

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОВЫХ ГЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА (ДРС)

М. Н. Кириченко¹, О. А. Легонькова², М. Т. Махамадиев¹, Л. Л. Чайков¹

В работе методом динамического рассеяния света (ДРС) исследовалось поведение динамики поливинилпирролидного (ПВП) гидрогеля (2%) в течение времени с момента разведения. Показана стабильность динамических характеристик, постоянное наличие степенной составляющей в автокорреляционной функции (АКФ) интенсивности рассеянного света и появление артефактных времён релаксации при использовании программы разложения АКФ по экспонентам. Определена фрактальная размерность ПВП геля $D_f = 1.81$.

Ключевые слова: ПВП-гидрогель, автокорреляционная функция (АКФ) рассеянного света, степенная составляющая АКФ.

Введение. В последнее время разрабатываются новые медицинские изделия различного назначения на основе гидрогелей. Наибольшее применение гидрогели находят в лечении поверхностных ран различной этиологии, когда в силу своих физико-химических свойств, определяемых, как правило, наличием сшитой структуры, позволяют сохранить влажную среду, необходимую для лечения ран. Сейчас встаёт задача расширения применения гидрогелей, в частности, для ортопедии и травматологии. В условиях длительного срока использования (более 4-х месяцев) необходимо изучение поведения во времени релаксационных процессов в них (причём в изделиях на основе как природных, так и синтетических полимеров). Если ранее гидрогели на основе природных полимеров на примере полисахаридов изучались как нами, так и другими исследователями (см. [1] и ссылки в ней), то широко применяемый в медицине синтетический полимер –

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: muhriddin.mahamadiyev@gmail.com.

² Национальный медицинский исследовательский центр хирургии им. А. В. Вишневского, 117997 Россия, Москва, ул. Большая Серпуховская, 27.

поливинилпирролидон (ПВП) [2] с данной точки зрения изучен недостаточно. И здесь оптимален метод динамического рассеяния света (ДРС).

Кроме того, релаксационные свойства и фрактальные структуры в таких гелях ранее не рассматривались, а это очень важно для объяснения тиксотропности, которая ранее просто фиксировалась. Это также важно с точки зрения практического применения медицинского изделия в форме гелей, например, возможной упаковки, не изменяющей свойств геля.

Однако для применения ДРС нужно иметь адекватное описание связи структуры и релаксационных процессов в гелях с особенностями рассеяния света, в частности, с интенсивностью и спектрами (или корреляционными функциями) рассеяния света.

Цель настоящей работы – исследование методом динамического рассеяния света (ДРС) динамики ПВП-гидрогеля и её изменения во времени после его разведения и определение оптимальных выражений для описания автокорреляционных функций (АКФ) интенсивности рассеянного света.

Основа метода ДРС – измерение АКФ интенсивности рассеянного света:

$$G_I(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = I^2(1 + A|g_E(\tau)|^2),$$

$$g_E(\tau) = \langle E(t)E^*(t + \tau) \rangle / \langle I \rangle = \mathcal{F}\{S(\omega)\}, \quad (1)$$

где $\mathcal{F}\{f(\omega)\}$ – преобразование Фурье, $S(\omega)$ – спектр мощности рассеянного света. При измерении АКФ, в том числе в гелях, коррелятор показывает нормированную АКФ $g_I(\tau)$. Считалось [3, 4], что при малых τ ($\tau < 0.01$ с) она имеет вид:

$$g_I(\tau) = \frac{G_I(\tau)}{\langle I \rangle^2} - 1 = \exp(-2Dq^2\tau),$$

где

$$D = (K + \frac{4}{3}\mu)/\zeta \neq \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (2)$$

где K и μ – объёмный и сдвиговый модули упругости, а ζ – коэффициент трения между волокном, образующим гель, и растворителем, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – сдвиговая вязкость. Считается также, что в момент гелеобразования (начала роста интенсивности рассеяния) в АКФ появляется степенная составляющая:

$$g_I(\tau) = \frac{G_I(\tau)}{\langle I \rangle^2} - 1 = A[C_2 \exp(-\Gamma\tau) + (1 - C_2)(1 + \tau/\tau')^{-\varphi}]^2,$$

$$\Gamma = Dq^2, \quad (3)$$

а затем, после гелезации, АКФ превращается в набор экспонент, во всяком случае, в полимерных гелях [3] (τ' – характерное время начала степенной составляющей). Появление степенного слагаемого в (3) при образовании геля и связь степени φ с фрактальной размерностью D_f структуры геля описали Мутукумар [5, 6] и Мартин [7]:

$$1 - \varphi = \frac{d(d + 2 - 2D_f)}{2(d + 2 - D_f)}, \quad (4)$$

где d – размерность пространства. Или для $d = 3$,

$$D_f = \frac{5 + 10\varphi}{2(2 + \varphi)}. \quad (5)$$

При этом в рассеянном свете есть ещё когерентная составляющая, обусловленная рассеянием на неподвижных узлах решётки полимерных молекул геля и медленно движущихся элементах этой решётки. Наличие этой гетеродинирующей составляющей приводит к появлению в (3) дополнительного слагаемого $C_1 \exp(-\Gamma\tau)$ [3].

В нашей работе экспериментально исследовался вид АКФ в разное время после разведения геля.

Методы эксперимента.

Приготовление геля. Для приготовления геля использовался ПВП в форме порошка, CAS № 9003-39-8 с молекулярной массой 30 кДа (производство КНР). ПВП в порошке сшивался термически при 160 °С в течение 6 часов. Термообработка приводит к сшиванию макромолекул ПВП с участием группы $\text{CH}_2 - \text{CH} -$, т.е. по главной цепи полимера (рис. 1(а)) и по лактамному кольцу (рис. 1(б)) [8]. Степень сшивания, т.е. молекулярная масса M_c фрагмента между узлами сетки, определялась по методу Нильсена [9] по соотношению температуры стеклования исходного ($T_{g0} = 168.18$ °С) и сшитого ($T_g = 171.32$ °С) порошка

$$T_g - T_{g0} = KN/M_c, \quad KN = 3.9 \cdot 10^4 \text{ (г} \cdot \text{К)/моль}. \quad (6)$$

В соответствии с (6) оказывается $M_c = 12000$ г/моль, т.е. 12 кДа или 120 звеньев мономера.

Сшитый порошок подвергали набуханию в воде, получая 15% гель ПВП. Такой гель не прозрачен, и он разводился бидистиллированной водой (удельное сопротивление $\rho > 2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$) до 2% ПВП.

Измерения методом ДРС. Измерения АКФ рассеянного света проводились на ДРС-установке, построенной по традиционной схеме [10], в цилиндрической кювете диаметром 15 мм, помещённой в иммерсионную кювету диаметром 35 мм. Использовался коррелятор Photocor FM фирмы “Фотокор” Москва, и фотодетектор той же фирмы [11].

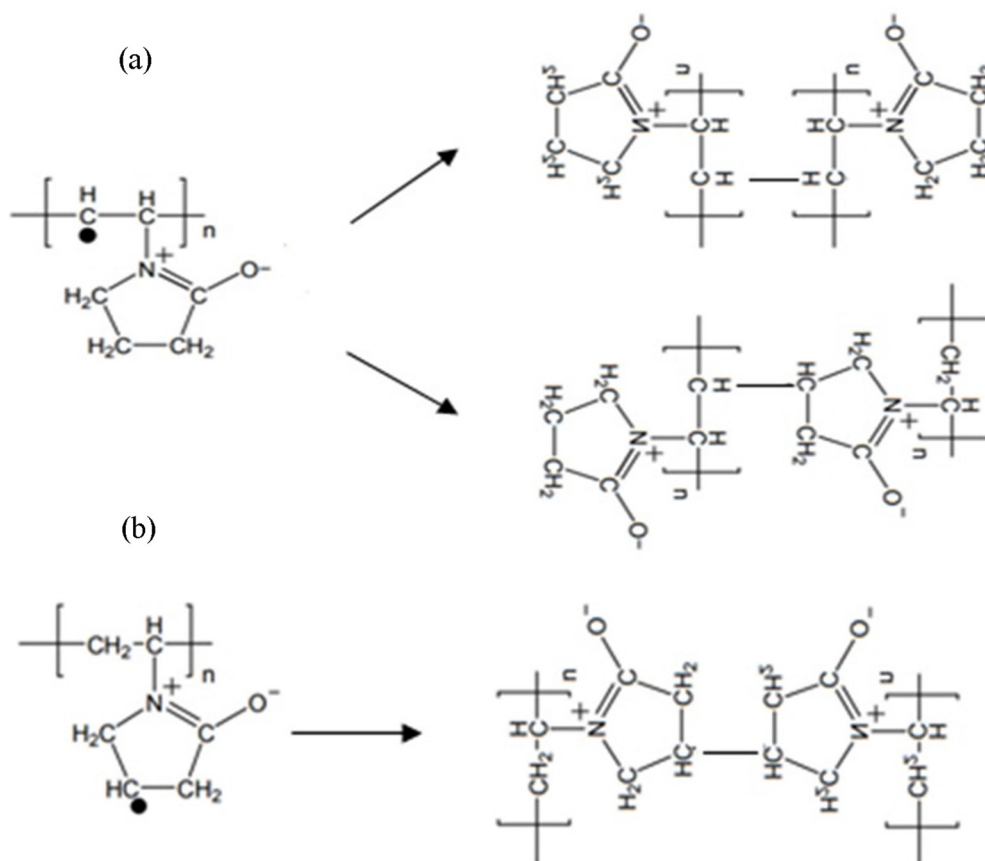


Рис. 1: Сшивание ПВП в порошке по главной цепи (а) и по лактамному кольцу (б).

АКФ накапливались в режиме циклов по 20 секунд, чтобы избежать появления фоновой части АКФ за счёт изменения интенсивности рассеяния во время накопления, поскольку на временной зависимости интенсивности рассеяния видны медленные флуктуации с характерным временем > 20 секунд. Эти последние связаны с медленным движением геля в кювете.

Исследовалась динамика ПВП-гидрогеля с концентрацией 2% по массе при разных временах после разведения из 15-процентного геля ПВП. АКФ рассеянного света измерялись под углами 45, 90 и 120°. В настоящей работе мы за недостатком места ограничимся обсуждением измерений, выполненных под углом 90°.

Результаты и обсуждение. Корреляционные функции, полученные в разное время после разведения в ПВП-гидрогелях под углом рассеяния 90°, приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что, во-первых, степенная составляющая (прямая в двойном логарифмическом масштабе) присутствует в АКФ на всём протяжении существования

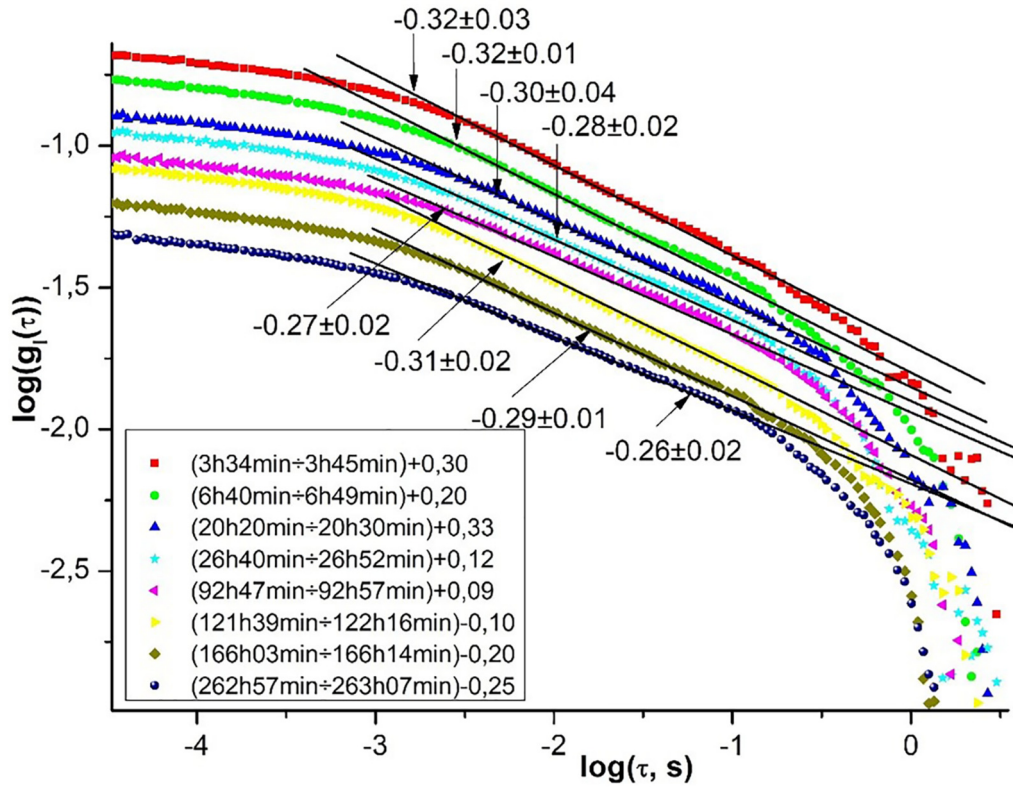


Рис. 2: АКФ интенсивности рассеянного света в ПВП-гидрогеле для разных времён с момента разбавления. Угол рассеяния 90° . Кривые сдвинуты по вертикали для удобства. В рамке указаны времена после разбавления и сдвиги кривых. Цифры со стрелками означают наклон (SL) прямой области АКФ.

геля. Здесь нужно заметить, что в 1991 г. J. Martin с сотрудниками сообщили о существовании степенной составляющей в АКФ после гелеобразования для «ветвистого» (branched) геля [12], но потом об этом как-то забыли.

Во-вторых, при больших временах ($\tau_R \sim 1$ с) имеется ещё одно характерное время релаксации. Из измерений с разным временем накопления АКФ следует, что это падение АКФ связано не с реальным процессом релаксации, а с ограничением времени измерения 20 секундами. Но хотя это и артефакт, падение АКФ с характерным временем релаксации $\tau_R \sim 1$ с нужно учитывать при описании АКФ. Мы пока не можем указать точную форму этой части АКФ, но для её учёта ввели в (3) экспоненциальное слагаемое с характерным временем $\tau_R \sim 1$ с, достаточно хорошо описывающее эту составляющую. Результаты соответствующего исследования будут опубликованы отдельно.

Кроме того, если имеет место гетеродинамирование рассеяния на флуктуациях с экспоненциальной релаксацией, то это же самое относится и к рассеянию, дающему степенной вклад в АКФ. Тогда, считая эти процессы независимыми и учитывая, что $1/2\Gamma \ll \tau'$, формулу (3) следует переписать в виде:

$$g_I(\tau) = A[C_1 \exp(-\Gamma\tau) + C_2 \exp(-2\Gamma\tau) + C_\varphi(1 + \tau/\tau')^{-\varphi} + C_{2\varphi}(1 + \tau/\tau')^{-2\varphi} + (1 - C_1 - C_2 - C_\varphi - C_{2\varphi}) \exp(-\tau/\tau_R)]. \quad (7)$$

Поскольку используемая нами программа разложения АКФ по экспонентам DynaLS [11] не разделяет экспоненты, характерное время которых отличается в 2 раза и менее, аппроксимация полученных АКФ проводилась несколько упрощённой формулой:

$$g_I(\tau) = A[A_5 \exp(-2\tau/\tau_5) + A_e \exp(-2\tau/\tau_e) + A_p(1 + \tau/\tau')^{-\varphi} + A_{2p}(1 + \tau/\tau')^{-2\varphi} + A_R \exp(-\tau/\tau_R)]. \quad (8)$$

Первое слагаемое в (8) с характерным $\tau_5 \sim 10^{-5}$ с возникает потому, что в реальном геле существует несколько процессов с экспоненциальной релаксацией, обусловленных движением различных элементов структуры геля. Результаты аппроксимации АКФ формулой (8) приведены в табл. 1.

Здесь мы не будем рассматривать поведение A_5 и τ_5 , поскольку это время лежит на краю области подгонки или даже вне её и искажается влиянием самокорреляций детектора. К сожалению, аппроксимация функцией с 10 параметрами даёт большие ошибки, но по результатам, представленным в табл. 1, можно сказать следующее:

1. Не прослеживаются заметных трендов изменения τ_e , τ' и φ во времени.
2. Среднее по таблице значение $\varphi = 0.33$. Тогда $D_f = 1.781$. Устойчивое значение $\varphi = 0.35$. Это даёт $D_f = 1.81$.

И самое интересное:

3. Степень φ оказывается близкой или даже большей, чем величина наклона прямой (далее SL) на рис. 2, хотя в соответствии с классической формулой (3) следовало бы ожидать, что φ будет близка к половине наблюдаемого наклона.

Первое объясняется быстрой (несколько минут) стабилизацией ПВП-гелей в отличие от гелей полисахаридов, которые, судя по изменению вязкости, релаксируют к устойчивому состоянию на протяжении недель и даже месяца. Обсуждать поведение артефактного времени τ_R нет смысла.

Что же касается соотношения величин φ и SL, то оно объясняется соотношением между A_p , A_{2p} , τ' и A_R , τ_R . Это можно показать наглядно, если переписать (8), пренебрегая первыми членами (они в диапазоне существования прямой малы), в виде:

$$g_I(\tau) = AA_p(1 + \tau/\tau')^{-\varphi} \left[1 + \frac{A_{2p}}{A_p}(1 + \tau/\tau')^{-\varphi} + \frac{A_R}{A_p} \exp(-\tau/\tau_R)(1 + \tau/\tau')^\varphi \right]. \quad (9)$$

Тогда при типичных значениях $\varphi = 0.29$, $A = 0.1$, $A_p = 0.124$, $A_{2p} = 0.45$, $\tau' = 0.00213$, $A_R = 0.16$ (или 0.08), $\tau_R = 0.47$ в двойном логарифмическом масштабе кривые логарифмов сомножителей (9) примут вид, показанный на рис. 3. Из рис. 3 видно, что наблюдаемый наклон SL будет близок к φ , но, в зависимости от величины A_R может быть как больше, так и меньше φ .

Т а б л и ц а 1

Результаты аппроксимации АКФ формулой (8) (кроме $A \sim 0.09$, A_5 и τ_5) в разное время после разбавления

Time	A_e	A_p	A_{2p}	A_R	$\tau_e(s)$	$\tau'(s)$	$\tau_R(s)$	φ
3h	0.047 ±0.100	0.012 ±0.130	0.763 ±0.012	0.178 ±0.021	5.2e-4 ±0.005	0.0025 ±0.0028	1 ±0.007	0.35 ±0.17
6h	0.069 ±0.092	0.028 ±0.018	0.735 ±0.003	0.169 ±0.005	2.04e-4 ±3.39e-4	0.0019 ±3.86e-4	0.71 ±0.029	0.35 ±0.02
20h	0.167 ±0.078	0.002 ±0.026	0.666 ±0.002	0.166 ±0.007	0.0011 ±0.001	0.0042 ±0.0016	0.88 ±0.05	0.34 ±0.02
26h	0.115 ±0.069	0.057 ±0.100	0.647 ±0.004	0.180 ±0.009	2.19e-4 ±2.09e-4	0.0013 ±4.49e-4	0.40 ±0.01	0.27 ±0.06
92h	0.125 ±0.083	0.038 ±0.025	0.629 ±0.007	0.209 ±0.019	1.018e-4 ±1.86e-4	0.0015 ±7.90e-4	0.55 ±0.03	0.28 ±0.003
121h	0.137 ±0.070	0.029 ±0.015	0.677 ±0.005	0.157 ±0.005	6.72e-4 ±7.19e-4	0.0031 ±8.69e-4	0.84 ±0.037	0.35 ±0.02
166h	0.078 ±0.323	0.010 ±0.005	0.689 ±0.017	0.223 ±0.005	1.68e-4 ±5.49e-4	0.00158 ±3.12e-4	0.460 ±0.013	0.35 ±0.02
262h	0.153 ±0.031	0.133 ±0.256	0.514 ±0.002	0.200 ±0.007	2.2e-4 ±9.9e-5	0.0021 ±9.5e-4	0.48 ±0.012	0.35 ±0.17

Необходимо отметить, что при обработке полученных АКФ программой DynaLS были получены характерные времена, поведение которых со временем было совершенно

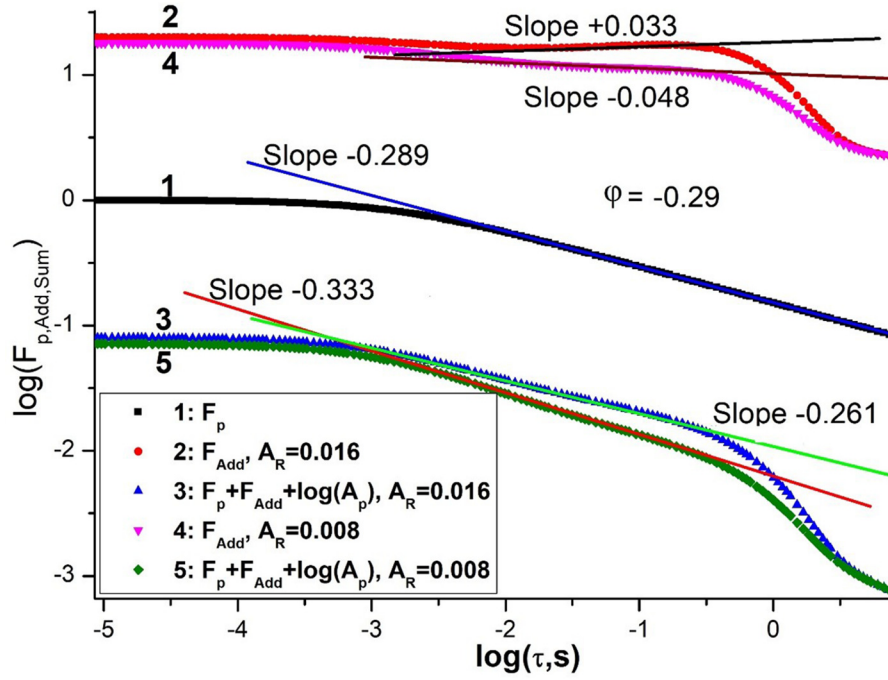


Рис. 3: Логарифмы множителей формулы (9) и их сумма. $F_p = \log(A(1 + \tau/\tau')^{-\varphi})$, F_{add} – логарифм множителя в квадратных скобках в (9), $\varphi = 0.29$, $A_R = 0.016$ или 0.008 указано с учётом умножения на $A = 0.1$. Остальные параметры в тексте.

непонятно. Для прояснения ситуации мы построили модельную АКФ, имитирующую АКФ света, рассеянного ПВП-гелем под углом 90° через 262 часа после разбавления (рис. 4):

$$g_I(\tau) = A[0.01086 \exp(-2\tau/\tau_5) + 0.01422 \exp(-2\tau/\tau_e) + 0.0124(1 + \tau/\tau')^{-\varphi} + 0.04533(1 + \tau/\tau')^{-2\varphi} + 0.01858 \exp(-\tau/\tau_R)], \quad (10)$$

где $\tau_5 = 1.487 \cdot 10^{-5}$ с, $\tau_e = 9.85646 \cdot 10^{-5}$ с, $\tau' = 0.00213$ с, $\tau_R = 0.47577$ с, $\varphi = 0.35655$.

Видно, что модельная функция (зелёная кривая) с точно известными параметрами имитирует экспериментальную (красные точки) очень хорошо. Программа DynaLS довольно успешно определила τ_5 (0.009 мс), τ_e (0.115 мс) и τ_R (660 мс) (зелёные прямоугольники на рис. 4), однако выдала ещё три пика распределения времён релаксации: 1.38 мс, 5.02 мс и 41.4 мс. Так она разложила степенную функцию по экспонентам. Логично заключить, что тоже самое происходит и с экспериментальной АКФ.

Аналогичные результаты получены и при моделировании АКФ, полученной через 26 часов после разведения: три не заложенные в модель экспоненты вместо степенной

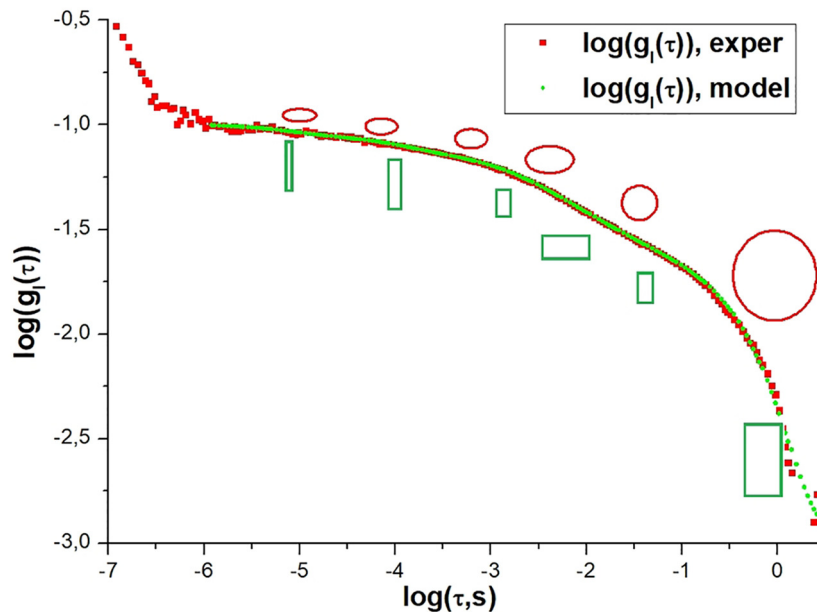


Рис. 4: Экспериментально полученная (красные квадратики) и модельная (зелёные кружки) АКФ через 262 часа после разведения. Овалами и прямоугольниками отмечено положение пиков распределения интенсивности по временам релаксации, полученное при обработке экспериментальной и модельной АКФ, соответственно. Ширина фигур соответствует ширине пиков распределения, а высота – высоте пиков.

составляющей. Ясно, что то же самое относится и ко всем остальным АКФ рис. 2. Т.е. в области τ , в которой превалирует степенная составляющая (т.е. в области прямой на графике АКФ в двойном логарифмическом масштабе), программа разложения АКФ по экспонентам даёт 3 – 4 времени релаксации, которые реально не существуют.

Все характерные времена, полученные при обработке всех АКФ программой ДунаLS, приведены на рис. 5.

Из рис. 5 с учётом области артефактных времён релаксации, видно, что реально существующие в ПВП-геле времена релаксации не меняются со временем или меняются очень слабо.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе показано, что, во-первых, степенная составляющая АКФ и, соответственно, самоподобная фрактальная структура в 2%-ом ПВП-гидрогеле сохраняется на всём протяжении существования геля, а не только в момент гелеобразования. При этом степень φ определяется фрактальной размерностью геля D_f . В нашем случае для 2%-го ПВП гидрогеля $D_f = 1.81$.

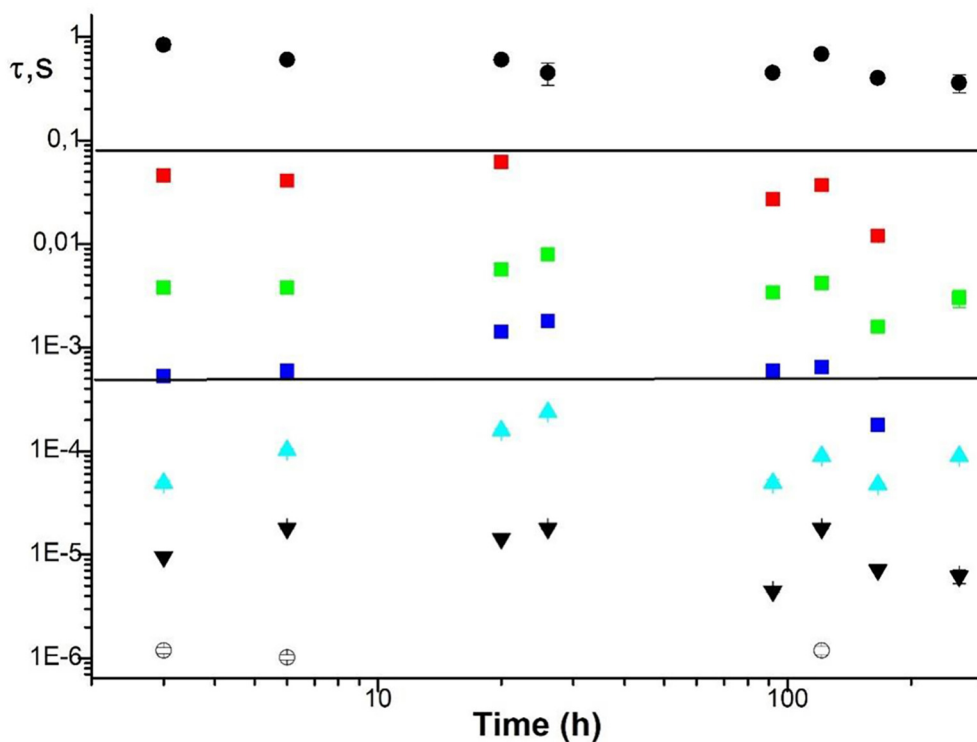


Рис. 5: Времена релаксации, полученные при обработке программой *DynaLS* АКФ, полученных в разное время после разбавления. Горизонтальными прямыми выделена область степенной составляющей, в которой полученные времена являются артефактными. Точки выше обеих прямых – артефактные времена, обусловленные 20-секундной продолжительностью каждого отдельного измерения.

Во-вторых, при обработке АКФ интенсивности света, рассеянного ПВП-гелем, необходимо учитывать наличие большого ($\tau_R \sim 1$ с или более) артефактного времени релаксации, обусловленного конечным временем измерения АКФ.

В-третьих, при обработке АКФ интенсивности света, рассеянного ПВП-гелем, программой разложения АКФ по временам релаксации эта программа показывает 3, а иногда и 4 артефактных пика распределения интенсивности по временам релаксации в области, где превалирует степенная составляющая.

В-четвёртых, 2%-ый ПВП гель стабилен, и реальные характерные времена релаксации происходящих в нём процессов не зависят или слабо зависят от времени.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Митцуширо Шибаяма и др. Никите В. Пенькову за крайне полезные замечания и советы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] G. A. Davydova, I. V. Fadeeva, E. S. Trofimchuk, et al., *Polymers* **17**, 1744 (2025). <https://doi.org/10.3390/polym17131744>.
- [2] O. A. Legon'kova, A. S. Ogannisyan, B. G. Akhmedov, *Polymer Science, Series D* **17**(2), 225 (2024). DOI: 10.1134/S1995421224700370.
- [3] M. Shibayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**(12), 1799 (2006). doi:10.1246/bcsj.79.1799.
- [4] Takuma Kureha, Kyohei Hayashi, Masashi Ohira, et al., *Macromolecules* **51**, 8932 (2018). DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02035.
- [5] M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.* **83**(6), 3161 (1985). <https://doi.org/10.1063/1.449222>.
- [6] M. Muthukumar, *Macromolecules* **22**, 4658 (1989). DOI: 10.1021/ma00202a050.
- [7] J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 373 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.373>.
- [8] О. А. Легонькова, А. С. Оганнисян, Б. Г. Ахмедов, *Клеи. Герметики. Технологии*, № 9, 2 (2023).
- [9] L. E. Nielsen, *Journal of Macromolecular Science, Part C: PolymerReviews* **3**(1), 69 (1969). DOI: 10.1080/15583726908545897.
- [10] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, А. В. Масалов, Л. Л. Чайков, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **36**(4), 3 (2009). DOI: 10.3103/S1068335609040010.
- [11] Photocor-FC. Available online: <https://www.photocor.com/products/photocor-fc> (accessed on October 1, 2025).
- [12] J. E. Martin, J. Wilcoxon, J. Odinek, *Phys. Rev. A* **43**(2), 858 (1991). DOI: 10.1103/physreva.43.858.

Поступила в редакцию 18 октября 2025 г.

После доработки 24 октября 2025 г.

Принята к публикации 25 октября 2025 г.