

Исследование процесса абсорбции воды алифатическими полиэфирами

© А.Г. Дунаев¹, С.А. Минаева¹, А.В. Миронов¹, В.К. Попов¹, Е.М. Трифанова^{1,2}, Н.В. Минаев¹

¹ Институт фотонных технологий Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Российский научный центр хирургии им. акад. Б.В. Петровского, Москва, Россия

E-mail: dunaewan@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 9 июля 2025 г.

Принято к публикации 9 июля 2025 г.

Представленное исследование посвящено изучению кинетики процесса сорбции воды на начальных стадиях гидролитической деградации алифатических полиэфиров (D,L-полилактидов) методами оптического детектирования. Разработана оригинальная методика, позволяющая исследовать пространственно-временное распределение концентрации воды в образцах в режиме реального времени. Установлено, что проникновение влаги начинается преимущественно с поверхностных слоев материала, распространяясь далее вглубь. Показано наличие прямой связи между увеличением содержания воды и формированием микроструктурных дефектов — пор, возникающих в результате деструкции полимерных цепей.

Ключевые слова: полилактиды, резорбция полимеров, диффузия воды, ИК-излучение.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.24.61749.8051

В настоящее время активно исследуются вопросы гидролитической устойчивости, а также химической и структурной деградации полимеров гомологического ряда алифатических полиэфиров (полилактидов, полигликолидов, поликапролактонов и их сополимеров) в биологических средах [1]. Такие материалы резорбируются в живом организме с контролируемой скоростью в ходе процессов их гидролитического или энзиматического гидролиза [2]. Для прогнозирования изменения свойств этих биомедицинских изделий в биологических системах чрезвычайно важно определить основные факторы и параметры, влияющие на процессы резорбции и деградации материалов, из которых они изготовлены. Эти исследования можно успешно проводить на модельных средах с использованием водной среды [3].

Для оценки скорости деградации образцов в воде можно использовать начальный участок зависимости изменения веса образца от времени до тех пор, пока процессы его гидролиза являются незначительными [4]. Однако при этом, как правило, возникают трудности измерения малых изменений веса образца, обусловленные проблемами его тщательной сушки. Кроме того, к недостаткам этого гравиметрического метода также следует отнести и то, что он не позволяет анализировать пространственное распределение концентрации воды в объеме исследуемого образца.

Альтернативный подход для исследования пространственно-временного распределения концентрации воды в полимерах может быть основан на измерении поглощения излучения инфракрасного (ИК) диапазона в области 1.5, 1.9 и 3 μm , т.е. там, где вода имеет интенсивные полосы поглощения. Весьма привлекательной, на наш взгляд, выглядит идея использовать для этого лазерное излучение с длиной волны 1960 nm,

на которой коэффициент поглощения воды составляет порядка 115 cm^{-1} [5]. Таким образом, уже при толщине образца 1 mm и уровне его насыщения водой 10 mass% измеряемая величина поглощения ИК-излучения должна измениться примерно на 11%. Этого вполне достаточно для количественных измерений концентрации воды в исследуемом полимере с относительной погрешностью 2–5 %.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование процесса сорбции воды на начальной стадии гидролиза алифатического полиэфира в течение 15 суток с применением предложенной и разработанной нами оригинальной методики, основанной на оптическом детектировании пространственного распределения концентрации воды в объеме D,L-полилактида в реальном масштабе времени.

Исследование изменений морфологии поверхности и внутренней структуры изучаемых образцов проводили с использованием оптической (микроскоп Bresser Advance ICD, Германия) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Phenom ProX, Нидерланды).

Исходные гранулы D,L-полилактида Purasorb PDL-05 (Corbion Purac, Нидерланды) (далее PDL-05) размером 1–3 mm размалывали ротационной мельницей и отбирали фракцию с размером частиц 100–200 μm с помощью набора сит. Изготовление монолитных образцов проводили методом литьевого прессования [6] навески 477 mg полимерного порошка в пресс-форме прямоугольного сечения 25 × 30 mm при температуре 67 °C и давлении 15 MPa в течение 50 min. Готовую монолитную пластину с помощью скальпеля резали на образцы размером 5 × 2 × 0.7 mm.

Образцы помещали в кювету, изготовленную из трех стандартных предметных стекол (пластин) размером

76 × 26 mm и толщиной 1 mm, примыкающих друг к другу широкими гранями в виде стопки. В одной пластине было изготовлено отверстие в виде вытянутого эллипса с полуосями 5 и 10 mm. К ней приклеивали другую пластину и по дну образовавшейся выемки приклеивали образец. К верхней части образца и поверхности стекла приклеивали третью пластину с двумя круглыми отверстиями, в которые были вклеены патрубки с присоединенными к ним силиконовыми трубками, в которых с помощью шестеренного насоса организовывали циркуляцию воды. Таким образом, вода контактировала с поверхностью образца только на его торцах. Вода нагревалась в колбе объемом 1 л до температуры 36–38 °C. Проточную кювету с образцом устанавливали на медный нагреватель, который позволял поддерживать ее температуру около 40 ± 1 °C. В нагревателе было изготовлено круглое отверстие диаметром 12 mm, над которым размещался образец. За этим отверстием располагался измеритель мощности лазерного излучения (рис. 1).

Все элементы описанной системы располагались так, чтобы зондирующий луч лазера проходил через образец и попадал на датчик измерителя мощности (рис. 1).

Для зондирования образца в ИК-области спектра использовалось излучение тулиевого волоконного лазера с длиной волны 1960 nm (TLM-3, ИРЭ-Полус, Россия). Мощность зондирующего излучения составляла 100 mW, что не приводило к изменению структуры образца в ходе эксперимента. Луч лазера с помощью гальваносканирующей системы (LScan-H, Атеко-ТМ, Рос-

сия) с F-theta объективом (SL-2000-100-160, Ronar-Smith, Сингапур) фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром ~ 280 μ m. Длина перетяжки лазерного пучка в фокусе составляла 5.5 mm, что превышало толщину образца. За образцом устанавливали измерительную головку (Coherent LM-10, США) с диаметром чувствительной зоны 18 mm. Регистрация данных мощности лазерного излучения осуществлялась с помощью измерителя LabMax-TOP Laser Power and Energy Meter (Coherent, США). Луч сканировали поперек образца со скоростью перемещения 0.1 mm/s. В каждом измерении проводилось сканирование пяти треков на расстоянии 400 μ m друг от друга.

Для исследования коэффициента рассеяния образца использовали He–Ne-лазер с длиной волны 632.8 nm (SIOS messtechnik GMBH, Германия). Излучение лазера направлялось на образец двумя зеркалами через линзу с фокусным расстоянием 11.2 cm. Далее излучение лазера через фильтр попадало на измерительную головку (LM-2 VIS Semiconductor Power Sensor, Coherent, США) измерителя мощности. В процессе эксперимента регистрировали мощность лазерного излучения, прошедшего через образец.

Образец находился в условиях эксперимента по исследованию изменения поглощения лазерного излучения тулиевого волоконного лазера 15 суток. Эксперимент был завершен, когда значение интенсивности лазерного излучения, прошедшего через образец, стало практически нулевым. Фотография образца после завершения измерений приведена на рис. 2.

Параллельно исследовали изменения морфологии образцов в процессе их деградации с помощью СЭМ (рис. 3). Фотографии подтверждают наблюдения в оптический микроскоп: поры начинали появляться на вторые сутки эксперимента. Поры образовывались преимущественно вблизи контактирующей с водой поверхности образца, однако на 12 день эксперимента количество пор выравнивалось по всему срезу образца, при этом вблизи поверхности поры увеличились в размерах.

Оптические эксперименты с тулиевым лазером подтверждают, что образование пор в первую очередь происходило на краях образца, однако общее пропускание в середине образца снизилось на 10% уже за первые сутки.

На рис. 4, а представлена мощность лазерного излучения тулиевого лазера, прошедшего через образец, в зависимости от времени нахождения образца в условиях эксперимента. Полученные данные показывают, что, несмотря на то что образцы соприкасались с водой только по краям, образование пор проходило в середине образца уже после первых 26 h. Следовательно, гидролиз тоже проходил не только по краям образца. Этот факт важно учитывать при проведении экспериментов *in vivo* и *in vitro*.

По мере изменения морфологии образца за счет диффузии в его объем воды происходит увеличение

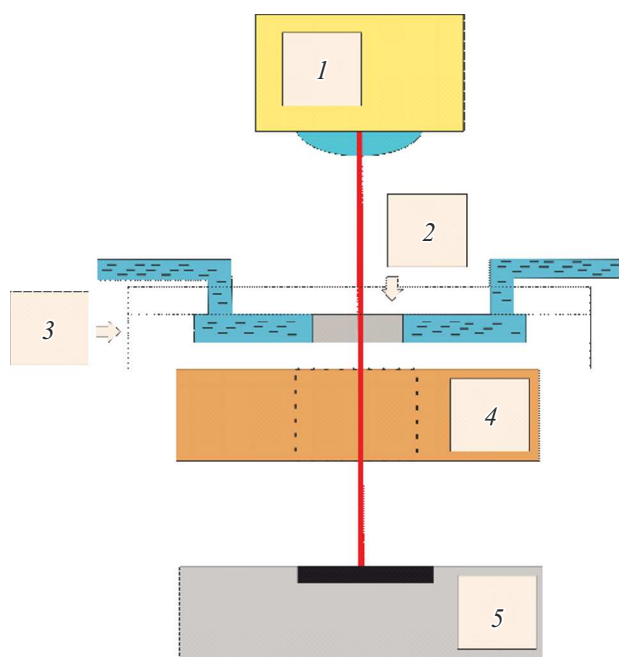


Рис. 1. Общая схема экспериментальной установки в разрезе. 1 — источник лазерного излучения, 2 — образец, 3 — проточная кювета, 4 — медная пластина с отверстием, 5 — датчик мощности лазерного излучения.

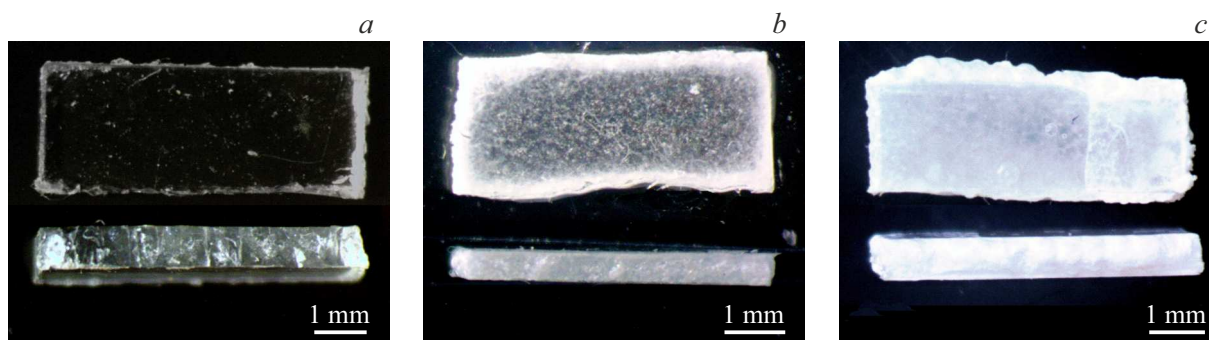


Рис. 2. Оптические фотографии образца на разных стадиях резорбции: *a* — исходный, *b* — двое суток резорбции, *c* — 15 суток резорбции.

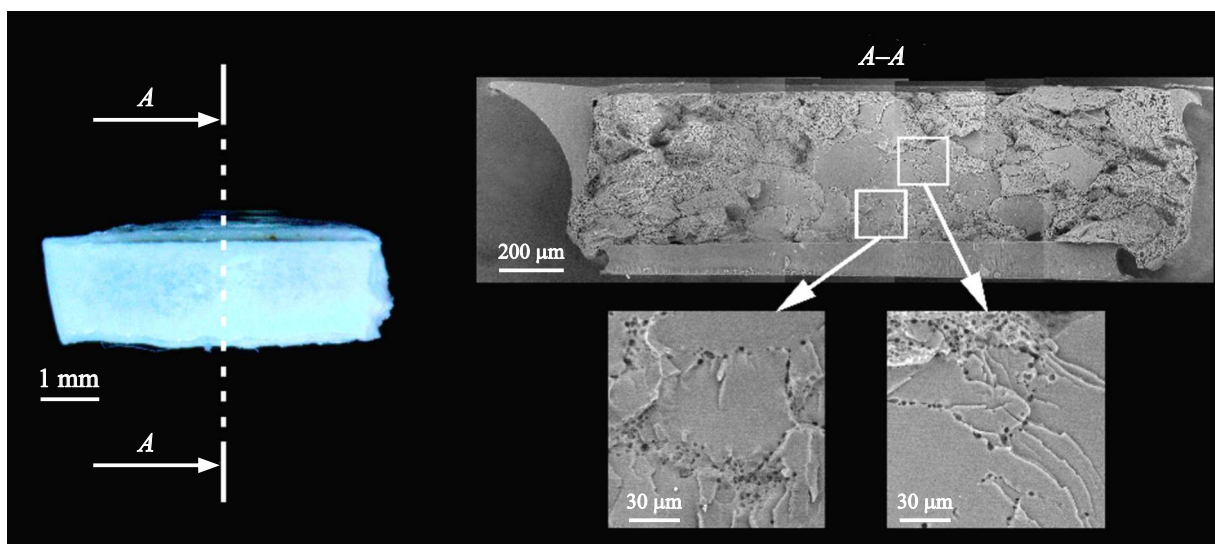


Рис. 3. Оптическая фотография и СЭМ-изображение среза образца на девятый день резорбции.

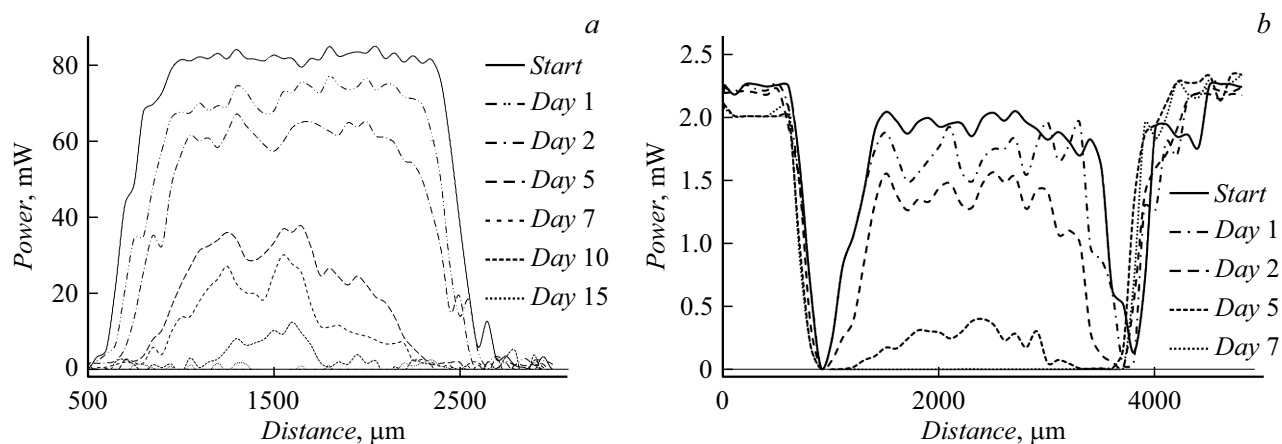


Рис. 4. Мощность лазерного излучения, прошедшего через образец, в зависимости от времени нахождения образца в условиях эксперимента. *a* — титановый лазер, *b* — He–Ne-лазер.

рассеяния лазерного излучения на образце и, следовательно, уменьшение регистрируемой мощности прошедшего лазерного излучения He–Ne-лазера (рис. 4, *b*). Рассеяние тоже увеличивалось сначала по краям, однако в течение первых суток не наблюдалось такого резкого падения, как в эксперименте с тулиевым лазером. Это может свидетельствовать о прохождении воды внутрь образца.

Нами подтверждено, что есть корреляция между изменением коэффициентов пропускания образца и появлением пор внутри него.

Несмотря на то что вода контактировала с образцом только на его торцах, уже в первые сутки фиксировалось значительное снижение оптической плотности в его центральной части. Это указывает на высокую скорость диффузии воды в объеме образца. Таким образом, диффузия влаги происходит быстрее, чем видимые морфологические изменения, что согласуется с ранее опубликованными данными по диффузии воды в алифатических полиэфирах [3].

Предложенная методика может быть успешно использована для количественного анализа содержания воды в алифатических полиэфирах и моделирования процессов их деградации. Она позволяет непрерывно отслеживать динамику сорбции воды с высокой временной и пространственной разрешающей способностью без разрушения образца.

Полученные данные будут использованы для построения математической модели диффузии воды в полимерный образец.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Xu, C. Kim, D.M. Saylor, D. Koo, J. Biomed. Mater. Res. B, **105** (6), 1692 (2017). DOI: 10.1002/jbm.b.33648
- [2] Y. Wang, M.A. Murcia Valderrama, R.-J. van Putten, C.J.E. Davey, A. Tietema, J.R. Parsons, B. Wang, G.-J.M. Gruter, *Polymers*, **14** (1), 15 (2021). DOI: 10.3390/polym14010015
- [3] P.I. Borovikov, A.P. Sviridov, E.N. Antonov, A.G. Dunaev, L.I. Krotova, T.K. Fatkhudinov, V.K. Popov, *Polym. Degrad. Stab.*, **159**, 70 (2019). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.017
- [4] Z.A.M. Ishak, J.P. Berry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51** (13), 2145 (1994). DOI: 10.1002/app.1994.070511306
- [5] L. Kou, D. Labrie, P. Chylek, *Appl. Opt.*, **32** (19), 3531 (1993). DOI: 10.1364/AO.32.003531
- [6] И.В. Арутюнян, А.Г. Дунаев, Е.М. Трифанова, М.А. Хворостина, А.В. Ельчанинов, А.Г. Соболева, Т.Х. Фатхудинов, В.К. Попов, *Перспективные материалы*, № 5, 22 (2023). DOI: 10.30791/1028-978X-2023-5-22-34