

ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОЛИЛАКТИДНЫМИ ПЕНАМИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО ВСПЕНИВАНИЯ: АНАЛИЗ ПОДВИЖНОСТИ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

Д.А. Зимняков — Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия; Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, Россия. ORCID: 0000-0002-9787-7903. Эл. почта: zimnykov@mail.ru (*для переписки*)

М.В. Алонова — Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия. ORCID: 0000-0001-7772-3985. Эл. почта: alonova_marina@mail.ru

© 2024 г. Поступила в редакцию 24.07.2024 г. Прошла рецензирование 15.08.2024 г.
Принята к публикации 15.08.2024 г.

Многokратное рассеяние лазерного излучения на структуре формирующихся пористых матриц приводит к возникновению пространственно-временных флуктуаций интенсивности в поле рассеянного излучения (динамической спекл-модуляции). С использованием эффекта динамического рассеяния лазерного излучения в объеме эволюционирующих пен анализируется процесс формирования высокопористых полилактидных матриц в процессе их синтеза методом сверхкритического (СК) флюидного вспенивания в среде диоксида углерода. В качестве параметра, несущего информацию об усредненной по ансамблю подвижности рассеивающих центров (границ развивающихся пор), рассмотрено среднее время жизни динамических спеклов τ_{fl} , которые регистрируются с использованием быстродействующей КМОП-камеры. Разработана феноменологическая модель, устанавливающая взаимосвязь между текущими значениями τ_{fl} , макроскопическими параметрами пены (объема и скорости его изменения) и усредненной по ансамблю пор микроскопической подвижностью межфазных границ (первая производная от среднего размера пор по времени). Представлены результаты интерпретации экспериментальных данных с использованием разработанной модели о динамике расширения полилактидных пен при быстром (0,03 МПа/с) и медленном (0,006 МПа/с) сбросе давления СК-СО₂ в реакторе. Установлено, что в случае быстрого сброса давления структурные перестройки в объеме пены продолжают даже после достижения ею максимального значения фактора расширения. Дана качественная интерпретация этой особенности на основе представлений о термодинамической неравновесности пористых матриц в процессе их образования.

К л ю ч е в ы е с л о в а: полилактид, вспенивание, сверхкритический диоксид углерода, лазерное излучение, динамическое рассеяние, подвижность межфазных границ.

ВВЕДЕНИЕ

Вспенивание полимеров, предварительно пластифицированных в атмосфере сверхкритических (СК) вспенивающих агентов, является одним из возможных подходов к синтезу высокопористых функциональных материалов для различных применений. Начиная с середины девяностых годов прошлого века по настоящее время значительное число экспериментальных работ было

посвящено исследованиям влияния параметров процесса СК-флюидного вспенивания на структурные и функциональные характеристики синтезируемых полимерных пен [1—12]. В ряде случаев в качестве исходных материалов для вспенивания исследовались биорезорбируемые полимеры (например, различные модификации полилактида, поликапролактама, их смеси и др.), а синтезированные продукты рассматривались как основа для создания систем доставки веществ и обеспечения оптимальных условий для регенерации тканей (тканезамещающих скаффолдов) [1, 6—12].

Процесс СК-флюидного вспенивания включает в себя следующие основные стадии:

1) выдержка исходного полимера в атмосфере пластифицирующего/вспенивающего агента в течение заданного интервала времени при заданных температуре и давлении агента; в результате диффузии молекул агента в объем полимера формируется однофазная система (раствор агента в полимере), термодинамически стабильная при начальных условиях; эта система характеризуется существенно меньшими значениями вязкости и поверхностной энергии границ раздела раствора с пластифицирующим агентом по сравнению с исходным полимером;

2) сброс давления в реакторе по заданному сценарию; на начальной стадии имеет место образование зародышей пор (нуклеация) в растворе агента в полимере со стабильным их ростом по мере достижения определенных значений объемной доли зародышей в растворе и их среднего размера, при дальнейшем сбросе давления происходит формирование и интенсивное расширение полимерной пены;

3) при убывании давления в реакторе до значений, близких к атмосферному, стадия интенсивного роста пены переходит в стадию стабилизации ее структуры, в ходе которой остаточное количество пластифицирующего/вспенивающего агента постепенно диффундирует из полимера в окружающую среду.

Следует отметить, что при переходе от стадии интенсивного расширения к стабилизации структуры пены возможно проявление эффекта перехода от расширения к частичному коллапсу пены [13]. Этот эффект обусловлен возрастанием коэффициента поверхностного натяжения границ раздела фаз в пене по мере ее расширения и убывания массовой доли агента в полимерной матрице.

Основными управляющими параметрами для процесса синтеза пены по описанной выше процедуре являются исходные температура и давление на стадии пластификации и скорость сброса давления в реакторе на стадии вспенивания. Отметим, что при малых величинах скорости сброса давления вспенивания не происходит, вспенивающий агент диффундирует из раствора «полимер—агент» в окружающую среду и рассматриваемая система в течение всего процесса медленного сброса остается однофазной и термодинамически стабильной (раствором агента в полимере с медленно убывающей массовой долей агента). Влияние скорости сброса давления на интенсивность нуклеации (и, соответственно, на структуру формируемой пены) может быть рассмотрено в рамках представлений о положении траектории точки, отображающей эволюцию системы в ходе сброса относительно бинадали и спинодали системы «полимер—агент» в системе координат «массовая доля агента в полимере—давление» [14].

В прошедшее тридцатилетие были разработаны и успешно применены в лабораторных условиях различные подходы к мониторингу текущего состояния СК-флюидов в зависимости от температуры и давления непосредственно в рабочем объеме реактора. К подобным подходам относятся акустическое и оптоакустическое зондирование рабочего объема реактора [15], волоконно-оптическая рефлектометрия [16–18], спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) СК-флюидов в свободном состоянии и в пористой среде [19, 20], спектроскопия оптического смещения [21, 22], плазменно-ионизационное детектирование с использованием полого многоканального кварцевого капилляра [23]. В то же время, перечисленные подходы неприменимы для диагностики текущего состояния систем «вспениваемый полимер—сверхкритический вспенивающий агент» непосредственно в процессе эволюции полимерной пены по причине сильного рассеяния зондирующего акустическое или оптического излучения в ее объеме.

Как следствие, анализ влияния технологических параметров вспенивания на структуру формируемых пен производится на образцах уже синтезированных пен с применением стандартных материаловедческих методов (например, электронной микроскопии) [10–12]. Вместе с тем, разработка методов анализа динамики формирования и развития границ раздела фаз непосредственно в процессе интенсивного расширения пены представляет интерес не только с прикладной точки зрения рационального управления процессом. Не исследованные ранее фундаментальные особенности этой динамики, определяемой совместным проявлением комплекса различных эффектов на микроскопическом, мезоскопическом и макроскопическом уровнях, интересны для дальнейшего развития физики поверхности, физики конденсированного состояния и других смежных областей. Один из возможных подходов к получению информации о мгновенных значениях усредненных по ансамблю характеристик подвижности межфазных границ в расширяющейся пене может быть основан на эффекте динамического рассеяния лазерного излучения этими границами. Стохастическая низкочастотная модуляция фазы зондирующего лазерного пучка при его многократном рассеянии в объеме расширяющейся пены приводит к формированию в рассеянном световом поле пространственно-временных флуктуаций интенсивности (динамической спекл-модуляции лазерного излучения). Непосредственная взаимосвязь временной динамики флуктуаций интенсивности спекл-модулированного рассеянного излучения с движением рассеивающих центров на масштабе порядка длины волны зондирующего излучения позволяет применить корреляционный анализ флуктуаций интенсивности для оценок подвижности рассеивателей в структурно-неупорядоченных субстанциях. Начало применения лазеров для анализа свойств динамических спеклов, возникающих при многократном рассеянии излучения в нестационарных случайно-неоднородных средах, вызвало появление большого числа теоретических и экспериментальных работ по исследованию локальной динамики частиц на различных пространственных масштабах в системах различной природы, включая суспензии частиц в жидкостях [24, 25], частицы в вязкоупругих полимерных матрицах [26], коллоидные частицы в пористых матрицах [27], ансамбли эритроцитов в биотканях *in situ* [28, 29] (в том числе и для диагностики мозгового кровообращения, [30, 31]) и др.

Цели данной работы — исследование особенностей многократного динамического рассеяния лазерного излучения в эволюционирующих полимерных

пенах, а также разработка на этой основе и экспериментальная верификация метода мониторинга динамики межфазных границ в расширяющихся полимерных пенах. В качестве объектов исследования использованы полилактидные пены, синтезируемые в атмосфере сверхкритического диоксида углерода.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В соответствии с классической теорией диффузионно-волновой спектроскопии (см., например, [24—27]), временной масштаб флуктуаций интенсивности когерентного излучения (время корреляции), многократно рассеянного нестационарной случайно-неоднородной средой, зависит как от характерного размера среды L , так и от транспортной длины l^* распространения зондирующего света в среде. Транспортная длина l^* определяет характерный масштаб преобразования направленного излучения в диффузное при распространении света в среде и зависит от ее структурных и оптических характеристик (в частности, отношения среднего размера рассеивающих центров к длине волны зондирующего излучения, объемной доли центров в среде, показателей преломления центров и матричной субстанции) [32].

Вспененные жидкости и полимерные пены представляют собой специфические случайно-неоднородные среды, в которых матричной субстанцией является газовая фаза, а рассеивающими центрами — стенки пор (газовых пузырей), области их объединения (каналы Плато—Гиббса), а также узлы трехмерной сетки каналов Плато—Гиббса [33—36]. Следует отметить, что важную роль в переносе излучения в пенах играет квазиволновое распространение излучения в стенках пор и по сетке каналов Плато—Гиббса [37]. В работах группы Д. Дуриана по оптике вспененных жидкостей (см., например, [38]) установлено эмпирическое соотношение между транспортной длиной l^* распространения излучения в пене и средним размером газовых пузырей $\langle D \rangle$ для достаточно широкого интервала значений объемной доли жидкости в пене:

$$l^* \propto \langle D \rangle. \quad (1)$$

Учитывая идентичность механизмов распространения излучения во вспененных жидкостях и полимерных пенах, в дальнейшем будем предполагать приближенно линейную взаимосвязь между l^* и $\langle D \rangle$. Следует также отметить слабую зависимость транспортной длины от длины волны зондирующего излучения в видимом диапазоне, экспериментально установленную Д. Дурианом с сотрудниками [38]. Эта особенность обусловлена отмеченным выше специфическим режимом распространения света в пенах, в основном контролируемым эффектами отражения и преломления в стенках пор, каналах Плато—Гиббса и узлах сетки каналов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты по синтезу полилактидных пен в лабораторных условиях проводили с использованием диоксида углерода (ч. д. а., производитель — компания «Криоген», Россия) как пластифицирующего/вспенивающего агента по методике, описанной в [39]. В качестве исходного материала применяли гранулированный аморфный D,L-полилактид PURASORB PDL 04 (производитель — Corbion Purac, Нидерланды, номер CAS—26680-10-4, номер по каталогу

производителя — 1824008). Навеску полилактида массой около 20 мг в открытом цилиндрическом металлическом контейнере с внутренним диаметром 6 мм и высотой около 3,5 мм располагали в разборном реакторе высокого давления из нержавеющей стали. Пластификация исходных образцов гранулированного полилактида осуществляли в атмосфере СК-СО₂ в течение 1 ч при давлении $P_{in} \approx 8,0$ МПа и температуре $T_{in} \approx 313$ К. После этого производили контролируемый сброс давления СО₂ с заданной скоростью dP/dt , в ходе которого происходило образование полилактидной пены.

Исследовано два режима вспенивания с различными значениями dP/dt ($\sim 0,006$ МПа/с и $\sim 0,03$ МПа/с), приводящие к формированию полилактидных пен с существенно различающимися характеристиками, в частности, значениями фактора расширения $\Psi = V_f(t \rightarrow \infty)/V_0$, где $V_f(t \rightarrow \infty)$ — объем пены по завершению вспенивания, а V_0 — исходный объем полимера (100 мм³). Так, при $dP/dt \approx 0,006$ МПа/с (по введенной ранее терминологии [39, 40], квази-изотермический режим), получаемые в эксперименте значения Ψ превышают 4, в то время как при $dP/dt \approx 0,03$ МПа/с (квази-адиабатический режим) значения фактора расширения равны ~ 2 . Отметим, что термин «квази-изотермическое расширение» соответствует режиму с малой скоростью сброса давления, при котором система «объем расширяющейся пены — окружающая среда» находится в близком к термодинамически равновесному состоянию и температуры в обеих средах близки. В то же время, при быстром расширении вследствие ограниченного теплообмена между средами температура в объеме пены может быть существенно ниже температуры окружающей среды.

В процессе вспенивания через одно из боковых окон реактора высокого давления производили регистрацию лазерного излучения, динамически рассеянного в объеме расширяющейся пены. Подсветку объема осуществляли пучком излучения гелий—неонового лазера (тип лазера — ГН-2П, производитель — НПО «Плазма», г. Рязань, Россия), длина волны излучения $\lambda \approx 0,63$ мкм, линейная поляризация, выходная мощность 2 мВт, диаметр расширенного с помощью телескопической системы пучка — 5 мм). Ввод пучка излучения осуществляли через верхнее окно реактора высокого давления, а регистрацию рассеянного лазерного света — через одно из боковых окон с помощью быстродействующей черно-белой КМОП-камеры Optronis CamRecord CR3000×2 (производитель Optronis GmbH, Германия) с разрешением 1696×1710 пикселей при кадровой частоте не более 543 с⁻¹; размер пикселя 8 мкм, динамический диапазон — 256 градаций серого цвета (8 бит на пиксель). Запись видеорядов, содержащих информацию о пространственно-временной динамике рассеянного лазерного излучения, осуществляли с кадровой частотой 60 с⁻¹ для квази-изотермического режима сброса давления и 120 с⁻¹ — для квази-адиабатического режима. Одновременно с записью видеорядов производили регистрацию изображения пены в проходящем белом свете через пару других боковых окон реактора (рис. 1) с использованием цветной КМОП-камеры XCAM1080PHV со встроенным макрообъективом (производитель — TopTek Photonics, Китай) с разрешением 1920×1080 пикселей; размер пикселя 2,4 мкм, динамический диапазон — 256 градаций (8 бит) по каждому из R, G, B каналов. При записи изображений использовано линейное увеличение встроенного макрообъектива, равное $\sim 0,255$; таким образом, масштаб получаемых изображений расширяющейся пены составлял $\sim 9,4$ мкм/пиксель. Паразитную засветку камеры XCAM1080PHV рассеянным лазерным излучением блокировали

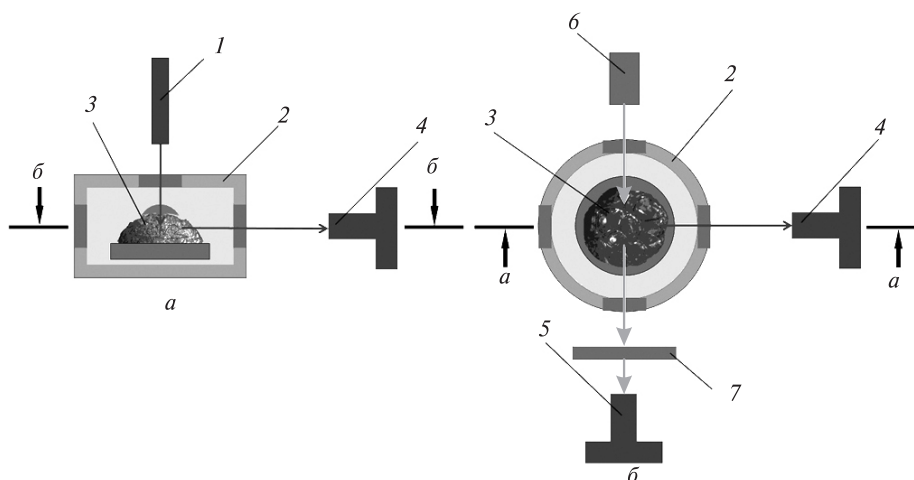


Рис. 1. Схема регистрации рассеянного лазерного излучения и изображений расширяющейся пены в процессе синтеза высокопористых полилактидных матриц в среде СК-СО₂: *a* — вертикальный разрез реактора высокого давления с образцом синтезируемой пены, *б* — горизонтальный разрез реактора; 1 — гелий-неоновый лазер ГР-2П; 2 — реактор высокого давления; 3 — образец синтезируемой пены; 4 — быстродействующая КМОП-камера Opttronis CamRecord CR3000×2; 5 — КМОП-камера XСAM1080PHV; 6 — источник белого света (галогеновый осветитель); 7 — блокирующий сине-зеленый фильтр FGB-39

полосно-пропускающим сине-зеленым фильтром (тип FGB-39, производитель — компания Thorlabs, США, полоса пропускания 360—580 нм), установленным перед объективом камеры (рис. 1). Кадровая частота при записи последовательностей изображений расширяющейся пены составляла 30 с⁻¹.

Характеризацию пространственно-временной динамики спекл-модулированного лазерного света по полученным с камеры Opttronis CamRecord CR3000×2 видеорядам осуществляли путем их покадрового анализа с оценками среднего времени жизни динамических спеклов в произвольных пикселях кадра, выделяемых случайным образом.

Рис. 2 иллюстрирует процедуру определения времени жизни τ_{fl} динамического спекла, случайным образом зарождающегося в произвольно выбранном пикселе спекл-модулированного кадра, существующего в этом пикселе в течение интервала времени τ_{fl} , и затем либо исчезающего, либо перемещающегося в другую область кадра. Для заданного порогового уровня относительной яркости B_{th} пикселя определяется число кадров ΔN_{fr} в полученном видеоряде, для которых выполняется условие $B/225 \geq B_{th}$, где B — текущее значение яркости пикселя (в восьмибитовом формате) в пределах выбранной зоны. В [41] в качестве порогового значения предложено использовать величину $0,1\langle B \rangle$, где $\langle B \rangle$ — средняя яркость кадров в анализируемой последовательности. Таким образом, время жизни анализируемого динамического спекла равно $\Delta N_{fr}/f_{fr}$, где f_{fr} — кадровая частота, используемая при записи видеорядов. По фрагменту видеоряда заданной длительности формируют ансамбль значений $\{\tau_{fl}\}$ для выбираемых случайным образом динамических спеклов и вычисляют среднее по ансамблю значение $\langle \tau_{fl} \rangle$. В ходе обработки видеоданных число динамических спеклов, используемых для формирования ансамбля $\{\tau_{fl}\}$, выбирали равным 20 для каждого анализируемого фрагмента видеоряда.

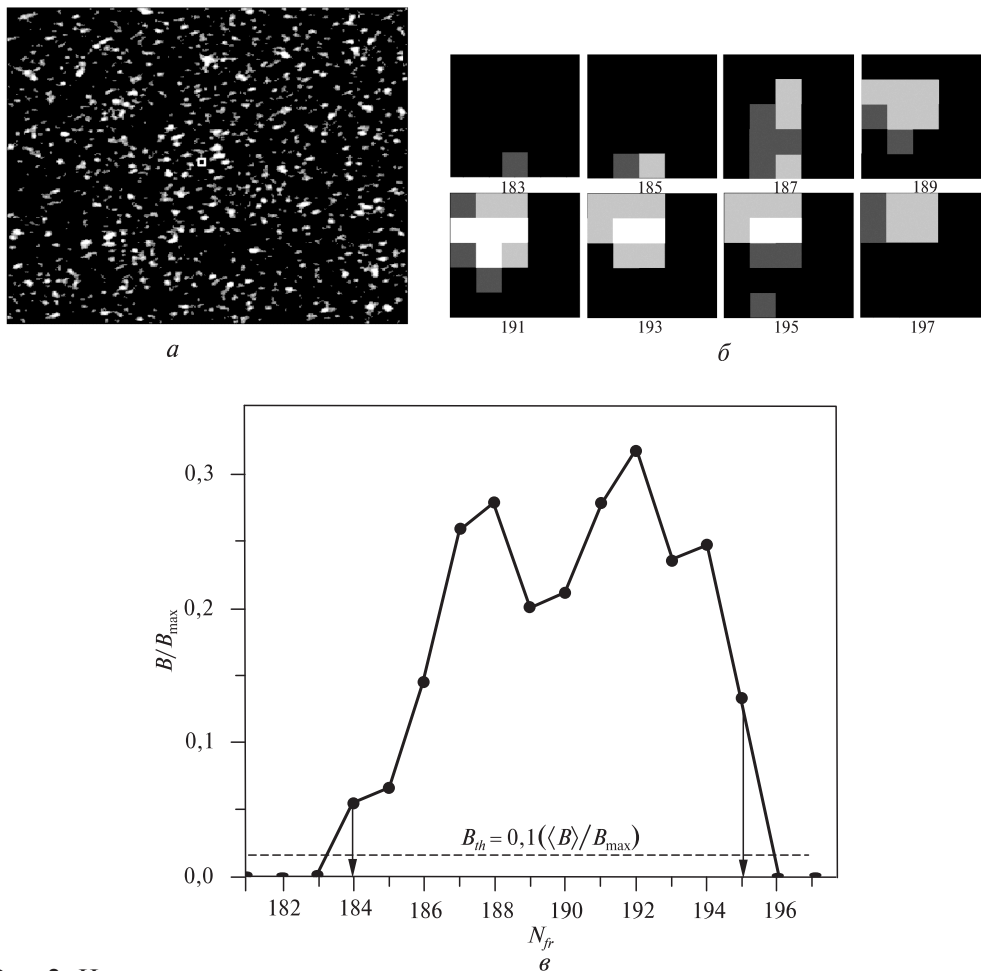


Рис. 2. Иллюстрация процедуры определения времени жизни динамического спекла; обрабатываемая последовательность спекл-модулированных кадров соответствует начальной стадии квази-адиабатического расширения полилактидной пены; N_{fr} — номер кадра в 10-секундном фрагменте видеоряда, регистрируемого с кадровой частотой 120 с^{-1} :

a — полный спекл-модулированный кадр при $N_{fr} = 183$ со случайно выбранным пикселем (центральный пиксель в отмеченной белым квадратом области размером 5×5 пикселей); *б* — последовательные изменения яркости пикселей в выбранной области с течением времени при возрастании N_{fr} от 183 до 197; *в* — значения относительной яркости центрального пикселя в зависимости от N_{fr} ; стрелками отмечены начало и конец интервала превышения яркостью пикселя порогового значения $\Delta N_{fr} = 12$ и, соответственно, $\tau_{it} \approx 100 \text{ мс}$

Выбор длительности анализируемых фрагментов осуществляли в предварительных экспериментах исходя из критерия $|\langle \tau_{it} \rangle - \langle \tau_{it} \rangle_{k+1}| \ll \langle \tau_{it} \rangle, \langle \tau_{it} \rangle_{k+1}$, где $\langle \tau_{it} \rangle, \langle \tau_{it} \rangle_{k+1}$ — оценки среднего времени жизни для смежных фрагментов. Было установлено, что как для квази-изотермического, так и для квази-адиабатического режимов вспенивания приемлемая длительность анализируемых фрагментов составляет 10 с.

На рис. 3*в—г* (см. цв. вкладку) приведены типичные изображения расширяющейся пены, используемые для оценки ее текущего объема $V_f(t)$. Оценки производили на основе представления текущего объема осесимметричным телом вращения, сечение которого соответствует полученному изображению (т. е. проекции объема пены на плоскость регистрации), по отдельным кадрам

Вкладка к статье Д.А. Зимнякова, М.В. Алоновой «Динамическое рассеяние лазерного излучения полилактидными пенами в процессе синтеза методом сверхкритического флюидного вспенивания: анализ подвижности межфазных границ»

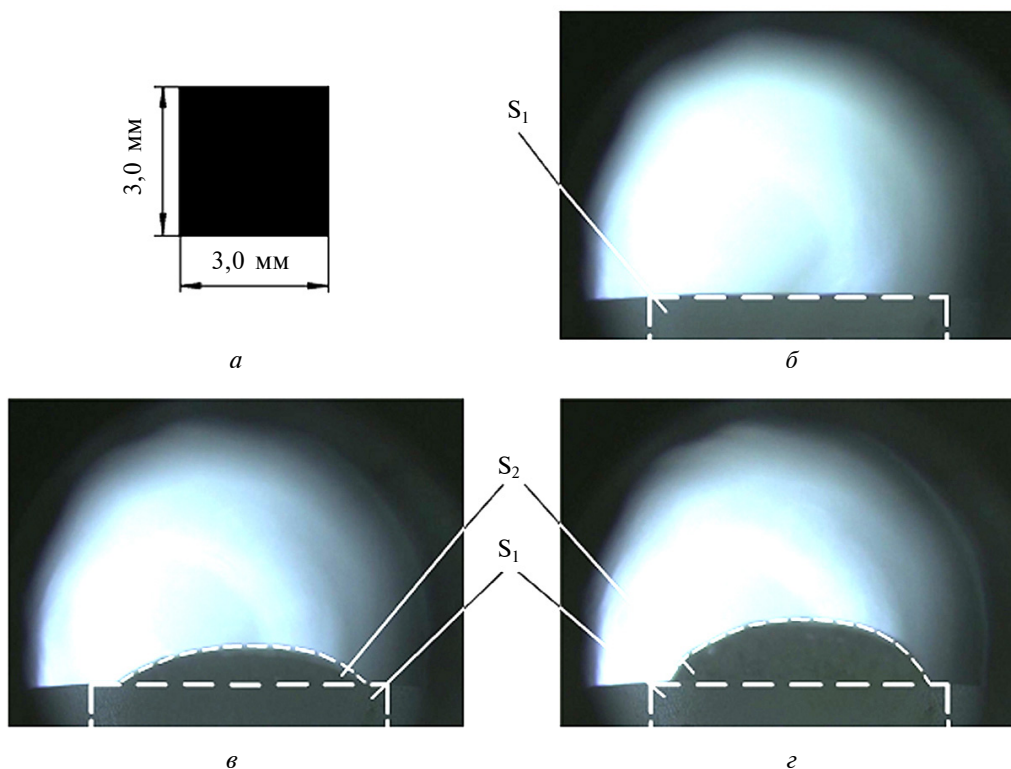


Рис. 3. Иллюстрация процедуры получения данных для оценки текущего объема пены по ее изображениям, получаемым с помощью КМОП-камеры ХСАМ1080РНВ:

a — масштаб в плоскости изображения; *б–з* — изображения, полученные в различные моменты времени *t* в процессе квази-изотермического расширения: *б* — $t = 0$; *в* — $t \approx 19,8$ с, $V_f(t) - V_0 \approx 8,03$ мм³; *з* — $t \approx 32,9$ с, $V_f(t) - V_0 \approx 17,15$ мм³. S₁ — проекция части исходного объема V_0 , занимаемого пластифицированным полимером, на плоскость изображения; S₂ — проекция объема $V_f(t) - V_0$ на плоскость изображения

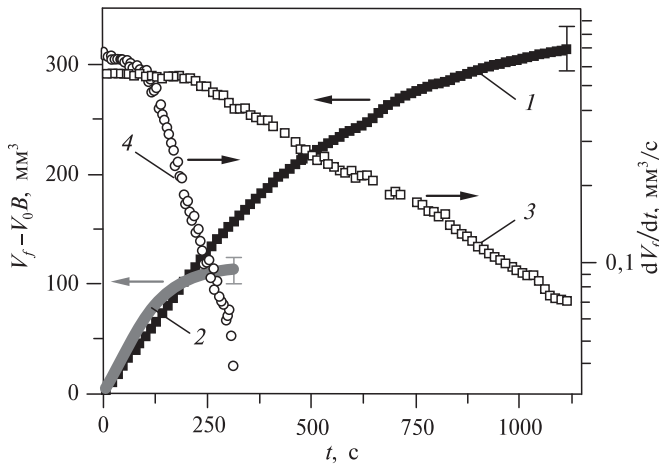


Рис. 4. Сглаженные зависимости $V_f(t) - V_0$ от времени вспенивания для квази-изотермического (1) и квази-адиабатического (2) режимов вспенивания, а также полученные в результате численного дифференцирования наборов данных $V_f(t) - V_0$ сглаженные зависимости dV_f/dt от времени вспенивания для квази-изотермического (3) и квази-адиабатического (4) режимов вспенивания

из полученных с помощью КМОП-камеры ХСАМ1080РНВ видеорядов. Алгоритм вычисления $V_f(t)$ путем попиксельного анализа получаемых проекций описан в [39].

На рис. 4 представлены восстановленные путем анализа видеоданных и усредненные зависимости $V_f(t) - V_0$ для квази-изотермического (1) и квази-адиабатического (2) режимов, демонстрирующие существенное влияние скорости сброса давления в реакторе на процесс формирования высокопористых полилактидных матриц (в частности, на фактор расширения пены Y). Усреднение производили по наборам из пяти последовательностей значений $V_f(t) - V_0$, полученных в идентичных экспериментальных условиях. Полученные средние значения подвергали дополнительному сглаживанию с использованием процедуры *adjacent averaging* из пакета анализа и отображения данных Origin 2021; ширина окна сглаживающего фильтра составляла пять отсчетов. Выборочно представленные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0,9. Также в полулогарифмических координатах приведены значения скорости расширения пены dV_f/dt (3, 4) в зависимости от интервала времени от начала вспенивания, полученные путем численного дифференцирования усредненных зависимостей $V_f(t) - V_0$ с последующим сглаживанием с шириной окна в пять отсчетов.

На рис. 5 представлены зависимости среднего времени жизни динамических спеклов $\langle \tau_H \rangle$ от времени для двух исследуемых режимов вспенивания. Процедура статистической обработки полученных наборов значений $\{\tau_H\}$ аналогична описанной выше. Необходимо отметить общие тенденции в поведении dV_f/dt для исследуемых режимов вспенивания:

1) несущественные изменения скорости расширения на начальной стадии вспенивания (для интервалов времени от 0 до ~100 с при квази-адиабатическом вспенивании и от 0 до ~220 с при квази-изотермическом вспенивании); на данной стадии объем синтезируемых пен возрастает с течением времени по близкому к линейному закону;

2) близкий к экспоненциальному спад скорости расширения при дальнейшем возрастании объема пены $dV_f/dt \propto \exp(-t/\xi)$; параметр ξ составляет ~90 с в случае квази-адиабатического режима и ~460 с для квази-изотермического режима; можно предположить существование обратной корреляции между ξ и скоростью сброса давления в реакторе, используемой в эксперименте; в то

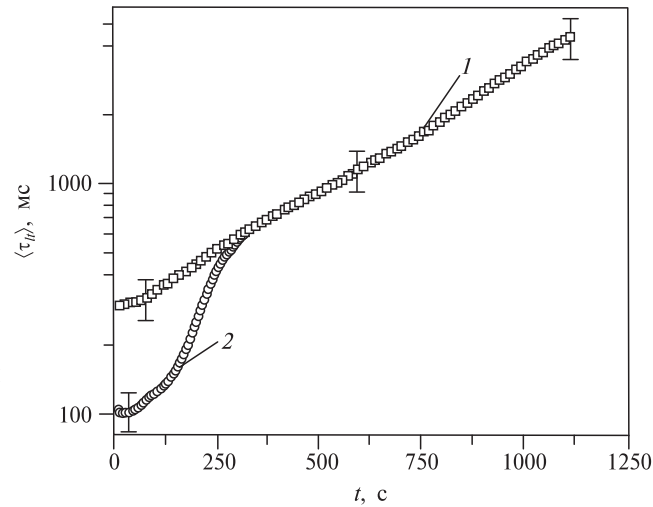


Рис. 5. Сглаженные зависимости среднего времени жизни динамических спеклов от времени вспенивания для квази-изотермического (1) и квази-адиабатического (2) режимов вспенивания

же время следует отметить, что полученные в результате обработки экспериментальных данных значения dV_f/dt для начальной стадии расширения различаются не столь существенно: $\sim 0,65$ мм³/с в квази-адиабатическом режиме и $\sim 0,55$ мм³/с в квази-изотермическом режиме.

Предположительная интерпретация наблюдаемых особенностей и взаимосвязь между параметрами $\langle \tau_{fl} \rangle$, $V_f(t)$ и dV_f/dt обсуждаются далее в рамках феноменологической модели, представленной в следующем разделе.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МНОГОКРАТНОГО ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ ПЕНЕ

При расширении пены изменяется как характерный размер L зондируемой области рассеяния, так и транспортная длина l^* распространения излучения (вследствие увеличения среднего размера пор $\langle D \rangle$). Это приводит к существенно нестационарной динамике спеклов, наблюдаемых при рассеянии лазерного излучения в пене. При этом время корреляции флуктуаций интенсивности регистрируемого рассеянного света будет существенно (в несколько раз) изменяться в процессе расширения пены.

Другим важным фактором является отсутствие априорной информации о типе динамики межфазных границ, играющих роль подвижных рассеивающих центров в расширяющейся пене. В рамках традиционного метода диффузионно-волновой спектроскопии [24–27], основанного на определении времени корреляции τ_c флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения, этот параметр зависит от среднего числа $\langle N_{sc} \rangle$ актов рассеяния излучения в среде и характерного времени смещения рассеивающих центров на расстояние порядка длины волны излучения. Усредненный по ансамблю рассеивающих центров средний квадрат их смещения $\langle \Delta^2 r(\tau_c) \rangle$ за время τ_c в случае диффузионной динамики рассеивателей определяется как $6D_s \tau_c$, где D_s — коэффициент трансляционной диффузии центров. С другой стороны, в случае регулярной динамики рассеивателей, характеризуемой усредненной по ансамблю средней скоростью их движения $\langle v_{sc} \rangle$, $\langle \Delta^2 r(\tau_c) \rangle \approx \langle v_{sc} \rangle^2 \tau_c^2$. Таким образом, при средней

кратности рассеяния $\langle N_{sc} \rangle$ использование условия $\langle \Delta^2 r(\tau_c) \rangle \propto \lambda / \langle N_c \rangle$ для определения параметра подвижности (D_s или $\langle v_{sc} \rangle$) в отсутствие априорной информации о типе динамики невозможно. Это обстоятельство в особенности усугубляется в случае комплексной динамики рассеивающих центров, включающей как дрейфовую, так и диффузионную составляющую движения с неизвестным соотношением между ними.

В [41, 42] показано, что в качестве параметра, характеризующего временную динамику флуктуаций интенсивности рассеянного излучения и, в отличие от τ_c , инвариантного по отношению к типу динамики рассеивателей, может быть использовано среднее время жизни динамических спеклов $\langle \tau_{fl} \rangle$. Рассмотрим феноменологическую модель, устанавливающую взаимосвязь между $\langle \tau_{fl} \rangle$ при многократном рассеянии лазерного излучения в расширяющейся пене и усредненными структурными и динамическими характеристиками пены в текущий момент времени t , отсчитываемый от момента начала расширения пены. Предположим, что текущее значение объема пены равно $V_f(t)$, средний размер пор (газовых пузырей) в данный момент равен $\langle D(t) \rangle$, а число пор в объеме пены в данный момент времени равно $N_c(t)$. Ранее в [25] было рассмотрено следующее соотношение, устанавливающее взаимосвязь между этими параметрами:

$$\langle D(t) \rangle \approx \left[\frac{V_f(t)}{KN_c(t)} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

где K — безразмерный параметр, определяемый как усредненным по ансамблю форм-фактором ячеек (пор), так и объемной долей газовой фазы в расширяющейся пене. Выражение (2) соответствует случаю, когда объемная доля газовой фазы в пене на стадии ее расширения близка к 1 и несущественно изменяется в процессе эволюции (т. е. на финальных этапах формирования пены). В данной работе рассматривается уточненная взаимосвязь между $\langle D(t) \rangle$, $V_f(t)$ и $N_c(t)$:

$$\langle D(t) \rangle \approx \left[\frac{\{V_f(t) - V_0\}}{KN_c(t)} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (3)$$

Соотношение (3) учитывает влияние изменений объемной доли газовой фазы в течение всего процесса формирования пены.

Подвижность межфазных границ в момент времени t может быть определена через производную $d\langle D(t) \rangle / dt$, соответственно, мы приходим к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle D_c(t) \rangle}{dt} &\approx \frac{1}{3} \left[\frac{\{V_f(t) - V_0\}}{KN_c(t)} \right]^{\frac{2}{3}} \times \\ &\times \frac{[dV_f(t)/dt] \times KN_c(t) - \{V_f(t) - V_0\} \times K [dN_c(t)/dt]}{[KN_c(t)]^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрим случай, когда число пор в расширяющемся объеме пены постоянно ($N_c \approx \text{const.}$). Тогда величина $d\langle D(t) \rangle / dt$, характеризующая усредненную

по ансамблю микроскопическую подвижность межфазных границ, связана с макроскопическими параметрами $V_f(t)$ и $dV_f(t)/dt$, характеризующими динамику расширения, следующим соотношением:

$$\frac{d\langle D_c(t) \rangle}{dt} \approx \frac{1}{3(KN_c)^{\frac{1}{3}}} \cdot [\{V_f(t) - V_0\}]^{-\frac{2}{3}} \cdot \frac{dV_f(t)}{dt}. \quad (5)$$

Может быть рассмотрена следующая качественная модель эволюции пены: на стадии нуклеации в объеме пластифицированного полимера формируется N_c зародышей пор, и это число остается приблизительно постоянным в процессе интенсивного расширения пены. Иными словами, вероятность появления новых зародышей в стенках расширяющихся пор низка. Напротив, в случае появления новых зародышей в стенках пор или слияния соседних пор в процессе интенсивного расширения N_c может существенно изменяться в процессе расширения; соответственно, взаимосвязь между микроскопическим ($d\langle D(t) \rangle/dt$) и макроскопическим ($V_f(t)$ и $dV_f(t)/dt$) кинетическими параметрами расширения пены приобретает более сложный характер и описывается выражением (4).

Взаимосвязь между $d\langle D(t) \rangle/dt$ и средним временем жизни динамических спеклов $\langle \tau_H \rangle$ может быть установлена исходя из следующих соображений. С использованием модели случайных фазоров для описания стохастической модуляции зондирующего лазерного излучения в [42] показано, что, вне зависимости от типа динамики рассеивающих центров в случайно-неоднородной среде имеет место следующее соотношение:

$$\frac{d\langle \sigma_\varphi \rangle}{dt} \cdot \langle \tau_H \rangle = \gamma, \quad (6)$$

где $d\langle \sigma_\varphi \rangle/dt$ — усредненная по ансамблю скорость набега фазы для случайных фазоров, моделирующих парциальные составляющие рассеянного светового поля в среде, а γ — константа, определяемая величиной порога отсечки флуктуирующей интенсивности при оценке среднего времени жизни динамических спеклов (рис. 2). Таким образом, среднее время жизни $\langle \tau_H \rangle$ обратно пропорционально $d\langle \sigma_\varphi \rangle/dt$. Следует учитывать, что при многократном рассеянии в случайно-неоднородной среде случайное значение фазового набега для каждой парциальной составляющей рассеянного поля представляет собой величину, аккумулируемую в последовательности статистически независимых единичных актов рассеяния. Полагая среднеквадратичное значение абсолютной величины фазового набега в единичном акте рассеяния равным $\langle \sigma_{\varphi,s} \rangle$ и используя центральную предельную теорему, получим, что

$$\langle \sigma_\varphi \rangle = (N_{sc})^{0,5} \langle \sigma_{\varphi,s} \rangle, \quad (7)$$

где N_{sc} — среднее число актов рассеяния лазерного излучения в зондируемой среде. Величина усредненной по ансамблю абсолютной величины фазового набега для единичного акта рассеяния $\langle \sigma_{\varphi,s} \rangle$ может быть соотнесена со средним смещением межфазных границ за время $\langle \tau_H \rangle$:

$$\langle \sigma_{\varphi,s} \rangle \approx \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \left| \frac{d\langle D(t) \rangle}{dt} \right| \cdot \langle \tau_H \rangle. \quad (8)$$

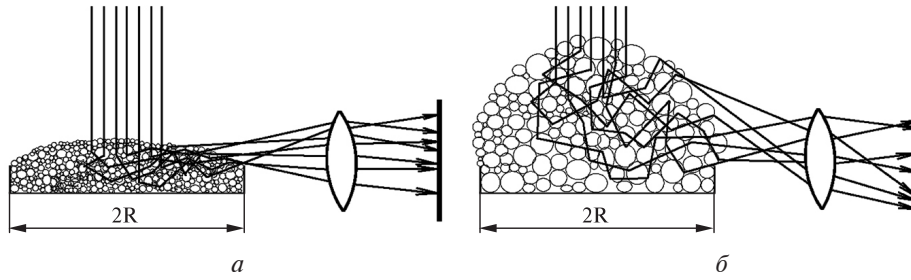


Рис. 6. Модельная схема регистрации многократно рассеянного лазерного излучения в зависимости от фактора расширения пены; *a* — $\Psi \approx 1$; *б* — $\Psi \gg 1$

Соответственно, $\langle \sigma_\varphi \rangle$ может быть представлено как

$$\Upsilon = \langle \sigma_\varphi \rangle \approx (N_{sc})^{0,5} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \left| \frac{d\langle D(t) \rangle}{dt} \right| \cdot \langle \tau_H \rangle. \quad (9)$$

В выражениях (8) и (9) используется абсолютное значение подвижности межфазных границ $|d\langle D(t) \rangle/dt|$, поскольку при монотонном поведении (убывании или возрастании) подвижности $d\langle D(t) \rangle/dt$ эффект спекл-модуляции определяется вне зависимости от знака этой величины ее абсолютным значением. В случае же, когда текущие значения смещений описываются случайным процессом с нулевым средним (т.е. имеют место случайные возвратно-поступательные движения стенок пор), в выражениях (8) и (9) вместо $|d\langle D(t) \rangle/dt|$ следует использовать среднеквадратичное значение локальной подвижности межфазных границ.

Следующим шагом в установлении феноменологической взаимосвязи между средним временем жизни $\langle \tau_H \rangle$ динамических спеклов и макроскопическими параметрами расширения пены является представление среднего числа актов рассеяния лазерного света в расширяющейся пене через ее параметры — объем $V_f(t)$ и число пор $N_c(t)$. Для величины N_{sc} может быть записано следующее выражение: $N_{sc} \propto (L/l^*)^\gamma$, где показатель степени γ зависит от режима распространения зондирующего излучения в объеме случайно-неоднородной среды. В режиме малократного рассеяния γ близок к 1, в то время как в диффузионном режиме этот параметр стремится к 2 [42]. На рис. 6 представлено качественное рассмотрение переноса зондирующего излучения в объеме расширяющейся пены для начальной стадии расширения, когда фактор расширения Ψ близок к 1 (рис. 6а), и в случае больших значений Ψ (рис. 6б). Отметим, что в первом случае L слабо зависит от текущего объема пены V_f , а определяется в основном радиусом контейнера R , содержащего пластифицированный полимер: $L \propto R$. В то же время, транспортная длина распространяющегося в объеме пены излучения пропорциональна среднему размеру элементарной ячейки объема, приходящейся на одну пору:

$$l^* \propto \langle D \rangle \approx \sqrt[3]{\frac{V_f}{KN_c}}. \quad (10)$$

Таким образом, на ранней стадии расширения пены

$$\langle N_{sc} \rangle \propto \left(\frac{R}{\sqrt[3]{V_f/KN_c}} \right)^\gamma \propto \frac{N_c^{\gamma/3}}{V_f^{\gamma/3}}. \quad (11)$$

В случае, когда $\Psi \gg 1$, можно приближенно принять, что $L \propto V_f^{1/3}$ (рис. 6) и, соответственно, $\langle N_{sc} \rangle \propto N_c^{1/3}$. Таким образом, в рамках рассматриваемой феноменологической модели можно принять, что с ростом фактора расширения пены Ψ зависимость $\langle N_{sc} \rangle$ от текущего объема пены становится несущественной. Таким образом, при близких к 1 значениях Ψ фактор $(N_{sc})^{0,5}$ пропорционален $(N_c/V_f)^{1/6}$. С увеличением фактора расширения пены зависимость $(N_{sc})^{0,5}$ от макроскопических параметров пены асимптотически стремится к соотношению $(N_{sc})^{0,5} \propto (N_c)^{1/6}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 7 в логарифмических координатах представлены восстановленные по экспериментальным данным (рис. 4 и 5) зависимости среднего времени жизни динамических спеклов $\langle \tau_{ii} \rangle$ от параметра $\Gamma = (V_f - V_0)^{2/3} \cdot (dV_f/dt)^{-1}$ для рассматриваемых режимов вспенивания. Представленные на графиках стрелки-маркеры отображают выборочные значения фактора расширения пены Ψ , получаемые при соответствующих величинах Γ . Сплошная линия отображает линейную взаимосвязь между $\langle \tau_{ii} \rangle$ и Γ , в рамках рассмотренной феноменологической модели соответствующую постоянству числа пор N_c в объеме расширяющейся пены и отсутствию зависимости $\langle N_{sc} \rangle$ от $V_f(t)$. Отметим, что близкая к данной линейной зависимости тенденция в поведении набора данных $\langle \tau_{ii} \rangle = f(\Gamma)$, соответствующих квази-изотермическому режиму расширения, имеет место при $\Gamma > 100$. Выборочно показанные вертикальные и горизонтальные доверительные интервалы, соответствующие уровню значимости 0,9, характеризуют случайный разброс определяемых по полученным экспериментальным данным значений среднего времени жизни динамических спеклов и параметра Γ .

Пунктирная линия отображает близкую к степенной тенденцию в поведении квази-изотермического набора данных (1) ($\langle \tau_{ii} \rangle \propto \Gamma^\mu$) в интервале значений $20 < \Gamma < 200$ с показателем $\mu \approx 0,59$. Поведение квази-адиабатических данных (2) также удовлетворительно описывается этой степенной аппроксимацией при $\Gamma > 20$, однако для $\Gamma > 100$ тенденции в увеличении среднего времени жизни динамических спеклов, для двух исследованных режимов качественно

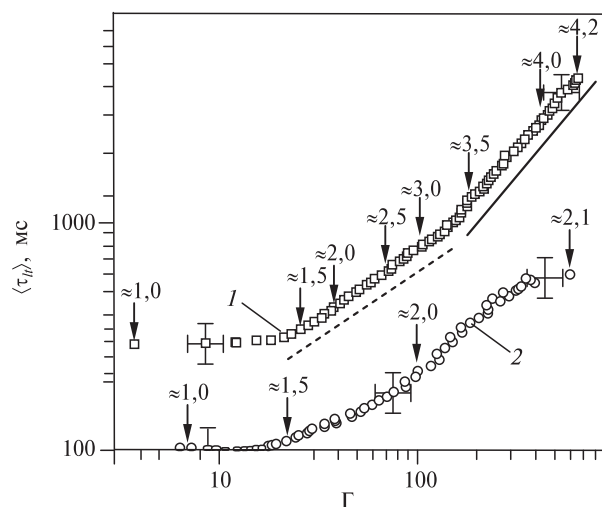


Рис. 7. Зависимости среднего времени жизни динамических спеклов от параметра Γ для квази-изотермического (1) и квази-адиабатического (2) режимов вспенивания

различаются. Отметим, что на завершающей стадии квази-изотермического вспенивания, когда $dV_f(t)/dt \rightarrow 0$ и объем полилактидной пены асимптотически стремится к постоянному значению, $\langle \tau_{it} \rangle$ для набора данных (2) достаточно медленно увеличивается. Анализируя выражения (4) и (9), получим, что:

$$\langle \tau_{it} \rangle \approx \Upsilon \cdot (N_{sc})^{-0,5} \cdot \frac{3\lambda}{2\pi} \times \frac{1}{3} \left[\frac{\{V_f(t) - V_0\}}{KN_c(t)} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{[dV_f(t)/dt] \cdot KN_c(t) - \{V_f(t) - V_0\} \cdot K [dN_c(t)/dt]}{[KN_c(t)]^2} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Таким образом, при $dV_f(t)/dt \rightarrow 0$, $V_f(t) \rightarrow \text{const}$ и слабой зависимости $\langle N_{sc} \rangle$ от $V_f(t)$ и числа пор в объеме пены среднее время жизни динамических спеклов оказывается приблизительно пропорциональным среднеквадратичному значению параметра $N_c^{4/3}(t)/[dN_c(t)/[dt]]$. Данный результат может быть интерпретирован в рамках качественных представлений об особенностях быстрого (квази-адиабатического) расширения пены, когда содержание вспенивающего агента в полимерной составляющей является термодинамически избыточным по отношению к содержанию агента в пространстве, окружающем пену. Скорость диффузии агента из полимерной составляющей недостаточна для уменьшения его концентрации до равновесного состояния в течение относительно короткого интервала времени сброса давления в реакторе. Это приводит к высокой вероятности возникновения дополнительных зародышей пор в полимерной составляющей в процессе расширения пены. С другой стороны, при быстром расширении также существует вероятность разрушения стенок между соседними порами по причине их нестабильности с последующей коалесценцией пор. В итоге общее число пор в объеме пены может оставаться приблизительно постоянным, однако совокупность локальных процессов зарождения и коалесценции будет приводить к динамической спекл-модуляции зондирующего лазерного излучения даже в отсутствие макроскопического расширения или коллапса пены. Отметим также, что подобный механизм должен приводить к существенному увеличению дисперсии размеров пор и более высокой степени стохастичности структуры пены по сравнению со случаем квази-изотермического расширения. Этот вывод частично подтверждается опубликованными ранее данными [39, 40]. Затухание процессов локальных перестроек структуры пены (и, соответственно, резкое увеличение $\langle \tau_{it} \rangle$) определяется характерным временем диффузии вспенивающего агента из полимерной составляющей пены и сопоставимо с временем насыщения полимера агентом при исходной пластификации. Отметим, что в данной работе эксперименты по анализу поведения $\langle \tau_{it} \rangle$ на больших временах (порядка десятков минут) для квази-адиабатического режима не проводились; подобные эксперименты будут осуществлены в дальнейших исследованиях.

В рамках рассмотренной феноменологической модели также может быть интерпретировано соотношение между средними временами жизни динамических спеклов для квази-изотермического и квази-адиабатического расширения на начальной стадии формирования пены. В соответствии с рис. 7, $\langle \tau_{it} \rangle_1 / \langle \tau_{it} \rangle_2 \approx 3,0$ в достаточно широком интервале значений Γ (до 100). Применяя выражение (12), получим:

$$\frac{\langle \tau_t \rangle_1}{\langle \tau_t \rangle_2} \approx \left(\frac{N_{sc,2}}{N_{sc,1}} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{V_{f,1}(t) - V_0}{V_{f,2}(t) - V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{N_{c,1}(t)}{N_{c,2}(t)} \right)^{\frac{4}{3}} \times \left| \frac{[dV_{f,2}(t)/dt] \cdot N_{c,2}(t) - \{V_{f,2}(t) - V_0\} \cdot [dN_{c,2}(t)/dt]}{[dV_{f,1}(t)/dt] \cdot N_{c,1}(t) - \{V_{f,1}(t) - V_0\} \cdot [dN_{c,1}(t)/dt]} \right|. \quad (13)$$

Используем в дальнейшем анализе два допущения:

1) влияние текущего объема пены и числа пор в объеме пены на фактор $(N_{sc})^{-0,5}$ несущественно, поскольку в рамках рассмотренной феноменологической модели показано, что $(N_{sc})^{-0,5} \propto (N_c/V_f)^{1/6} \approx (N_c/V_f)^{1/6}$;

2) флуктуации интенсивности рассеянного лазерного излучения на начальной стадии расширения в основном обусловлены движением межфазных границ в пене, а не изменением числа пор в объеме пены, т.е. членами $\{V_{f,1,2}(t) - V_0\} \cdot [dN_{c,1,2}(t)/dt]$ в (13) можно пренебречь по сравнению с членами $[dV_{f,1,2}(t)/dt] \cdot N_{c,1,2}(t)$.

Соответственно, выражение (13) существенно упрощается и принимает следующий вид:

$$\frac{\langle \tau_t \rangle_1}{\langle \tau_t \rangle_2} \approx \left(\frac{V_{f,1}(t) - V_0}{V_{f,2}(t) - V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{N_{c,1}(t)}{N_{c,2}(t)} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{dV_{f,2}(t)/dt}{dV_{f,1}(t)/dt} \right). \quad (14)$$

Рассмотрим отношения параметров $V_f(t) - V_0$ и $dV_f(t)/dt$ в произвольно выбранный момент времени $t \approx 90$ с после начала формирования пены; отношение параметров $V_{f,1}(t) - V_0$ и $V_{f,2}(t) - V_0$ равно $\sim 0,75$ (рис. 4). Соответственно, первый множитель в правой части (14) равен $\sim 0,83$. Отношение $dV_{f,2}(t)/dt$ и $dV_{f,1}(t)/dt$ приближенно равно 1,07 (рис. 4). Таким образом, проведенные грубые оценки позволяют сделать вывод, что число зародившихся и развивающихся пор при переходе от стадии нуклеации к стадии интенсивного расширения пены в квази-изотермическом режиме не менее чем на порядок превышает аналогичное значение для квази-адиабатического режима расширения.

На первый взгляд подобное значительное различие может показаться дискуссионным, однако следует иметь в виду, что число устойчиво развивающихся зародышей пор, формируемых к началу стадии интенсивного расширения полимерной пены, определяется как частотой появления этих зародышей в термодинамически неравновесном растворе вспенивающего агента в полимере, так и временем прохождения системы через область нуклеации на диаграмме «массовая доля агента в полимере—внешнее давление» для исследуемой системы [14]. Естественно предположить, что при медленном квази-изотермическом сбросе давления время нахождения системы в области нуклеации многократно больше аналогичного значения для квази-адиабатического режима. Детальный анализ этого фактора выходит за пределы данной работы и предполагается в качестве объекта дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ временной динамики флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения в процессе синтеза полилактидных пен с использованием сверхкритического флюидного вспенивающего агента, дает дополнительную информацию об эволюции их структуры на различных стадиях

процесса формирования высокопористых полимерных матриц. Среди значимых результатов данной работы следует отметить вывод об интенсивных локальных перестройках их структуры в условиях быстрого сброса давления вспенивающего агента после завершения макроскопического расширения матрицы. Эти локальные перестройки, отображаемые относительно малыми значениями среднего времени жизни регистрируемых динамических спеклов, обусловлены существенной термодинамической неравновесностью формируемых в подобных условиях пен по отношению к окружающей среде (вспенивающему агенту при давлении, близких к атмосферному). Отметим, что детальный строгий анализ зависимости динамического рассеяния лазерного излучения от комплекса процессов структурных перестроек в эволюционирующих полимерных пенах на микроскопическом, мезоскопическом и макроскопическом уровнях представляет собой сложную многопараметрическую задачу, теоретическое решение которой на данном этапе вряд ли возможно. С другой стороны, разработка и экспериментальная верификация феноменологических моделей, описывающих различные особенности синтеза высокопористых полимерных матриц и проявления этих особенностей во взаимодействиях с внешними зондирующими воздействиями (как в данной работе, с лазерным излучением), способствует решению как фундаментальных, так и прикладных проблем синтеза высокопористых полимерных структур методом сверхкритического флюидного вспенивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salerno A., Oliviero M., Di Maio E., Iannace S., Netti P. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2009. Vol. 20. P. 2043.
2. Reverchon E., Cardea S. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 40. P. 144.
3. Cooper A.I. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 1049.
4. Ruiz J.A.R., Vincent M., Agassant J.-F., Sadik T., Pillon C., Carrot C. // Polym. Eng. Sci. 2015. Vol. 55. P. 2018.
5. Pini R., Storti G., Mazzotti M., Tai H., Shakesheff K.M., Howdle S.M. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2008. Vol. 46. P. 483.
6. Kretlow J., Klouda L., Mikos A. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2007. Vol. 59. P. 263.
7. Gualandi G., White L.J., Chen L., Gross R.A., Shakesheff K.M., Howdle S.M., Scandola M. // Acta Biomater. 2010. Vol. 6. P. 130.
8. Mathieu L.M., Montjovent M.-O., Bourban P.-E., Pioletti D.P., Manson J.-A.E. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. Vol. 75. P. 89.
9. Зимняков Д.А., Алонова М.В., Ушакова Е.В., Ушакова О.В., Попов В.К., Минаев Н.В., Минаева С.А., Епифанов Е.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 99.
10. White L.J., Hutter V., Tai H., Howdle S.M., Shakesheff K.M. // Acta Biomater. 2012. Vol. 8. P. 61.
11. Tai H., Mather M., Howard D., Wang W., White L., Crowe J., Morgan S.P., Chandra A., Williams D.J., Howdle S.M. // Eur. Cells Mater. 2007. Vol. 14. P. 64.
12. Karimi M., Heuchel M., Weigel T., Schossig M., Hoffmann D., Lendlein A. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 61. P. 175.
13. Зимняков Д.А., Епифанов Е.О., Калачева А.В., Минаев Н.В., Минаева С.А., Попов В.К., Самородина Т.В., Славнецков И.О., Ушакова Е.В., Ушакова О.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 1. С. 112.
14. Зимняков Д.А., Попов В.К., Минаев Н.В., Епифанов Е.О., Паренаго О.О., Здражевский Р.А., Верещагин Д.А., Ушакова О.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 2. С. 27.

15. Popov V.K., Banister J.A., Howdle S.M., Bagratashvili V.N., Poliakov M. // J. Supercrit. Fluids. 1994. Vol. 7. P. 69.
16. Avdeev M.V., Kononov A.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K., Tsygina S.I., Sokolova M., Ke Jie, Poliakov M. // Phys. Chemistry and Chem. Physics. 2004. Vol. 6. P. 1258.
17. Авдеев М.В., Баграташвили В.Н., Коновалов А.Н., Попов В.К., Цыгина С.И., Соколова М.В., Ке Дж., Полякофф М., Ву В.З., Ванг Б., Хан Б.Х. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 2. № 1. С. 28.
18. Novitskiy A.A., Bagratashvili V.N., Poliakov M. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 1143.
19. Arakcheev V., Bagratashvili V., Valeev A., Gordiyenko V., Kireev V., Morozov V., Olenin A., Popov V., Tunkin V., Yakovlev D. // J. Raman Spectroscopy. 2003. Vol. 34. P. 952.
20. Andreeva O.V., Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Morozov V.B., Popov V.K., Valeev A.A. // J. Raman Spectroscopy. 2011. Vol. 42. P. 1747.
21. Bagratashvili V.N., Bestemyanov K.P., Gordienko V.M., Kondrat'ev M.V., Kononov A.N., Popov V.K. // Laser Physics. 2005. Vol. 15. P. 1655.
22. Баграташвили В.Н., Бестемьянов К.П., Гордиенко В.М., Кондратьев М.В., Коновалов А.Н., Попов В.К. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 3. С. 81.
23. Новицкий А.А., Хоу М., Перес Е., Ке Дж., Ву В., Баграташвили В.Н., Полякофф М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 1. С. 49.
24. Pine D.J., Weitz D.A., Chaikin P.M., Herzogheimer E. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 66. P. 1134.
25. Weitz D.A., Zhu J.X., Durian D.J., Gang H., Pine D.J. // Phys. Scripta. 1993. Vol. 49. P. 610.
26. Viasnoff V., Lequeux F., Pine D.J. // Rev. Sci. Instrum. 2002. Vol. 73. P. 2336.
27. Snabre P., Crassous J. // Eur. Phys. J. E. 2009. Vol. 29. P. 149.
28. Durduran T., Choe R., Baker W.B., Yodh A.G. // Rep. Prog. Phys. 2010. Vol. 73. Ar. 076701.
29. Stetefeld J., McKenna S.A., Patel T.R. // Biophys. Rev. 2016. Vol. 8. P. 409.
30. Durduran T., Yodh A.G. // NeuroImage. 2014. Vol. 85. P. 51.
31. Xu J., Jahromi A.K., Yang C. // APL Photonics. 2021. Vol. 6. Ar. 016105.
32. Ishimaru A. // Appl. Opt. 1989. Vol. 28. P. 2210.
33. Weaire D. // Philosophical Magazine Letters. 1994. Vol. 69. P. 99.
34. van der Net, A., Drenckhan W., Weaire D., Hutzler S. // Soft Matter. 2006. Vol. 2. P. 129.
35. Hilgenfeldt S., Arif S., Tsai J-H. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2008. Vol. 366. P. 2145.
36. Drenckhan W., Hutzler S. // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. Vol. 224. P. 1.
37. Gittings A.S., Bandyopadhyay R., Durian D.J. // Europhysics Letters. 2004. Vol. 65. P. 414.
38. Vera M.U., Saint-Jalmes A., Durian D.J. // Appl. Opt. 2001. Vol. 40. P. 4210.
39. Zimnyakov D., Zdrajevsky R., Minaev N., Epifanov E., Popov V., Ushakova O. // Polymers. 2020. Vol. 12. Ar. 1055.
40. Зимняков Д.А., Баграташвили В.Н., Ювченко С.А., Славнецков И.О., Калачева А.В., Ушакова О.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 14.
41. Zimnyakov D., Alonova M., Ushakova E., Volchkov S., Ushakova O., Klimov D., Slavnetskoy I., Kalacheva A. // Sensors. 2021. Vol. 21. Ar. 6701.
42. Zimnyakov D., Alonova M., Ushakova E., Ushakova O., Isaeva A., Isaeva E. // Photonics. 2021. Vol. 8. Ar. 549.

**DYNAMIC SCATTERING OF LASER RADIATION BY POLYLACTIDE
FOAMS IN THE COURSE OF THEIR SYNTHESIS USING
THE SUPERCRITICAL FLUID FOAMING METHOD: ANALYSIS
OF THE INTERPHASE BOUNDARY MOBILITY**

D.A. Zimnyakov — Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia;
Institute for Problems of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences
(IPTMU RAS), Saratov, Russia. ORCID: 0000-0002-9787-7903. E-mail: zimnyakov@mail.ru
M.V. Alonova — Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia.
ORCID: 0000-0001-7772-3985. E-mail: alonova_marina@mail.ru

Multiple scattering of laser radiation on the structure of forming porous matrices results in spatiotemporal fluctuations of intensity in the scattered radiation field (dynamic speckle modulation). Using the effect of dynamic scattering of laser radiation in the volume of evolving foams, the process of formation of highly porous polylactide matrices during their synthesis by the supercritical (SC) fluid foaming method in a carbon dioxide medium is analyzed. The average lifetime of dynamic speckles, τ_{lt} , which are recorded using a high-speed CMOS camera, is considered as a parameter carrying information on the ensemble-averaged mobility of scattering centers (boundaries of developing pores). A phenomenological model has been developed that establishes the relationship between the current values of τ_{lt} , macroscopic parameters of the foam (volume and rate of its change) and the ensemble-averaged microscopic mobility of interphase boundaries (the first derivative of the average pore size over time). The experimental data interpretation using the developed model on the dynamics of polylactide foam expansion during rapid (0.03 MPa/s) and slow (0.006 MPa/s) pressure release of SC-CO₂ in the reactor are presented. It is established that in the case of rapid pressure release, structural rearrangements in the foam volume continue even after it reaches the maximum value of the expansion factor. A qualitative interpretation of this feature is given based on the concepts of thermodynamic nonequilibrium of porous matrices during their formation.

Key words: polylactide, foaming, supercritical carbon dioxide, laser radiation, dynamic scattering, mobility of interphase boundaries.

REFERENCES

1. Salerno A., Oliviero M., Di Maio E., Iannace S., Netti P. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2009. Vol. 20. P. 2043.
2. Reverchon E., Cardea S. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 40. P. 144.
3. Cooper A.I. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 1049.
4. Ruiz J.A.R., Vincent M., Agassant J.-F., Sadik T., Pillon C., Carrot C. // Polym. Eng. Sci. 2015. Vol. 55. P. 2018.
5. Pini R., Storti G., Mazzotti M., Tai H., Shakesheff K.M., Howdle S.M. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2008. Vol. 46. P. 483.
6. Kretlow J., Klouda L., Mikos A. // Adv. Drug Deliv. Rev., 2007. Vol. 59. P. 263.
7. Gualandi G., White L.J., Chen L., Gross R.A., Shakesheff K.M., Howdle S.M., Scandola M. // Acta Biomater. 2010. Vol. 6. P. 130.
8. Mathieu L.M., Montjovent M.-O., Bourban P.-E., Pioletti D.P., Manson J.-A.E. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. Vol. 75. P. 89.
9. Zimnyakov D.A., Alonova M.V., Ushakova E.V., Ushakova O.V., Popov V.K., Minaev N.V., Minaeva S.A., Epifanov E.O. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1324. DOI: 10.1134/S1990793121080182
10. White L.J., Hutter V., Tai H., Howdle S.M., Shakesheff K.M. // Acta Biomater. 2012. Vol. 8. P. 61.
11. Tai H., Mather M., Howard D., Wang W., White L., Crowe J., Morgan S.P., Chandra A., Williams D.J., Howdle S.M. // Eur. Cells Mater. 2007. Vol. 14. P. 64.
12. Karimi M., Heuchel M., Weigel T., Schossig M., Hoffmann D., Lendlein A. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 61. P. 175.
13. Zimnyakov D.A., Epifanov E.O., Kalacheva A.V., Minaev N.V., Minaeva S.A., Popov V.K., Samorodina T.V., Slavnetskov I.O., Ushakova E.V., Ushakova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1236. DOI: 10.1134/S1990793120070234
14. Zimnyakov D.A., Popov V.K., Minaev N.V., Epifanov E.O., Parenago O.O., Zdrajevsky R.A., Vereshagin D.A., Ushakova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. P. 1268. DOI:10.1134/S1990793120080084
15. Popov V.K., Banister J.A., Howdle S.M., Bagratashvili V.N., Poliakov M. // J. Supercritical Fluids. 1994. Vol. 7. P. 69.

16. Avdeev M.V., Kononov A.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K., Tsykina S.I., Sokolova M., Ke Jie, Poliakov M. // Phys. Chemistry and Chem. Physics. 2004. Vol. 6. P. 1258.
 17. Avdeev M.V., Bagratashvili V.N., Kononov A.N., Popov V.K., Tsykina S.I., Sokolova M.V., Ke J., Poliakov M., Wu W.Z., Wang B., Han B.X. // Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 2. No 1. P. 28 (in Russ.).
 18. Novitskiy A.A., Bagratashvili V.N., Poliakov M. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 1143.
 19. Arakcheev V., Bagratashvili V., Valeev A., Gordiyenko V., Kireev V., Morozov V., Olenin A., Popov V., Tunkin V., Yakovlev D. // J. Raman Spectroscopy. 2003. Vol. 34. P. 952.
 20. Andreeva O.V., Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Morozov V.B., Popov V.K., Valeev A.A. // J. Raman Spectroscopy. 2011. Vol. 42. P. 1747.
 21. Bagratashvili V.N., Bestemyanov K.P., Gordienko V.M., Kondrat'ev M.V., Kononov A.N., Popov V.K. // Laser Physics, 2005. Vol. 15. P. 1655.
 22. Bagratashvili V.N., Bestemyanov K.P., Gordienko V.M., Kondratyev M.V., Kononov A.N., Popov V.K. // Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 2. No 3. P. 81 (in Russ.).
 23. Novitskiy A.A., Hou M., Pérez E., Ke J., Wu W., Bagratashvili V.N., Poliakov M. // Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika. 2009. Vol. 4. No 1. P. 49 (in Russ.).
 24. Pine D.J., Weitz D.A., Chaikin P.M., Herbolzheimer E. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 66. P. 1134.
 25. Weitz D.A., Zhu J.X., Durian D.J., Gang H., Pine D.J. // Phys. Scripta. 1993. Vol. 49. P. 610.
 26. Viasnoff V., Lequeux F., Pine D.J. // Rev. Sci. Instrum. 2002. Vol. 73. P. 2336.
 27. Snabre P., Crassous J. // Eur. Phys. J. E. 2009. Vol. 29. P. 149.
 28. Durduran T., Choe R., Baker W.B., Yodh A.G. // Rep. Prog. Phys. 2010. Vol. 73. Ar. 076701.
 29. Stetefeld J., McKenna S.A., Patel T.R. // Biophys. Rev. 2016. Vol. 8. P. 409.
 30. Durduran T., Yodh A.G. // NeuroImage. 2014. Vol. 85. P. 51.
 31. Xu J., Jahromi A.K., Yang C. // APL Photonics. 2021. Vol. 6. Ar. 016105.
 32. Ishimaru A. // Appl. Opt. 1989. Vol. 28. P. 2210.
 33. Weaire D. // Philosophical Magazine Letters. 1994. Vol. 69. P. 99.
 34. van der Net, A., Drenckhan W., Weaire D., Hutzler S. // Soft Matter. 2006. Vol. 2. P. 129.
 35. Hilgenfeldt S., Arif S., Tsai J-H. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2008. Vol. 366. P. 2145.
 36. Drenckhan W., Hutzler S. // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. Vol. 224. P. 1.
 37. Gittings A.S., Bandyopadhyay R., Durian D.J. // Europhysics Letters. 2004. Vol. 65. P. 414.
 38. Vera M.U., Saint-Jalmes A., Durian D.J. // Appl. Opt. 2001. Vol. 40. P. 4210.
 39. Zimnyakov D., Zdrajevsky R., Minaev N., Epifanov E., Popov V., Ushakova O. // Polymers. 2020. Vol. 12. Ar. 1055.
 40. Zimnyakov D.A., Bagratashvili V.N., Yuvchenko S.A., Slavnetskov I.O., Kalacheva A.V., Ushakova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1254. DOI: 10.1134/S1990793119070303
 41. Zimnyakov D., Alonova M., Ushakova E., Volchkov S., Ushakova O., Klimov D., Slavnetskov I., Kalacheva A. // Sensors. 2021. Vol. 21. Ar. 6701.
 42. Zimnyakov D., Alonova M., Ushakova E., Ushakova O., Isaeva A., Isaeva E. // Photonics. 2021. Vol. 8. Ar. 549.
-
-