Пространственно-временно́е распределение инфракрасных спектров поглощения в алифатических полиэфирах при взаимодействии с водой

© *А.Г. Дунаев, Е.М. Трифанова, А.П. Свиридов*

Институт фотонных технологий Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: dunaewan@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 мая 2026 г.
В окончательной редакции 16 июня 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Исследованы процессы массопереноса воды в сополимере молочной и гликолевой кислот (PLGA) с использованием гравиметрии и спектроскопии поглощения в ближней ИК-области. Определено эффективное сечение поглощения полосы 1903 nm, которая предположительно обусловлена водой в связанном состоянии. Измерена динамика спектров поглощения вдоль протяженного тонкого образца PLGA при диффузии воды в течение 46 дней. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для верификации моделей резорбции алифатических полиэфиров, учитывающих как перенос воды, так и гидролиз молекул полимера.

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

DOI: 10.61011/PJTF.2026.23.64006.9669k

Алифатические полиэфиры, такие как полилактид и сополимеры молочной и гликолевой кислот (PLGA), находят применение в системах контролируемого высвобождения лекарственных средств и тканевой инженерии, где ключевую роль играет предсказуемость их резорбции при взаимодействии с биологическими средами [1,2], прежде всего с водой. Проникновение воды в полимерную матрицу является начальной стадией деградации полимера и во многом определяет дальнейшую эволюцию структуры материала [3].

На ранних стадиях сорбции молекулы воды преимущественно образуют слабые водородные связи с молекулами полимера или адсорбируются на поверхности микро- и нанопор. По мере увеличения влагосодержания происходит заполнение свободного объема полимерной матрицы, что приводит к появлению более подвижной, условно „свободной“ фракции воды [4,5]. В ряде работ показано, что гидролитическое взаимодействие воды с полимером приводит к отклонению от фиковской диффузии и формированию нелинейных режимов массопереноса [6].

Традиционные гравиметрические методы позволяют оценивать кинетику водопоглощения, однако не дают информации о пространственном распределении воды и ее состоянии в объеме материала [7]. Для анализа состояния воды используют спектры поглощения методом нарушенного полного внутреннего отражения [8]. Однако такой подход применим лишь для тонкого приповерхностного слоя.

Целью настоящей работы является исследование процессов массопереноса воды в PLGA методами гравиметрии и спектроскопии поглощения в ближней ИК-области с анализом пространственно-временно́го распределения воды в объеме образца.

В качестве объекта исследования использовали сополимер молочной и гликолевой кислот — полилактогликолид PDLG-7502 (Purasorb, Corbion, Нидерланды). Исходные гранулы размером $1-3$ mm измельчали в ротационной мельнице с последующим отсевом частиц с размером $100-200\,\mu$m.

Монолитные образцы формировали методом литьевого прессования. Навеску полимера (~ 1000 mg) помещали в пресс-форму прямоугольного сечения (25×30 mm), нагревали до температуры 67 °C и выдерживали под давлением 15 MPa в течение 50 min. После охлаждения до 30 °C образцы извлекали из формы. Полученные пластины имели размер $25 \times 30 \times 1$ mm. Три таких образца использовали для гравиметрических и спектральных измерений. Изготавливали также пластины размером $25 \times 5 \times 1$ mm для оптических экспериментов.

Образцы размером $25 \times 5 \times 1$ mm фиксировали между стеклянными предметными стеклами с использованием фотоотверждаемого клея таким образом, чтобы с водной средой могли контактировать только две противоположные торцевые поверхности размером 1×5 mm. Таким образом обеспечивался преимущественно одномерный характер массопереноса. Затем образцы помещали в чашки Петри, заполненные дистиллированной водой, которые в свою очередь помещали в шейкер-инкубатор с температурой 37 °C. В течение 46 суток с интервалом 1–5 суток с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu, Япония) выполнялись измерения спектров поглощения в диапазоне длин волн $1000-2050$ nm вдоль центральной линии с интервалом 2 mm. В этих экспери-

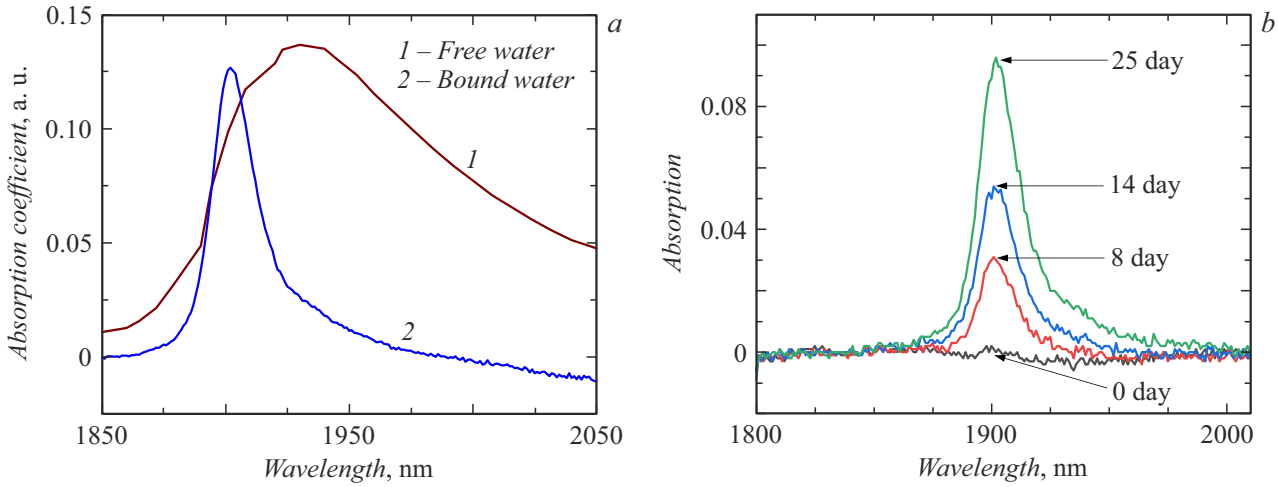


Рис. 1. *a* — спектры поглощения условно свободной воды [9] и PLGA на ранней стадии сорбции воды. *b* — спектры поглощения образца PLGA, зарегистрированные на расстоянии 6 mm от торца, контактирующего с водой, на различных стадиях сорбции (сухой образец, 8, 14 и 25 сутки выдержки в воде).

ментах использовали шесть идентичных образцов. Всего для каждой экспериментальной точки усредняли 12 измерений спектра. Среднее относительное стандартное отклонение оптической плотности, рассчитанное по результатам 12 измерений для каждой экспериментальной точки, не превышало 10 %.

Гравиметрические измерения проводили с использованием аналитических весов (Shinko VIBRA AF-R220CE, Япония). Массу образцов регистрировали до погружения в дистиллированную воду и на различных стадиях сорбции после извлечения из среды.

Измерения спектров поглощения тонких ($h \sim 1$ mm) образцов PLGA в ближней инфракрасной области демонстрируют наличие полосы поглощения с максимумом на длине волны 1903 nm. С течением времени пребывания в воде амплитуда данной полосы возрастала, ее длинноволновое крыло увеличивалось, а максимум смещался в сторону бóльших длин волн на несколько нанометров. Сравнение со спектром условно свободной воды [9] показывает существенные различия формы полос поглощения (рис. 1, *a*). Наблюдаемое различие может быть связано с тем, что молекулы воды в полимерной матрице находятся в связанном состоянии и участвуют в образовании водородных связей с карбонильными и эфирными группами PLGA. Кроме того, на спектральные характеристики может влиять ограничение колебательно-вращательной подвижности молекул воды в свободном объеме полимера и в микро- и наномасштабных неоднородностях материала.

Полоса в области 1930 nm может быть связана с водой, спектральные характеристики которой близки к характеристикам условно свободной воды, для которой преобладают взаимодействия между молекулами воды и формируется развитая сеть водородных связей. Напротив, полоса около 1903 nm может быть связана с молекулами воды, непосредственно взаимодействующими с функциональными группами полимера. Следовательно, соотношение интенсивностей данных полос может использоваться для качественной оценки изменения состояния воды в процессе сорбции. Подобное разделение спектральных вкладов связанной и условно свободной воды в полимерных системах ранее обсуждалось в работе [10].

На рис. 1, *b* представлены спектры поглощения образца PLGA, зарегистрированные на расстоянии 6 mm от торца, контактирующего с водой, на различных стадиях сорбции. По мере увеличения времени выдержки наблюдается монотонный рост полосы поглощения в области 1903–1930 nm, обусловленный накоплением воды в полимерной матрице. Одновременно происходит увеличение интенсивности длинноволнового крыла полосы и незначительное изменение ее формы. Представленные данные демонстрируют эволюцию спектра во времени и подтверждают корректность выбора длин волн 1903 и 1930 nm для дальнейшего анализа пространственно-временно́й динамики сорбции воды.

Гравиметрические измерения показывают монотонное увеличение массы образцов PLGA при выдержке в дистиллированной воде (рис. 2). В исследованном временно́м интервале насыщения не наблюдалось. Такое поведение согласуется с ранее описанными для алифатических полиэфиров отклонениями от классической модели диффузии Фика, обусловленными протеканием гидролиза и изменением структуры полимерной матрицы в процессе сорбции воды. Однако представленные результаты сами по себе не являются строгим доказательством нефиковского режима массопереноса и требуют дальнейшего сопоставления с диффузионными моделями и оценки эффективного коэффициента диффузии.

Следует отметить, что гравиметрические измерения проводились преимущественно на ранних стадиях сорбции, когда вклад гидролитической деградации в из-

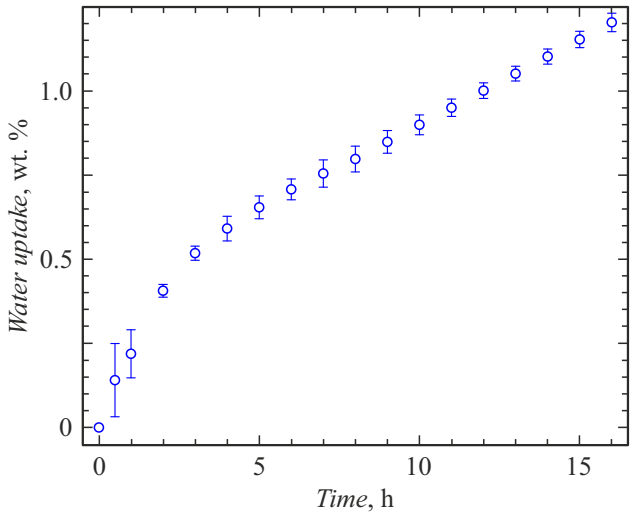


Рис. 2. Зависимость изменения массы образца от времени выдержки в воде.

менение массы образца можно считать относительно небольшим. Эти данные использовались для определения концентрации поглощенной воды и оценки эффективного сечения поглощения. Спектральные измерения, обсуждаемые далее, преследовали иную цель — исследование пространственно-временно́й эволюции распределения воды в объеме полимера, что обусловило более длительную продолжительность эксперимента.

Измерения массы воды Δm, поглощенной полимерным образцом объемом V и толщиной h, а также спектров оптической плотности D позволяют определить эффективное сечение поглощения молекул воды в связанном состоянии σ. Используя соотношение $k = n\sigma$, где k — коэффициент поглощения (в cm^{-1}), n — количество молекул воды (в cm^3), предполагая справедливость закона Бугера–Ламберта–Бера $I/I_0 = 10^{-D} = \exp(-kh)$, получим выражение $\sigma = D \cdot \ln(10)/(nh)$. Величину n определим как $n = \Delta m N_\mathrm{A}/\mu V$, где N_A — число Авогадро, $\mu = 18$ — молекулярная масса воды. Для связанной воды получено эффективное сечение поглощения на длине волны 1903 nm $(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-20}\,\mathrm{cm}^2$. Ошибка измерения определялась как стандартное отклонение значений σ, рассчитанных из выборки 15 измерений массы трех образцов и соответствующих им ИК-спектров поглощения. Для условно свободной воды на этой же длине волны оно составляет $4.09 \cdot 10^{-21}\,\mathrm{cm}^2$ [9]. Увеличение эффективного сечения поглощения связанной воды в ИК-диапазоне возможно также из-за водородных связей с функциональными группами полимера [4,11].

Следующая серия экспериментов была проведена с образцами размером $25 \times 5 \times 1$ mm, для которых контакт с водой осуществлялся только через две противоположные грани размером 5×1 mm. При таких условиях диффузию воды вдоль образца можно считать одномерной. Пространственные градиенты концентрации воды формируются лишь вдоль образца, причем симметрично по отношению к середине, с практически однородным распределением концентрации по каждому сечению.

На рис. 3 приведены значения оптической плотности специально изготовленных образцов PLGA, измеренные в различные моменты времени на различных расстояниях от торцов (указаны на рисунке) на длинах волн 1930 и 1903 nm. Длина волны 1930 соответствует максимуму полосы поглощения условно свободной воды, а длину волны 1903 nm мы относим к максимуму полосы поглощения связанной воды. Видно, что со временем возрастает концентрация условно свободной воды, причем это особенно заметно проявляется на близких расстояниях от торца (2 и 4 mm). Следует отметить, что при длительной резорбции полимера в нем образуются оптические неоднородности и возрастает вклад рассеяния света, который усиливается при приближении к открытым торцам образца. На следующем этапе мы планируем этот фактор учесть исходя из оптической плотности в участках, где отсутствуют какие-либо полосы поглощения. Понятно, что при более строгом рассмотрении следует также рассчитывать суперпозицию спектров связанной и свободной воды. Однако сейчас мы стремимся показать возможности нашего подхода и его характерные особенности на примере полимера PLGA.

Полученные результаты показывают, что предложенный оптический подход позволяет исследовать пространственно-временно́е распределение воды в объеме полимера и различать вклад свободной и связанной воды в спектры поглощения. Это открывает возможности для экспериментальной верификации моделей гидролитической деградации алифатических полиэфиров, учитывающих как процессы массопереноса, так и взаимодействие воды с полимером [3,12].

Следует отметить, что выводы о пространственном распределении воды основаны на данных спектроскопии поглощения. Проведенные оптические наблюдения не выявили визуально различимого фронта проникновения воды. Вместе с тем пространственные зависимости оптической плотности свидетельствуют о постепенном изменении концентрации воды по мере удаления от торцевой поверхности образца и не указывают на наличие резкой границы между увлажненной и условно сухой областями полимера. Наблюдаемая картина качественно согласуется с представлением о градиентном характере массопереноса воды.

Показано, что процесс сорбции воды в полилактогликолиде сопровождается формированием пространственно неоднородного распределения воды и демонстрирует отклонения от поведения, ожидаемого для простой модели фиковской диффузии, что может быть связано с протеканием гидролиза и изменением структуры полимерной матрицы. Методами гравиметрии и спектроскопии поглощения в ближней ИК-области установлено существование связанного состояния воды в полимерной матрице, характеризующегося увеличенным эффективным сечением поглощения. Предложенный подход позволяет исследовать пространственно-временну́ю динамику

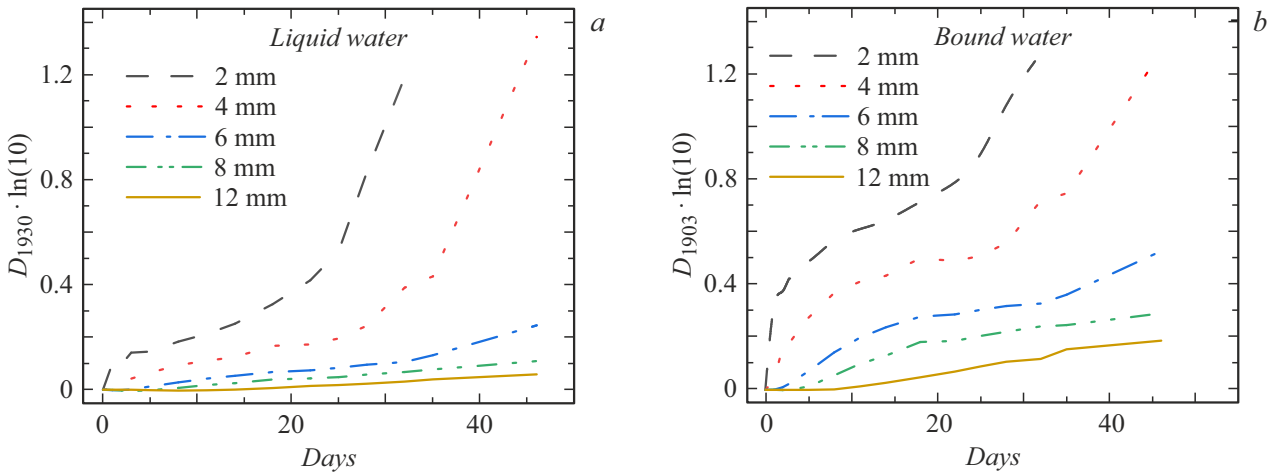


Рис. 3. Временна́я зависимость оптической плотности на длинах волн 1930 (*a*) и 1903 nm (*b*) на различных расстояниях от края образца.

распределения воды в объеме полимера и может быть использован для верификации моделей гидролитической деградации алифатических полиэфиров.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Gentile, V. Chiono, I. Carmagnola, P. Hatton, Int. J. Mol. Sci., **15** (3), 3640 (2014). DOI: 10.3390/ijms15033640
[2] Y. Xu, C. Kim, D.M. Saylor, D. Koo, J. Biomed. Mater. Res. B, **105** (6), 1692 (2017). DOI: 10.1002/jbm.b.33648
[3] A. Göpferich, Biomaterials, **17** (2), 103 (1996). DOI: 10.1016/0142-9612(96)85755-3
[4] Y. Jin, W. Wang, Z. Su, Polym. Chem., **3** (9), 2430 (2012). DOI: 10.1039/c2py20259j
[5] E.M. Davis, M. Minelli, M.G. Baschetti, G.C. Sarti, Y.A. Elabd, Macromolecules, **45** (18), 7486 (2012). DOI: 10.1021/ma301484u
[6] E.M. Davis, M. Minelli, M. Giacinti Baschetti, Y.A. Elabd, Ind. Eng. Chem. Res., **52** (26), 8664 (2013). DOI: 10.1021/ie302342m
[7] G.E. Milroy, R.E. Cameron, M.D. Mantle, L.F. Gladden, H. Huatan, J. Mater. Sci. Mater. Med., **14** (5), 465 (2003). DOI: 10.1023/A:1023223220409
[8] C. Sammon, C. Mura, J. Yarwood, N. Everall, R. Swart, D. Hodge, J. Phys. Chem. B, **102** (18), 3402 (1998). DOI: 10.1021/jp980169n
[9] L. Kou, D. Labrie, P. Chylek, Appl. Opt., **32** (19), 3531 (1993). DOI: 10.1364/AO.32.003531
[10] S.Y. Lukashenko, O.M. Gorbenko, M.L. Felshtyn, I.D. Sapozhnikov, S.V. Pichakhchi, M.V. Zhukov, A.O. Golubok, Nanosyst. Phys. Chem. Math., **16** (6), 770 (2025). DOI: 10.17586/2220-8054-2025-16-6-770-777
[11] J. Trifol, D. Plackett, P. Szabo, A.E. Daugaard, M. Giacinti Baschetti, ACS Omega, **5** (25), 15362 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c01468
[12] 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