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (2.3)$$

Также необходимо ввести уравнение состояния вещества (в нашем случае углекислого газа) в расширяющемся пузырьке:

$$\rho_{int} = f_T(P_{int}). \quad (2.4)$$

В системе уравнений (2.1 – 2.4)  $D$  - коэффициент диффузии растворенного вещества (диоксида углерода) в пластифицированном полимере,  $\mu$  - молекулярная масса растворенного вещества,  $N_A$  - число Авогадро,  $c(r)$  описывает радиальное распределение концентрации растворенного вещества в пластифицированном полимере вокруг зародыша. Уравнение (2.3) описывает диффузионный перенос растворенного вещества из окружающей зоны пластифицированного полимера в зародыш, причем скорость переноса пропорциональна градиенту концентрации на границе раздела зародыш-полимер. Для дальнейшего анализа можно предположить, что скорость диффузионного переноса  $\left( \frac{\mu}{N_A} \right) D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right) |_{r=R}$  в данный момент времени можно рассматривать как функцию текущего радиуса зародыша  $\varphi(R, \rho_{int})$  и плотности диоксида углерода в зародыше. Возможные аппроксимации для этой функции рассматривается ниже. Запишем следующее уравнение:

$$\frac{\partial \rho_{int}}{\partial t} = \frac{3}{R} \left\{ \frac{\mu}{N_A} D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} - \frac{dR}{dt} \rho_{int} \right\}. \quad (2.5)$$

Связь между  $\rho_{int}$  и  $P_{int}$  определяется уравнением (2.4) состояния растворенного вещества как однокомпонентной системы, которое может быть рассмотрено в численном виде.

Ранее было предпринято несколько попыток описать радиальное распределение концентрации  $c(r)_{r \geq R}$  растворенного вещества в области вокруг изолированного пузырька [102-108]. Все эти попытки основаны на предположении, что существует конечное расстояние  $R + \delta$  от центра пузырька, для которого выполняется условие  $c(R + \delta) = c(\infty)$  (здесь  $c(\infty)$  - концентрация растворенного вещества в невозмущенном растворе вдали от пузырька). В частности, Хан и Ю [104] предположили простой параболический профиль концентрации:

$$\frac{c(\infty) - c(r)}{c(\infty) - c(R)} = \left(1 - \frac{r-R}{\delta}\right)^2. \quad (2.6)$$

Пайвар [105] рассмотрел несколько более сложную форму радиального распределения:

$$\frac{c(\infty) - c(r)}{c(\infty) - c(R)} = \frac{r}{R} \left(1 - \frac{r-R}{\delta}\right)^2. \quad (2.7)$$

Шафи и др. [105] предложили кубическую форму для профиля концентрации:

$$\frac{c(\infty) - c(r)}{c(\infty) - c(R)} = \frac{r^3 - R^3}{(R + \delta)^3 - R^3}. \quad (2.8)$$

Все модели предсказывают приблизительно обратную пропорциональность между градиентом концентрации на границе пузырька и расстоянием отсечки  $\delta$ :

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} \sim \frac{c(\infty) - c(R)}{\delta}. \quad (2.9)$$

В дальнейшем анализе используются следующие предположения:

- профиль концентрации  $c(r)$  вокруг медленно расширяющегося зародыша пузырька можно рассматривать как автомодельное решение нестационарного уравнения диффузии, а текущий радиус отсечки связан с текущим радиусом пузырька как  $\delta \propto R$ ;

- Монотонно убывающий член  $(\mu/N_A) \cdot \{c(\infty) - c(R)\}$  рассматривается как степенной ряд значения плотности  $\rho_{int}$ , при этом учитывается только первый (линейный) член; следовательно, этот член принимается пропорциональным с малым постоянным множителем:  $(\mu/N_A) \cdot \{c(\infty) - c(R)\} \ll \rho_{int}$ .

При этих допущениях уравнение (2.5) может быть переписано в следующей форме:

$$\frac{\partial \rho_{int}}{\partial t} = \frac{3\rho_{int}}{R} \left\{ \frac{KD}{R} - \frac{dR}{dt} \right\}. \quad (2.10)$$

Здесь  $K$  - безразмерный феноменологический параметр, учитывающий предполагаемую связь между  $\delta$  и  $R$ , а также между  $(\mu/N_A) \cdot \{c(\infty) - c(R)\}$  и  $\rho_{int}$ . Вводя набор безразмерных параметров, мы приходим к системе безразмерных уравнений, описывающих динамику расширения одного зародыша, заполненного растворенным веществом (углекислым газом):

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{R}}{d\tau} = \frac{\tilde{R}}{4} (\tilde{P}_{int} - \tilde{P}_{ext} - \frac{\Sigma}{\tilde{R}}), \\ \frac{d\tilde{\rho}_{int}}{d\tau} = \frac{3\tilde{\rho}_{int}}{\tilde{R}} \left( \frac{\Xi}{\tilde{R}} - \frac{d\tilde{R}}{d\tau} \right), \\ \tilde{\rho}_{int} = \varphi(\tilde{P}_{int}). \end{cases} \quad (2.11)$$

Эта система имеет следующие начальные условия:  $\tilde{R}(0) = 1$ ;  $\tilde{\rho}_{int}(0) = 1$ ;  $\tilde{P}_{int}(0) = 1$ . Безразмерное время  $\tau$  вводится как  $\tau = (P_{int,0}/\eta) \cdot t$ , где  $P_{int,0}$  - внутреннее давление в зародыше с критическим радиусом  $R_c$ , который может устойчиво расширяться. Соответственно,  $\tau = 0$  соответствует моменту образования устойчиво расширяющегося зародыша,  $\tilde{R} = \frac{R}{R_c}$ ;  $\tilde{P}_{int} = \frac{P_{int}}{P_{int,0}}$ ;  $\tilde{P}_{ext} = \frac{P_{ext}}{P_{ext,0}}$ ;  $\tilde{\rho}_{int} = \frac{\rho_{int}}{\rho_{int,0}}$ . Безразмерные параметры  $\Sigma$  и  $\Xi$  вводятся следующим образом:

$$\begin{cases} \Sigma = \frac{2\sigma}{R_c P_{int,0}}, \\ \Xi = \frac{\eta}{P_{int,0}} \cdot \frac{KD}{R_c^2}. \end{cases} \quad (2.12)$$

Необходимо обсудить физический смысл этих безразмерных параметров; первый ( $\Sigma$ ) характеризует отношение избыточного давления Лапласа, связанного с кривизной границы зародыша, к внутреннему давлению, свя-

занному с плотностью диоксида углерода в субкритическом или сверхкритическом состоянии. Вторым параметр ( $\Xi$ ) характеризует соотношение между скоростями увеличения плотности за счет диффузии растворенного вещества в зародыш и уменьшения за счет расширения. Очевидно, что необходимым условием стабильного роста зародышей является положительное значение избыточного давления  $\Delta P = P_{int} - P_{ext} - 2\sigma/R$  внутри зародыша. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели вязкость  $\eta$  окружающего полимера влияет на кинетику расширения через характерное время  $\eta/P_{int,0}$  и через обобщенный параметр  $\Xi$ .

С точки зрения моделирования важно определить ожидаемые диапазоны параметров модели для исследуемой системы в условиях эксперимента. В частности, ожидаемый диапазон нормированного избыточного давления  $\widetilde{\Delta P}_{\tau=0} = \Delta P(t=0)/P_{int,0}$  на начальной стадии расширения можно приблизительно оценить, используя значения скорости расширения и размеров пузырьков (порядка нескольких микрометров), а также данные по динамической вязкости  $\text{CO}_2$ -пластифицированного аморфного полилактида (порядка нескольких сотен Па\*с) [106,107]. В нашем случае расчетные значения  $dR/dt$  варьируются от 0,1 мкм/с до 10 мкм/с в зависимости от начальных условий сброса давления. Соответственно, нормированное начальное избыточное давление для стабильно расширяющегося зародыша пузыря не должно превышать  $\approx 10^{-3}$ . Что касается параметра  $\Sigma$ , то мы можем приблизительно оценить его, используя данные о поверхностном натяжении пластифицированного полилактида [66] ( $\sigma \approx (3 \div 6) \cdot 10^{-2}$  Н/м), и ожидаемые значения  $R_c$ . Следовательно, нормированное исходное лапласовское давление  $\Sigma$  составляет приблизительно  $\approx 10^{-2}$ .

Система уравнений (2.11) решалась методом конечных разностей; нормированное уравнение состояния растворенного вещества (углекислого газа) в расширяющемся зародыше при заданной постоянной температуре восстанавливалось в численном виде с использованием изотермических наборов

данных (плотность в зависимости от давления). Эти наборы данных для различных температур, применяемых в экспериментах, были получены с помощью онлайн-калькулятора теплофизических свойств NIST [110]. На Рисунке 2.12 представлено семейство модельных зависимостей  $\frac{R}{R_c} = f\left(\frac{P_{int,0}t}{\eta}\right)$ , рассчитанных в широком диапазоне  $\Xi$  (от 0.001 до 0.01). Сравнивая тенденции поведения модельной системы с экспериментально наблюдаемой динамикой расширения одиночных зародышей в пластифицированном полилактиде, можно подчеркнуть существенную роль диффузионного переноса растворенного вещества в растущих пузырьках, описываемого  $\Xi$ , в процессе медленного сброса давления. В частности, для исследованной системы "полилактид-углекислый газ" характерные значения  $\Xi$  ожидаются в интервале от 0.001 до 0.005.

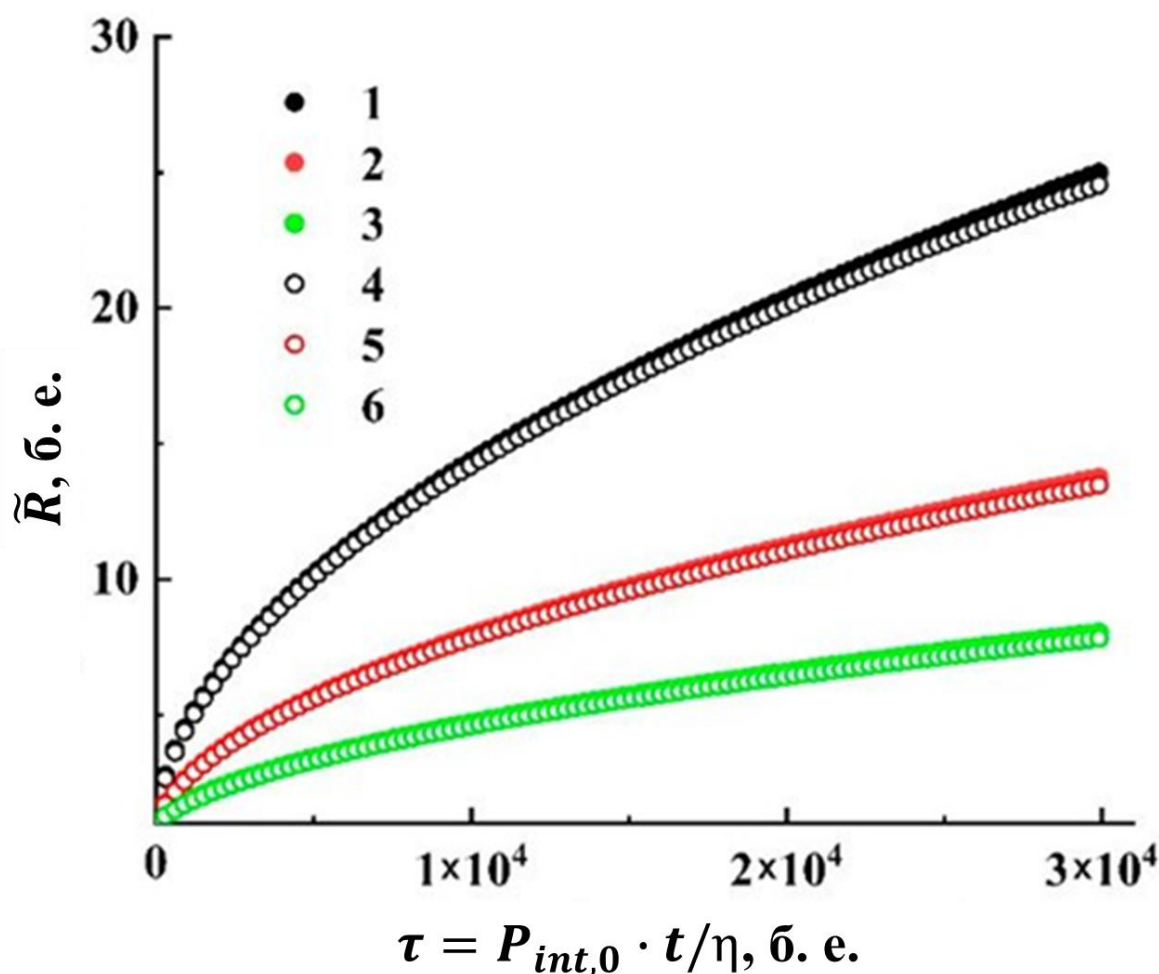


Рисунок 2.12. Модельные зависимости  $\tilde{R}$  от безразмерного времени  $\tau$ . 1,4-

$\mathcal{E} = 0.01$ ; 2,5-  $\mathcal{E} = 0.003$ ; 3,6-  $\mathcal{E} = 0.001$ . Наборы данных (1-3) соответствуют 310 К и 8,3 МПа; наборы данных (4-6) соответствуют  $T=333$  К и  $P=10,0$  МПа.

На основании проведенного анализа можно заключить, что процесс расширения зародышей при медленном квази-изотермическом сбросе давления в системе "полилактид-углекислый газ", который предшествует интенсивному расширению, может быть адекватно описан в рамках представлений о его автомодельности с использованием небольшого количества безразмерных переменных. Этими переменными являются безразмерные время и скорость сброса давления; динамика расширения контролируется безразмерным параметром  $\mathcal{E}$ , зависящим от вязкости пластифицированного полимера, коэффициента диффузии  $\text{CO}_2$  в полимере, начального радиуса зародыша и исходного внутреннего давления в зародыше.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют сильную обратную зависимость скорости расширения от текущего давления. Так, при уменьшении текущего давления от 10 МПа до 3,5 МПа скорость расширения увеличивается от  $\approx 0.1$  до  $\approx 10$  мкм/с. Эта зависимость может быть аппроксимирована степенной функцией с показателем, равным  $\approx 2.7$ . Полученное значение показателя удовлетворительно согласуется с ожидаемыми изменениями параметров системы в исследованных диапазонах давления и температуры.

За исключением кратковременного переходного этапа, динамика автомодельного расширения не зависит от теплофизических свойств субстанции, заполняющей зародыш. Длительность этой переходной стадии составляет не более нескольких десятков миллисекунд и сопоставима со временем захвата нескольких отдельных кадров в анализируемых видеопотоках. Существенные изменения плотности флюида внутри зародышей вблизи его критической точки должны приводить к потере их термодинамической устойчивости и могут являться причиной их распада непосредственно сразу после зарождения. Эта особенность предположительно проявляется в наблюдаемом в

экспериментах существовании "мертвой зоны" вокруг критического давления  $\text{CO}_2$ .

Несмотря на некоторые упрощающие предположения, рассмотренная модель адекватно предсказывает наблюдаемые особенности расширения зародышей, начиная с завершения переходной стадии и заканчивая достаточно большими значениями их радиусов. Результирующая структура полимерной пены, помимо средней скорости расширения отдельных зародышей, определяется также скоростью нуклеации. Поэтому режимы вспенивания, обеспечивающие низкие скорости расширения в сочетании с высокими скоростями нуклеации, являются предпочтительными с точки зрения образования полимерных пен с более однородной структурой.

#### 2.4. Краткие выводы по главе

Разработанный и апробированный в экспериментах прототип лабораторной системы для синтеза высокопористых полимерных матриц путем вспенивания пластифицированных полимеров в атмосфере сверхкритического/субкритического диоксида углерода позволяет реализовать синтез матриц в широком интервале исходных условий по давлению и температуре (от атмосферного до 20 МПа и от комнатной до 100 °С), а также по скорости сброса давления (от 0.001 МПа/с до от 1 МПа/с). Конструкция прототипа (наличие многооконного реактора высокого давления) и использование дополнительного оборудования (непрерывных He-Ne и АИГ:Nd лазеров, широкополосных источников излучения, быстродействующих КМОП камер) позволяет осуществлять оптический мониторинг синтеза на всех стадиях, начиная от стадии зародышеобразования (анализ кинетики расширения зародышей пор, представленный в данной главе) и заканчивая стадиями интенсивного расширения пены и стабилизации ее структуры (когерентно-оптический и флуоресцентный анализ, результаты которого представлены в главах 3 и 4).

Представленные в данной главе экспериментальные и теоретические результаты исследования динамики развития изолированных пор характери-



зуют поведение системы «полилактид – диоксид углерода» на стадии нуклеации, предшествующей стадии интенсивного расширения синтезируемой полилактидной пены. Для теоретического описания процесса расширения пен как случайных ансамблей плотноупакованных пустот (пор) в полимерной матрице следует применять феноменологические подходы, отличные от вышерассмотренного. В частности, может быть применена феноменологическая модель Росса, основанная на первом законе термодинамики в адиабатическом приближении и учитывающая вклад всех границ раздела «пора – полимерная матрица» во внутреннюю энергию пены [94,95]. В рамках этой модели удалось, например, обеспечить количественную интерпретацию эффекта перехода от расширения к коллапсу пены [84], наблюдаемого при определенных значениях экспериментальных параметров и обусловленного возрастанием коэффициента поверхностного натяжения межфазных границ по мере уменьшения массовой доли диоксида углерода в полимерной матрице. Динамика формирования и развития межфазных границ в расширяющейся пене оказывает решающее влияние на процесс многократного динамического рассеяния лазерного излучения в ее объеме при лазерном мониторинге синтеза высокопористых полимерных матриц, обсуждаемом в следующей главе.

### ГЛАВА 3. РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДИАГНОСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕН НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ СПЕКЛ-ТЕКСТУР

#### 3.1. Гибридный подход к теоретическому описанию статистических и корреляционных свойств световых полей при многократном динамическом рассеянии лазерного излучения случайно-неоднородными средами и фундаментальные ограничения классической спекл-коррелометрии

Общепринятым подходом к лазерному зондированию многократно рассеивающих случайно-неоднородных сред является диффузионно-волновая спектроскопия (или корреляционная спектроскопия) [2-4, 69], успешно применяемая в течение последних сорока лет к различным нестационарным средам и процессам, начиная от песчаных потоков и заканчивая процессами высыхания слоев краски [8,9]. В частности, в работе [69] была рассмотрена применимость диффузионно-волновой спектроскопии для характеристики микроскопической динамики в таких многократно рассеивающих случайно-неоднородных средах, как медленно эволюционирующие пены. Метод диффузионно-волновой спектроскопии основан на корреляционном анализе флуктуаций интенсивности лазерного излучения, рассеянного исследуемым объектом и регистрируемого с помощью единичного или многоэлементного детектора (в последнем случае метод определяется как мультиспекловая диффузионно-волновая спектроскопия, [7,70]). Основное соотношение диффузионно-волновой спектроскопии имеет следующий вид (см., например, [71]):

$$g_1(t, \tau) = \exp(-j\omega\tau) \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{1}{3}k_0^2 \langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle \frac{s}{l^*(t)}\right\} \rho(s, t) ds \quad (3.1)$$

где  $g_1(t, \tau) = \langle E(t)E^-(t + \tau) \rangle / |E(t)|^2$  - нормированная автокорреляционная функция флуктуаций светового поля в выбранной точке наблюдения

(надстрочный знак "-" означает процедуру комплексного сопряжения);  $\rho(s, t)$  - функция плотности вероятности путей распространения с статистически независимых парциальных волн, приходящих в точку наблюдения вследствие последовательностей многократных событий рассеяния в зондируемом объекте;  $\omega$  и  $k_0$  - частота и волновое число зондирующего излучения;  $l^*$  - транспортная длина распространения зондирующего излучения в среде, определяемая характерным масштабом преобразования коллимированного пучка излучения в диффузный свет [77].  $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$  определяет усредненный по ансамблю квадрат смещения рассеивающих центров относительно начального положения за интервал времени  $\tau$ . Зависимости  $\rho(s, t)$ ,  $l^*(t)$  и  $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$  от текущего времени  $t$  характеризуют изменения оптических и динамических свойств эволюционирующей зондируемой среды.

Уравнение (3.1) справедливо, если характерные временные интервалы этих изменений во много раз превышают время корреляции флуктуаций светового поля в точке наблюдения. Множитель  $\exp(-j\omega\tau)$  обусловлен комплексным характером светового поля, однако он не оказывает влияния на дальнейший анализ и поэтому в дальнейшем не рассматривается. Интеграл в правой части уравнения (3.1) можно рассматривать как одностороннее преобразование Лапласа функции плотности вероятности путей распространения  $\rho(s, t)$  с параметром, равным  $(\frac{k_0^2}{3l^*})\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$ . За исключением случая когерентного детектирования оптических сигналов, в экспериментах по динамическому рассеянию света обычно рассматривается нормированная автокорреляционная функция флуктуаций интенсивности, определяемая как  $g_2(t, \tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2$  и связанная с автокорреляционной функцией  $g_1(t, \tau)$  соотношением Зигерта (см., например, [71]):

$$g_2(t, \tau) = 1 + \theta |g_1(t, \tau)|^2 \quad (3.2)$$

где  $0 \leq \theta \leq 1$  - параметр, определяемый условиями детектирования (в частности, отношением апертуры детектора к характерному размеру области когерентности в плоскости детектирования, или среднему размеру спекла). Ес-

ли это отношение близко к 0,  $\theta$  стремится к 1. В обратном случае, когда апертура детектора значительно превышает средний размер спеклов,  $\theta$  стремится к нулю. Для анализа удобнее использовать автокорреляционную функцию смещенных значений интенсивности (т.е. рассматривать флуктуационную часть зависимости интенсивности в точке детектирования от времени:

$$\tilde{g}_2(t, \tau) = \langle \{I(t) - \langle I(t) \rangle\} \{I(t + \tau) - \langle I(t) \rangle\} \rangle / \langle I(t) \rangle^2 \quad (3.3)$$

В данном случае при идеальных условиях детектирования ( $\theta = 1$ ) соотношение Зигерта сводится к следующей форме

$$\tilde{g}_2(t, \tau) = |g_1(t, \tau)|^2 \quad (3.4)$$

Представление такого статистического момента многократно рассеянного светового поля, как временная автокорреляционная функция, в форме линейного интегрального преобразования функции плотности вероятности путей распространения парциальных составляющих с экспоненциальным ядром имеет глубокий физический смысл. Это представление основано на взаимосвязи двух кардинально различающихся подходов к описанию распространения излучения в случайно-неоднородных средах – теории переноса излучения (ТПИ) и аналитической теории многократного рассеяния. Первую теорию можно условно назвать «энергетической», в рамках которой не рассматриваются интерференционные и дифракционные эффекты на микроскопическом уровне, обусловленные волновой природой излучения. Напротив, аналитическая теория многократного рассеяния является «полевой» и учитывает фазовые соотношения между распространяющимися парциальными составляющими светового поля. Взаимосвязь между «энергетическим» и «полевым» подходами рассмотрена, в частности, в классической монографии А. Исимару [111].

Выражение (3.1) получено в рамках так называемой дискретной модели рассеяния в результате рассмотрения частных корреляционных функций поля парциальных составляющих, распространяющихся в среде по статистически независимым случайным путям, их некогерентного суммирования и последующего обобщения полученного результата на случай систем с непре-

рывными распределениями путей распространения парциальных составляющих. Следует отметить, что в форме линейных интегральных преобразований функции плотности вероятности  $\rho(s, t)$  может быть представлена не только временная автокорреляционная функция  $g_1(t, \tau)$ , но также и другие статистические моменты многократно рассеянного поля и их комбинации (например, среднюю интенсивность в точке наблюдения, степень линейной поляризации и др., [112]). Это дает возможность применить к теоретическому анализу корреляционных и поляризационных характеристик многократно рассеянного лазерного излучения так называемый гибридный подход. В этом подходе функция плотности вероятности  $\rho(s, t)$  рассчитывается в аналитическом или численном виде в рамках ТПИ, а корреляционные и поляризационные характеристики многократно рассеянного светового поля вычисляются с использованием линейных интегральных преобразований с соответствующими ядрами. Обоснование и некоторые примеры применения гибридного подхода приведены в [113,114].

Как правило, для зондируемых систем со сложной геометрией приближенные аналитические представления  $\rho(s, t)$  весьма затруднительны или вообще невозможны. Поэтому целесообразно применение Монте-Карло моделирования для нахождения  $\rho(s, t)$ , а вычисление несобственного интеграла в (3.1) заменяется расчётом конечной суммы по дискретному набору значений  $\rho(s_i, t_i)$  с соответствующими весовыми коэффициентами.

Исходя из уравнения (3.1), можно выделить два ключевых момента в аналитическом или численном рассмотрении прямых и обратных задач диффузионно-волновой спектроскопии в рамках гибридного подхода:

- описание микроскопической динамики рассеивающих центров в исследуемой среде на пространственном масштабе, сравнимом с длиной волны зондирующего излучения, через задание адекватной зависимости  $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$  от  $\tau$ ;
- определение адекватной формы функции плотности вероятности  $\rho(s, t)$  для используемых условий освещения и детектирования (например, с использованием Монте-Карло моделирования [115]).

В рамках ТПИ функция  $\rho(s,t)$  может быть интерпретирована как соответствующим образом перенормированный временной отклик  $\check{I}(t, \tau)$  среды в момент времени  $t$  при ее освещении сверхкоротким световым импульсом для данной геометрии зондирования:  $\check{I}(t, \tau) \rightarrow \check{I}(t, s/v) \leftrightarrow \rho(t, s)$ , где  $v$  - групповая скорость зондирующего излучения в среде.

С учетом вышеизложенного, отметим, что ключевыми проблемами в решении обратной задачи определения текущих значений характеристик микроскопической динамики структурных элементов случайно-неоднородной среды по данным диффузионно-волновой спектроскопии (спекл-корреляционного анализа пространственно-временных флуктуаций рассеянного лазерного излучения) являются:

- адекватный выбор времени накопления эмпирических данных о детектируемых флуктуациях интенсивности, позволяющего, с одной стороны, робастные оценки параметров подвижности структурных элементов на микроскопическом уровне, и подверженного минимальному влиянию вариабельности структурных и оптических характеристик среды на эти оценки;
- адекватный выбор модели микроскопической динамики рассеивающих центров, допускающей ее робастные оценки по эмпирическим данным о динамике флуктуаций рассеянного излучения.

Отметим, что последняя ключевая проблема разрешима только в случае наличия априорных знаний о структуре и динамике рассеивающих систем в течение времени их зондирования. Например, переход от стохастической броуновской динамики к квазирегулярной (потокковой) в процессе эволюции системы должен сопровождаться кардинальными изменениями в формальном описании функции  $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$ , что нереально при отсутствии априорных данных об особенностях эволюции системы. Возможным подходом к решению этой проблемы является нахождение временной характеристики, инвариантной к особенностям локальной микроскопической динамики рассеивателей на масштабе порядка длины волны зондирующего излучения. Время корреляции флуктуаций интенсивности, традиционно используемое в каче-

стве оценки длительности смещения рассеивателей на расстояние порядка длины волны, требует знания зависимости  $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle \sim f(\tau)$  и средней кратности рассеяния зондирующего излучения в зондируемом объекте. Эти ограничения в случае многократно рассеивающих систем со сложной и априори неизвестной структурой и динамикой, подобных эволюционирующим полимерным пенам, как правило, непреодолимы. Решение этой проблемы рассматривается в следующих разделах данной главы.

### 3.2. Статистическое моделирование динамического рассеяния лазерного света случайно-неоднородными системами рассеивающих центров и обоснование инвариантности среднего времени жизни динамических спеклов по отношению к типу динамики рассеивателей

В качестве альтернативы времени корреляции флуктуаций интенсивности как характеристике микроскопической подвижности рассеивающих центров было рассмотрено среднее время жизни динамических спеклов в плоскости наблюдения при зондировании нестационарных сред с использованием эффекта многократного динамического рассеяния лазерного излучения. Эта концепция была верифицирована с использованием статистического моделирования динамического формирования спеклов. В ходе моделирования текущая амплитуда поля рассеянного света в произвольно выбранной точке наблюдения представлялась как сумма большого числа статистически независимых случайных фазоров с единичными амплитудами:  $E_k = \sum_{m=1}^{M_{ph}} \exp[j\{\varphi_m + \Delta\varphi_m(k)\}]$ , где  $\varphi_m$  - начальные случайные фазы фазоров в момент времени  $k = 0$ , а  $\Delta\varphi_m(k)$  - случайные фазовые сдвиги, связанные с динамическим рассеянием когерентного света в исследуемой системе. Соответственно, интенсивность тока в точке наблюдения может быть оценена как  $I_k = E_k E_k^* = |E_k|^2$ , где звездочка обозначает комплексное сопряжение. Следует отметить, что многочисленные работы по спекл-оптике неоднократно подтверждали применимость подобного подхода, который основан на классической дискретной модели рассеяния, для описания статистических

свойств рассеянного когерентного света (см., например, [2,3,71]). В условиях многократного рассеяния зондирующего излучения, характерного для исследуемых условий зондирования расширяющейся пены, детектируемое излучение оказывается практически полностью деполаризованным, однако это не исключает применимость дискретной модели рассеяния, использованной в вышеперечисленных работах.

В ходе моделирования генерировались случайные последовательности  $\{I_k\}$  значений интенсивности для двух предельных режимов аккумуляции фазовых сдвигов  $\Delta\varphi_m(k)$  с увеличением дискретного времени  $k$ . В первом случае фазовые сдвиги изменялись как  $\Delta\varphi_m(k) = \Omega k \varphi_m(0)$ , где  $\varphi_m(0)$  - начальный случайный фазовый сдвиг для  $m$ -го фазора, а  $\Omega$  - скорость накопления фазового сдвига как параметр моделирования. Во втором случае фазовые сдвиги накапливаются следующим образом:  $\Delta\varphi_m(k) = \Delta\varphi_m(k-1) + \Omega \phi_m$ , где  $\phi_m$  - случайная величина. Другими словами, случай 1 соответствует регулярным изменениям текущей фазы для каждого фазора, в то время как в случае 2 значения фазы претерпевают случайные изменения. Начальные значения фазы и случайные фазовые сдвиги генерировались как случайные величины, равномерно распределенные в диапазоне от  $-\pi$  до  $\pi$ . Число фазоров принималось равным 100, и были получены последовательности  $\{I_k\}$  объемом  $10^7$  значений для различных величин скорости фазового сдвига  $\Omega$  в диапазоне от  $1 \times 10^{-3}$  до 0.5. После этого нормализованные автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассчитывались как  $g_2(j) = \overline{(I_{k+j} - \bar{I}_k)(I_k - \bar{I}_k)} / (\bar{I}_k)^2$ . Времена корреляции флуктуаций интенсивности  $\tau_c$  оценивались как значения  $j$ , соответствующие  $1/e$  уменьшению  $g_2(j)$ . Также оценивались модельные значения среднего времени жизни спеклов как отношения суммарного времени пребывания последовательностей  $\{I_k\}$  над пороговым значением  $0.1\bar{I}_k$  к половине числа пересечений порога. В качестве примера на рисунке 3.1 показан фрагмент модельной последовательности  $\{I_k\}$  для «регулярного» режима накопления фазы (рассмотренный вы-



ше случай 1) и соответствующие изменения интенсивности спекл-поля, интерпретируемые как появления и исчезновения динамических спеклов в точке наблюдения ( $\Omega = 0.001$ ). При отображении модельной временной развертки для точки наблюдения максимальное значение яркости в шкале серого цвета (255 бит) было выбрано соответствующим значением интенсивности  $I_k = 3\bar{I}_k$ .

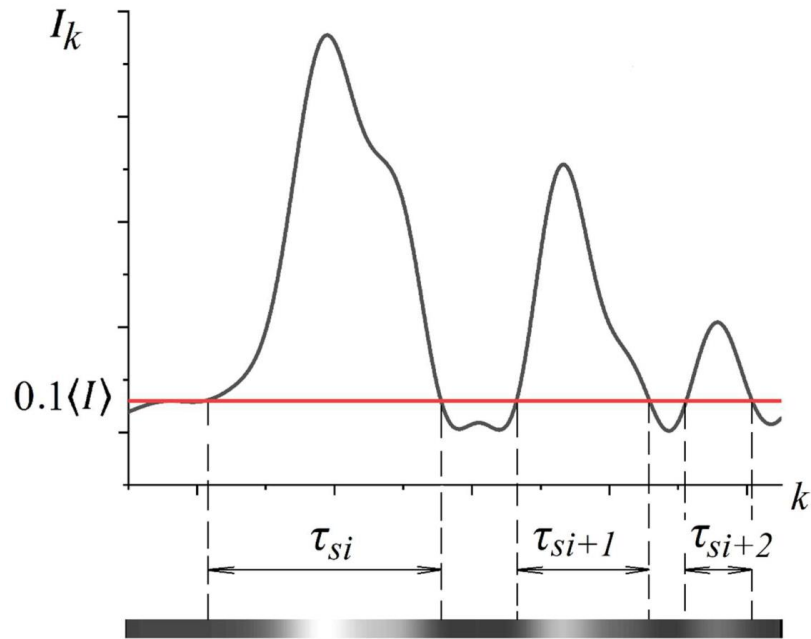


Рисунок 3.1. Фрагмент модельной зависимости  $\{I_k\}$  для ансамбля фазоров с регулярной фазовой модуляцией и соответствующий фрагмент модельной временной развертки интенсивности в соответствующей точке наблюдения.

На рисунке 3.2 представлены модельные значения времени корреляции флуктуаций интенсивности и среднего времени жизни спеклов, выражаемые через число шагов моделирования, в зависимости от среднеквадратичного значения  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  приращения случайных фазовых сдвигов на единицу шага моделирования для рассматриваемых ансамблей случайных фазоров. Следует отметить, что значение  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  фактически представляет собой усредненную по ансамблю скорость изменения фазовых набегов, обусловленных динамикой рассеивающих центров. В случае равномерных распределений модельных параметров эта величина оценивается как  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi} = \Omega\pi/\sqrt{3}$ . Модельные данные о среднем времени жизни динамических спеклов  $\langle\tau_{lt}\rangle = f(\dot{\sigma}_{\Delta\varphi})$  как в случае

«регулярной», так и стохастической динамики изменения фаз с высокой точностью допускают обратное линейное приближение  $\langle \tau_{lt} \rangle \approx A/\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  с близкими значениями  $A$  (рис. 3.2 (б), сплошные синяя и красная линии,  $A_3 = 3,870 \pm 0,016$ ,  $A_2 = 4,194 \pm 0,014$ ). В то же время значения времени корреляции (рис. 3.2 а) демонстрируют кардинальные различия законов убывания с ростом  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  (обратная линейная зависимость  $\tau_c = (0,966 \pm 0,002)/\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  в случае ансамбля фазов с "регулярной" фазовой модуляцией (1), и обратная квадратичная зависимость  $\tau_c = (1,048 \pm 0,003)/\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}^2$  в случае стохастических фазовых сдвигов между последовательными шагами моделирования (2)).

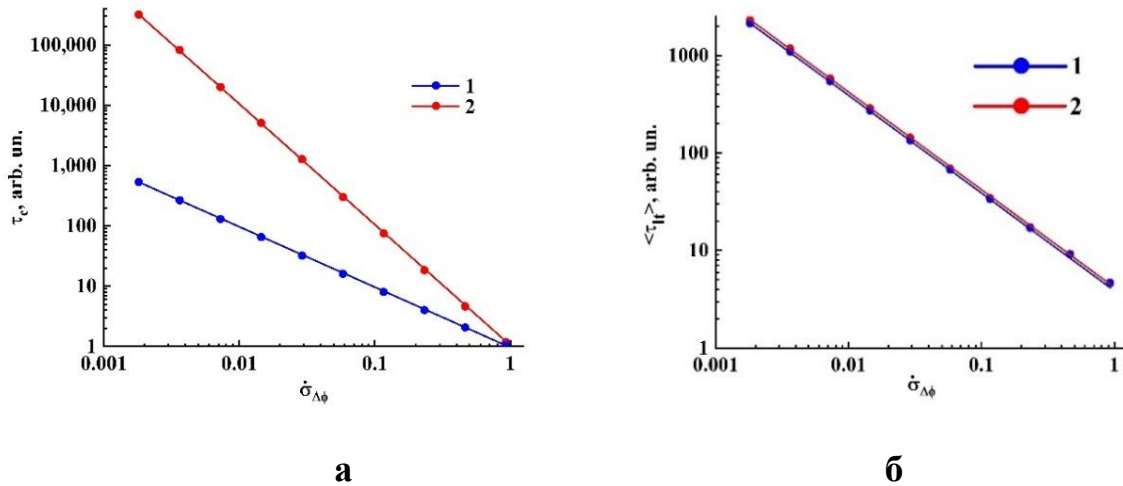


Рисунок 3.2. (а) модельные зависимости времени корреляции  $\tau_c$  от параметра  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  в случаях регулярной (1) и стохастической (2) динамики изменения фаз интерферирующих волн; (б) модельные зависимости среднего времени жизни динамических спеклов  $\tau_{lt}$  от параметра  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  в случаях регулярной (1) и стохастической (2) динамики изменения фаз интерферирующих волн.

На интуитивном уровне подобное различие в поведении времени корреляции флуктуаций интенсивности и среднего времени жизни спеклов для систем с различной фазовой динамикой кажется дискуссионной. Однако анализ статистики случайных значений времени жизни спеклов для обеих модельных систем («регулярной» и «стохастической») подтверждает этот результат. В качестве примера на рисунке 3.3(а) приведены модельные гисто-

граммы распределений времени жизни спеклов для обеих систем, характеризующихся одинаковым значением  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi} = 7 \times 10^{-2}$ ; пунктирными красной и синей линиями отмечены соответствующие средние времена жизни спеклов. Можно сделать вывод, что в случае системы со стохастической фазовой модуляцией (2) вероятность появления долгоживущих спеклов значительно больше по сравнению с системой с регулярной фазовой динамикой (1). Это приводит к достаточно медленному убыванию корреляционной функции флуктуаций интенсивности и, соответственно, большему значению времени корреляции для ансамбля фазовых со стохастической фазовой модуляцией (рис. 3.3б). С другой стороны, в этом случае высокая вероятность появления «короткоживущих» спеклов (пик вблизи начала координат на гистограмме 2) обуславливает существенно меньшее среднее время жизни по сравнению со временем корреляции. Таким образом, можно сделать вывод, что средние времена жизни спеклов инвариантны относительно типа динамики фазовых изменений в случайным образом интерферирующих световых волнах. Соответственно, в отсутствие априорных знаний о типе динамики рассеяния, оценки этого параметра могут быть более предпочтительными для характеристики микроскопических движений в рассеивающих случайно-неоднородных средах по сравнению со временем корреляции флуктуаций интенсивности. Основным результатом проведенного статистического моделирования является то, что произведение усредненной по ансамблю скорости фазового набега  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$  на среднее время жизни спеклов  $\langle\tau_{lt}\rangle$  является безразмерной величиной  $\aleph(I_{th})$ , зависящей только от порогового значения интенсивности  $I_{th}$  при оценке времени жизни:

$$\dot{\sigma}_{\Delta\varphi} \cdot \langle\tau_{lt}\rangle = \aleph(I_{th}). \quad (3.5)$$

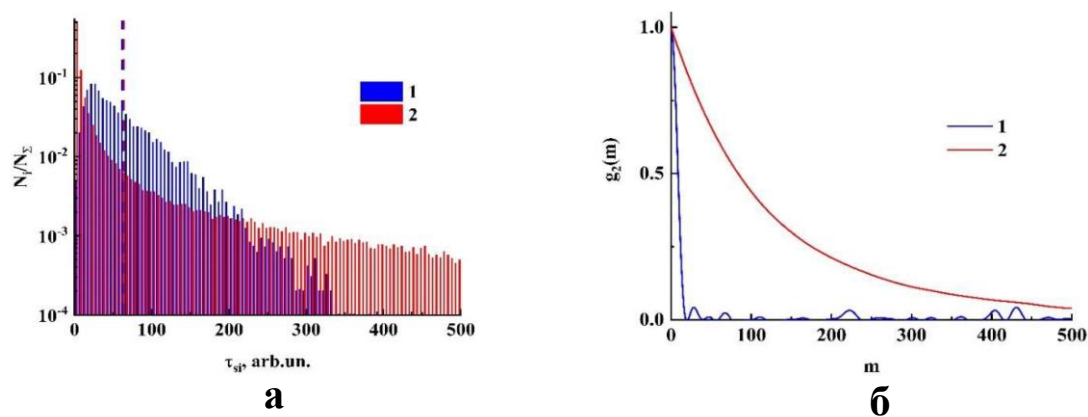


Рисунок 3.3. (а) - модельные гистограммы выборочных значений времени жизни спеклов  $\tau_{lt}$  в случае регулярной и стохастической динамики изменения фаз при одинаковых значениях  $\dot{\sigma}_{\Delta\varphi}$ ; (б) - соответствующие нормированные корреляционные функции флуктуаций интенсивности. Соответствие маркеров (1, 2) то же, что и на рис. 3.2.

### 3.3. Разработка и экспериментальная верификация метода синтеза пространственно-временных спекл-текстур применительно к характеристике микроскопической динамики межфазных границ в эволюционирующих полимерных пенах

На рисунке 3.4 приведены примеры мгновенных изображений динамической спекл-структуры (а) и расширяющейся полилактидной пены (б), регистрируемых в процессе интенсивного расширения пены с использованием схемы, представленной на рис. 2.5. Рисунок 3.4(а) представляет один кадр из видеопотока, регистрируемого быстродействующей камерой Optronis CamRecord CR3000. На рисунке 3.4 (б) фрагмент изображения, оконтуренный зеленым цветом, соответствует видимой части расширяющейся пены, расположенной в данный момент над верхней границей кюветы с образцом (отмечена базовой линией FM) и наблюдаемой в проходящем свете. Можно предположить, что текущая форма видимой части пены (над верхней границей кюветы) может быть аппроксимирована осесимметричным телом с поперечным сечением, определяемым оконтуренным фрагментом изображения (рис. 3.4 б). Текущий объем пены может быть приблизительно рассчитан как:

$$V_f(t) \approx \pi K_L^3 \sum_{i=1}^{i_{max}} \left[ \frac{N_{i,r}(t) + N_{i,l}(t)}{2} \right]^2 + V_c, \quad (3.6)$$

где  $i_{max}$  - количество пикселей вдоль оси симметрии (ОА) от базовой линии (FM) до вершины контура,  $N_{i,r}$  и  $N_{i,l}$  - количество пикселей вдоль горизонтальных интервалов (О'Е' и О'Е) от оси ОА до краев контура на  $i$ -м уровне пикселей,  $V_c \approx 80 \text{ мм}^3$  - начальный объем пластифицированного полимера в кювете. Масштабный коэффициент  $K_L$  определяется увеличением используемого объектива камеры XСAM1080PHB (рис. 2.5) и размером пикселя камеры. В процессе вспенивания фактор расширения пены  $V_f(t)/V_c$  увеличивался от 1 (начало стадии нуклеации) до 8-10 (стабилизация структуры пены). Интенсивное рассеяние лазерного излучения с ярко выраженной динамикой спеклов, обусловленное переходом от стадии нуклеации к интенсивному расширению пены, имеет место при используемой геометрии детектирования для значений фактора расширения пены, превышающих  $\approx 2$ .

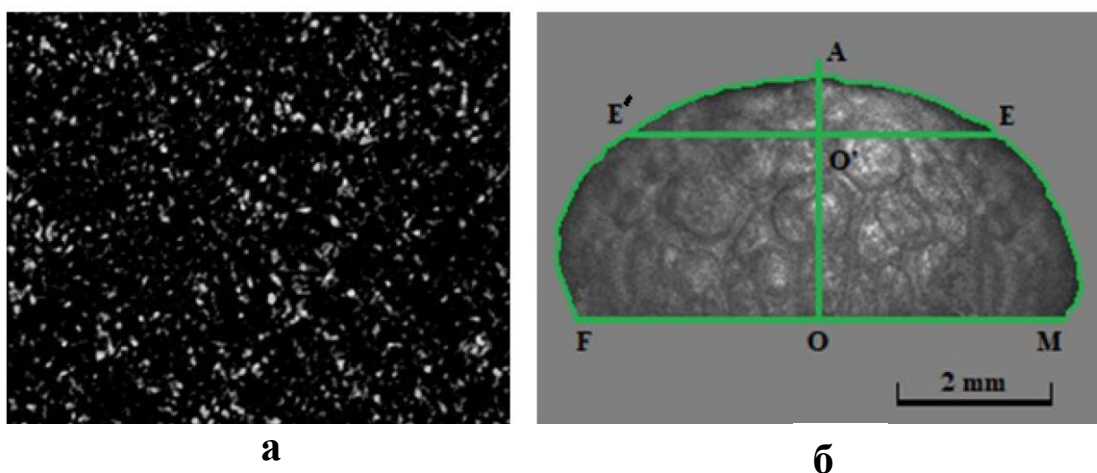


Рисунок 3.4. а - пример мгновенного изображения динамической спекл-структуры, полученного с использованием камеры Optronis CamRecord CR3000 (рис. 2.5); частота кадров –  $120 \text{ с}^{-1}$ ; размер изображения -  $330 \times 250$  пикселей; б – пример контурного изображения расширяющейся пены.

По полученным с использованием камеры Optronis CamRecord CR3000 видеорядам, отображающим пространственно-временную динамику флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения, вычислялись времен-

ные автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности на различных стадиях интенсивного расширения пены в соответствии со следующей методикой. В связи с выраженной нестационарностью рассеивающей системы (расширяющейся пены) в процессе ее эволюции регистрируемые последовательности изображений разделялись на неперекрывающиеся фрагменты заданной длительности с использованием скользящего окна во временной области. Расчет корреляционных функций флуктуаций интенсивности для каждого фрагмента проводился путем усреднения по временной и пространственным координатам:

$$\tilde{g}_2(m) = \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \left\{ \frac{\sum_{k=1}^{K-m} (B_{k+m}^r - \langle B \rangle)(B_k^r - \langle B \rangle)}{\sum_{k=1}^{K-m} (B_{k+m}^r - \langle B \rangle)^2} \right\}, \quad (3.7)$$

где индекс "r" определяет пиксель, случайно выбранный в совокупности кадров, R - количество случайно выбранных пикселей, используемых для усреднения по ансамблю (в нашем случае R было равно 50).  $B_k^r$  - яркость пикселя, пропорциональная интенсивности спекл-структуры для выбранной позиции r в момент времени k в наборе кадров, выбранных скользящим окном, а  $\langle B \rangle$  - усредненная по ансамблю яркость пикселей.

Приемлемое значение ширины скользящего окна определялось в предварительных экспериментах; основным критерием для оценки ширины окна и его пошагового смещения вдоль оси времени служило условие незначительного изменения оцениваемого времени корреляции (не более 10%) при переходе от одного фрагмента последовательности изображений к другому. Было установлено, что при используемых условиях вспенивания приемлемая ширина скользящего окна может быть выбрана равной 10 с.

На рисунке 3.5 приведены примеры нормированных автокорреляционных функций  $\tilde{g}_2(\tau) = \tilde{g}_2(m/\Phi)$  флуктуаций интенсивности, полученных при обработке последовательностей изображений динамических спекл-структур в десятисекундных временных окнах (здесь  $\Phi$  – используемая кадровая частота камеры Optronis CamRecord CR3000, равная  $120 \text{ с}^{-1}$ ). Необходимо отметить

сложное поведение восстановленных корреляционных функций, обусловленное особенностями динамики рассеивающих участков в эволюционирующих пенах на масштабах порядка длины волны зондирующего света. Тенденции их поведения могут быть описаны в рамках часто используемой простой аналитической модели экспоненциального убывания  $\tilde{g}_2(\tau) \approx \exp(-\tau/\tau_c)$  только на начальных участках, причем линейные участки полученных зависимостей в полулогарифмических координатах не перекрывают даже одной декады. Время корреляции флуктуаций интенсивности, определяемое по спаду восстановленных функций  $\tilde{g}_2(\tau)$  до уровня  $1/e$ , монотонно возрастает по мере расширения пены.

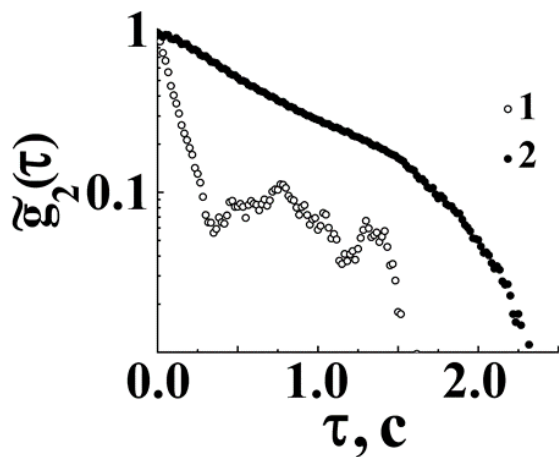


Рисунок 3.5. Примеры восстановленных автокорреляционных функций флуктуаций интенсивности динамических спеклов. Случай медленного сброса давления (скорость сброса давления 0.003 МПа/с). Промежуток времени после начала интенсивного расширения пены: 1 -  $\approx 600$  с; 2 -  $\approx 1100$  с.

Также проводились оценки среднего времени жизни динамических спеклов для неперекрывающихся временных интервалов длительностью 10 с. Рисунок 3.6 иллюстрирует процедуру анализа изображений для оценки времени жизни произвольно выбранного спекла в пределах отображаемой области. Моменты появления и исчезновения выбранного спекла определялись исходя из условия, что его яркость становилась меньше 0.1 от средней яркости кадра. Отслеживание выбранного спекла осуществлялось с помощью разработанной интерактивной процедуры MatLab с учетом его возможных поперечных смещений в плоскости изображения. На рисунке 3.6  $k_{da}$  и  $k_a$  - это номера кадров, соответствующие моментам исчезновения и появления спеклов. Соответственно, время жизни выбранного пятна равно  $\tau_{lt} = (k_{da} - k_a)/\Phi$ , где  $\Phi$  - кадровая частота КМОП-камеры. Среднее время жизни спекла

$\langle \tau_{lt} \rangle$  определялось по ансамблям из 20 случайно выбранных спеклов, которые появлялись и исчезали в наборах кадров, соответствующих текущим позициям скользящего окна.

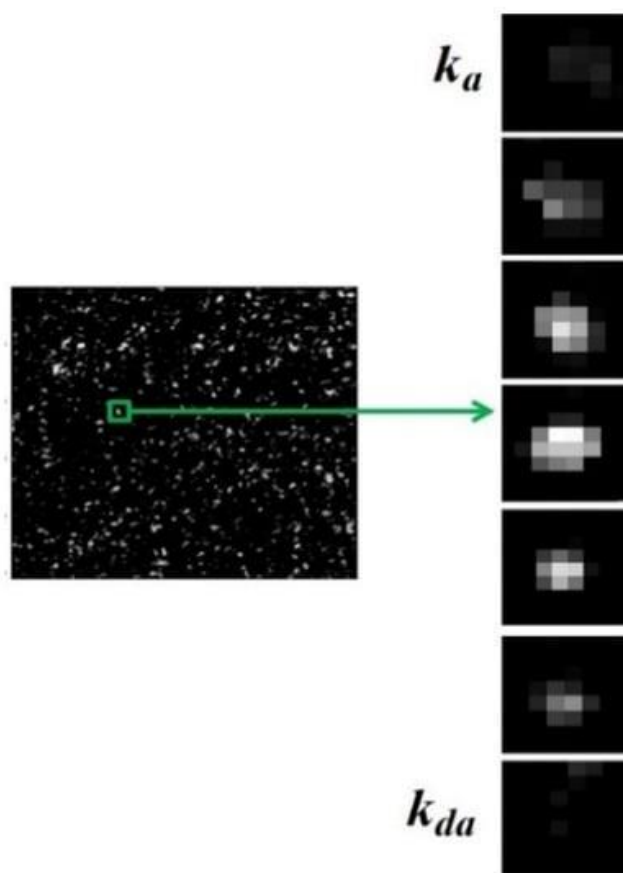


Рисунок 3.6. Иллюстрация процедуры определения времени жизни случайно выбранного динамического спекла.

Среднее время жизни спеклов  $\langle \tau_{lt} \rangle$  увеличивается с ростом объема пены  $V_f$  в процессе ее расширения (рис. 3.7). Данные, представленные на рисунке, получены в результате усреднения  $V_f$  и  $\langle \tau_{lt} \rangle$ , восстанавливаемых по полученным экспериментальным данным в сериях из пяти экспериментов в условиях квази-адиабатического (быстрый сброс давления, рис. 3.7, а) и квази-изотермического (медленный сброс давления, рис. 3.7, б) вспенивания. Для каждого эксперимента в серии, соответствующей выбранному режиму вспенивания, начальные условия (давление диоксида углерода при пластификации и скорость сброса давления) устанавливались одинаковыми. Соответственно, выборочно показанные на графиках доверительные интервалы характеризуют разброс полученных оценок в пределах каждой серии. Уменьшение скорости расширения пены  $dV_f/dt$  на заключительной стадии



вспенивания сопровождается ожидаемым резким увеличением среднего времени жизни спеклов. Установленные в экспериментах соотношения между  $V_f$ ,  $dV_f/dt$  и  $\langle \tau_{lt} \rangle$ , используются в дальнейшей интерпретации взаимосвязи между макроскопической и микроскопической динамикой расширения пены, с одной стороны, и динамикой флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения, с другой.

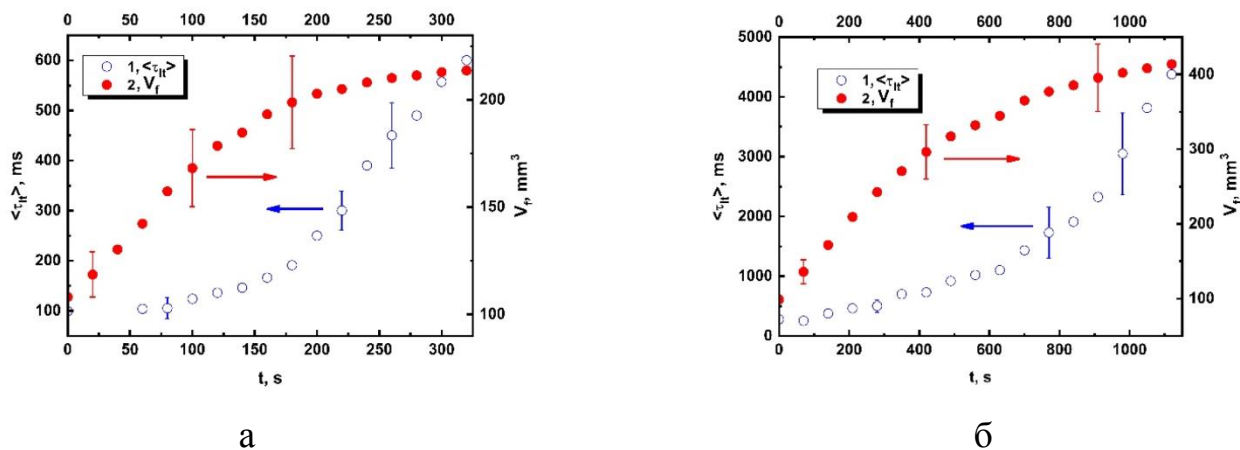


Рисунок 3.7. Текущие значения среднего времени жизни спеклов (1) и объема расширяющейся пены (2) в зависимости от времени вспенивания на стадии интенсивного расширения; (а) – квази-адиабатический режим вспенивания (скорость сброса давления 0.03 МПа/с, температура пластификации 318 К); (б) – квази-изотермический режим вспенивания (скорость сброса давления 0.006 МПа/с, температура пластификации 318 К). Начальный момент времени соответствует переходу от стадии нуклеации к интенсивному расширению пены. Выборочно показанные доверительные соответствуют уровню значимости 0.9.

В ходе выполнения диссертационной работы был разработан и верифицирован в экспериментах метод отображения пространственно-временной динамики спеклов на основе синтеза пространственно-временных спекл-текстур [116-122]. Рисунок 3.8 иллюстрирует принцип синтеза пространственно-временной спекл-текстуры по выбранному фрагменту последовательности изображений динамических спеклов. Последовательное комбинирование строк или столбцов с одинаковыми номерами из последовательности

кадров позволяет получить пространственно-временную развертку, текстура которой характеризует не только качественные особенности динамики спеклов (отсутствие или наличие дрейфовой компоненты в их эволюции), но и такой количественный параметр, как время жизни спеклов. Среднее время жизни спеклов непосредственно связано со средней длиной проекций трасс, соответствующих отдельным спеклам, на горизонтальную (временную) ось. Необходимым условием для получения информативной пространственно-временной развертки, адекватно характеризующей особенности динамики спеклов, является существенно меньшее время дискретизации при записи последовательности изображений по сравнению со средним временем жизни спеклов. Другим условием является перекрытие областей, занимаемых отдельными спеклами в плоскости изображения не одним, а несколькими пикселями. В нашем случае апертура объектива камеры была выбрана таким образом, чтобы в среднем эти области перекрывались 8 – 10 пикселями.

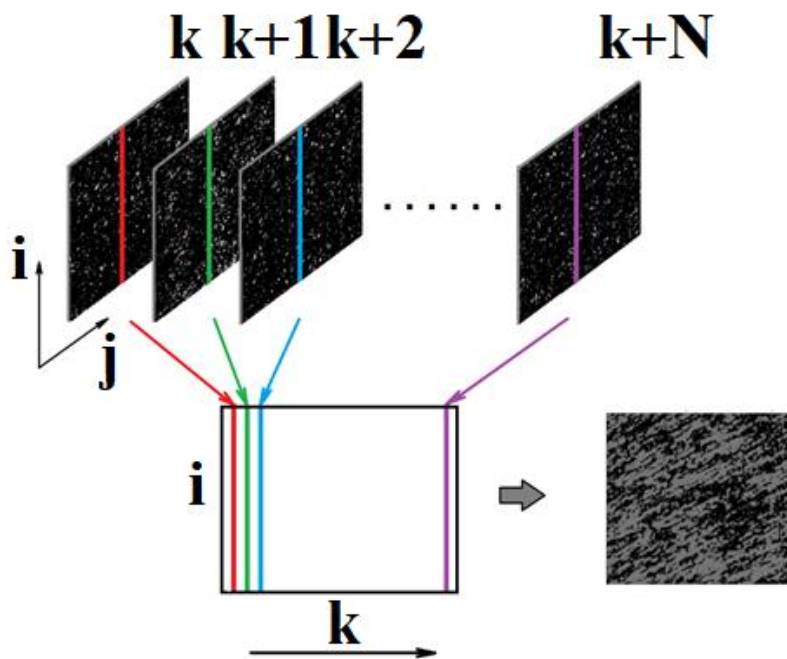


Рисунок 3.8. Синтез пространственно-временных спекл-текстур.

Фрагмент пространственно-временной спекл-текстуры (ПВСТ), приведенный на рисунке 3.9, иллюстрирует принцип оценки среднего времени жизни спеклов  $\langle \tau_{lt} \rangle$  для временного интервала, отображаемого спекл-текстурой. Значение  $\langle \tau_{lt} \rangle$  определяется в результате усреднения по выборке из  $N_{tr}$  случайно выбранных трасс, соответствующих отдельным динамиче-

ским спеклам:  $\langle \tau_{lt} \rangle = \left( 1/N_{tr} \right) \sum_i^{N_{tr}} \tau_{lti}$ . Начальная ( $k = s$ ) и конечная ( $k = f$ ) точки для каждой трассы при определении ее длины  $\tau_{si}$  во временной области  $\{k\}$  определялись из условия  $B_i^{k=s} = T\langle B \rangle$ ;  $B_i^{k=f} = T\langle B \rangle$ . Здесь  $k$  - номер кадра, соответствующего началу выбранной  $i$ -й трассы в синтезированной спекл-текстуре,  $B_i^k$  - соответствующая яркость выбранного спекла, а  $\langle B \rangle$  - средняя яркость спеклов в текстуре. В ходе анализа  $T$  было принято равным 0.1. Соответственно, время жизни спекла для выбранной трассы в текстуре оценивалось как  $\tau_{lt,i} = \Delta t(f - s)$ , где  $\Delta t$  - интервал выборки кадров, обратный кадровой частоте КМОП-камеры). Для анализа значение  $N_{tr}$  было выбрано равным 20.

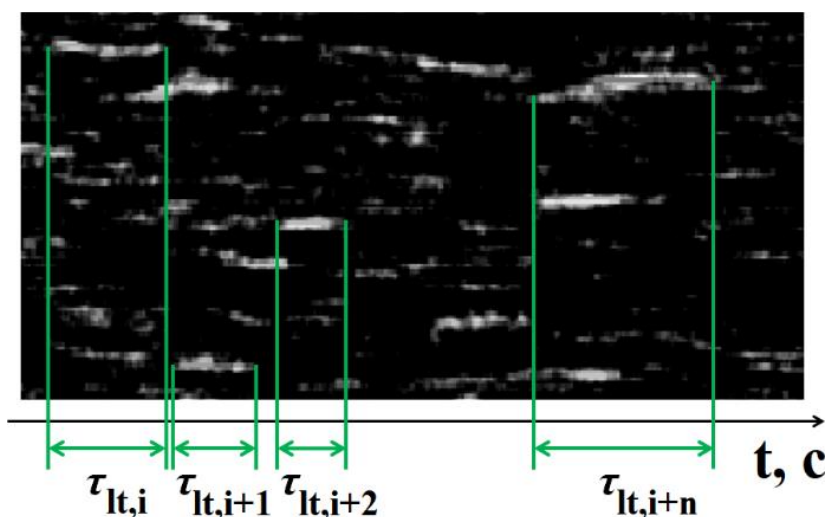


Рисунок 3.9. Изображение фрагмента пространственно-временной спекл-текстуры, иллюстрирующее метод оценки времени жизни спеклов.

#### 3.4. Феноменологическая модель взаимосвязи макроскопической динамики эволюционирующих пен и среднего времени жизни динамических спеклов и результаты ее экспериментальной верификации

На рис. 3.10 представлены типичные примеры восстановленных пространственно-временных спекл-текстур для различных режимов сброса давления. Изображения "а" и "в" соответствуют стадии интенсивного расширения пены, когда давление в реакторе составляет примерно половину от исходного значения. Изображения "б" и "г" отображают пространственно-временную динамику спеклов для стадии перехода от интенсивного расширения к стабилизации структуры пены (когда давление в реакторе приближа-

ется к атмосферному). Во всех случаях временные интервалы для синтеза пространственно-временных текстур были выбраны равными 10 с.

Можно выделить следующие кардинальные различия между представленными спекл-текстурами, полученными для случаев быстрого и медленного сброса давления:

- длина треков, соответствующих отдельным спеклам, в случае быстрого сброса давления в несколько раз меньше, чем в случае медленного сброса; соответственно, это указывает на значительно меньшее время жизни спеклов в первом случае;

- треки спеклов в случае медленного сброса значительно наклонены относительно оси времени, что свидетельствует о значительном вкладе «регулярной» (дрейфовой) составляющей в динамику спеклов.

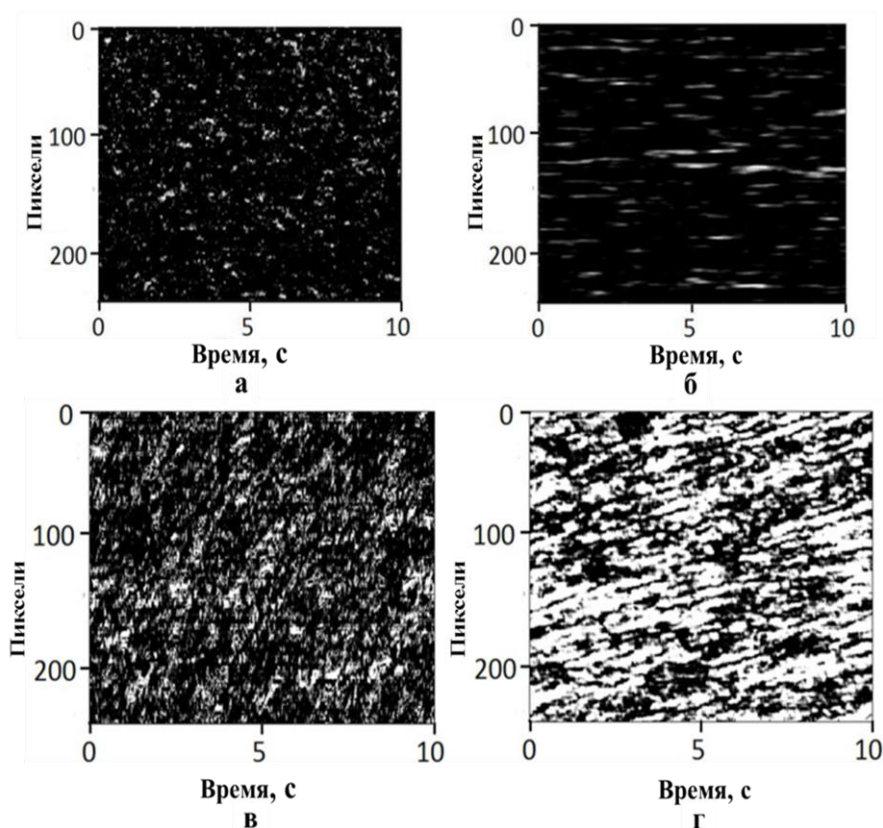


Рисунок 3.10. Пространственно-временные спекл-текстуры (ПВСТ), синтезированные для различных стадий вспенивания в квази-адиабатическом (а, б; скорость сброса давления 0.03 МПа/с) и квази-изотермическом (в, г; 0.006 МПа/с) режимах. Изображения (а, в) соответствуют стадии интенсивного

расширения пены, когда  $V_f$  составляет приблизительно 0.5 от максимального значения; (б, г) соответствуют переходу от интенсивного расширения к стадии стабилизации.

Анализ полученных данных о времени жизни спеклов на стадиях интенсивного расширения пены и при переходе к стадии стабилизации, а также о динамике расширения объема пены позволило предположить существование хорошо определенной взаимосвязи между микроскопической и макроскопической динамикой расширяющейся пены. Соответственно, была рассмотрена феноменологическая модель для количественно описания этой взаимосвязи. На первом этапе ее разработки был проведено рассмотрение эффекта многократного динамического рассеяния зондирующего лазерного излучения в эволюционирующей пене в рамках классической диффузионно-волновой спектроскопии. На рисунке 3.11 представлена модель многократного рассеяния зондирующего лазерного излучения в объеме эволюционирующей пены, соответствующая используемой геометрии регистрации динамических спеклов в экспериментах по вспениванию.

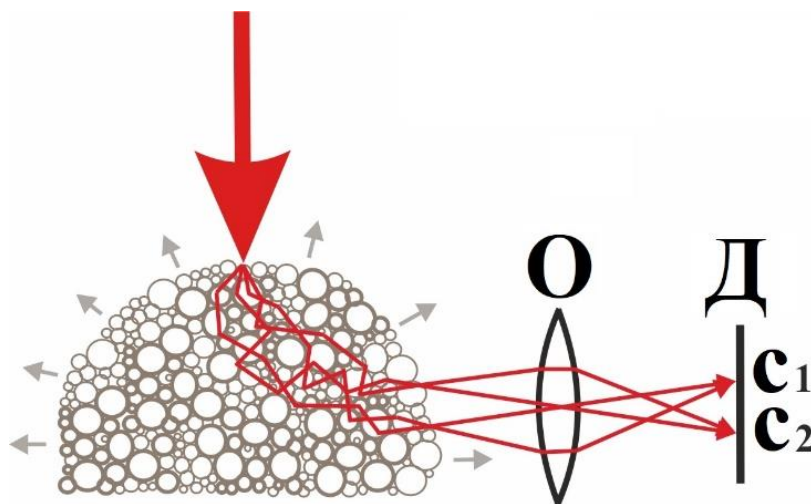


Рисунок 3.11. Модель, используемая для рассмотрения многократного рассеяния лазерного излучения при зондировании эволюционирующей пены; О – объектив КМОП камеры; Д – КМОП матрица; с1, с2 – формируемые спеклы.

Стохастическая интерференция парциальных составляющих рассеянного светового поля в плоскости детектирования приводит к формированию ансамбля статистически независимых спеклов (пара подобных спеклов отоб-

ражена на рисунке как  $s_1, s_2$ ). Эволюция пены, сопровождаемая как изменениями в ее размере  $L(t)$ , так и в структуре, которые могут быть описаны временной зависимостью транспортной длины распространения зондирующего излучения в пене  $l^*(t)$ . Следует отметить, что скорость декорреляции рассеянного света, определяемая временной автокорреляционной функцией флуктуаций интенсивности  $\tilde{g}_2(t, \tau)$ , сильно зависит от соотношения  $L(t)/l^*(t)$ . Это отношение также влияет на усредненный по ансамблю путь распространения парциальных составляющих рассеянного светового поля  $\langle s(t) \rangle = \int_0^\infty s\rho(s, t)ds$  (и, соответственно, на среднее число актов рассеяния зондирующего света в пене). С использованием результатов моделирования Монте-Карло переноса излучения в пене была проанализирована связь между текущими значениями параметров  $L/l^*$  и  $\langle s \rangle/l^*$ , характеризующих многократное рассеяние в объеме пены, и параметром декорреляции  $\tilde{S}_c$  флуктуаций рассеянного света. Параметр  $\tilde{S}_c$  оценивался как величина  $\tilde{S} = k_0^2 \langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle / 3l^*(t)$ , соответствующая  $1/e$  убыванию  $\tilde{g}_2(t, \tilde{S})$  (см. уравнения (3.1) и (3.4)). Было принято, что изменениями параметров  $L$  и  $l^*$  в течение интервала времени, необходимого для оценки  $\tilde{S}_c$ ,  $\langle s \rangle$ , можно пренебречь. Поэтому в дальнейшем рассмотрении временная переменная  $t$  исключена. При моделировании предполагалось, что форма расширяющейся пены близка к полусферической, и лазерный луч падал на полярную область полусферы (рис. 3.11). Многократно рассеянные парциальные рассеянного светового поля в процедуре Монте-Карло регистрировались для направлений вблизи экваториальной плоскости полусферы, соответствующих апертурному углу используемого объектива КМОП камеры. Эта конфигурация соответствовала геометрии освещения и детектирования, использованной в эксперименте. Моделируемая пена рассматривалась как непоглощающая многократно рассеивающая среда с рассеянием, близким к изотропному; ее эффективный показатель преломления был принят равным показателю преломления окружающего пространства. Применимость последнего предположения следует из рас-

смотрения пены как двухфазной ячеистой структуры, состоящей из заполненных газом ячеек; объемная доля полимерной фазы в пене относительно мала. Соответственно, можно предположить, что эффект многократного отражения диффузионно распространяющихся парциальных составляющих рассеянного поля от границы раздела «свободное пространство – пена» обратно в объем пены несущественен.

Моделирование проводилось в соответствии со следующей схемой:

- генерировался ансамбль  $\{s_i\}$  случайных значений путей распространения и восстанавливалась выборочная функция плотности вероятности  $\rho(s)$  для заданных значений  $l^*$  и  $L$  (характерный размер  $L$  пены принимался равным радиусу полусферы). Размер выборки  $\{s_i\}$  для каждого прогона моделирования был равен  $10^7$ , а размеры интервалов при восстановлении выборочной функции  $\rho(s)$  выбирались равными  $\Delta s = (s_{max} - s_{min})/1000$ , где  $s_{max}$ ,  $s_{min}$  - максимальное и минимальное значения длины пути, полученные в данном прогоне.

- набор величин  $\{\tilde{g}_2(\tilde{S}_{(k)})\}$  восстанавливался для последовательности равноотстоящих значений  $\{\tilde{S}_{(k)}\}$  в соответствии со следующим выражением:

$$\tilde{g}_2(\tilde{S}_{(k)}) = \sum_{p=0}^{p-1} \exp\left\{-\tilde{S}_{(k)}\Delta s \left(\frac{1}{2} + p\right)\right\} \tilde{N}_p, \quad \tilde{S}_{(k)} = \{0, 0.1\Delta s, 0.2\Delta s, \dots, k\Delta s, \dots\} \quad (3.8)$$

Здесь  $\tilde{N}_p$  – величины относительных частот попадания модельных значений путей распространения в соответствующие интервалы, полученные в результате восстановления выборочной функции плотности вероятности  $\rho(s)$  для ансамбля  $\{s_i\}$  ( $\sum_{p=0}^{p-1} \tilde{N}_p = 1$ ),  $p = 1000$ . Затем оценивается параметр декорреляции  $\tilde{S}_c$  для данного набора данных  $\{s_i\}$ , соответствующий  $1/e$  убыванию  $\tilde{g}_2(t, \tilde{S})$ . В дополнение к  $\tilde{S}_c$ , средняя длина пути распространения  $\langle s \rangle$  также оценивалась как:

$$\langle s \rangle = \sum_{p=0}^{p-1} \left\{ \Delta s \left( \frac{1}{2} + p \right) \right\} \tilde{N}_p \quad (3.9)$$

Рисунок 3.12 и Рисунок 3.13 иллюстрируют основные особенности в поведении полученных модельных данных. На рисунке 3.12, а показаны примеры полученных выборочных функций плотности вероятности  $\rho(s)$  для различных значений отношения  $s/l^*$ .

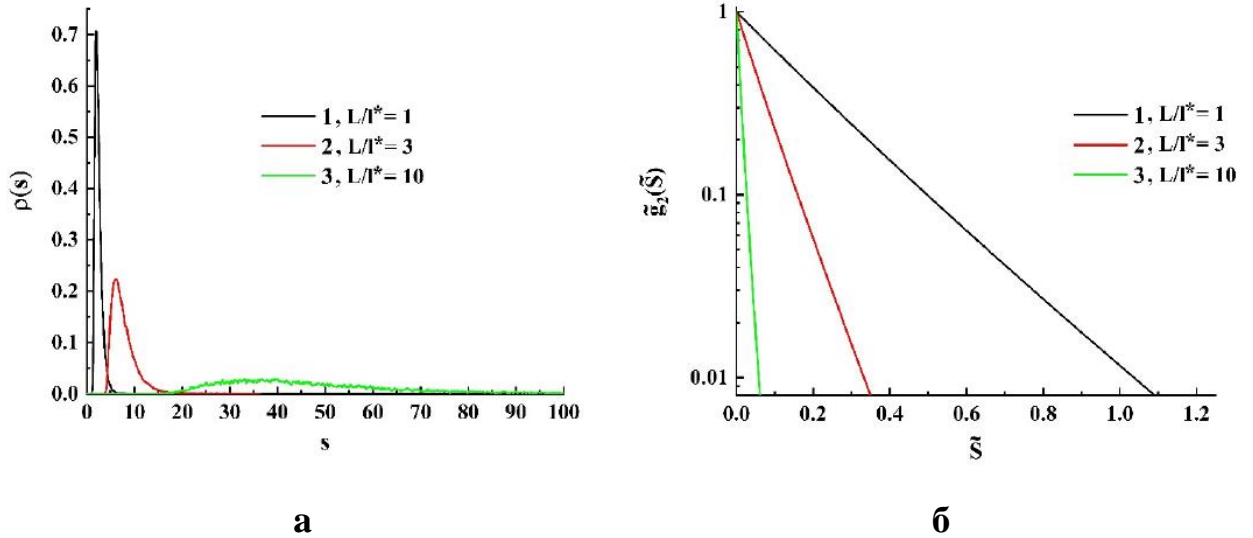


Рисунок 3.12. (а) Модельные функции плотности вероятности  $\rho(s)$  (значения  $s$  даны в единицах транспортной длины  $l^*$ ) для пен с различными соотношениями  $L/l^*$ ; 1 –  $L/l^* = 1$ ; 2 –  $L/l^* = 3$ ; 3 –  $L/l^* = 10$ . (б) Соответствующие модельные автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности динамических спеклов.



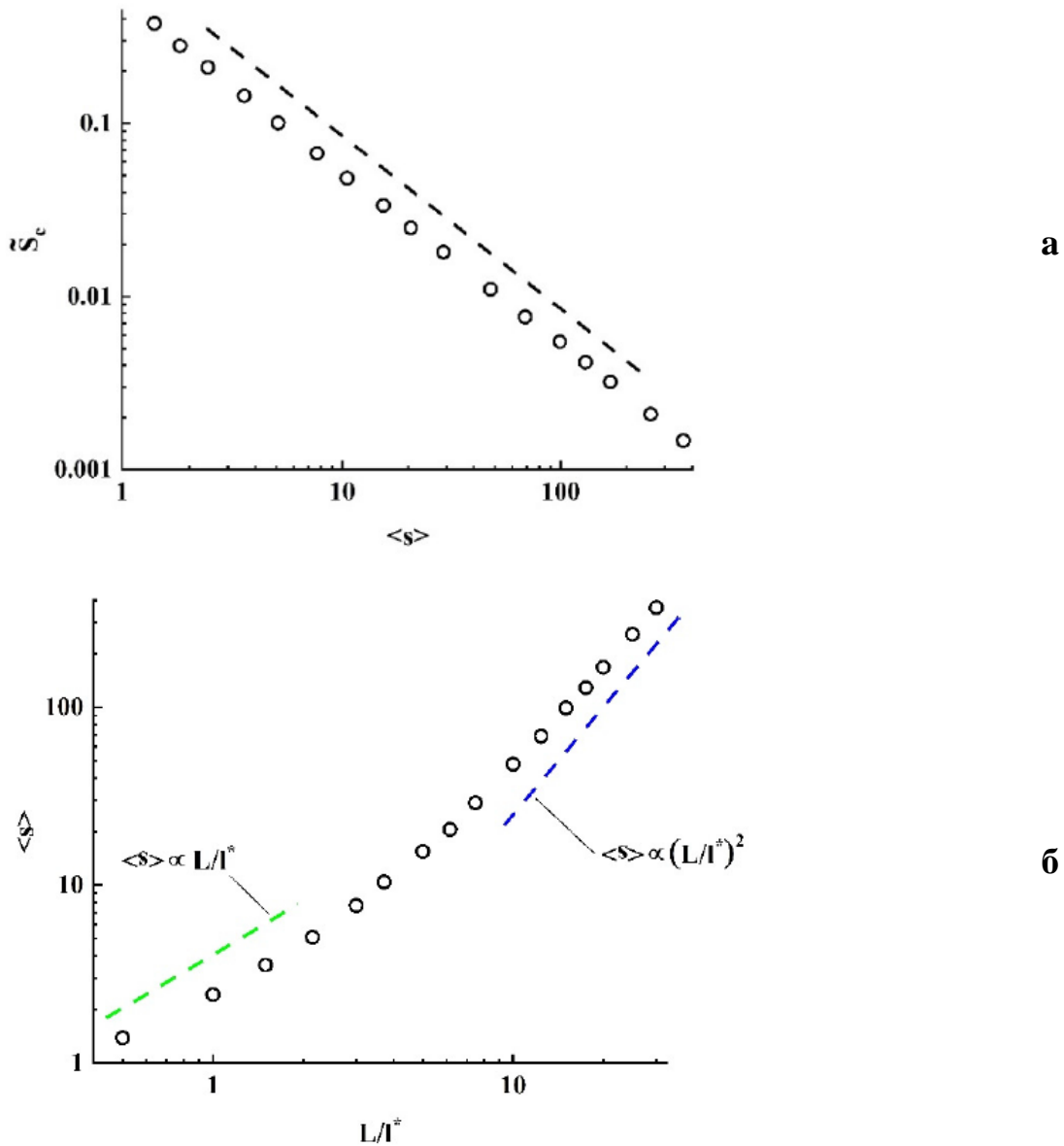


Рисунок 3.13. Модельные значения параметра декорреляции в зависимости от средней длины пути распространения зондирующего излучения в пене. Пунктирная линия указывает на обратную линейную взаимосвязь между  $\tilde{S}_c$  и  $\langle s \rangle$ ; (б) модельная зависимость  $\langle s \rangle$  от  $L/l^*$ ; зеленая линия отмечает близкую к линейному характеру зависимости в режиме малократного рассеяния; синяя линия соответствует близкой к квадратичной зависимости  $\langle s \rangle$  от  $L/l^*$  в диффузионном режиме.

Общим свойством полученных модельных распределений плотности вероятности является их локализация в ограниченной области области  $s$ ; обычно существенно ненулевые значения  $\rho(s)$  занимают интервал значений  $s$  с протяженностью, сравнимой с  $\langle s \rangle$ , вследствие ограничения последова-

тельностью актов рассеяния в зондируемом объеме. В свою очередь, это приводит к близкому к экспоненциальному убыванию модельных автокорреляционных функций  $\tilde{g}_2(\tilde{S})$  (рисунок 3.12 (б)). Эта особенность обусловлена упомянутой выше локализацией распределений плотности вероятности  $\rho(s)$  для обсуждаемой геометрии рассеяния. Действительно, рассматривая предельный случай локализации распределений плотности вероятности длины пути  $\rho(s) \propto \delta(s - s')$ , мы приходим к следующей зависимости (см. уравнение (3.1)):

$$|g_1(\tau)| \rightarrow \exp\left(-\frac{1}{3}k_0^2\langle\Delta r^2(\tau)\rangle\frac{s'}{l^*}\right) \quad (3.10)$$

Здесь  $\delta(s - s')$  - дельта-функция. Соответственно, следует ожидать близкого к экспоненциальному убывания  $\tilde{g}_2(\tilde{S})$  из-за ограничения многократного рассеяния в моделируемой пене. Кроме того, следует отметить приблизительно обратную линейную зависимость модельного параметра декорреляции  $\tilde{S}_c$  от средней длины пути распространения, нормированной на транспортную длину  $l^*$  (рисунок 3.13 (а)). В то же время, взаимосвязь между средней длиной пути распространения  $\langle s \rangle$ , которая непосредственно определяет среднее число актов рассеяния в зондируемом объеме, и характерным размером объема  $L$  проявляет различные тенденции в зависимости от отношения  $L/l^*$ . Эти тенденции иллюстрируются цветными пунктирными линиями на рисунке 3.13 (б) (зеленая линия соответствует линейной зависимости  $\langle s \rangle \propto L/l^*$  в области малых значений  $L/l^*$ , а синяя линия показывает квадратичный тренд  $\langle s \rangle \propto (L/l^*)^2$ , появляющийся с возрастанием  $L/l^*$ ). Учитывая, что среднее число актов рассеяния  $\langle N_{sc} \rangle$  в зондируемом объеме прямо пропорционально  $\langle s \rangle$  ( $\langle N_{sc} \rangle \propto \langle s \rangle / l \propto \langle s \rangle / (1 - g)l^*$ , где  $l$  - длина рассеяния, а  $g$  - параметр анизотропии рассеяния), мы можем заключить, что  $\langle N_{sc} \rangle \propto L/l^*$  в режиме малократного рассеяния. С переходом к диффузионному режиму распространения зондирующего излучения связь между  $\langle N_{sc} \rangle$  и  $L/l^*$  приближается к квадратичному закону  $\langle N_{sc} \rangle \propto (L/l^*)^2$ .

Отметим, что эти модельные тенденции вполне согласуются с замечаниями Д. Вейтца и Д. Пэйна ([71], с. 672) о влиянии размера рассеивающей среды на среднее число актов рассеяния зондирующего излучения в среде. Параметр декорреляции  $\tilde{S}_c$  непосредственно связан со средним квадратом  $\langle \Delta r^2(\tau_c) \rangle$  смещения рассеивающих центров за время корреляции  $\tau_c$  флуктуаций интенсивности через соотношение  $\langle \Delta r^2(\tau_c) \rangle = 3l^* \tilde{S}_c / k_0^2$ . Соответственно, представляется возможным определить усредненную по ансамблю характеристику микроскопической подвижности рассеивателей в зондируемом объеме из экспериментально измеренного значения  $\tau_c$ . Однако ключевым моментом в этом подходе является необходимость априорной информации о типе микроскопической динамики рассеивающих центров в среде. В частности, классическое броуновское движение рассеивающих частиц дает  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau$  с коэффициентом пропорциональности, определяемым коэффициентом трансляционной диффузии частиц ( $\text{мкм}^2/\text{с}$ ); в случае доминирующего дрейфового движения частиц  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^2$  с коэффициентом пропорциональности, связанным с квадратом скорости дрейфа рассеивателей ( $\text{мкм}^2/\text{с}^2$ ). Наиболее сложным случаем является комбинация обобщенной броуновской динамики и дрейфа частиц:  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto C_1 \tau^\gamma + C_2 \tau^2$ , где показатель  $\gamma$  находится в интервале от 0 до 2, а параметры  $C_1, C_2$  относятся к вкладам диффузии и дрейфового движения в подвижность рассеивателей. Кроме того, в быстро эволюционирующих системах (например, в расширяющихся пенах) в процессе эволюции возможны значительные изменения типа микроскопической динамики структуры в процессе расширения. Таким образом, отсутствие точного априорного знания о характере микроскопической динамики частиц в среде при оценке параметров микроскопической подвижности из времени корреляции  $\tau_c$ , с высокой вероятностью приведет к их плохо обусловленным оценкам.

В связи с этим при разработке феноменологической модели для описания взаимосвязи между микроскопической и макроскопической динамикой эволюционирующей пены по данным о многократном динамическом рассея-

нии лазерного излучения в качестве входного параметра модели рассматривается не время корреляции флуктуаций интенсивности, а среднее время жизни спеклов, инвариантное по отношению к типу микроскопической динамики рассеивающих центров. Связь между таким параметром микроскопической динамики локальных границ раздела «полимер–газ» в расширяющейся пене, как усредненная по ансамблю подвижность границ, и текущим объемом пены может быть представлена следующим образом. Усредненная по ансамблю подвижность границ раздела может быть выражена как  $d\langle R_c \rangle / dt$ , где  $\langle R_c \rangle$  - текущий усредненный по ансамблю размер ячеек (пор) в расширяющейся пене.  $\langle R_c \rangle$  относится к текущему объему расширяющейся пены  $V_f$  как  $\langle R_c \rangle = (V_f / KN_c)^{1/3}$ , где  $N_c$  - число пор в объеме пены, а  $K$  - масштабный фактор, определяемый формой пор (в частности,  $K \approx 4,19$  для почти сферических пор). Таким образом, усредненная по ансамблю подвижность границ раздела выражается как

$$\frac{d\langle R_c \rangle}{dt} = \frac{1}{3K} \left( \frac{V_f}{KN_c} \right)^{-2/3} \left\{ \frac{1}{N_c} \left( \frac{dV_f}{dt} \right) - \frac{V_f}{N_c^2} \left( \frac{dN_c}{dt} \right) \right\}. \quad (3.11)$$

С другой стороны, на основе представленных выше результатов моделирования можно рассмотреть следующую схему формирования флуктуирующего спекл-поля при многократном рассеянии лазерного излучения в эволюционирующей пене (рис. 3.14).

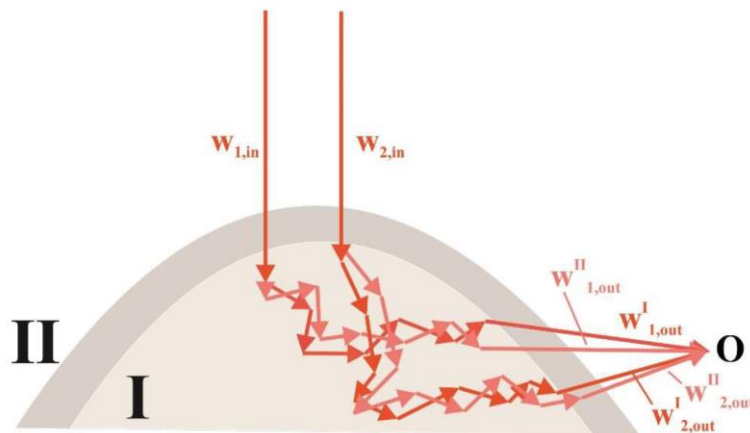


Рисунок 3.14. Схема, иллюстрирующая рассматриваемую модель.

Текущее значение интенсивности в точке наблюдения  $O$  является результатом интерференции большого числа статистически независимых парциальных волн, распространяющихся по случайным траекториям в объеме

пены. На рис. 3.14 схематически представлена пара таких волн ( $w_1, w_2$ ), перепевающих случайные фазовые сдвиги вследствие последовательностей актов рассеяния и интерферирующих в точке О. Эти волны, приходящие в точку наблюдения, ассоциируются с ансамблем случайных фазов, аналогичных тем, которые рассматривались в численной модели в разделе 3.2. При переходе пены из состояния I в состояние II в процессе расширения каждый фазор, соответствующий парциальной волне, приобретает фазовый сдвиг  $\Delta\varphi_i = \sum_s^{N_{sc,i}} \Delta\varphi_i^s$  вследствие микроскопических структурных перестроек в объеме пены. Здесь  $\Delta\varphi_i^s$  - локальный сдвиг фазы, связанный с s-м единичным актом рассеяния в последовательности, а  $N_{sc,i}$  - общее число актов рассеяния для рассматриваемой парциальной волны. Исходя из случайного характера рассматриваемой рассеивающей системы, можно предположить статистическую независимость локальных фазовых сдвигов  $\Delta\varphi_i^s$  с нулевым усредненным по ансамблю значением  $\overline{\langle \Delta\varphi_i^s \rangle} = 0$  (верхняя линия обозначает усреднение по последовательности актов рассеяния для парциальной волны с индексом i, а угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю парциальных волн). В этом случае применение центральной предельной теоремы к суммам случайных величин  $\sum_s^{N_{sc,i}} \Delta\varphi_i^s$  приводит к следующему соотношению между среднеквадратичными значениями  $\sigma_{\Delta\varphi}$  и  $\sigma_{\Delta\varphi^s}$  :

$$\sigma_{\Delta\varphi} \approx (\langle N_{sc} \rangle)^{1/2} \sigma_{\Delta\varphi^s} \quad (3.12)$$

Здесь  $\sigma_{\Delta\varphi^s}$  - среднеквадратичное значение сдвига фазы на единичный акт рассеяния во время перехода системы из состояния I в состояние II, а  $\langle N_{sc} \rangle$  - усредненное по ансамблю количество актов рассеяния для набора парциальных волн, приходящих в точку наблюдения. С другой стороны, локальные фазовые сдвиги  $\Delta\varphi_i^s$  для отдельных актов рассеяния связаны с изменениями в расстояниях  $\Delta d^s$  между центрами рассеяния, участвующими в соответствующих актах:  $\Delta\varphi_i^s = 2\pi\Delta d^s/\lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны зондирующего излучения в исследуемой среде. Соответственно,  $\Delta\varphi_i^s = 2\pi\sigma_{\Delta d^s}/\lambda$ . Вследствие стохастичности процесса рассеяния в зондируемой системе и случай-

ного характера системы, мы предполагаем, что функция плотности вероятности значений  $\Delta d^S$  центрирована в нуле и симметрична относительно начала координат. В этом случае усредненное по ансамблю абсолютное значение  $\langle |\Delta d^S| \rangle$  пропорционально  $\sigma_{\Delta d^S}$ , причем коэффициент пропорциональности определяется формой функции плотности вероятности  $\rho(\Delta d^S)$ . В расширяющихся пенах среднее расстояние между центрами рассеяния  $\langle \Delta d^S \rangle$  пропорционально текущему среднему размеру  $\langle R_c \rangle$  пор:  $\langle \Delta d^S \rangle \propto \langle R_c \rangle$  (см., например, [78]). В рамках в рамках обсуждаемой феноменологической модели, мы можем рассматривать зависимость:  $\sigma_{\Delta d^S} \propto \left(\frac{d\langle R_c \rangle}{dt}\right) \Delta t_{I,II}$ , где  $\Delta t_{I,II}$  - временной интервал, соответствующий переходу системы из состояния I в состояние II. Соответственно, мы можем записать следующее уравнение:

$$\sigma_{\Delta \varphi} \propto \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) (\langle N_{sc} \rangle)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\langle R_c \rangle}{dt}\right) \Delta t_{I,II} \quad (3.13)$$

Отметим, что произведение  $\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) (\langle N_{sc} \rangle)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\langle R_c \rangle}{dt}\right)$  можно интерпретировать как усредненную по ансамблю скорость изменения суммарных фазовых сдвигов для рассматриваемого набора парциальных волн. Установив  $\Delta t_{I,II}$  равным  $\langle \tau_{lt} \rangle$  и используя уравнение (3.5), мы получаем феноменологическое соотношение между  $\langle \tau_{lt} \rangle$  и  $\frac{d\langle R_c \rangle}{dt}$ :

$$\langle \tau_{lt} \rangle \propto \frac{\lambda}{\frac{d\langle R_c \rangle}{dt} (\langle N_{sc} \rangle)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.14)$$

Как следует из уравнения (3.14), зависимость между  $\langle \tau_{lt} \rangle$  и  $V_f$  определяется не только зависимостью  $\frac{d\langle R_c \rangle}{dt}$  от  $V_f$  и  $N_c$ , но и зависимостью  $\langle N_{sc} \rangle$  от этих значений. Детальное изучение точной количественной зависимости между усредненным по ансамблю числом актов рассеяния, объемом пены и числом пор в пене является сложной задачей, которая выходит за рамки данного диссертационного исследования. Однако приближенная взаимосвязь между  $\langle N_{sc} \rangle$ ,  $V_f$ , и  $N_c$  может быть рассмотрена в рамках общих представлений о переносе излучения в случайных средах и оптических свойствах вспененных веществ. С одной стороны,  $\langle N_{sc} \rangle$  зависит от характерного размера  $L_f$

пены и транспортной длины  $l^*$  распространения света в пене как  $\langle N_{sc} \rangle \propto (L_f/l^*)^\beta$ , где показатель  $\beta$  зависит от режима распространения света в среде. Предположим, что она равна примерно 1 в случае малократного рассеяния и асимптотически стремится к 2 при переходе к диффузионному режиму распространения света. С другой стороны,  $l^* \propto \langle R_c \rangle$  и  $L_f \propto (V_f)^{1/3}$ . Комбинируя эти соотношения, мы можем получить, что  $(N_{sc})^{0.5} \propto (N_c)^{\beta/6}$ . Таким образом, даже в случае перехода к диффузионному режиму рассеяния в расширяющейся пене и значительного изменения  $N_c$  в процессе расширения, влияние этого параметра ограничено из-за малых значений соответствующего показателя, приближающегося в предельном случае к 1/3.

Относительно простой случай взаимосвязи между  $\langle \tau_{lt} \rangle$  и  $V_f$  имеет место, если число пор  $N_c$  постоянно или незначительно изменяется во время расширения:

$$\langle \tau_{lt} \rangle \propto V_f^{2/3} \left( \frac{dV_f}{dt} \right)^{-1} \quad (3.15)$$

Таким образом, в этом случае можно ожидать приблизительно обратную линейную зависимость среднего времени жизни спеклов от параметра  $\psi = V_f^{2/3} \left( \frac{dV_f}{dt} \right)^{-1}$ , которая может быть восстановлена из эмпирических данных о расширении пены. В общем случае связь между средним временем жизни спеклов и параметрами пены  $V_f$  и  $N_c$  имеет следующий вид:

$$\langle \tau_{lt} \rangle \propto (N_c)^{-\beta/6} V_f^{2/3} \left\{ \left( \frac{dV_f}{dt} \right) - \frac{V_f}{N_c} \left( \frac{dN_c}{dt} \right) \right\}^{-1} \quad (3.16)$$

Рисунок 3.15, отображающий значения  $\langle \tau_{lt} \rangle$  в зависимости от  $\psi$  для рассмотренных случаев медленного и быстрого сброса давления, иллюстрирует тенденции в поведении среднего времени жизни динамических спеклов в зависимости от применяемого режима вспенивания. Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9 и иллюстрируют статистический разброс данных, полученных в серии экспериментов по вспениванию для двух использованных режимов сброса давления.

Зависимость среднего времени жизни динамических спеклов от обобщенного параметра  $\psi$  в случае квази-изотермического сброса давления (набор данных 2) хорошо согласуется с модельным соотношением (3.15). Соответственно, можно предположить, что  $N_c \approx \text{const}$  в течение медленного расширения пены. Напротив, в случае быстрого сброса давления наблюдается значительное отклонение поведения зависимости  $\langle \tau_{lt} \rangle = f(\psi)$  от предсказываемого моделью (3.15) линейного закона (предположительно из-за влияния первой производной по времени от  $N_c$  в уравнении (3.16)). В то же время, эта зависимость допускает аппроксимацию в виде степенного закона  $\langle \tau_{lt} \rangle \propto \psi^\alpha$  с экспонентой  $-1 < \alpha < 0$ . В частности, это значение приблизительно равно  $-0,57$  в случае квази-адиабатического расширения пены (набор данных 1 и аппроксимирующая зависимость 3 на рис. 3.15).

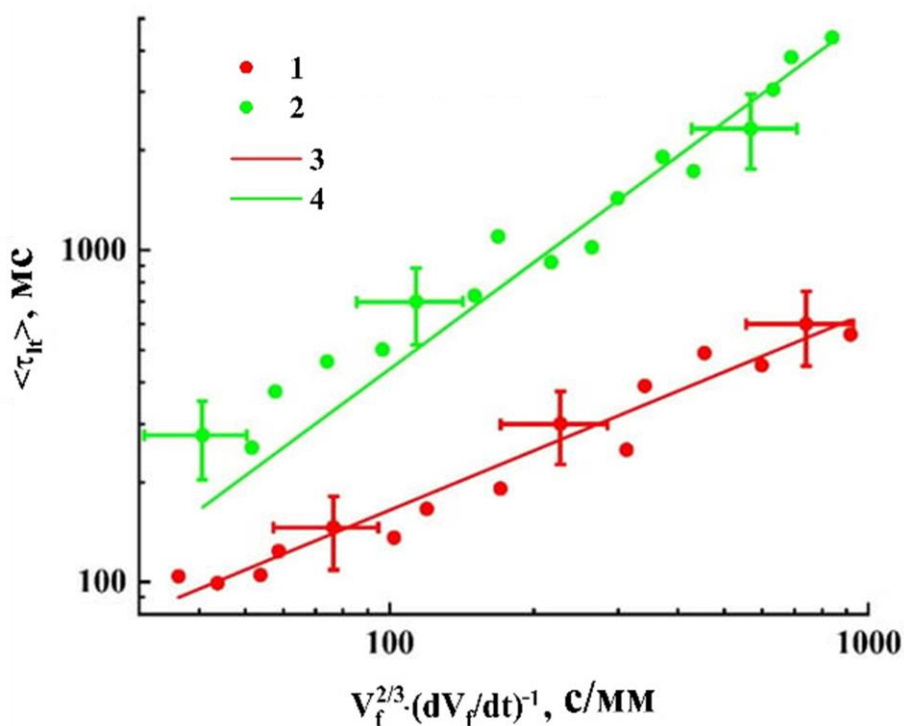


Рисунок 3.15. Взаимосвязь между средним временем жизни динамических спеклов и параметром  $V_f^{2/3} (V_f')^{-1}$ . 1, 3 – режим квази-адиабатического расширения (0.03 МПа/с); 2, 4 – режим квази-изотермического расширения (0.006 МПа/с). 1, 2 – эмпирические данные (анализ ПВСТ); 3, 4 – аппроксимирующие степенные зависимости.



На основании ранее опубликованных результатов [80] по образованию полилактидной пены для двух экстремальных режимов сброса давления ("квази-адиабатическое" вспенивание при быстром сбросе и "квази-изотермическое" расширение пены в случае медленного сброса) можно предложить качественную физическую картину, объясняющую наблюдаемые особенности. Кардинальное отличие квази-адиабатического и квази-изотермического режимов вспенивания заключается в том, что последний случай можно рассматривать как последовательность постепенных переходов между близкими квазиравновесными состояниями системы "полилактидная пена–углекислый газ". Формирование ансамбля зародышей пор происходит в основном на стадии нуклеации до расширения пены, а число пор в исследуемой медленно расширяющейся пене меняется незначительно. Другими словами, стадии нуклеации и интенсивного расширения пены разделены во времени и практически не пересекаются.

Напротив, быстрый сброс давления порождает существенно неравновесную расширяющуюся полилактидную пену, для которой в каждый момент времени концентрация углекислого газа в полимере является избыточной по отношению к текущему внешнему давлению. Это приводит к образованию дополнительных зародышей пор в полимерной составляющей расширяющейся пены (т.е. стадии нуклеации и расширения пены накладываются друг на друга). Таким образом, из этого качественного рассмотрения следует, что в режиме медленного вспенивания зависящие от времени смещения центров рассеяния (локальных границ раздела фаз) в объеме пены характеризуются заметной дрейфоподобной (регулярной) составляющей. Тогда как быстрое расширение пены приводит к доминированию стохастических (диффузионных) микроскопических перемещений рассеивающих центров. Появление заметного вклада дрейфоподобной компоненты в случае медленно расширяющейся пены проявляется в восстановленных пространственно-временных спекл-текстурах в виде общих наклонов трасс, соответствующих единичным спеклам, относительно оси времени. Эти наклоны связаны с существенным

вкладом трансляционной составляющей в динамику спеклов. В свою очередь, эта трансляционная составляющая обусловлена относительной макроскопической стабильностью подобных рассеивающих структур в течение времени наблюдения.

Отсутствие систематических наклонов спекл-треков в случае быстрого расширения полилактидной пены (рис. 3.10 а,б) указывает преобладание режима «кипения» (boiling) в пространственно-временной динамике спеклов, обусловленную стохастической диффузионной микроскопической динамикой рассеивателей (межфазных границ) в расширяющемся объеме пены. Такая динамика приводит к сильно фрагментированной и существенно нерегулярной структуре синтезированных высокопористых полилактидных матриц [80].

### 3.5. Краткие выводы по главе

Можно сделать вывод, что спекл-диагностика микроскопической динамики в расширяющихся полимерных пенах с использованием синтеза и анализа пространственно-временных спекл-текстур демонстрирует высокую чувствительность к особенностям структурных перестроек в интенсивно расширяющейся пене в зависимости от условий ее формирования. Средняя длина треков, соответствующих отдельным спеклам на синтезированных пространственно-временных спекл-текстурах, характеризует среднее время жизни динамических спеклов и, соответственно, подвижность межфазных границ в расширяющейся пене на данной стадии ее эволюции. Появление систематического наклона треков относительно временной оси на спекл-текстурах соответствует значительному вкладу трансляционной составляющей в динамику регистрируемых спеклов. В свою очередь, это указывает на близкую к регулярной динамику расширения пены на макроскопическом уровне, при которой топологические особенности пены сохраняются в течение достаточно длительного времени в процессе расширения. Эта особенность связана с медленным вспениванием, при котором стадии формирования стохастического ансамбля зародышей пор и их последующего роста в

сформированном ансамбле разделены во времени. В то же время увеличение скорости сброса давления приводит к наложению во времени стадий нуклеации и интенсивного расширения из-за чрезмерной концентрации углекислого газа в полимере в случае быстро формируемой неравновесной пены. Совместное действие этих процессов (расширение уже существующих пор и появление новых зародышей в полимерной составляющей пены) на стадии быстрого увеличения объема пены приводит к значительным изменениям топологических характеристик эволюционирующей пены. В частности, эти изменения связаны с увеличением общего количества границ раздела «полилактид – диоксид углерода» в объеме пены. В результате при многократном рассеянии лазерного излучения в быстро расширяющихся полимерных пенах наблюдается преимущественно «кипение» спеклов.

В пользу такой интерпретации полученных пространственно-временных спекл-текстур выступает, в частности, поведение зависимостей времени жизни спеклов от параметра, описывающего обобщенную макроскопическую динамику объема пены. Динамика спеклов в случае медленного сброса давления характеризуется обратно линейной зависимостью времени жизни спеклов от обобщенного параметра, который в рамках рассматриваемой феноменологической модели соответствует постоянному числу пор в расширяющемся объеме пены. Напротив, время жизни спеклов в случае быстрого сброса давления характеризуется более слабой зависимостью от обобщенного параметра. В соответствии с моделью, это указывает на увеличение количества пор в объеме пены во время ее расширения. В то же время характерные времена жизни спеклов при быстром расширении оказываются существенно меньшими по сравнению с медленным расширением из-за значительно большей подвижности границ «полимер – газ» в объеме пены.

Полученные результаты могут быть полезны не только для дальнейшего развития методов спекл-диагностики, применяемых для контроля синтеза высокопористых функциональных материалов, но и для лучшего понимания фундаментальных особенностей процессов разделения фаз в сложных эволюционирующих структурах.

## **Глава 4. Анализ особенностей переноса излучения во вспененных полимерах с использованием эффекта перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации**

### **4.1. Синтез флуоресцирующих образцов полилактидных пен и методика исследования их флуоресцентного отклика**

Эксперименты по лазерному зондированию полимерных пен с применением анализа их флуоресцентного отклика проводились с использованием описанной ранее технологии СКФ вспенивания гранулированных образцов полимолочной кислоты (полилактида). Процедура СКФ синтеза высокопористых полилактидных матриц основана на предварительной пластификации исходного материала (гранул полилактида) в атмосфере сверхкритического диоксида углерода в течение заданного интервала времени (от 30 минут до 1 часа) с последующим сбросом давления в рабочем объеме сверхкритического реактора по заданному сценарию [123-125]. По завершении стадии пластификации в сверхкритическом реакторе формируется раствор диоксида углерода в полимере, являющийся термодинамически стабильной однофазной системой для постоянных значений давления и температуры, применяемых при пластификации. Убывание давления приводит к переходу системы «полимер – диоксид углерода» через бинадальную линию в системе координат «давление – объемная доля  $\text{CO}_2$  в растворе» и, соответственно, возникновению ансамбля зародышей пор (газовых пузырьков) в растворе [125]. В процессе сброса давления происходит увеличение размеров зародышей и их количества в ансамбле, на макроскопическом уровне проявляющееся в возрастании объема вспениваемой системы и, соответственно, увеличении объемной доли пор в полимерной матрице. На завершающей стадии происходит стабилизация структуры синтезированной пены в результате отверждения (стеклования) полимерной матрицы при убывании концентрации растворенного в ней диоксида углерода. Детальный анализ процесса СКФ вспенивания

полимеров представлен в [85] и в главе 2 настоящего диссертационного исследования.

Анализ спектральных характеристик флуоресцентного отклика синтезированной пены (рис. 4.1), предварительно насыщенной флуорофором, осуществлялся в условиях возбуждения флуоресценции импульсно-периодическим лазерным излучением. В качестве флуорофора применялся родамин 6Ж, а возбуждение производилось лазерным излучением с длиной волны 532 нм; для повышения эффективности взаимодействия накачки на длине волны 532 нм с молекулами флуорофора, распределенными в полимерной матрице, при пластификации полилактида в него помимо родамина 6Ж добавлялись также наночастицы анатаза.

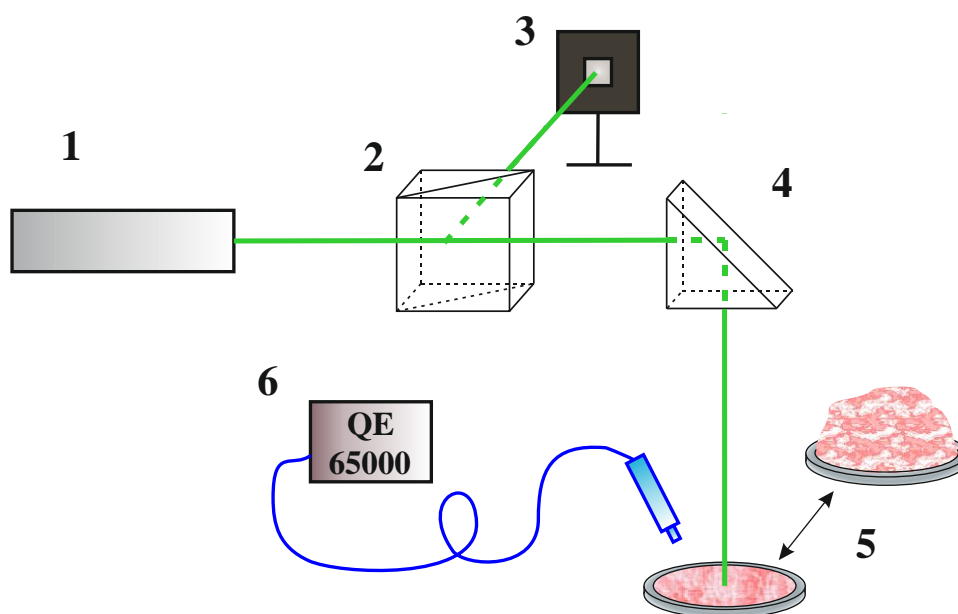


Рисунок 4.1. схема установки для исследования флуоресцентного отклика образцов пены и исходных композитов. 1 — лазер, 2 — светоделительный кубик, 3 — измеритель энергии/мощности (Gentec Maestro), 4 — поворотная призма, 5 — исследуемые образцы, 6 — спектрометр.

В качестве возможного подхода к флуоресцентному зондированию СКФ-синтезируемых полимерных пен может быть рассмотрен анализ спектральных характеристик флуоресцентного отклика насыщенных флуорофо-

рами пен в зависимости от интенсивности внешней лазерной накачки в полосе поглощения флуорофора [126, 127]. В этом подходе используется эффект усиления индуцированной составляющей в накачиваемой многократно рассеивающей среде при достижении определенного уровня населенности возбужденного состояния молекул флуорофора. Усиление индуцированной составляющей приводит к существенному (до 8 – 10 раз) сужению спектра флуоресцентного отклика и обычно интерпретируется как переход от спонтанной флуоресценции в среде к стохастической лазерной генерации (random lasing, [128-130]). Характерной особенностью этого перехода является насыщение качества спектрального отклика  $Q_{sp} = \bar{\lambda}_f / \Delta\lambda_f$  ( $\bar{\lambda}_f$  - средняя длина волны флуоресцентного отклика,  $\Delta\lambda_f$  - ширина спектра флуоресценции на половинном уровне от максимального значения) при уровнях внешней лазерной накачки, существенно превышающих условный порог стохастической лазерной генерации, соответствующий  $Q_{sp} = 2$ . Как показано в [127], насыщение спектрального качества флуоресценции в накачиваемой среде обусловлено достижением предельного уровня населенности возбужденного состояния молекул флуорофора, определяемого отношением сечения индуцированного излучения молекул флуорофора к сечению радиационных потерь в среде.

С целью исследования спектральных свойств флуоресцентного отклика СКФ-синтезированных полилактидных пен в зависимости от интенсивности внешней накачки используемый для синтеза пены полилактид (PURASORB DL 04, продукт #26680-10-4 от Corbion Purac, Нидерланды) насыщался родамином 6Ж в качестве флуорофора. Для увеличения эффективности взаимодействия излучения накачки с флуорофором в смесь полилактида с раствором родамина 6Ж в этаноле добавлялись наночастицы анатаза (продукт № 637254 от Sigma Aldrich, США). Состав формируемых исходных образцов: полилактид – 60 мг, раствор родамина 6Ж – 60 мл, наночастицы анатаза – 10 мг; образцы располагались в цилиндрических контейнерах диаметром 11 мм и высотой 1 мм на стеклянных подложках и предварительно гомогенизиро-

вались путем нагрева до 333 К в течение 600 с и аккуратного перемешивания. Как и описано ранее в главе 2, гомогенизированные образцы помещались в СКФ реактор высокого давления (рис. 2.2), где пластифицировались в атмосфере сверхкритического CO<sub>2</sub> (давление (8.2±0.1) МПа, температура (318±1) К) в течение 1800 с. После этого производился сброс давления в реакторе до величины порядка 1 МПа со скоростью ≈ 0.02 МПа/с; дальнейший сброс давления CO<sub>2</sub> от 1 МПа до атмосферного производился со скоростью ≈ 0.0015 МПа/с. Установлено, что при подобном режиме сброса значения фактора расширения пены Ψ составляют приблизительно 5 ÷ 6, а размеры формируемых пор находятся в интервале от ≈ 300 до ≈ 900 мкм.

#### 4.2. Результаты экспериментальных исследований перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации в синтезированных образцах и их интерпретация

Импульсно-периодическая накачка исходных образцов и синтезированной полилактидной пены осуществлялась пучком лазера LOTIS ТП 2134 ( $\lambda_p = 532$  nm, диаметр пучка  $5.0 \pm 0.2$  mm, длительность импульса 10 ns, частота следования импульсов 10 Гц, интенсивность накачки в течение действия импульсов изменялась от  $1.5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> до  $5.2 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>). Спектры флуоресценции образцов регистрировались через волоконно-оптический патчкорд P100-2-UV-VIS спектрометром Ocean Optics QE65000.

На рисунке 4.2 представлены нормированные спектры флуоресценции

$$\tilde{I}_f(\lambda, I_p) = I_f(\lambda, I_p) / \int_0^{\infty} I_f(\lambda, I_p) d\lambda \quad (4.1)$$

для исходного материала «полилактид/родамин6Ж/наночастицы» и синтезированной полилактидной пены при различных уровнях накачки, очевидным образом демонстрирующие переход от чисто спонтанной флуоресценции в накачиваемых системах к существенному вкладу индуцированной составляющей флуоресценции (режиму «стохастической лазерной генера-

ции»). Рисунок 4.3 иллюстрирует эффект сужения спектров флуоресцентного отклика исследованных образцов при возрастании интенсивности накачки.

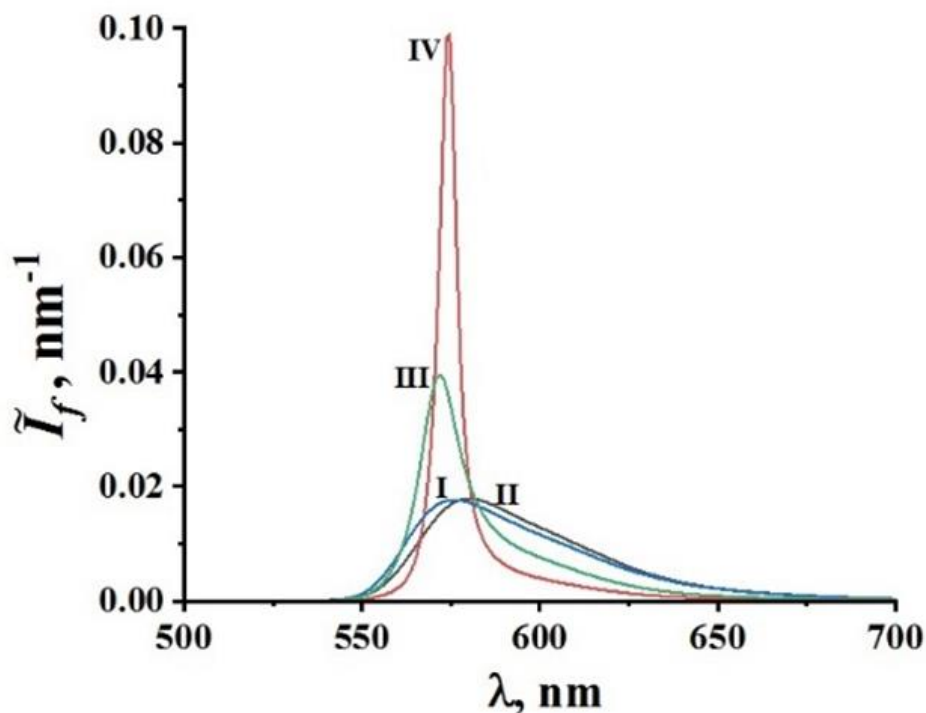


Рисунок 4.2. Нормированные спектры флуоресценции синтезированной полилактидной пены (**I** –  $1.47 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>; **III** –  $4.7 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) и исходного композита «полилактид/ Р6Ж/наночастицы» (**II** –  $1.47 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>; **IV** –  $4.7 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>).

С целью рассмотрения анализа влияния концентрации молекул флуорофора в накачиваемом объеме на эффект перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации также была получена зависимость  $\Delta\lambda(I_p)$  (кривая 3) для исходного образца допированного полилактида с пятикратно уменьшенным содержанием родамина 6Ж (объем раствора родамина 6Ж в этаноле составлял 12 мл). В данном случае концентрация центров флуоресценции в исходном образце приблизительно соответствует с учетом фактора расширения пены усредненной по объему концентрации центров в синтезированной пене при использовании в качестве исходных образцов с 60 мл раствора флуорофора. Отметим, что существенное сужение спектра для образца 3 наблюдается при значительно более высоких уровнях накачки по сравнению с образцами 1 и 2. В то же время, для образца 2 характерен более



«размытый» переход к режиму стохастической лазерной генерации и отсутствием насыщения полуширины спектра при высоких интенсивностях накачки в сравнении с образцами 1 и 3.

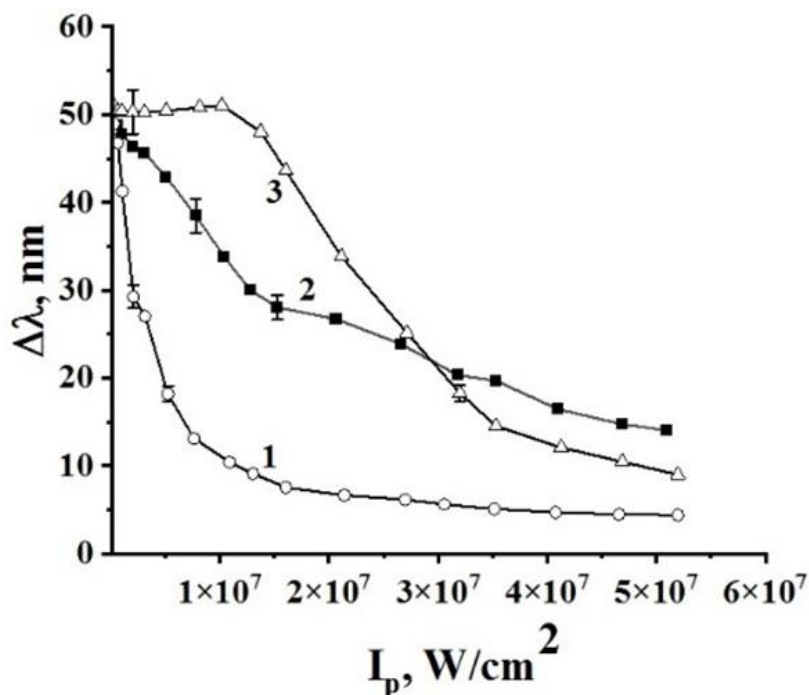


Рисунок 4.3. Типичные зависимости  $\Delta\lambda = f(I_p)$  для гомогенизированных исходных материалов (1,3) и синтезированной (2) пены. Доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9 и определены для групп из 5 образцов.

Возрастание вклада индуцированной составляющей во флуоресцентный отклик для исследованных образцов может быть рассмотрено с использованием оценок скорости спада полуширины спектра  $\Delta\lambda_f/\Delta I_p$  при малых интенсивностях накачки. Для исходного образца с 60 мл раствора флуорофора (кривая 1)  $\Delta\lambda_f/\Delta I_p$  имеет максимальное значение ( $\approx 1.07 \cdot 10^{-5}$  нм/(Вт/см<sup>2</sup>)), для синтезированной пены  $\Delta\lambda_f/\Delta I_p \approx 3.37 \cdot 10^{-6}$  нм/(Вт/см<sup>2</sup>), а для образца с пятикратно уменьшенной концентрацией флуорофора  $\Delta\lambda_f/\Delta I_p \approx 0$ .

Интерпретация подобного поведения флуоресцентного отклика синтезированной пены может быть проведена, с одной стороны, в рамках представлений об усилении индуцированной составляющей флуоресценции в

случайно-неоднородных средах и, с другой стороны, с учетом особенностей распространения излучения во вспененных средах. Эффект усиления определяется отношением средней длины распространения излучения флуоресценции в накачиваемой среде  $\langle s \rangle$  к характерному масштабу  $l_{st}$  распространения парциальных составляющих флуоресцентного поля между последовательными актами индуцированного излучения  $K = \langle s \rangle / l_{st}$  [128]. Следует ожидать, что усиление индуцированной составляющей в среде отсутствует при  $K \ll 1$  и достигает максимальных значений при  $K \gg 1$ . Характерный масштаб  $l_{st}$  может быть представлен как  $l_{st} \approx (\sigma_{st} n_0 \langle f \rangle)^{-1}$ , где  $\sigma_{st}$  - сечение индуцированного излучения молекул флуорофора,  $n_0$  - их концентрация в накачиваемом объеме,  $\langle f \rangle$  - усредненная по накачиваемому объему относительная населенность их возбужденного состояния. Сужение спектра может быть обусловлено как возрастанием  $\langle s \rangle$ , так и уменьшением  $l_{st}$ . При возрастании интенсивности накачки  $l_{st}$  уменьшается вследствие роста  $\langle f \rangle$ . Очевидно, что предельное значение  $l_{st}$  не может быть меньше  $l_{st} \approx (\sigma_{st} n_0)^{-1}$ ; в реальных накачиваемых системах она оказывается больше вследствие ограничения максимальной населенности  $\langle f \rangle_{\max} < 1$  возбужденного состояния.

Характерной особенностью распространения излучения во вспененных средах является эффект туннелирования излучения (photon channeling, [131]), приводящий к преимущественному распространению как накачки, так и флуоресценции в стенках пор и зонах их пересечения (каналах Плато-Гиббса). С одной стороны, это приводит к возрастанию среднего времени существования флуоресцентных фотонов в накачиваемом объеме (по сравнению с исходными материалами) (и, соответственно, увеличению  $\langle s \rangle$ ). С другой стороны, туннелирование излучения накачки должно приводить к возрастанию прокачиваемого объема среды, уменьшению средней плотности энергии поля накачки в среде и, соответственно, к меньшему значению  $\langle f \rangle$  при высоких интенсивностях накачки по сравнению с исходными материалами. Одновременно

менное увеличение  $\langle s \rangle$  и  $l_{st}$  при преобразовании исходного материала во вспененную структуру влияют противоположным образом на флуоресцентный отклик; предположительно подобная конкуренция приводит к наблюдаемым особенностям в поведении  $\Delta\lambda(I_p)$  для образца 2 (достаточно большое значение параметра  $\Delta\lambda_f/\Delta I_p$  при существенно размытом переходе от чисто спонтанной флуоресценции к режиму с существенным вкладом индуцированной составляющей).

### 4.3. Краткие выводы по главе

Исследование флуоресцентного отклика насыщенных флуорофором (родамином 6Ж) полилактидных пен в зависимости от интенсивности внешней лазерной накачки позволило выявить характерную особенность конверсии лазерного излучения во флуоресцентный отклик для подобных систем. Эта особенность заключается в существенно большей скорости убывания полуширины спектра флуоресценции с ростом интенсивности накачки по сравнению с ожидаемой величиной и обусловлена так называемым квазиволноводным эффектом (photon channeling). Квазиволноводный эффект приводит к увеличению характерного времени пребывания квантов флуоресценции в полимерной матрице и, соответственно, к возрастанию вероятности актов индуцированного излучения. С другой стороны, подобный режим распространения излучения накачки в полимерной матрице может приводить к уменьшению средней по объему плотности энергии накачки и, соответственно, к уменьшению населенности возбужденного состояния молекул флуорофора в накачиваемой системе. Конкуренция этих процессов и приводит к наблюдаемому в экспериментах поведению флуоресцентного отклика синтезированных полилактидных пен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты по данной работе можно сформулировать следующим образом:

1. Установлен эффект существования «мёртвой зоны» при выборе начальных давлений для вспенивания в интервале (0.9МПа ÷ 1.1МПа) при температурах, близких к критической.

2. Разработан метод диагностики существенно-нестационарных многократно рассеивающих сред, основанный на построении пространственно-временных спекл-текстур при анализе спекл-картин, формируемых при многократном рассеянии лазерного излучения.

3. Проведена оценка среднего времени жизни спеклов на разных стадиях синтеза скаффолдов и установлена его взаимосвязь с макроскопическими параметрами пены.

4. Проведён анализ флуоресцентного отклика в объеме насыщенных флуорофором полимерных пен и выявлена его особенность, проявляющаяся в квазиволноводном эффекте, который приводит к увеличению характерного времени пребывания квантов флуоресценции в полимерной матрице.

Таким образом, рассмотренные подходы к оптическому диффузионному мониторингу эволюционирующих полимерных пен с использованием лазерного излучения позволили выявить некоторые ранее неизвестные фундаментальные особенности в поведении вспениваемых полимерных материалов и во взаимодействии с ними зондирующего лазерного и флуоресцентного излучения. В частности, зондирование расширяющейся пены лазерным излучением с использованием оценок среднего времени существования динамических спеклов на различных стадиях расширения в зависимости от текущего значения объема пены и скорости его увеличения позволяет выявить влияние такого фактора, как появление и развитие новых зародышей пор в полимерной матрице на стадии интенсивного расширения пены. Этот фактор может оказывать существенное влияние на структурные характеристики синтезиру-

емой пены (средний размер пор и среднеквадратичное значение отклонения размера от среднего и др.) в определенных условиях. Как установлено в результате анализа полученных экспериментальных данных, таковым условием является быстрый сброс давления в реакторе в процессе вспенивания, приводящий к появлению новых зародышей пор в полимерной матрице в процессе интенсивного расширения пены. Это обусловлено существенно неравновесным (избыточным) содержанием диоксида углерода в матрице на стадии интенсивного формирования пены.

Рассмотренные подходы к лазерному зондированию синтезируемых полимерных пен и полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития методов оптической диффузионной диагностики многократно рассеивающих сред со сложной динамической структурой.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Stetefeld J., McKenna S.A., Patel T.R., Trushar R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences/ J. Stetefeld, S.A. McKenna, T.R. Patel., R. Trushar // *Biophysical Reviews*. – 2016. – V. 8. – pp. 409–427.
2. Maret G., Wolf P.-E. Multiple light scattering from disordered media. The effect of Brownian motion of scatterers/ G. Maret, P.-E. Wolf // *Zeitschrift für Physik B*. – 1987. – V. 65. – pp. 409-413.
3. Pine D.J, Weitz D.A., Chaikin P.M., Herbolzheimer E. Diffusing wave spectroscopy/ D.J. Pine, D.A. Weitz, P.M. Chaikin, E. Herbolzheimer // *Physical Review Letters*. – 1988. V.65. – pp. 1134–1137.
4. Scheffold F., Skipetrov S.E., Romer S., Schurtenberge P. Diffusing-wave spectroscopy of nonergodic media/ F. Scheffold, S.E. Skipetrov, S. Romer, P. Schurtenberger // *Physical Review E*. – 2001. – V. 63. – Ar. 061404.
5. Zakharov P., Cardinaux F., Scheffold F. Multispeckle diffusing-wave spectroscopy with a single-mode detection scheme/ P. Zakharov, F. Cardinaux, F. Scheffold // *Physical Review E*. – 2006. – V. 73. – Ar. 011413.
6. Boas D.A., Campbell L.E., Yodh A.G. Scattering and imaging with diffusing temporal field correlations/ D.A. Boas, L.E. Campbell, A.G. Yodh // *Physical Review Letters* . – 1995. – V. 75. – pp. 1855 - 1858.
7. Snabre P., Crassous J. Multispeckle diffusing wave spectroscopy of colloidal particles suspended in a random packing of glass spheres/ P. Snabre, J. Crassous // *European Physical Journal E*. – 2009. – V. 29. – pp. 149-155.
8. Scheffold F., Romer S., Cardinaux F. et al. New trends in optical microrheology of complex fluids and gels/ F. Scheffold, S. Romer, F. Cardinaux // *Progress in Colloid and Polymer Science*. – 2004. – V. 123. – pp. 141-146.
9. Brunel L., Brun A., Snabre P., Cipelletti L. Adaptive Speckle Imaging Interferometry: a new technique for the analysis of microstructure dynamics, drying processes and coating formation/ L. Brunel, A. Brun, P. Snabre, L. Cipelletti // *Optics Express*. – 2007. – V. 15. – pp. 15250–15259.
10. Sie E. J., Chen H., Saung E.-F. et al. High-sensitivity multi-speckle diffuse correlation spectroscopy/ E. J. Sie, H. Chen, E.-F. Saung // *Neurophotonics*. – 2020. – V. 7. - Ar. 035010.

11. Wang D., Parthasarathy A.B., Baker W.B. et al. Fast blood flow monitoring in deep tissues with real-time software correlators/ D. Wang, A.B. Parthasarathy, W.B. Baker // *Biomedical Optics Express*. – 2016. – V.7. – p. 776.
12. Xu J., Jahromi A.K., Yang C. Diffusing wave spectroscopy: A unified treatment on temporal sampling and speckle ensemble methods/ J. Xu, A.K. Jahromi, C. Yang // *APL Photonics*. – 2021. – V. 6. – Ar. 016105.
13. Gittings A.S., Bandyopadhyay R., Durian D.J. Photon channeling in foams/ A.S. Gittings, R. Bandyopadhyay, D.J. Durian // *Europhysics Letters*. – 2004. – V. 65. – pp. 414-419.
14. Jain R. A. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly (lactide-co-glycolide)(PLGA) devices // *Biomaterials*. – 2000. – T. 21. – №. 23. – C. 2475-2490.
15. Makadia H. K., Siegel S. J. Poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) as biodegradable controlled drug delivery carrier // *Polymers*. – 2011. – T. 3. – №. 3. – C. 1377-1397.
16. Anderson J. M., Shive M. S. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres // *Advanced drug delivery reviews*. – 1997. – T. 28. – №. 1. – C. 5-24.
17. Wang Y., Qu W., Choi S. H. FDA's regulatory science program for generic PLA/PLGA-based drug products // *American Pharmaceutical Review*. – 2016.
18. Ahuja G., Pathak K. Porous carriers for controlled/modulated drug delivery // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2009. – T. 71. – №. 6. – C. 599.
19. Shastri V. P., Martin I., Langer R. Macroporous polymer foams by hydrocarbon templating // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2000. – T. 97. – №. 5. – C. 1970-1975.
20. Mooney D. J. et al. Novel approach to fabricate porous sponges of poly (D, L-lactic-co-glycolic acid) without the use of organic solvents // *Biomaterials*. – 1996. – T. 17. – №. 14. – C. 1417-1422.
21. Tai H. et al. Control of pore size and structure of tissue engineering scaffolds produced by supercritical fluid processing // *Eur Cell Mater*. – 2007. – T. 14. – C. 64-77.

22. Hile D. D. et al. Active growth factor delivery from poly (D, L-lactide-co-glycolide) foams prepared in supercritical CO<sub>2</sub> //Journal of controlled release. – 2000. – T. 66. – №. 2-3. – C. 177-185.
23. Damadzadeh B. et al. Effect of ceramic filler content on the mechanical and thermal behaviour of poly-l-lactic acid and poly-l-lactic-co-glycolic acid composites for medical applications //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2010. – T. 21. – №. 9. – C. 2523-2531.
24. Jamshidi K., Hyon S. H., Ikada Y. Thermal characterization of polylactides //Polymer. – 1988. – T. 29. – №. 12. – C. 2229-2234.
25. Keles H. et al. Investigation of factors influencing the hydrolytic degradation of single PLGA microparticles //Polymer Degradation and Stability. – 2015. – T. 119. – C. 228-241.
26. Trivedi M. K. et al. Structural and physical properties of biofield treated thymol and menthol //Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research. – 2015. – T. 3. – №. 2. – C. 1000127.
27. Milovanovic S. et al. Solubility of thymol in supercritical carbon dioxide and its impregnation on cotton gauze //The Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – T. 84. – C. 173-181.
28. Ivanovic J. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> sorption kinetics and thymol impregnation of PCL and PCL-HA //The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – T. 107. – C. 486-498.
29. Shieh Y. T. et al. Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. II. Amorphous polymers //Journal of applied polymer science. – 1996. – T. 59. – №. 4. – C. 707-717.
30. Aionicesei E., Škerget M., Knez Ž. Measurement of CO<sub>2</sub> solubility and diffusivity in poly (l-lactide) and poly (d, l-lactide-co-glycolide) by magnetic suspension balance //The Journal of Supercritical Fluids. – 2008. – T. 47. – №. 2. – C. 296-301.
31. Kikic I., Vecchione F. Supercritical impregnation of polymers //Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2003. – T. 7. – №. 4-5. – C. 399-405.
32. Wu Y. et al. Characterization of an antimicrobial poly (lactic acid) film prepared with poly ( $\epsilon$ - caprolactone) and thymol for active packaging //Polymers for Advanced Technologies. – 2014. – T. 25. – №. 9. – C. 948-954.



33. Milovanovic S. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> impregnation of PLA/PCL films with natural substances for bacterial growth control in food packaging //Food Research International. – 2018. – T. 107. – C. 486-495.
34. Frerich S. C. Biopolymer foaming with supercritical CO<sub>2</sub>—Thermodynamics, foaming behaviour and mechanical characteristics //The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – T. 96. – C. 349-358.
35. Kiran E. Supercritical fluids and polymers—The year in review—2014 //The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – T. 110. – C. 126-153.
36. Sheng S. J. et al. Mechanical and thermal property characterization of poly-L-lactide (PLLA) scaffold developed using pressure-controllable green foaming technology //Materials Science and Engineering: C. – 2015. – T. 49. – C. 612-622.
37. Kazarian S. G. Polymer processing with supercritical fluids //Polymer science series CC/C of vysokomolekuliarnye soedineniia. – 2000. – T. 42. – №. 1. – C. 78-101.
38. Cabezas L. I. et al. Production of biodegradable porous scaffolds impregnated with 5-fluorouracil in supercritical CO<sub>2</sub> //The Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – T. 80. – C. 1-8.
39. Cabezas L. I. et al. Production of biodegradable porous scaffolds impregnated with indomethacin in supercritical CO<sub>2</sub> //The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – T. 63. – C. 155-160.
40. Lee L. Y. et al. Paclitaxel release from micro-porous PLGA disks //Chemical Engineering Science. – 2009. – T. 64. – №. 21. – C. 4341-4349.
41. Champeau M. et al. Drug loading of sutures by supercritical CO<sub>2</sub> impregnation: effect of polymer/drug interactions and thermal transitions //Macromolecular Materials and Engineering. – 2015. – T. 300. – №. 6. – C. 596-610.
42. Guanghong H., Yue W. Microcellular foam injection molding process //Some critical issues for injection molding. – 2012. – C. 175-202.
43. Julien J. M. et al. Development of poly (lactic acid) cellular materials: Physical and morphological characterizations //Polymer. – 2012. – T. 53. – №. 25. – C. 5885-5895.
44. Tai H. Batch foaming of amorphous poly (DL-lactic acid) and poly (lactic acid-co-glycolic acid) with supercritical carbon dioxide: CO<sub>2</sub> solubility, in-

termolecular interaction, rheology and morphology //Rheology. Rijeka: InTech. – 2012. – C. 133-148.

45. Kuang T. R. et al. Fabrication of poly (lactic acid)/graphene oxide foams with highly oriented and elongated cell structure via unidirectional foaming using supercritical carbon dioxide //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – T. 54. – №. 2. – C. 758-768.

46. Nofar M., Ameli A., Park C. B. A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products //Materials & Design. – 2015. – T. 83. – C. 413-421.

47. Ducheyne, P. Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function - inhibition of cAMP response to parathyroid hormone / P. Ducheyne, Q. Qiu // Biomaterials. – 1999. – Vol. 20. – №. 23-24. – P. 2287-2303.

48. Ilan D. I. Bone graft substitutes / D. I. Ilan, A. L. Ladd //Operative Techniques in Plastic and Reconstructive Surgery. – 2002. – Vol. 9. – №. 4. – P. 151-160.

49. St John T. A. et al. Physical and monetary costs associated with autogenous bone graft harvesting / T.A. St John, A.R. Vaccaro, A.P. Sah, M. Schaefer, S.C. Berta, T. Albert, A. Hilibrand //American journal of orthopedics (Belle Mead, NJ). – 2003. – Vol. 32. – №. 1. – P. 18-23.

50. Johnson K. D. et al. Porous ceramics as bone graft substitutes in long bone defects: a biomechanical, histological, and radiographic analysis / K. Johnson, K. Frierson, T. Keller //Journal of orthopaedic research. – 1996. – Vol. 14. – №. 3. – P. 351-369.

51. Vaccaro A. R., Cirello J. The use of allograft bone and cages in fractures of the cervical, thoracic, and lumbar spine / A.R. Vaccaro, J. Cirello //Clinical Orthopaedics and Related Research®. – 2002. – Vol. 394. – P. 19-26.

52. Liebschner M. A. K., Wettergreen M. A. Optimization of bone scaffold engineering for load bearing applications / M.A. Liebschner, M.A. Wettergreen //Topics in tissue engineering. – 2003. – Vol. 1. – P. 1-39.

53. Liu G. et al. Repair of goat tibial defects with bone marrow stromal cells and  $\beta$ -tricalcium phosphate / G. Liu, L. Zhao, W. Zhang, L. Cui, W. Liu, Y. Cao //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2008. – Vol. 19. – №. 6. – P. 2367-2376.

54. Mastrogiacomo M. et al. Reconstruction of extensive long bone defects in sheep using resorbable bioceramics based on silicon stabilized tricalcium phosphate / M. Mastrogiacomo, A. Corsi, E. Francioso, M. Di Comite, F. Monetti, S. Scaglione, A. Favia, A. Crovace, P. Bianco, R. Cancedda //Tissue engineering. – 2006. – Vol. 12. – №. 5. – P. 1261-1273.
55. Yoneda M. et al. Repair of an intercalated long bone defect with a synthetic biodegradable bone-inducing implant / M. Yoneda, H. Terai, Y. Imai, T. Okada, K. Nozaki, H. Inoue, S. Miyamoto, K. Takaoka //Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – №. 25. – P. 5145-5152.
56. Zhou J. et al. The repair of large segmental bone defects in the rabbit with vascularized tissue engineered bone / J. Zhou, H. Lin, T. Fang, X. Li, W. Dai, T. Uemura, J. Dong //Biomaterials. – 2010. – Vol. 31. – №. 6. – P. 1171-1179.
57. Goldberg M., Langer R., Jia X. Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering / M. Goldberg, R. Langer, X. Jia //Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. – 2007. – Vol. 18. – №. 3. – P. 241-268.
58. Salerno A. et al. Processing/structure/property relationship of multi- scaled PCL and PCL–HA composite scaffolds prepared via gas foaming and NaCl reverse templating / A. Salerno, S. Zeppetelli, E. Di Maio, S. Iannace, P.A. Netti //Biotechnology and bioengineering. – 2011. – Vol. 108. – №. 4. – P. 963-976.
59. Fischbach C. et al. Engineering tumors with 3D scaffolds / C. Fischbach, R. Chen, T. Matsumoto, T. Schmelzle //Nature methods. – 2007. – Vol. 4. – №. 10. – P. 855-860.
60. Zhang X. Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers: Materials and Properties – Woodhead Publishing: London. – 2016. – p. 458
61. Lanza R., Langer R., Vacanti J.P. Principles of Tissue Engineering / R. Lanza, R. Langer, J.P. Vacanti— 4-th. — NY: Academic Press, 2013 — 83-123 pp.
62. James D. Kretlow, Leda Klouda, Antonios G. Mikos Injectable matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering / D. Kretlow James, Klouda Leda, G. Mikos Antonios // Advanced Drug Delivery Review. — 2007. — Vol. 59 (4-5). — P. 263-273.

63. Netti P. Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications / P. Netti — 1-st. — London: Woodhead Publishing Series in Biomaterials , 2014 — 446 c.
64. Salerno A., Oliviero M., Di Maio E., Iannace S., Netti P. A. Design of porous polymeric scaffolds by gas foaming of heterogeneous blends / A. Salerno, M. Oliviero, E. Di Maio, S. Iannace, P. A. Netti // J Mater Sci: Mater Med. — 2009. — № 20. — P. 2043–2051.
65. White L.J., Hutter V., Tai H., Howdle S.M., Shakesheff K.M. The effect of processing variables on morphological and mechanical properties of supercritical CO<sub>2</sub> foamed scaffolds for tissue engineering / L.J. White, V. Hutter, H. Tai, S.M. Howdle, K.M. Shakesheff // Acta Biomater. — 2012. — № 8. — P. 61-71.
66. Reverchon E., Cardea S. Production of controlled polymeric foams by supercritical CO<sub>2</sub> / E. Reverchon, S. Cardea // J. Supercrit. Fluids. — 2007. — № 40. — P. 144–152.
67. Mathieu L.M., Montjovent M.-O., Bourban P.-E., Pioletti D.P., Månson J.-A.E. Bioresorbable composites prepared by supercritical fluid foaming / L.M. Mathieu, M.-O. Montjovent, P.-E. Bourban, D.P. Pioletti, J.-A.E. Månson // J. Biomed. Mater. Res. — 2005. — № 75. — P. 89–97.
68. Karimi M., Heuchel M., Weigel T., Schossig M., Hoffmann D., Lendlein A. Formation and size distribution of pores in poly( $\xi$ -caprolactone) foams prepared by pressure quenching using supercritical CO<sub>2</sub> / M. Karimi, M. Heuchel, T. Weigel, M. Schossig, D. Hoffmann, A. Lendlein // J. Supercrit. Fluids. — 2012. — № 61. — P. 175–190.
69. Weitz D.A., Zhu J.X., Durian D.J., Gang H., Pine D.J. Diffusing-wave spectroscopy: The technique and some applications / D.A. Weitz, J.X. Zhu, D.J. Durian, H. Gang, D.J. Pine // Phys. Scripta. — 1993. — № T49B. — P. 610–621.
70. Viasnoff V., Lequeux F. Multispeckle diffusing wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics / V.Viasnoff, F. Lequeux // Rev. Sci. Instrum. — 2002. — № 73. — P. 2336–2344.
71. Weitz D., Pine D. Diffusing-wave spectroscopy. In Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications/ D. Weitz, D. Pine Brown, W. — Ed. Oxford University Press: Oxford, UK, 1993 – C. 652–720.

72. Briers J.D., Webster S. Laser speckle contrast analysis (LASCA): A non-scanning, full-field technique for monitoring capillary blood flow / J.D. Briers, S. Webster // *J. Biomed. Opt.* — 1996. — № 1. — P. 174–179.
73. Briers D., Duncan D.D., Hurst E., Kirkpatrick S.J., Larsson M., Steenbergen W., Stromberg T., Thompson O.B. Laser speckle contrast imaging: Theoretical and practical limitations / D. Briers, D.D. Duncan, E. Hurst, S.J. Kirkpatrick, M. Larsson, Steenbergen W., T. Stromberg, O.B. Thompson // *J. Biomed. Opt.* — 2013. — № 18. — Art.066018.
74. Oulamara A., Tribillon G., Duvernoy J. Biological activity measurement on botanical specimen surfaces using a temporal decorrelation effect of laser speckle / A. Oulamara, G. Tribillon, J. Duvernoy // *J. Mod. Opt.* — 1989. — № 36. — P. 165–179.
75. Duncan D.D., Kirkpatrick S.J. Processing algorithms for tracking speckle shifts in optical elastography of biological tissues / D.D. Duncan, S.J. Kirkpatrick // *J. Biomed. Opt.* — 2001. — № 6. — P. 418–426.
76. Takai N., Iwai T., Asakura T. Correlation distance of dynamic speckles / N. Takai, T. Iwai, T. Asakura // *Appl. Opt.* — 1983. — № 22. — P. 170–177.
77. Ishimaru A. Diffusion of light in turbid material / A. Ishimaru // *Appl. Opt.* — 1989. — № 28. — P. 2210–2215.
78. Vera M. U., Saint-Jalmes A., Durian D.J. Scattering optics of foam / M. U. Vera, A. Saint-Jalmes, D.J. Durian // *Appl. Opt.* — 2001. — №40. — P. 4210–4214.
79. Zimnyakov D. A. et al. Anisotropy of light scattering by foamed liquids / D. A. Zimnyakov, S. A. Yuvchenko, A. A. Isaeva, E. A. Isaeva, & O. V. Ushakova // *Optics and Spectroscopy.* — 2018. — № 125. — pp. 795-802.
80. Zimnyakov D. A., Zdrajevsky R., Minaev N. V., Epifanov E., Popov V., Ushakova O. V. Extreme foaming modes for SCF-plasticized polylactides: Quasi-adiabatic and quasi-isothermal foam expansion / D. A. Zimnyakov, R. Zdrajevsky, N. V. Minaev, E. Epifanov, V. Popov, O. V. Ushakova // *Polymers.* — 2020. — № 12. — Art. 1055.
81. Cooper A. I. Porous materials and supercritical fluids / A.I. Cooper // *Advanced materials.* — 2003. — V. 15. — №. 13. — P. 1049-1059.
82. Bogorodskii S. E. et al. Morphological changes of the polylactic acid microstructure under the action of supercritical carbon dioxide / S. E. Bogorodskii,

T. S. Zarkhina, E. V. Kuznetsov, S. A. Minaeva, V. K. Popov, A. B. Solov'eva & P. S. Timashev //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 8. – P. 924-931.

83. Tai H. et al. Putting the fizz into chemistry: applications of supercritical carbon dioxide in tissue engineering, drug delivery and synthesis of novel block copolymers/ H. Tai, V.K. Popov, K.M. Shakesheff and S.M. Howdle //Biochem. Soc. Trans. – 2007. – V.35, – P. 516–521.

84. Особенности квази-изотермического вспенивания СКФ-пластифицированного полилактида: эффект перехода от расширения к коллапсу пены / Д. А. Зимняков, Е. О. Епифанов, А. В. Калачева [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15, № 1. – С. 112-123.

85. Сверхкритический флюидный синтез высокопористых полилактидных матриц: фундаментальные особенности и технологические аспекты формирования, развития и стабилизации полимерные пен / Д. А. Зимняков, М. В. Алонова, Е. В. Ушакова [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 99-109.

86. Tsivintzelis I. et al. Foaming of polymers with supercritical fluids: A thermodynamic investigation / I. Tsivintzelis, G. Sanxaridou, E. Pavlidou, C. Pannayiotou //The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – V. 110. – P. 240-250.

87. Zhao B. et al. A versatile foaming platform to fabricate polymer/carbon composites with high dielectric permittivity and ultra-low dielectric loss / B. Zhao, M. Hamidinejad, C. Zhao , R. Li , S. Wang , Y. Kazemi and C. B. Park //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7. – №. 1. – P. 133-140.

88. Zhao B. et al. Poly (vinylidene fluoride) foams: a promising low-k dielectric and heat-insulating material/ B. Zhao, C. Zhao, C. Wanga and C. B. Park //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V. 6. – №. 12. – P. 3065-3073.

89. Wu Y. et al. Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding/ Z. Wang, N. M. Han, Y. Wu, X. Liu, X. Shen, Q. Zheng, J.-K. Kim //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – V. 9. – №. 10. – P. 9059-9069.

90. Hou J. et al. A novel gas-assisted microcellular injection molding method for preparing lightweight foams with superior surface appearance and enhanced mechanical performance/ J. Hou, G. Zhao, G. Wang, G Dong, J. Xu //Materials & Design. – 2017. – V. 127. – P. 115-125.

91. Zhao J. et al. High thermal insulation and compressive strength polypropylene foams fabricated by high-pressure foam injection molding and mold opening of nano-fibrillar composites/ J. Zhao, Q. Zhao, C. Wang, B. Guo, C. B. Park, G. Wang //Materials & Design. – 2017. – V. 131. – P. 1-11.
92. Cheng J. J., Qu W. J., Sun S. H. Mechanical properties improvement and fire hazard reduction of expandable graphite microencapsulated in rigid polyurethane foams/ J. J. Cheng, W. J. Qu, S. H. Sun //Polymer Composites. – 2019. – V. 40. – №. S2. – P. E1006-E1014.
93. Zhou Y. G., Chen T. Y. Combining foam injection molding with batch foaming to improve cell density and control cellular orientation via multiple gas dissolution and desorption processes/ Y. G. Zhou, T. Y. Chen //Polymers for Advanced Technologies. – 2020. – V. 31. – №. 10. – P. 2136-2151.
94. Zimnyakov, D. Depressurization-induced nucleation in the “polylactide-carbon dioxide” system: Self-similarity of the bubble embryos expansion / D. Zimnyakov, M. Alonova, E. Ushakova // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 7.
95. Dynamic light scattering by foamed polymers during preparation of scaffold prototypes: Events statistics analysis versus evaluation of correlation time in data interpretation / D. Zimnyakov, M. Alonova, E. Ushakova [et al.] // Photonics. – 2021. – Vol. 8, No. 12.
96. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021661976 Российская Федерация. Программа моделирования роста зародышей пор на ранней стадии вспенивания пластифицированных полимеров : № 2021661116 : заявл. 12.07.2021 : опубл. 20.07.2021 / Е. В. Ушакова, М. В. Алонова, Д. А. Зимняков ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.».
97. Gualandi C. et al. Scaffold for tissue engineering fabricated by non-isothermal supercritical carbon dioxide foaming of a highly crystalline polyester/ C. Gualandi, L. J. White, L. Chen, R. A. Gross, K. M. Shakesheff, S. M. Howdle, M. Scandola //Acta biomaterialia. – 2010. – V. 6. – №. 1. – P. 130-136.
98. Pini R. et al. Sorption and swelling of poly (dl- lactic acid) and poly (lactic- co- glycolic acid) in supercritical CO<sub>2</sub>: An experimental and modeling study //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2008. – V. 46. – №. 5. – P. 483-496.

99. Scriven L. E. On the dynamics of phase growth/ L. E. Scriven //Chemical engineering science. – 1959. – V. 10. – №. 1-2. – P. 1-13.
100. Plesset M. S., Sadhal S. S. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions/ M. S. Plesset, S. S. Sadhal //Mechanics and Physics of Bubbles in Liquids: Proceedings IUTAM Symposium, held in Pasadena, California, 15–19 June 1981. – Springer Netherlands, 1982. – P. 133-141.
101. Prosperetti A., Plesset M. S. Vapour-bubble growth in a superheated liquid/ A. Prosperetti, M. S. Plesset //Journal of Fluid Mechanics. – 1978. – V. 85. – №. 2. – P. 349-368.
102. Ward C. A., Tikuisis P., Venter R. D. Stability of bubbles in a closed volume of liquid- gas solution/ C. A. Ward, P. Tikuisis, and R. D. Venter //Journal of Applied Physics. – 1982. – V. 53. – №. 9. – P. 6076-6084.
103. Mohammadein S. A., Mohamed K. G. Concentration distribution around a growing gas bubble in tissue/ S.A. Mohammadein, K.G. Mohamed //Mathematical biosciences. – 2010. – V. 225. – №. 1. – P. 11-17.
104. Han C. D., Yoo H. J. Studies on structural foam processing. IV. Bubble growth during mold filling/ C. D. Han, H. J. Yoo //Polymer Engineering & Science. – 1981. – V. 21. – №. 9. – P. 518-533.
105. Payvar P. Mass transfer-controlled bubble growth during rapid decompression of a liquid/ Parviz Payvar //International journal of heat and mass transfer. – 1987. – V. 30. – №. 4. – P. 699-706.
106. Shafi M. A., Lee J. G., Flumerfelt R. W. Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing/ M. A. Shafi, J. G. Lee, R. W. Flumerfelt //Polymer Engineering & Science. – 1996. – V. 36. – №. 14. – P. 1950-1959.
107. Dörr D. et al. Rheology in the presence of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) to study the melt behavior of chemically modified polylactide (PLA)/ D. Dörr, T. Standau, C. S. Murillo, C. Bonten, V. Altstädt //Polymers. – 2020. – V. 12. – №. 5. – P. 1108.
108. Tai H. et al. Studies on the interactions of CO<sub>2</sub> with biodegradable poly (DL-lactic acid) and poly (lactic acid-co-glycolic acid) copolymers using high pressure ATR-IR and high pressure rheology/ H. Tai, C. E. Upton, L. J. White, R. Pini, G. Storti, M. Mazzotti, K. M. Shakesheff, S. M. Howdle //Polymer. – 2010. – V. 51. – №. 6. – P. 1425-1431.



109. Mahmood S. H. et al. The interfacial tension of molten polylactide in supercritical carbon dioxide/ S.H. Mahmood, A. Ameli, N. Hossieny, C.B. Park //The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2014. – V. 75. – P. 69-76.
110. NIST Chemistry Web Book. Available online: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed on 12 January 2022).
111. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. - 1 изд. - Мир, 1981. - 280 с.
112. Zimnyakov, D. A. On some manifestations of similarity in multiple scattering of coherent light / D. A. Zimnyakov // Waves in Random Media. – 2000. – Vol. 10, No. 4. – P. 417-434.
113. Алонова М. В. Математическое моделирование корреляционных и поляризационных свойств рассеянного излучения в лазерной диагностике случайно-неоднородных сред с применением гибридных моделей : специальность 05.13.18 "Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ" : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Алонова Марина Васильевна, 2019. – 162 с.
114. Математическое моделирование переноса зондирующего излучения в низкокогерентной рефлектометрии случайно-неоднородных сред / Д. А. Зимняков, М. В. Алонова, С. А. Ювченко, Е. В. Ушакова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 4-15. – DOI 10.18500/1817-3020-2018-18-1-4-15. – EDN TIDCBV.
115. Prahl S.A.; Keijzer M.; Jacques S.L.; Welch A.J. A Monte Carlo model of light propagation in tissue. In Dosimetry of Laser Radiation in Medicine and Biology/ S.A. Prahl, M. Keijzer, S.L. Jacques, A.J. Welch // SPIE Optical Engineering Press –1989 – С. 102–111.
116. Speckle-based sensing of microscopic dynamics in expanding polymer foams: Application of the stacked speckle history technique / D. Zimnyakov, M. Alonova, E. Ushakova [et al.] // Sensors. – 2021. – Vol. 21, No. 20. – DOI 10.3390/s21206701.
117. Фундаментальные аспекты сверхкритических флюидных технологий синтеза высокопористых полимерных матриц для регенеративной медицины / Д. А. Зимняков, Р. А. Здражевский, Е. В. Ушакова [и др.] // Медицинская физика (ТКМФ-7) – 2020. – С. 131-132.

118. Alonova M. V., Ushakova E. V., Zimnyakov D. A. Image processing procedures for quantification of bubble germ growth/collapse in synthesized highly-porous polymer matrices/M. V. Alonova, E. V. Ushakova, D. A. Zimnyakov//SPIE Proceedings. – 2021. – V. 11845. – Ar. 118451B.

119. Ushakova E. V., Alonova M. V., Zimnyakov D. A. Non-coherent video-reflectometry of growing pores in plasticized polymers during supercritical fluidic foaming/M. V. Alonova, E. V. Ushakova, D. A. Zimnyakov// SPIE Proceedings. – 2021. – V. 11845. – Ar. 118451A.

120. Ушакова, Е. В. Фурье-анализ динамических спекл-картин применительно к мониторингу СКФ-синтеза высокопористых полимерных матриц / Е. В. Ушакова, М. В. Алонова, Д. А. Зимняков // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем – Архангельск: Издательский центр САФУ, 2022. – С. 152-155.

121. Ушакова, Е. В. Пространственно-временной анализ спекл-структур для диагностики морфологических особенностей вспененных полимеров / Е. В. Ушакова, М. В. Алонова, Д. А. Зимняков // Арктические исследования: от экстенсивного освоения к комплексному развитию – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2022. – С. 524-527.

122. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022616120 Российская Федерация. Программа для пространственно-временного анализа динамических спекл-полей : № 2022615614 : заявл. 31.03.2022 : опубл. 05.04.2022 / Е. В. Ушакова, М. В. Алонова, Д. А. Зимняков ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.».

123. Reis R. L. Supercritical fluid processing of biopolymers and biomedical materials / R. L. Reis, A. R. Duarte, J. F. Mano // The Journal of Supercritical Fluids. – 2010. – Vol. 54, No. 3. – P. 281.

124. Lu T. Techniques for fabrication and construction of three-dimensional scaffolds for tissue engineering/ T. Lu, Y. Li, T. Chen // PubMed. – 2013. – No. 8. – P. 337.

125. Tabernero A. Phenomenological Approach to Study Mechanical Properties of Polymeric Porous Structures Processed Using Supercritical CO<sub>2</sub> / A. Tab-

ertero, L. Baldino, S. Cardea, E. Mart'ın del Valle, E. Reverchon // *Polymers*. – 2019. – Vol. 3, No. 11. – P. 485.

126. Оптическая диффузионная диагностика эволюционирующих полимерных пен / М. В. Алонова, С. С. Волчков, Д. А. Зимняков [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2023. – Т. 93, № 4. – С. 463-472. – DOI 10.21883/JTF.2023.04.55033.279-22.

127. Особенности усиления флуоресценции в насыщенных флуорофорами полимерных пенах / С. С. Волчков, И. О. Славнецков, А. В. Калачева [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 48, № 17. – С. 41-44.

128. Lawandy N. Laser action in strongly scattering media / N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, E. Sauvain, // *Nature*. – 1994. – Vol. 368, No. 6470. – P. 436-438.

129. Noginov M. A. Other types of solid-state random lasers. – Springer New York, 2005. – P. 198-221.

130. Letokhov V. S. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption / V. S. Letokhov // *Sov. Phys. JETP*. – 1968. – Vol. 26. – P. 835-840.

131. Gittings A. S. Photon channelling in foams / A. S. Gittings, R. Bandyopadhyay, D. J. Durian // *Europhysics Letters*. – 2004. – Vol. 65, No. 3. – P. 414.