

06

Оптическая диффузионная диагностика эволюционирующих полимерных пен

© М.В. Алонова,¹ С.С. Волчков,¹ Д.А. Зимняков,² А.А. Исаева,¹ Е.А. Исаева,¹ Е.В. Ушакова,¹ О.В. Ушакова¹

¹Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,
410054 Саратов, Россия

²Институт проблем точной механики и управления Федерального исследовательского центра „Саратовский научный центр“ РАН,
410028 Саратов, Россия
e-mail: zimnykov@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2022 г.

Принято к публикации 19 декабря 2022 г.

Рассмотрены различные подходы к оптической диагностике эволюционирующих полимерных пен, формируемых в результате убывания по заданному сценарию внешнего давления в системах „полимер–сверхкритический флюид“. Формируемые полимерные пены рассмотрены в качестве материальной платформы при создании скаффолдов для биомедицинских применений. Диагностика текущего состояния пены осуществлялась путем статистического анализа пространственно-временных флуктуаций зондирующего лазерного излучения, многократно рассеянного в объеме эволюционирующей пены, либо в результате анализа флуоресцентного отклика при вспенивании смеси „полимер–флуорофор“, накачиваемой лазерным излучением в полосе поглощения флуорофора. Установлена взаимосвязь между средним временем существования динамических спеклов в рассеянном лазерном свете и обобщенным параметром, характеризующим динамику расширения пены. Также установлено, что существенное влияние на флуоресцентный отклик эволюционирующей пены оказывает волноводный эффект в стенках формируемых пор, приводящий к возрастанию характерного времени пребывания излучения флуоресценции в стенках и соответственно к увеличению вклада индуцированной составляющей во флуоресцентный отклик.

Ключевые слова: флуоресцентный отклик, спекл-коррелометрия, полилактид, вспенивание, сверхкритический диоксид углерода.

DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55033.279-22

Введение

Вспененные жидкие и твердые материалы широко применяются в различных областях современной науки и технологий, начиная от создания новых функциональных материалов с уникальными характеристиками и заканчивая применениями в биомедицине и пищевой промышленности. Подобная востребованность обусловлена специфическими физическими свойствами пен как гетерогенных сред с высокой стохастичностью ансамблей межфазных границ. Начиная с У. Томсона (Кельвина) [1] и Дж. Гиббса [2], многочисленные теоретические и экспериментальные работы посвящены различным фундаментальным и прикладным аспектам формирования, развития, стабильности и разрушения структуры вспененных сред. Количество подобных работ в настоящее время исчисляется сотнями.

Среди различных использований вспененных полимеров следует отметить их возможное применение в качестве основы для создания функциональных биорезорбируемых материалов для тканевой инженерии и регенеративной медицины (так называемых скаффолдов) [3–6]. Среди различных подходов к формированию биосовместимых высокопористых полимерных материалов с

требуемыми структурными характеристиками возможно применение технологии вспенивания исходных полимеров, предварительно пластифицированных в атмосфере сверхкритического агента (сверхкритическое флюидное (СКФ) вспенивание) [7–9]. Обычно в качестве исходных биорезорбируемых полимеров используется полилактид [10–12] или поликапролактон [13–15], а в качестве пластифицирующего/вспенивающего агента — диоксид углерода. Применение CO₂ как СКФ технологического агента для вспенивания обусловлено его низкой токсичностью, возможностью многократного использования и достаточно мягкими условиями по давлению и температуре для перехода в состояние сверхкритического флюида ($P_{GI} \approx 7.37$ МПа, $T_{GI} \approx 304.13$ К [16]). Следует отметить, что в области СКФ синтеза высокопористых функциональных материалов для биомедицинских применений в настоящее время существует парадоксальная ситуация, с одной стороны обусловленная высоким уровнем развития технологии синтеза полимерных пен, а с другой стороны — отсутствием эффективных методов мониторинга структурных характеристик формируемых пористых матриц непосредственно в процессе вспенивания. В значительной степени подобный разрыв обусловлен технологическими сложностями зондирования

расширяющейся пены в рабочем объеме сверхкритического реактора, а также стохастичностью и нестационарностью ее структуры.

Соответственно представляет интерес развитие оптических диффузионных методов мониторинга текущего структурного состояния синтезируемых полимерных пен путем зондирования расширяющегося объема пены лазерным излучением непосредственно в рабочей зоне сверхкритического реактора. В связи с этим целями настоящей работы явились разработка физических основ и экспериментальная верификация методов оптического диффузионного зондирования эволюционирующих полимерных пен на основе эффектов многократного динамического рассеяния зондирующего излучения в объеме пены и конверсии лазерного света во флуоресцентный отклик эволюционирующей пены.

1. Методика проведения эксперимента

Эксперименты по лазерному зондированию развивающихся полимерных пен проводились с использованием технологии СКФ вспенивания гранулированных образцов полимолочной кислоты (полилактида). Процедура СКФ синтеза высокопористых полилактидных матриц основана на предварительной пластификации исходного материала в атмосфере сверхкритического диоксида углерода в течение заданного интервала времени (от 30 min до 1 h) с последующим сбросом давления в рабочем объеме сверхкритического реактора по заданному сценарию [8,17,18]. 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 CO₂ в растворе“ и соответственно возникновению ансамбля зародышей пор (газовых пузырьков) в растворе [18]. В процессе сброса давления происходит увеличение размеров зародышей и их количества, на макроскопическом уровне проявляющееся в возрастании объема вспениваемой системы и 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 [19].

Вспенивание полилактида марки PURASORB DL 04 (производитель Corbion Purac, Нидерланды, # 26680-10-4) производилось в многооконом сверхкритическом реакторе из нержавеющей стали в соответствии с методикой, описанной ранее в [20]. Лазерное зондирование

эволюционирующей пены (рис. 1) осуществлялось с использованием двух подходов:

1) спекл-коррелометрического анализа флуктуаций интенсивности излучения He–Ne-лазера (ГН-5П, $\lambda = 633 \text{ nm}$), многократно рассеянного в эволюционирующем объеме пены; подсветка расширяющегося объема лазерным пучком осуществлялась через верхнее окно реактора, а регистрация рассеянного спекл-модулированного лазерного света производилась через боковое окно; на рис. 2 приведен пример мгновенного изображения („snapshot“) динамического спекл-поля, выбранного из зарегистрированного камерой Optronis3000x2 (позиция 3 на рис. 1, а) видеопотока, и синхронизированного по времени мгновенного изображения эволюционирующей полилактидной пены (камера TopTec CAM1080PHV, позиция 4 на рис. 1, а); анализ получаемых спекл-коррелометрических данных осуществлялся с использованием оценок значений среднего времени существования динамических спеклов в процессе эволюции пены [21]; детали проведения эксперимента и анализа полученных данных обсуждены в разд. 3;

2) анализа спектральных характеристик флуоресцентного отклика эволюционирующей пены, предварительно насыщенной флуорофором, в условиях возбуждения флуоресценции импульсно-периодическим лазерным излучением с фиксированной плотностью мощности; в качестве флуорофора применялся родамин 6Ж, а возбуждение производилось лазерным излучением с длиной волны 532 nm; для повышения эффективности взаимодействия накачки с молекулами флуорофора, распределенными в полимерной матрице, при пластификации полилактида в него помимо родамина 6Ж добавлялись также наночастицы анатаза; детали приготовления флуоресцирующих образцов пены и возбуждения флуоресцентного отклика обсуждены в разд. 4.

2. Оптические свойства пены как случайно-неоднородной среды

В рамках теории переноса излучения (см., например, [22]) рассматривается набор оптических транспортных параметров случайно-неоднородной среды, контролирующих особенности распространения излучения в среде: транспортная длина l^* распространения, характеризующая пространственный масштаб преобразования направленного потока излучения в диффузный, длина рассеяния l , определяемая как среднее расстояние, проходимое парциальными составляющими рассеянного поля в среде между двумя последовательными актами рассеяния, и длина поглощения l_a , определяемая как величина, обратная коэффициенту поглощения среды. Для непоглощающих сред $l_a \rightarrow \infty$, а транспортная длина и длина рассеяния связаны между собой через параметр анизотропии рассеяния $\bar{\mu}$: $l^* = l / (1 - \bar{\mu})$ [23]. Таким образом, в случае изотропного характера распространения излучения в среде ($\bar{\mu} \rightarrow 0$) $l^* \rightarrow l$, а при существенно

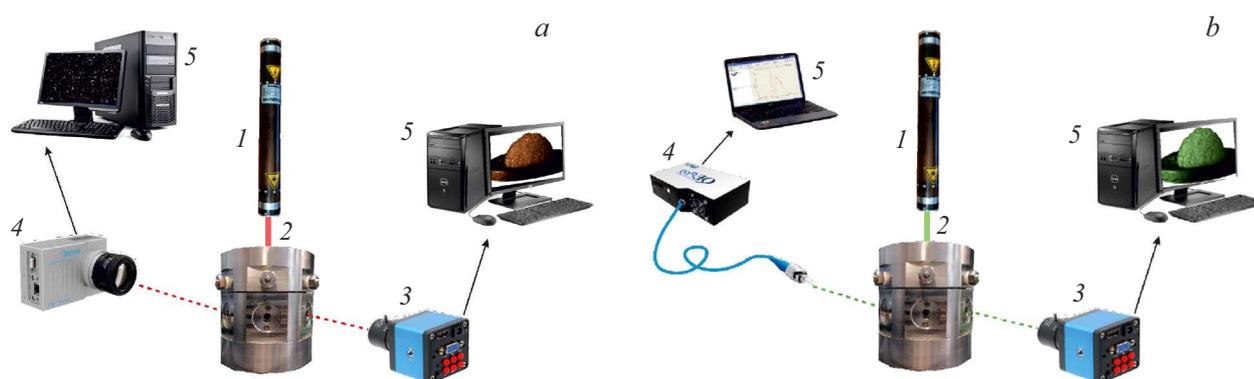


Рис. 1. Схемы экспериментальных установок: *a* — для спекл-коррелометрического анализа флуктуаций интенсивности излучения, многократно рассеянного в эволюционирующем объеме пены. 1 — He–Ne-лазер; 2 — многоконтный реактор высокого давления; 3 — КМОП камера 1; 4 — КМОП камера 2; 5 — ПК; *b* — для исследования флуоресцентного отклика образцов пены и исходных материалов; 1 — импульсный Nd:YAG-лазер ($\lambda = 532 \text{ nm}$); 2, 3, 5 — то же, что и на рис. *a*; 4 — спектрометр Ocean Optics 65000 с волоконно-оптическим патчкордом.

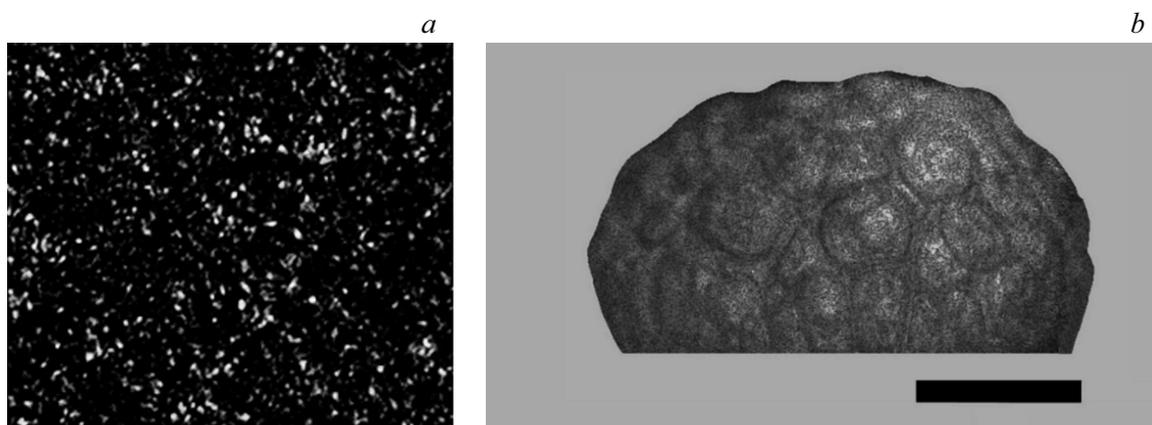


Рис. 2. *a* — пример „мгновенного“ изображения (snapshot) спекл-структуры, регистрируемой КМОП камерой 4 (рис. 1, *a*; модель камеры — Optronis 3000x2); время экспозиции — 8ms; *b* — пример мгновенного изображения полилактидной пены, полученного с использованием камеры 3 (рис. 1, *a*); проведена предварительная обработка изображения (исключение артефактов, коррекция фоновой составляющей); длина черного маркера соответствует 2 mm.

анизотропном рассеянии света в среде ($\bar{\mu} \rightarrow 1$) $l^* \gg l$. Непоглощающие пены занимают особое место среди случайно-неоднородных сред вследствие сложного характера взаимосвязи между оптическими параметрами и структурными характеристиками и существенного влияния объемной доли конденсированной фазы ε (полимера или жидкости) на эту взаимосвязь. В физике пены принято классифицировать вспененные субстанции в зависимости от ε как „влажные“ (wet foams, $\varepsilon > 0.2$) или „сухие“ (dry foams, $\varepsilon < 0.05$). В случае „влажных“ пен возможно рассмотрение их рассеивающих свойств в стандартном приближении слабого рассеяния [22] как макроскопически однородной рассеивающей системы, состоящей из конденсированной среды (матрицы) со случайным образом вкрапленными в нее рассеивающими центрами (газовыми пузырьками). В эволюционирующих пенах вследствие уменьшения происходит постепенный переход от состояния „влажной“ пены к

состоянию „сухой“ пены; при этом механизм рассеяния кардинальным образом меняется. В промежуточной области между двумя состояниями имеет место эффект оптической инверсии системы [23] (переход от режима рассеяния газовыми пузырьками в конденсированной матрице к режиму рассеяния стенками пор, областями пересечения стенок (каналами Плато–Гиббса) и узлами сетки каналов Плато–Гиббса, расположенными в газовой матрице).

Эмпирическое соотношение между транспортной длиной, средним диаметром пузырей $\langle D \rangle$ и ε для вспененных жидкостей, позволяющее достаточно адекватно описать оптические транспортные свойства непоглощающих пен в достаточно широком интервале ε (от ≈ 0.02 до 0.36), было получено Д. Дурианом с сотрудниками [24]:

$$l^* \approx \frac{\langle D \rangle}{\sqrt{\varepsilon}}. \quad (1)$$

Отметим, что при СКФ вспенивании полимеров на стадии интенсивного расширения формируемой пены в процессе сброса давления имеет место значительное увеличение объема формируемой пены V_f по отношению к исходному объему пластифицированного полимера V_p ; фактор расширения пены $\Psi = V_f/V_p$ может достигать 8–10 и более [20]. Используя приближенную оценку для объема пены $V_l \approx N_b \pi (D)^3/6$ (здесь N_b — число газовых пузырей в расширяющейся пене; можно предположить, что N_b в процессе интенсивного расширения изменяется незначительно) и учитывая, что $f \approx V_p/V_f$, можно сделать вывод, что при интенсивном расширении в процессе формирования пены $l^* \propto (\Psi)^{\frac{5}{6}}$ (т.е. транспортная длина распространения зондирующего излучения в эволюционирующей пене в рамках используемых допущений возрастает приблизительно пропорционально фактору расширения пены). Эту особенность необходимо учитывать при анализе результатов лазерного зондирования эволюционирующих полимерных пен.

3. Спекл-корреляционный мониторинг СКФ синтезируемых полилактидных пен

В основе спекл-коррелометрического анализа нестационарных многократно рассеивающих сред лежит известное соотношение между параметрами микроскопической динамики рассеивающих центров в среде, ее оптическими транспортными параметрами (в частности, l^*), функцией плотности вероятности $\rho(s, t)$ путей распространения парциальных составляющих зондирующего излучения в среде и автокорреляционной функцией флуктуаций напряженности $E(t)$ рассеянного светового поля в точке наблюдения [25,26]:

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

В выражении (2) верхний индекс „—“ подразумевает использование комплексно сопряженной величины, ω — частота зондирующего излучения, $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число зондирующего излучения в среде, $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$ — средний квадрат смещения рассеивающих центров в среде за время τ как параметр, характеризующий их микроскопическую подвижность и t определяет начало интервала наблюдения флуктуаций рассеянного поля длительностью T . Отметим, что выражение (2) получено в предположении о стационарности многократно рассеивающей среды, т.е. об отсутствии зависимости от правой и левой частей (2) и соответственно о постоянстве l^* и подвижности рассеивающих центров в течение времени наблюдений. В то же время оно может быть применено

и к системам со слабой нестационарностью, когда в течение времени наблюдений T выполняются условия $\delta \langle |E(t)|^2 \rangle = \delta \langle I(t) \rangle \ll \langle I(t) \rangle$ и $\delta \langle I^2(t) \rangle \ll \langle I(t) \rangle$, где $\delta \langle I(t) \rangle$ и $\delta \langle I^2(t) \rangle$ — вариации первого и второго статистических моментов интенсивности спекл-поля за время наблюдения. Очевидно, что это выполняется в случае, когда в течение интервала T справедливы следующие соотношения: $\delta l^*(t) \ll l^*(t)$ и $\delta \langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle \ll \langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$. Зависимость $l^*(t)$ (и соответственно $\rho(s, t)$), а также $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$ от времени с использованием предположения о слабой стационарности зондируемых сред предполагает их аппроксимацию в форме кусочно-постоянных функций со значениями, незначительно изменяющимися в моменты времени $t, t+T, t+2T, \dots$. Для исследуемых с использованием спекл-корреляционного метода эволюционирующих пен гипотеза о слабой нестационарности зондируемых сред и соответственно регистрируемых динамических спекл-полей применима, поскольку $\tau_{c,l} \ll T \ll \tau_{\text{exp}}$, где $\tau_{c,l}$ — время корреляции флуктуаций интенсивности для регистрируемых спекл-структур, а τ_{exp} — характерное время расширения полимерных пен в экспериментах.

Отметим также, что выражение (2) получено в предположении о монохроматичности зондирующего излучения. Вместе с тем случайные флуктуации амплитуды и фазы зондирующего излучения в течение времени наблюдения приводят к декорреляции рассеянного квазимонохроматического света на коротких временных интервалах даже в случае зондирования стационарных сред с неподвижными рассеивающими центрами. Это проявляется в уменьшении контраста наблюдаемых спекл-структур $\sigma_I(t)/\langle I(t) \rangle$ и соответственно модуля временной автокорреляционной функции $|g_1(t, \tau)|$ при малых значениях τ по сравнению со случаем зондирования монохроматическим излучением. В [27] показано, что в случае зондирования многократно рассеивающих случайно-неоднородных сред частично когерентным светом и регистрации рассеянного излучения детектором с временем отклика, значительно превышающим время когерентности зондирующего излучения, критерием значимого влияния когерентности на статистические свойства пространственно-временных флуктуаций рассеянного света является отношение $\langle |\Delta s| \rangle / l_c$. Здесь $\langle |\Delta s| \rangle$ — среднее значение абсолютной величины разностей путей распространения парциальных составляющих рассеянного поля в зондируемой среде, l_c — длина когерентности зондирующего излучения. При $\langle |\Delta s| \rangle / l_c \leq 1$ имеет место существенное подавление регистрируемых флуктуаций интенсивности; в пределе $\langle |\Delta s| \rangle / l_c \rightarrow \infty$ имеет место $g_1(t)/\langle I(t) \rangle \rightarrow 0$, $|g_1(t, \tau)|_{\tau \rightarrow 0} \rightarrow 0$. В случае $\langle |\Delta s| \rangle / l_c \ll 1$ влияние частичной когерентности незначительно и $\sigma_I(t)/\langle I(t) \rangle \rightarrow 1$, $g_1(t, \tau)|_{\tau \rightarrow 0} \rightarrow 1$. В нашем случае применение в качестве источника излучения одномодового гелий-неонового лазера ГН-5П с длиной резонатора около 30 см, малые размеры зоны рассеяния (характерные размеры синтезируемых образцов пены на конечной стадии расширения не более 10 мм) и исполь-

зубая схема регистрации рассеянного излучения дают основание полагать, что $\langle |\Delta s| \rangle / l_c \ll 1$ и соответственно влияние частичной когерентности лазерного света не существенно. Об этом также свидетельствует высокий контраст регистрируемых „мгновенных“ изображений (snapshots) спеклов (рис. 2, а и 3).

В спекл-корреляционных экспериментах, как правило, определяется не нормированная автокорреляционная функция поля $g_1(t, \tau)$, а нормированная автокорреляционная функция флуктуаций интенсивности $I(t)$ в точке наблюдения: $g_2(t, \tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2$, связанная с $g_1(t, \tau)$ через соотношение Зигерта (см., например, [28]):

$$g_2(t, \tau) = 1 + \theta |g_1(t, \tau)|^2, \quad (3)$$

где параметр $0 \leq \theta \leq 1$ определяется условиями детектирования (соотношением между размером апертуры детектора и характерным размером области когерентности, или средним размером спекла в плоскости детектирования, а также параметром $\langle |\Delta s| \rangle / l_c$). По полученной в эксперименте $g_2(t, \tau)$ затем определяется модуль $g_1(t, \tau)$. Необходимым условием выполнения соотношения (3) является гауссово распределение случайных значений действительной и мнимой частей $E(t)$ регистрируемого спекл-поля с одинаковыми значениями дисперсии и нулевыми средними значениями. Как правило, это выполняется в случае многократного рассеяния зондирующего лазерного света с глубокой стохастической модуляцией фаз парциальных составляющих рассеянного светового поля. Следует отметить, что при $t = 0$ и $\theta = 1$ (идеальные условия детектирования) выражение (3) соответствует фундаментальному свойству случайных световых полей с гауссовой статистикой напряженности: $\langle |E|^{2n} \rangle / \langle |E|^2 \rangle^n = n!$.

Традиционный подход к спекл-корреляционному анализу микроскопической динамики рассеивающих центров в зондируемой среде сводится к оценке времени корреляции флуктуаций многократно рассеянного поля τ_c , соответствующего убыванию $|g_1(t, \tau)|$ в e раз. При этом необходима априорная информация о типе динамики рассеивающих центров в среде: например, в случае броуновской динамики рассеивателей $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle = 6D_s t$, где D_s — коэффициент трансляционной диффузии рассеивателей. При доминировании дрейфовой составляющей в динамике рассеивателей $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle = v^2 t^2$, где v_s — скорость движения рассеивателей в многократно рассеивающей среде. Соответственно оценка параметра микроскопической динамики рассеивателей (коэффициента диффузии D_s либо скорости дрейфового движения v_s) по полученному из экспериментальных данных времени корреляции τ_c требует априорного знания о характере движения рассеивающих центров. В случае нестационарных сред со сложной структурой и динамикой, подобных рассматриваемым эволюционирующим пенам, взаимосвязь между τ_c и микроскопической подвижностью рассеивателей существенно более сложна по сравнению с каноническими

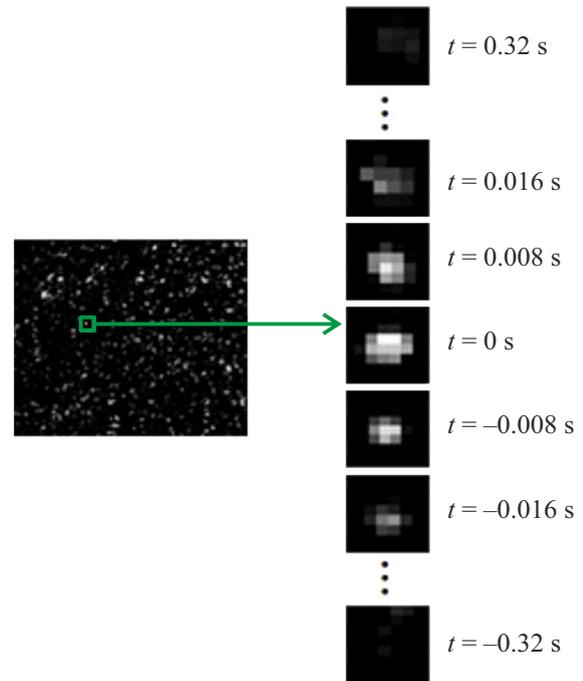


Рис. 3. Методика оценки выборочного значения времени существования динамического спекла, случайным образом выбранного в последовательности изображений, регистрируемых камерой Optpronis (рис. 1, а, позиция 4) в процессе синтеза полилактидной пены.

случаями диффузионной и дрейфовой микроскопической динамики. Кроме того, характер этой взаимосвязи может кардинально изменяться в процессе эволюции системы.

В [21] рассмотрен иной подход к характеристике микроскопической динамики рассеивающих центров в нестационарных средах с использованием экспериментальных данных о характерных временных масштабах флуктуаций рассеянного лазерного излучения. В качестве характерного временного масштаба предложено использовать не τ_c , а среднее время $\langle \tau_b \rangle$ существования динамических спеклов в регистрируемом световом поле на анализируемой стадии эволюции рассеивающей системы. В результате статистического моделирования многократного рассеяния когерентного излучения в рассеивающих системах с различной микроскопической динамикой установлено, что $\langle \tau_b \rangle$ не зависит от типа микроскопической динамики, а определяет интервал времени, для которого выполняется условие $\sqrt{\langle \Delta r^2(t, \langle \tau_{it} \rangle) \rangle} \propto \lambda$. В результате моделирования [21] установлено, что в условиях многократного рассеяния когерентного излучения в системе подвижных рассеивающих центров критерий соответствия интервала времени наблюдения Δt среднему времени существования динамических спеклов может быть представлен в зависимости от среднего числа актов рассеяния N_{sc} зондирующего излучения в системе как:

$$\Delta t = \langle \tau_{it} \rangle \rightarrow \langle N_{sc} \rangle^{0.5} \sigma_\varphi = \Sigma_\varphi, \quad (4)$$

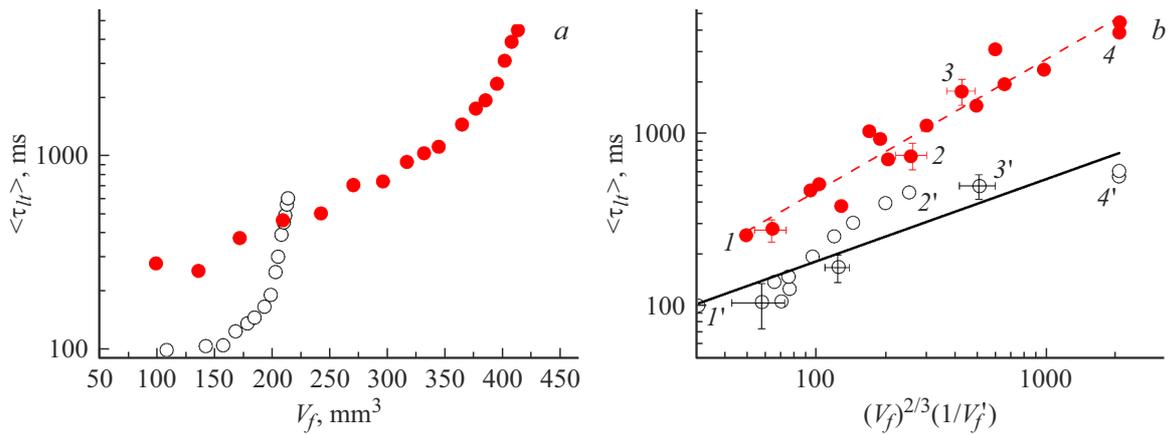


Рис. 4. *a* — выборочные значения среднего времени существования динамических спеклов $\langle \tau_{fl}$ в зависимости от текущего объема эволюционирующей полилактидной пены при быстром (○) и медленном (●) сбросе давления; *b* — зависимости $\langle \tau_{fl}$ от параметра $V_f^{-2/3} \cdot V_f/dt$ в случае медленного (●) и быстрого (○) сброса давления в системе „полилактид–диоксид углерода“. Время после начала сброса давления: 1 — 365, 2 — 665, 3 — 975, 4 — 1215; 1' — 215, 2' — 605, 3' — 635, 4' — 665 с.

где $\sigma\varphi$ — среднеквадратичное значение фазового сдвига на единичный акт рассеяния, $\Sigma\varphi$ — критический суммарный фазовый сдвиг парциальных составляющих рассеянного поля, постоянный для системы.

Рис. 3 иллюстрирует методику оценки выборочного значения времени существования τ_{fl} случайным образом выбранного спекла по последовательности изображений динамических спекл-структур, регистрируемых камерой Ortronis в процессе формирования полилактидной пены. По набору полученных выборочных значений τ_{fl} затем вычисляется усредненная по ансамблю динамических спеклов величина $\langle \tau_{fl} \rangle$ для данной стадии эволюции формируемой пены.

Рис. 4, *a* иллюстрирует полученные из экспериментальных данных зависимости выборочных значений среднего времени существования динамических спеклов от соответствующих текущих значений объема полилактидной пены для различных условий ее формирования: при „медленном“ сбросе давления ($dP/dt \approx 0.006$ МПа/с) в сверхкритическом реакторе (набор данных 1) и в случае „быстрого“ сброса давления ($dP/dt \approx 0.03$ МПа/с, набор данных 2). Начальные значения давления и температуры в сверхкритическом реакторе, используемые при пластификации полилактида, были равны (8.2 ± 0.1) МПа и (318 ± 1) К. Оценка текущих значений объема пены V_f в процессе сброса давления в реакторе производилась по последовательностям мгновенных изображений эволюционирующей пены, аналогичных рис. 2, *b*, в соответствии с методикой, описанной в [19]. Значения $\langle \tau_{fl} \rangle$ оценивались для неперекрывающихся интервалов времени длительностью $T = 10$ с; также производились оценки средней скорости увеличения объема пены $dV_f/dt = V_f'$ в пределах интервалов как $V_f' \approx (V_{f,e} - V_{f,s})/T$, где индексы *s, e* относятся к моментам времени начала и конца интервалов.

Интерпретация зависимостей рис. 4, *a* может быть произведена в рамках феноменологической модели, описывающей взаимосвязь между микроскопической подвижностью межфазных границ, играющих роль рассеивающих центров в объеме пены, и скоростью увеличения объема пены dV_f/dt . Примем, что усредненный по ансамблю размер поры (газового пузыря) на стадии интенсивного расширения пены может быть приблизительно представлен как:

$$\langle D \rangle \approx \left(\frac{K_c V_f}{N_c} \right)^{1/3}, \tag{5}$$

где K_c — масштабный фактор, определяемый формой пор (в частности, для близкой к сферической форме), N_c — число пор в объеме пены. Приращение $\langle D \rangle$ за время наблюдения Δt равно

$$\begin{aligned} \Delta \langle D \rangle &\approx \left\{ \left(\frac{K_c V_f}{N_c} \right)^{1/3} \right\}' \Delta t \\ &= \frac{K_c^{1/3}}{3} \left\{ \left(\frac{V_f}{N_c} \right)^{-2/3} \left(\frac{V_f' N_c - V_f N_c'}{N_c^2} \right) \right\} \Delta t. \end{aligned} \tag{6}$$

С другой стороны, в соответствии с [21] между оптическими транспортными параметрами эволюционирующей пены и текущим средним размером поры существует взаимосвязь (см. выражение (1)) $l, l^* \propto \langle D \rangle$. Используя результаты моделирования [21], установим взаимосвязь между характерным размером расширяющейся пены L_f , транспортной длиной распространения излучения в пене l^* и средним числом актов рассеяния зондирующего излучения в пене:

$$\langle N_{sc} \rangle \propto \left(\frac{L}{l^*} \right)^\beta, \tag{7}$$

где показатель β близок к единице в режиме малократно-го рассеяния ($l^* \sim L$) и стремится к двум при переходе в многократный режим рассеяния ($l^* \ll L$). Учитывая, что $L \propto (V_f)^{\frac{1}{3}}$, $\langle D \rangle \propto (1/N_c)^{\frac{1}{3}}$ (выражение (5)), а $l^* \propto \langle D \rangle$ (выражение (1)), получим, что:

$$\langle N_{sc} \rangle \approx (N_c)^{\frac{6}{5}}. \quad (8)$$

С другой стороны, можно предположить, что средне-квадратичный фазой сдвиг на один акт рассеяния за время наблюдения Δt , обусловленный динамикой меж-фазных границ в расширяющейся пене, определяется приращением $\Delta \langle D \rangle$: $\sigma_\phi \propto (2\pi/\lambda)\Delta \langle D \rangle$. Объединяя эти соотношения, получим следующее феноменологическое соотношение для описания взаимосвязи между сред-ним временем существования динамических спеклов и макроскопическими характеристиками расширяющейся пены:

$$\begin{aligned} \langle \tau_{fl} \rangle &\propto (N_c)^{-\frac{\beta}{6}} \left(\frac{V_f}{N_c} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N_c^2}{V_f' N_c - V_f N_c'} \right) \\ &= (N_c)^{\frac{2-\beta}{6}} (V_f)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{V_f' - (V_f/N_c)N_c'} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Отметим, что ключевым фактором в данном случае является зависимость числа ячеек (пор) N_c в рас-ширяющейся пене от времени. При неизменном или незначительно меняющимся числе пор (этот случай характерен для режима „быстрого“ расширения) $N_c' \approx 0$ и выражение (9) преобразуется к более простой фор-ме: $\langle \tau_{fl} \rangle \propto (V_f)^{\frac{2}{3}}(1/V_f')$, правая часть которой может быть рассмотрена в качестве обобщенного параметра $\Upsilon = (V_f)^{\frac{2}{3}}(1/V_f')$, восстанавливаемого из эмпирических данных о динамике расширения пены (рис. 4, б). За-висимость $\langle \tau_{fl} \rangle$ от $(V_f)^{\frac{2}{3}}(1/V_f')$ в случае медленного сброса давления может быть представлена с допу-стимой точностью линейной зависимостью (рис. 4, б, $\langle \tau_{fl} \rangle \approx (4.22 \pm 1.42) \cdot \Upsilon^{1.02 \pm 0.07}$).

В то же время при увеличении скорости сброса давления в процессе пенообразования наблюдается за-метное отклонение экспериментальных данных от ли-нейной зависимости; взаимосвязь между $(V_f)^{\frac{2}{3}}(1/V_f')$ и $\langle \tau_{fl} \rangle$ аппроксимируется степенной зависимостью вида $\langle \tau_{fl} \rangle \approx (11.56 \pm 3.30) \cdot \Upsilon^{0.59 \pm 0.05}$ (рис. 4, б). Эту особен-ность можно объяснить влиянием количества пор в со-ответствии с уравнением (9). Отметим, что увеличение числа пор в пене по мере ее расширения оказывает двойное влияние на $\langle \tau_{fl} \rangle$. С одной стороны, увеличение $\langle N_{sc} \rangle$ приводит к уменьшению усредненной по ансамблю подвижности центров рассеяния, рассматриваемой в тер-минах изменения $\langle D \rangle$ в течение временного интервала Δt (см. уравнение (5)). С другой стороны, увеличение числа ячеек в объеме пены должно вызывать увеличение среднего числа актов рассеяния $\langle N_{sc} \rangle$ при распростра-нении зондирующего света в объеме пены и соответ-ственно уменьшение среднего времени существования

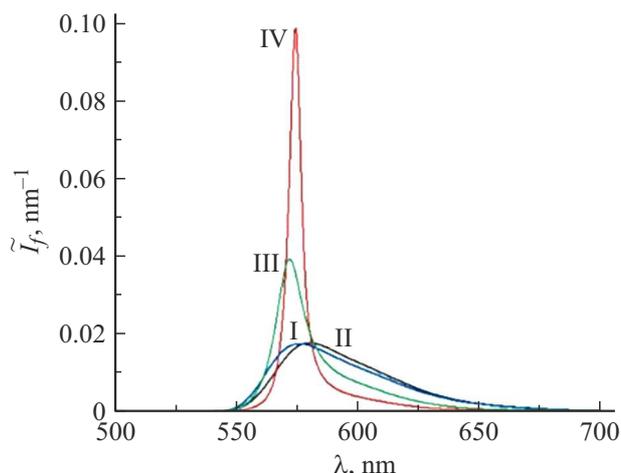


Рис. 5. Нормированные спектры флуоресценции синтезированной полилактидной пены (I — $1.47 \cdot 10^5$; III — $4.7 \cdot 10^7$ W/cm²) и исходного композита „полилактид/Р6Ж/наночастицы“ (II — $1.47 \cdot 10^5$; IV — $2.7 \cdot 10^7$ W/cm²).

динамических спеклов. Следует ожидать, что подобное влияние будет незначительным из-за малых значений показателя степени $\beta/6$. Можно сделать вывод (см. уравнение (9)), что увеличение числа пор во времени частично снижает влияние величины V_f' при положи-тельных значениях $(V_f/N_c)N_c'$. Следовательно, $\langle \tau_{fl} \rangle$ в случае быстрого сброса давления характеризуются бо-лее медленным ростом с увеличением объема пены по сравнению с медленным сбросом.

4. Анализ флуоресцентного отклика СКФ синтезируемых полилактидных пен

В качестве возможного подхода к зондированию СКФ синтезируемых полимерных пен может быть также рас-смотрен анализ спектральных характеристик флуорес-центного отклика насыщенных флуорофорами пен в за-висимости от интенсивности внешней лазерной накачки в полосе поглощения насыщающего флуорофора [29]. В этом подходе используется эффект усиления инду-цированной 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 интерпре-тируется как переход от спонтанной флуоресценции в среде к стохастической лазерной генерации (random lasing, [30–32]). Характерной особенностью этого пере-хода является насыщение качества спектрального от-клика $Q_{ep} = \bar{\lambda}_f / \Delta \lambda_f$ ($\bar{\lambda}_f$ — средняя длина волны флу-оресцентного отклика, $\Delta \lambda_f$ — спектра флуоресценции на половинном уровне от максимального значения)

при уровнях внешней лазерной накачки, существенно превышающих условный порог стохастической лазерной генерации, соответствующий $Q_{\varepsilon p} = 2$. Насыщение спектрального качества флуоресценции в накачиваемой среде предположительно обусловлено достижением предельного уровня населенности возбужденного состояния молекул флуорофора, определяемого отношением сечения индуцированного излучения молекул 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 насыщался родамином 6Ж в качестве флуорофора. Для увеличения эффективности взаимодействия излучения накачки с флуорофором в смесь полилактида с раствором роданина 6Ж в этаноле добавлялись наночастицы анатаза (продукт № 637254 от Sigma Aldrich, США). Состав формируемых исходных образцов: полилактид — 60 mg, раствор роданина 6Ж — 60 ml, наночастицы анатаза — 10 mg; образцы располагались в цилиндрических контейнерах диаметром 11 mm и высотой 1 mm на стеклянных подложках и предварительно гомогенизировались путем нагрева до 333 K в течение 600 s и аккуратного перемешивания. Гомогенизированные образцы помещались в СКФ реактор высокого давления (рис. 1, б), где пластифицировались в атмосфере сверхкритического CO_2 (давление (8.2 ± 0.1) МПа, температура (318 ± 1) K) в течение 1800 s. После этого производился сброс давления в реакторе до величины порядка 1 МПа со скоростью ≈ 0.02 МПа/s; дальнейший сброс давления CO_2 от 1 МПа до атмосферного производился со скоростью ≈ 0.0015 МПа/s. 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 μm .

Импульсно-периодическая накачка исходных образцов и синтезированной полилактидной пены осуществлялась пучком лазера LOTIS ТП 2134 ($\lambda_p = 532$ nm, диаметр пучка 5.0 ± 0.2 mm, длительность импульса 10 ns, частота следования 10 Hz, интенсивность накачки в течение действия импульсов изменялась от $1.5 \cdot 10^5$ до $5.2 \cdot 10^7$ W/cm^2). Спектры флуоресценции образцов регистрировались через волоконно-оптический патчкорд P100-2-UV-VIS спектрометром Ocean Optics QE65000 (позиция 4 на рис. 1, б).

На рис. 5 представлены нормированные спектры флуоресценции

$$I_f(\lambda, I_p) = I_f(\lambda, I_p) / \int_0^{\infty} I_f(\lambda, I_p) d\lambda \quad (10)$$

для исходного материала „полилактид/роданин 6Ж/наночастицы“ и синтезированной полилактидной пены при различных уровнях накачки, очевидным

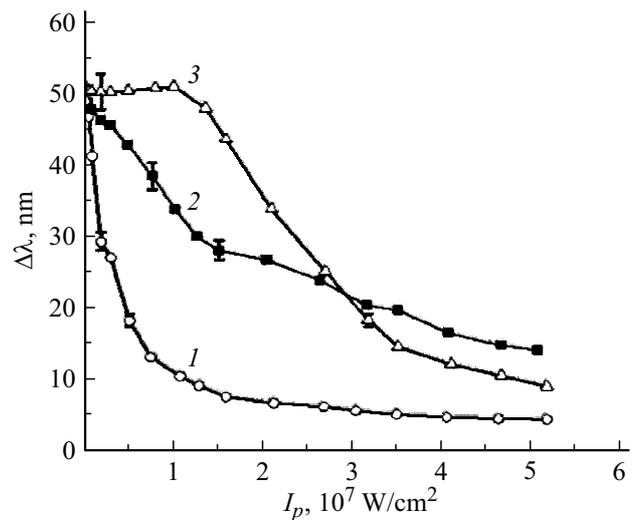


Рис. 6. Типичные зависимости $(\Delta\lambda = f(I_p))$ для гомогенизированных исходных материалов (1, 3) и синтезированной (2) пены. Доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9 и определены для групп из 5 образцов.

образом демонстрирующие переход от чисто спонтанной флуоресценции в накачиваемых системах к существенному вкладу индуцированной составляющей флуоресценции (режиму „стохастической лазерной генерации“). Рис. 6 иллюстрирует эффект сужения спектров флуоресцентного отклика исследованных образцов при возрастании интенсивности накачки.

С целью анализа влияния концентрации молекул флуорофора в накачиваемом объеме на эффект перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации также была получена зависимость $\Delta\lambda(I_p)$ (рис. 6, кривая 3) для исходного образца с пятикратным уменьшенным содержанием роданина 6Ж (объем раствора роданина 6Ж в этаноле составлял 12 ml). В данном случае концентрация центров флуоресценции в исходном образце приблизительно соответствует с учетом фактора расширения пены усредненной по объему концентрации центров флуоресценции в синтезированной пене при использовании в качестве исходных образцов с 60 ml 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 отсутствию насыщения полуширины спектра при высоких интенсивностях накачки в сравнении с образцами 1 и 3.

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 ml раствора флуорофора (рис. 6, кривая 1) $\Delta\lambda_f/\Delta I_p$ имеет максимальное значение

($\approx 1.07 \cdot 10^{-5} \text{ nm}/(\text{W}\cdot\text{cm}^2)$), для синтезированной пены $\Delta\lambda_f/\Delta I_p \approx 3.37 \cdot 10^{-6} \text{ nm}/(\text{W}\cdot\text{cm}^2)$, 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 $K = \langle s \rangle/l_{st}$ [29]. 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 σ_{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, [33]), 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 при высоких интенсивностях накачки по сравнению с исходными материалами. Одновременное увеличение $\langle s \rangle$ и l_{st} при преобразовании исходного материала во вспененную структуру влияет 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).

Заключение

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 синтезируемой 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.

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 волноводным эффектом (photon channeling). Волноводный эффект приводит к увеличению характерного времени пребывания квантов флуоресценции в полимерной матрице и соответственно к возрастанию вероятности актов индуцированного излучения. С другой стороны, волноводное распространение 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.

Рассмотренные подходы к лазерному зондированию синтезируемых полимерных пен и полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития методов оптической диффузионной диагностики много-

кратно рассеивающих сред со сложной структурой и динамикой.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-79-00051.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Thomson (Lord Kelvin). *Philos. Mag.* **24** (151), 503 (1887). DOI: 10.1080/14786448708628135
- [2] J.W. Gibbs. *The Collected Works of J.W. Gibbs* (Longmans, NY, 1931), v. 1.
- [3] H.Y. Kweon, M.K. Yoo, I.K. Park, T.H. Kim, H.C. Lee, H.-S. Lee, J.-S. Oh, T. Akaike, C.-S. Cho. *Biomaterials*, **24** (5), 801 (2003). DOI:10.1016/S0142-9612(02)00370-8
- [4] R. Langer, J.P. Vacanti. *Science*, **260** (5110), 920 (1993). DOI:10.1126/science.8493529
- [5] D.W. Hutmacher. *Biomaterials*, **21** (24), 2525, (2001). DOI:10.1016/S0142-9612(00)00121-6
- [6] R. Lanza, R. Langer, J.P. Vacanti. *Principles of Tissue Engineering: Fourth Edition* (Elsevier Acad., GA, 2014)
- [7] A.I. Cooper. *Adv. Mater.*, **15**, 1049 (2003). DOI:10.1002/adma.200300380
- [8] R.L. Reis, A.R.C. Duarte, J.F. Mano. *J. Supercrit. Fluids*, **54** (3), 281 (2010). DOI: 10.1016/j.supflu.2010.07.013
- [9] E.N. Antonov, V.N. Bagratashvili, I.A. Borschenko, B.N. Khlebtsov, N.G. Khlebtsov, S.A. Minaeva, V.K. Popov, A.V. Popova. *Adv. Laser.*, **1486**, 69 (2012). DOI:10.1063/1.4757825
- [10] R.K. Kankala, Y.S. Zhang, S.-B. Wang, A.-Z. Chen. *Adv. Healthc. Mater.*, **6** (16), 1700433 (2017). DOI:10.1002/adhm.201700433
- [11] K.M. Shakesheff, S.M. Howdle, M. Whitaker, R. Quirk. *J. Pharm. Pharmacol.*, **53** (11), 1427 (2001). DOI:10.1211/0022357011777963
- [12] P. Netti. *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications*, 1st ed. (Woodhead Publishing, Sawston, 2014)
- [13] A. Salerno, S. Zeppetelli, D.E. Maio, S. Lannace, P.A. Netti. *Compos. Sci. Technol.*, **13** (70), 1838 (2010). DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.06.014
- [14] S.N. Swain, S.M. Biswal, P.K. Nanda, P.L. Nayak. *J. Polymer Environ.*, **12**, 35, (2004). DOI:10.1023/B:JOOE.0000003126.14448.04
- [15] M. Karimi, M. Heuchel, T. Weigel, M. Schossig, D. Hoffmann, A. Lendlein. *J. Supercrit. Fluids*, **61**, 175 (2012). DOI:10.1016/j.supflu.2011.09.022
- [16] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
- [17] T. Lu, Y. Li, T. Chen. *Intern. J. Nanomedicine*, **8**, 337 (2013). DOI:10.2147/IJN.S38635
- [18] A. Tabernero, L. Baldino, S. Cardea, E. Martín del Valle, E. Reverchon. *Polymers*, **11** (3), 485 (2019). DOI 10.3390/polym11030485
- [19] D. Zimnyakov, R. Zdrajevsky, N. Minaev, E. Epifanov, V. Popov, O. Ushakova. *Polymers*, **12** (5), 1055 (2020). DOI: 0.3390/polym12051055
- [20] D. Zimnyakov, M. Alonova, E. Ushakova. *Polymers*, **13** (7), 1115 (2021). DOI: 10.3390/polym13071115
- [21] D. Zimnyakov, M. Alonova, E. Ushakova, O. Ushakov, A. Isaeva, E. Isaeva. *Photonics*, **8**, 549 (2021). DOI:10.3390/photonics8120549
- [22] A. Ishimaru. *Propagation and Scattering of Waves in Random Media* (Academic, NY, 1978), v. 1.
- [23] D.A. Zimnyakov, S.A. Yuvchenko, A.A. Isaeva, E.A. Isaeva, O.V. Ushakova. *Opt. Spectr.*, **125**, 795 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18110371
- [24] M.U. Vera, A. Saint-Jalmes, D.J. Durian. *Appl. Opt.*, **40** (24), 4210 (2001). DOI: 10.1364/AO.40.004210
- [25] F.C. MacKintosh, S. John. *Phys. Rev. B*, **40** (4), 2383 (1989). DOI:10.1103/PHYSREVB.40.2383
- [26] G. Maret, P.E. Wolf. *Z. Phys. B Condens. Matter.*, **65**, 409 (1987). DOI: 10.1007/BF01303762
- [27] D.A. Zimnyakov, M.A. Vilensky. *Opt. Lett.*, **31** (4), 429 (2006). DOI: 10.1364/OL.31.000429
- [28] D.J. Pine, D.A. Weitz, P.M. Chaikin, E. Herbolzheimer. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1134 (1988). DOI:10.1103/PhysRevLett.60.1134
- [29] С.С. Волчков, И.О. Славнецков, А.В. Калачева, А.Ш. Губанов, Д.А. Зимняков. *Письма в ЖТФ*, **48** (17), 41 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53287.19257
- [30] N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, A.S.L. Gomes, E. Sauvain. *Nature*, **368** (6470), 436 (1994). DOI: 10.1038/368436a0
- [31] M.A. Noginov. *Solid-State Random Lasers* (Springer, NY, USA, 2005), DOI: 10.1007/b106788
- [32] V.S. Letokhov. *Sov. Phys. JETP*, **26** (4), 835 (1968).
- [33] A.S. Gittings, R. Bandyopadhyay, D.J. Durian. *Europhys. Lett.*, **65** (5), 414 (2004). DOI: 10.1209/epl/i2003-10084-4