

## VYUŽITÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE PRO HODNOCENÍ DEGRADACE VLÁKNA Z POLY(*p*-DIOXANONU) URČENÉHO PRO LÉKAŘSKÉ ÚČELY

DANIEL JEZBERA<sup>a</sup>, JAN LOSKOT<sup>a</sup>, MARTINA NALEZINKOVÁ<sup>b</sup>, ALENA MYSLIVCOVÁ FUČÍKOVÁ<sup>b</sup>  
a ALEŠ BEZROUK<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Katedra fyziky, <sup>b</sup> Katedra biologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Hradec Králové, Rokitsanského 62, 500 03 Hradec Králové, Česká republika, <sup>c</sup> Ústav lékařské biofyziky, Lékařská fakulta v Hradci Králové, Univerzita Karlova, Šimkova 870, 500 03 Hradec Králové, Česká republika  
daniel.jezbera@uhk.cz

Došlo 7.2.24, přijato 5.3.24.

Ramanovu spektroskopii lze v chemii použít nejen k určování chemického složení, ale také pro získávání dalších informací o struktuře materiálu. Ve spektrech semikrystalických polymerů lze nalézt vzájemně odlišné pásy charakteristické pro krystalickou nebo amorfní fázi, stanovit z nich krystalinitu a z ní odhadnout míru degradace polymeru. V předložené studii byly vyhodnoceny změny raménka pásu na vlnočetě 1733 cm<sup>-1</sup> v Ramanových spektrech vlákna z poly(*p*-dioxanonu) podrobeného hydrolytické degradaci. Pro různě dlouhé doby degradace byly vypočteny obsahy ploch pod raménkem tohoto pásu a též byl proveden jeho modelový rozklad na předpokládané píky krystalické a amorfní fáze. Obsahy ploch pod raménkem i parametry modelových píků byly porovnány s hodnotami krystalinity získanými pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, přičemž bylo dosaženo dobré shody. Tato práce ukazuje příklad využití Ramanovy spektroskopie při studiu hydrolytické degradace polymerů.

**Klíčová slova:** Ramanova spektroskopie, degradace polymerů, stent, polydioxanon, krystalinita, modelování spekter

### Úvod

Degradaci polymeru se míní změna jeho fyzikálních vlastností v průběhu času, nejčastěji to jsou vlastnosti mechanické. Obvykle jsou takové změny nežádoucí. V pozdějších fázích degradace polymeru je vidět jeho rozklad i pouhým okem. Z fyzikálně-chemického hlediska je nejvýznamnější změnou rozpad páteřního řetězce polymeru, tento proces se nazývá depolymerizace<sup>1</sup>.

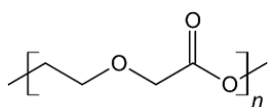
Rozpad polymerních řetězců může v principu nastat u libovolného polymeru na kterékoliv vazbě tvořící páteř řetězce, ale obvykle jsou předmětem zájmu polymery s relativně krátkou dobou degradace. Příčinou rozpadu mohou být chemické reakce (např. hydrolyza), fyzikální procesy (působení vysokých teplot či elektromagnetického záření s dostatečnou energií) nebo živé organismy<sup>1-3</sup>. Pro zkoumání degradace polymerů existuje řada důvodů, mezi hlavními je využití biodegradovatelných polymerů ve zdravotnictví.

Biodegradovatelné polymery se ve zdravotnictví hojně používají jako materiály pro spojovací a podpůrné prvky, které se v těle po definované době samy rozpadnou a není nutné je operativně odstraňovat. Jedná se například o chirurgické nitě<sup>4-6</sup>, stenty<sup>7-10</sup>, membrány pro regeneraci tkáně<sup>11-13</sup> a podobně. S úspěchem se využívají i jako nosi-

če léčiv<sup>14-16</sup>. Pro tento účel je léčivo zabudováno do struktury polymeru a během degradace je postupně uvolňováno do ošetřované tkáně.

Pro zdravotnické účely se často používají polymery založené na laktonech, především polymléčná kyselina (PLA), polyglykolová kyselina (PGA) a jejich kopolymer (PLGA), dále poly(*p*-dioxanon) (PPDX, polydioxanon), polykaprolakton (PCL) a polytrimethylenkarbonát (PTMC). Jedná se o alifatické polyestery, obvykle vyráběné polymerizací s otevíráním kruhu (tzv. ring-opening polymerization). Štěpení jejich řetězců je způsobováno hydrolyzou na esterové skupině. Uvedené polymery mají vzájemně odlišné vlastnosti (např. rychlost degradace, pevnost v tahu, pružnost apod.), které lze navíc upravit vytvářením vhodných kopolymerů<sup>17</sup>.

Polydioxanon, patentovaný již v roce 1977, je v dnešní době hojně využíván pro medicínské účely. Strukturální vzorec PPDX je uveden na obr. 1. Za hydrolytickou degradaci PPDX je zodpovědná esterová skupina, jejíž vazba C–O je štěpena vodou<sup>18</sup>. Protože polymerní řetězec PPDX má oproti PLA a PGA menší podíl esterových vazeb, je jeho degradace pomalejší<sup>19</sup>. Tato vlastnost je výhodná v aplikacích vyžadující delší působení podpůrného prvku na ošetřovanou tkáň, jako například léčba benigních a maligních striktur jícnu<sup>7,8</sup> apod. Polymer obsahuje velmi

Obr. 1. Strukturální vzorec poly(*p*-dioxanonu)

ohebnou skupinu etherovou. Právě díky ní jsou vlákna vyrobená z PPDX velmi pružná<sup>17</sup>. Polydioxanonová vlákna – obvykle vyráběná extruzí za tepla – tak nacházejí uplatnění jako chirurgické nitě nebo jsou z nich vyráběny degradabilní stenty.

Teplota skelného přechodu PPDX je přibližně  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a teplota tání okolo  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , v závislosti na molekulové hmotnosti a předchozí teplotní historii. Díky těmto hodnotám teplot je PPDX za běžných podmínek semikrystalický s krystalinitou cca 50 % (cit.<sup>18,20</sup>). V produktech vyráběných vysušením či odléváním jsou z krystalových lamel formovány typické sférolity, avšak ve vláknech extrudovaných za tepla vznikají malé, vysoce uspořádané lamely s výškou okolo 10 nm (cit.<sup>19,20</sup>).

Pro hydrolytickou degradaci semikrystalických polymerů je typické, že přednostně degraduje jejich amorfní fáze a teprve později fáze krystalická. Důvodem je, že voda lépe difunduje neuspořádanou amorfní strukturu. Depolymerizací uvolněné monomery nebo oligomery s velmi krátkými řetězci jsou poté vyplavovány z materiálu ven. Krystalinita polymeru se tedy v průběhu degradace zvyšuje, a to má vliv na jeho vlastnosti<sup>17,22,23</sup>.

Stanovení krystalinity může posloužit mj. k posouzení míry degradace polymeru. Pro stanovování krystalinity polymerů jsou běžně využívány diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a rentgenová difrakce<sup>2</sup>, avšak pro tento účel je možné využít i Ramanovu spektroskopii<sup>23</sup>.

Ramanova spektroskopie je sesterskou metodou k infračervené spektroskopii. Zatímco infračervená spektroskopie sleduje závislost poklesu intenzity polychromatického budicího záření na jeho vlnové délce, v Ramanově spektroskopii ozařujeme vzorek monochromatickým zářením (laserem) a měříme tzv. Ramanův rozptyl, mající původ ve změně vibračně-rotacních stavů molekul vzorku. I rozptýlené Ramanovo záření lze popsat jako závislost intenzity na vlnové délce (přesněji na vlnočtu Ramanova posunu). Podstatné je, že podobně jako v infračervených spektrech, i v Ramanových spektrech lze nalézt pásy odpovídající různým vibračně-rotacním stavům molekul či jejich funkčních skupin<sup>24</sup>.

Nejčastěji se Ramanova spektroskopie využívá ke zjišťování chemického složení látek<sup>25</sup>, ale její principy se uplatňují i v řadě „exotických“ metod, například v měření Ramanovy optické aktivity<sup>26</sup>. Dobré výsledky přináší Ramanova spektroskopie i při výzkumu polymerů, kde též umožňuje určovat prostorové uspořádání polymerních řetězců<sup>27</sup>, a pokud lze ve spektru semikrystalického materiálu rozlišit pásy krystalické a amorfní fáze, určovat jeho krystalinitu<sup>23</sup>.

Pro hlubší výzkum materiálů je však potřeba provést podrobnou analýzu příslušných oblastí Ramanova spektra. Proto je cílem této studie detailní rozbor spekter v oblasti vlnočtu  $1733\text{ cm}^{-1}$ , která je vhodná pro zjišťování krystalinity PPDX. Pokud je nám známo, analýza v předložené podrobné formě dosud nebyla publikována.

## Experimentální část

Předložená studie je založena na výzkumu popsaném v cit.<sup>28</sup>, jehož předmětem byla degradace biliárních degradovatelných stentů vyrobených firmou ELLA-CS (Hradec Králové, Česká republika). Tyto stenty mají délku 80 mm, průměr 8 mm a jsou vyráběny z PPDX vláken o průměru 0,39 mm. Vlákna obsahují <0,1 hm.% barviva Solvent Violet 13. Stenty byly degradovány ve fosfátovém pufru (PBS) po dobu 0, 3, 6 a 9 týdnů (8 stentů pro každou dobu degradace) při teplotě  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Počáteční pH pufru bylo 7,45, během degradace hodnota pH postupně klesla na 7,19. Po degradaci byly stenty rozpleteny na volná vlákna, která byla následně nastříhána na kousky o délkách 7 a 3 cm, podle druhu analýzy.

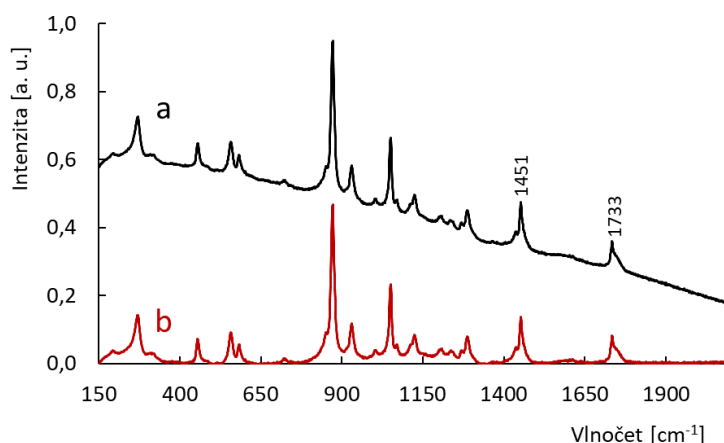
Ve výše citovaném výzkumu byly testovány mechanické vlastnosti popsaných vláken, prováděny termální analýzy metodou DSC a sledována Ramanova spektra. Z výsledků této studie využíváme hodnoty krystalinity vzorků zjištěné pomocí DSC a Ramanova spektra, která důkladně vyhodnocujeme a diskutujeme.

Pro registraci Ramanových spekter byl použit Ramanův mikrospektrometr XploRA PLUS (Horiba, Kyoto, Japonsko) s excitačním laserem o vlnové délce 785 nm a výkonu 10 mW. Všechna analyzovaná vlákna byla ve spektrometru orientována rovnoběžně s rovinou polarizace excitačního laseru, aby nedošlo ke zkreslení výsledků v důsledku polarizační závislosti intenzity Ramanova rozptylu. Na každém vzorku vlákna byla zaznamenána tři dlouhá přehledová spektra (v rozsahu vlnočtů Ramanova posunu  $150\text{ až }2100\text{ cm}^{-1}$ ) a 32 krátkých detailních spekter (v rozsahu  $1550\text{ až }1860\text{ cm}^{-1}$ ) v matici  $4 \times 8$  bodů vzdálených od sebe 10  $\mu\text{m}$ . Záznam přehledových spekter byl prováděn s difrakční mřížkou o hustotě vrypů  $1200\text{ g mm}^{-1}$  a detailních spekter s difrakční mřížkou o hustotě vrypů  $1800\text{ g mm}^{-1}$ , která poskytuje vyšší spektrální rozlišení. Záznam spekter byl řízen a data zpracována softwarem LabSpec 6 version 6.5.2.11, dodávaným k použitému spektrometru. Plochy ramének pásu v oblasti  $1733\text{ cm}^{-1}$  byly vypočteny v programu MATLAB R2020a (MathWorks, Natick, MA, USA).

## Výsledky a diskuse

### Vyhodnocení přehledových Ramanových spekter

Typické Ramanovo spektrum vlákna PPDX, naměřené při výše uvedené orientaci vlákna, je uvedeno na obr. 2. Černou barvou je zobrazeno naměřené neupravené spek-



Obr. 2. Typický průběh Ramanova spektra vlákna z PPDX; a) černá křivka znázorňuje původní spektrum, b) červená křivka je spektrum po korekci základní linie

trum po 9 týdnech degradace, červenou barvou totéž spektrum po korekci základní linie, tedy po odečtu fluorescenčního pozadí. Spektra nedegradovaného vlákna a vláken degradovaných po dobu kratší než 9 týdnů se na první pohled příliš neliší od spektra z obr. 2, avšak lze mezi nimi nalézt několik důležitých rozdílů. Především se jedná o oblast pásu s raménkem na vlnočtu 1733  $\text{cm}^{-1}$ , která bude podrobně diskutována v dalším textu. Ve spektrech degradovaných vláken dále téměř chybí pásy barviva, jimž náleží vlnočty 483, 1242, 1403, 1610 a 1638  $\text{cm}^{-1}$ . Také se ukázalo, že toto barvivo – přestože je ve vláknech přítomno pouze v malém množství – je významným zdrojem fluorescence.

Všechna spektra obsahují na vlnočtu 870  $\text{cm}^{-1}$  výrazný pás, který odpovídá symetrickým valenčním vibracím C–O–C. Dále stojí za zmínku pás v poloze 1048  $\text{cm}^{-1}$ , patřící valenčním vibracím C–C, a pás v poloze 1451  $\text{cm}^{-1}$ , který pravděpodobně přísluší deformačním vibracím skupin  $-\text{CH}_2-$ . Pro tuto studii je však nejdůležitější pás v oblasti okolo 1733  $\text{cm}^{-1}$ , který se skládá z ostrého píku s raménkem a náleží karbonylové skupině C=O (cit.<sup>21,23</sup>).

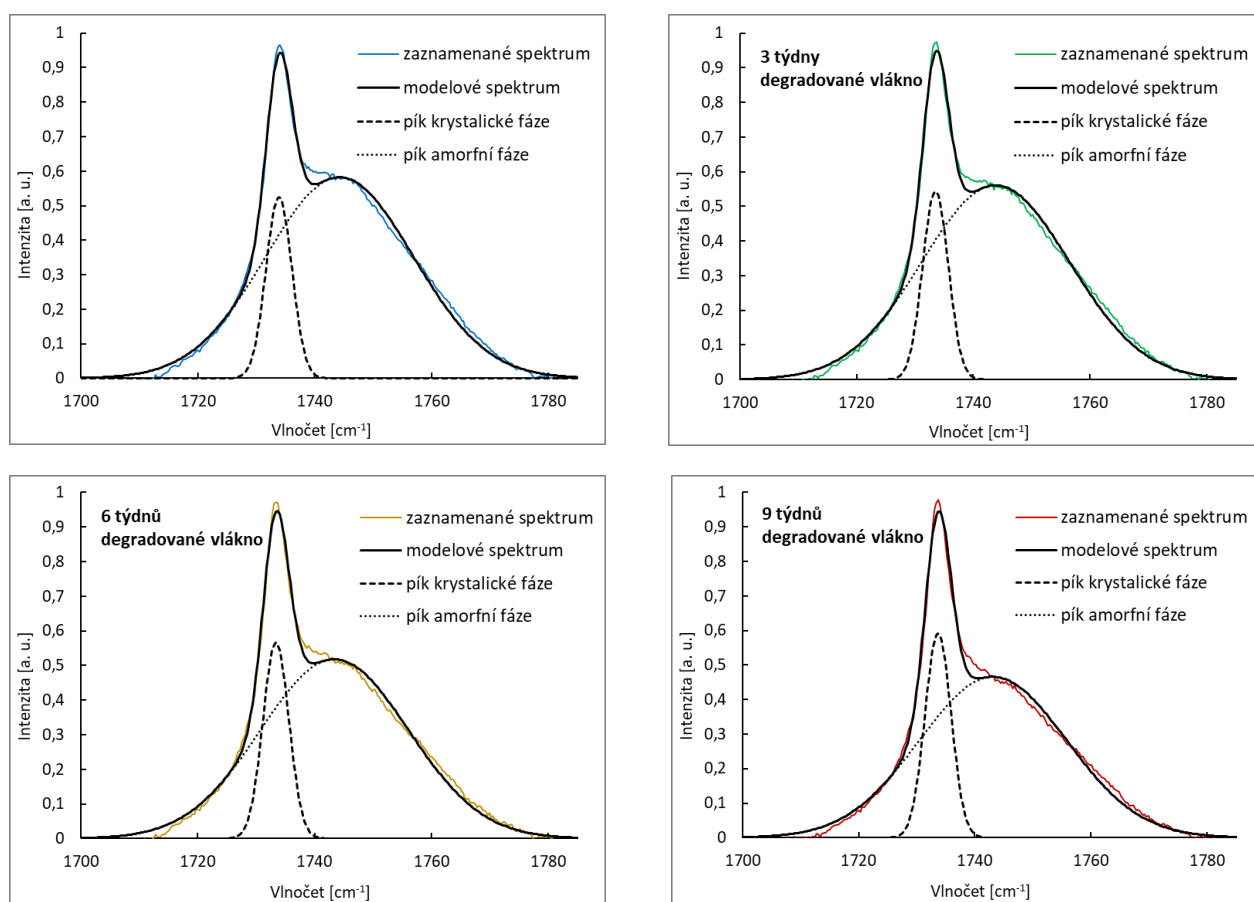
Tyto pásy, jež všechny patří PPDX, se během degradace významně nemění, avšak jejich výšky jsou silně závislé na úhlu pootočení vlákna vůči rovině polarizace laseru. To svědčí o tom, že úzké pásy odpovídají vysoce prostorově orientovaným, a nejspíše tedy krystalovým, fází polymeru. Pás vibrace C=O (1733  $\text{cm}^{-1}$ ) dosahuje maximální výšky, pokud je vlákno orientováno kolmo k rovině polarizace laseru. Je to dáno tím, že páteřní řetězce jsou v krystalových lamelách dosti přesně uspořádány paralelně s osou vlákna. Vazba C=O, která je na páteřní řetězce kolmá, je tedy při této orientaci vlákna rovnoběžná s rovinou polarizace, což vede k nejvyšší intenzitě Ramanova rozptylu. Naopak při otočení vlákna o 90° je vazba C=O kolmá k rovině polarizace laseru a intenzita Ramanova rozptylu je minimální<sup>21</sup>.

### Spektrum v oblasti 1733 $\text{cm}^{-1}$

Spektrální pás v poloze 1733  $\text{cm}^{-1}$  je charakteristický raménkem na pravé straně (směrem k vyšším vlnočtům). Toto raménko je jedinou oblastí spektra, ve které lze pozorovat změny způsobené hydrolytickou degradací PPDX. Zatímco výška úzkého píku na 1733  $\text{cm}^{-1}$  zůstává stejná, jeho raménko s časem degradace klesá. Ve studii<sup>23</sup> se předpokládá, že tento pokles souvisí s růstem krystalinity ve smyslu snižování podílu amorfni fáze vůči fázi krystalické.

Degradaci PPDX pomocí infračervené spektroskopie zkoumali Kurowiak a spol.<sup>29</sup> Přestože v Ramanových a infračervených spektrech mají pásy stejných vibrací odlišnou intenzitu, v jejich studii byl v okolí vlnočtu 1733  $\text{cm}^{-1}$  též pozorován pás s raménkem, které se během degradace zmenšovalo. To naznačuje, že ke studiu průběhu degradace PPDX je možné využít i infračervenou spektroskopii, nicméně nám se více osvědčila spektroskopie Ramanova jako metoda citlivější pro oblast vlnočtu 1733  $\text{cm}^{-1}$ . Na obr. 3 jsou detaily pásu v okolí vlnočtu 1733  $\text{cm}^{-1}$  pro degradace trvající 0, 3, 6 a 9 týdnů. Barevné křivky znázorňují průběhy zaznamenaných a zprůměrovaných detailních spekter v rozsahu 1700 až 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Je vidět, že s postupující degradací dochází k relativnímu poklesu raménka vůči vrcholu píku. Z těchto křivek byly vypočteny normalizované plochy raménka (v rozsahu vlnočtů 1736 až 1749  $\text{cm}^{-1}$ ), které jsou uvedeny v tabulce I.

V programu LabSpec 6 byly pro tyto zjištěné průběhy nalezeny modelové jednoduché píky, z nichž se spektrální pás skládá: ostrý pík krystalické fáze (s maximem na vlnočtu 1733,5  $\text{cm}^{-1}$ ) a širší, nižší pík fáze amorfni (s maximem na vlnočtu 1743,5  $\text{cm}^{-1}$ ). Na obr. 3 jsou píky krystalické fáze vyznačeny přerušovanou čarou a píky amorfni fáze tečkovanou čarou. Hladká černá křivka v každém grafu představuje součet těchto píků. Tyto souč-



Obr. 3. Porovnání tvaru spektrálních pásů v okolí vlnočtu  $1733\text{ cm}^{-1}$  pro různé dlouhé doby degradace. Barevné křivky představují zaznamenaná spektra, černě jsou vykresleny navržené modelové píky a jejich součet

Tabulka I

Porovnání krystalinity různě degradovaných vláken PPDx s plochou raménka pásu v oblasti  $1733\text{ cm}^{-1}$  Ramanova spektra

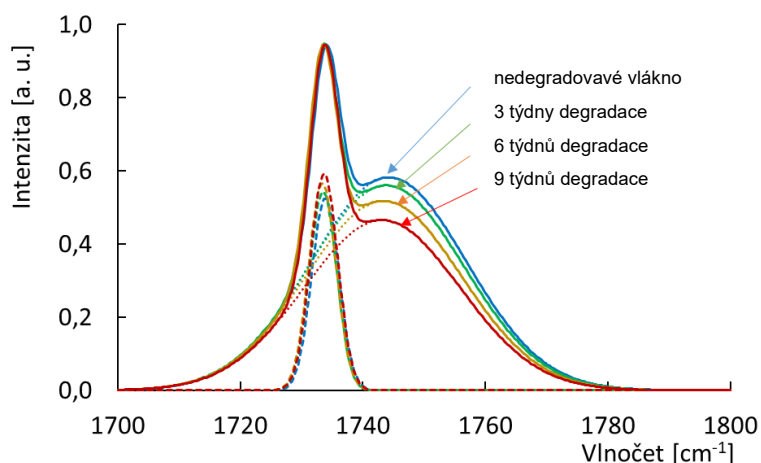
Doba degradace	Krystalinita [%]	Plocha raménka [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Nedegradované	46,4	11,06
3 týdny	48,6	10,67
6 týdnů	51,3	9,86
9 týdnů	55,2	8,86

tové křivky, které můžeme nazvat modelová spektra, dobře odpovídají naměřeným spektrům, takže lze předpokládat, že nalezené modelové píky odpovídají skutečným vibracím.

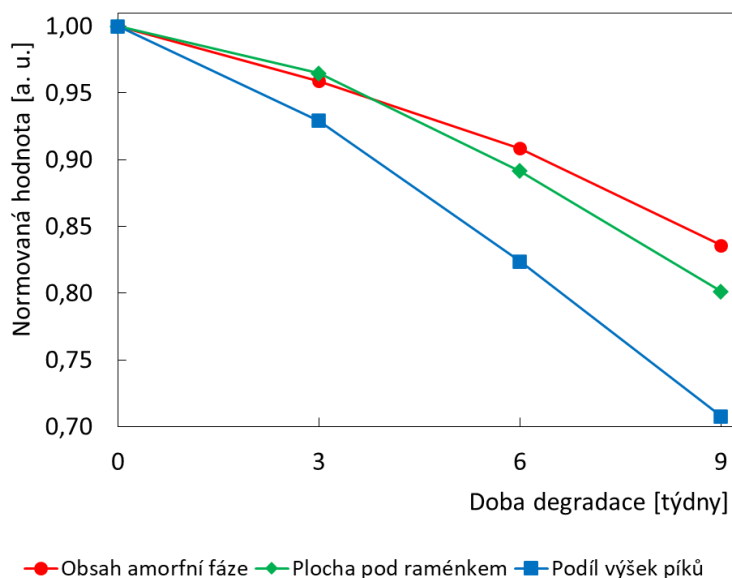
Nalezené polohy píků odpovídají hodnotám uvedeným v práci<sup>30</sup>, kde Zheng a spol. identifikovali v infračervených spektrech PPDx pás odpovídající vazbě C=O

v krystalické fázi na vlnočtu  $1734\text{ cm}^{-1}$  a pás téže vazby v amorfni fázi na vlnočtu  $1754\text{ cm}^{-1}$ . Hodnota pro amorfni fázi se vůči našim výsledkům poněkud liší, pravděpodobnou příčinou je odlišná technologie přípravy vzorků. Zatímco uvedená studie byla prováděna na přetaveném materiálu s neuspořádanou vnitřní strukturou, našimi vzorky byla extrudovaná vlákna, jejichž vnitřní struktura je značně uspořádaná<sup>21</sup>.

Modelové křivky pro různé doby degradace jsou porovnány na obr. 4. Opět je zde vidět, že s rostoucí dobou degradace se snižuje pík amorfni fáze, zatímco úzký pík krystalické fáze roste. Tyto změny lze pozorovat jednak vzájemně mezi těmito dvěma píky, ale i vůči jejich součtu (tj. modelovému spektru) vyznačenému spojitou čarou. Modelové součtové spektrum má pro všechny doby degradace neměnné maximum, z čehož vyplývá, že na výšce tohoto maxima se podílí i amorfni fáze. Ta však s degradací ubývá rychleji než fáze krystalická, tudíž maximum tohoto pásu by se mělo s postupem degradace snižovat oproti jiným významným pásům v Ramanově spektru vlákna z PPDx. Tento jev se nepodařilo zaregistrovat,



Obr. 4. Porovnání navržených modelových píků v okolí vlnočtu  $1733\text{ cm}^{-1}$  pro různé doby degradace vlákna z PPDx. Přerušovanou čarou je vyznačen pík krystalické fáze, tečkovanou čarou pík amorfické fáze a spojitou čarou jejich součet. Porovnávané křivky odpovídají průběhům z obr. 3



Obr. 5. Pokles obsahu amorfické fáze, plochy pod raménkem spektrálního pásu v oblasti  $1733\text{ cm}^{-1}$  a podílu výšek modelových píků amorfické a krystalické fáze v průběhu degradace vlákna z PPDx

zřejmě je příliš malý oproti nejistotám způsobeným šumem měření i nepřesnostmi korekce základní linie.

Tabulka I podává srovnání hodnot krystalinity získaných z DSC s normovanými hodnotami plochy raménka spektrálního pásu v oblasti  $1733\text{ cm}^{-1}$ . Čísla uvedená v této tabulce se však těžko porovnávají, protože krystalinita – na rozdíl od plochy raménka – s délkou degradace roste. Přehledněji je souvislost mezi mírou krystalinity a velikostí raménka v průběhu degradace vyobrazena v grafu na obr. 5. Místo krystalinity je zde uvedena amor-

ficita, tedy podíl amorfické fáze, který lze číselně vyjádřit jako doplněk ke krystalinitě do 100 procent. Amorficita je na obr. 5 porovnána s plochou raménka, vypočtenou z naměřených dat, a s podílem výšek modelových píků amorfické a krystalické fáze, navržených softwarem LabSpec 6. Hodnoty všech tří křivek jsou přepočteny tak, aby pro neodegradovaný vzorek měly hodnotu 1.

Díky tomu, že průběhy křivek jsou monotónní, můžeme říci, že existuje jednoznačná závislost mezi krystalinitou, plochou raménka a podílem výšek píků amorfické

a krystalické fáze. Průběh křivky s plochou pod raménkem téměř odpovídá průběhu krystalinity. To je však spíše náhoda, přesný tvar křivky je například závislý na výběru rozsahu vlnočtů, ve kterém se plochy počítají.

## Závěr

Předložený příspěvek představil možnost využití Ramanovy spektroskopie pro určení krystalinity polymerů během jejich hydrolytické degradace. Diskutované výsledky byly získány pro vlákna z polydioxanonu, lze však předpokládat, že obdobný postup bude použitelný i pro jiné polymery, v jejichž Ramanových spektrech se vyskytují vzájemně rozlišitelné píky pro krystalickou a amorfni fázi. Na základě důkladné analýzy spektra v oblasti  $1733\text{ cm}^{-1}$  lze říci, že měření plochy raménka tohoto pásu je jednoduché a zřejmě vhodné pro operativní přehledové měření, zatímco nalezení oddělených piků pro obě fáze umožňuje hlubší pohled na spektrum zkoumaného materiálu, což je vhodné především pro detailní výzkum.

*Autoři děkují Ing. Zuzaně Zmrhalové, Ph.D. z Univerzity Pardubice za stanovení krystalinity studovaných vzorků.*

## LITERATURA

- Vohlídal J.: Chem. Teach. Int. 3, 213 (2021).
- Rodriguez F., Cohen C., Ober C. K., Archer L. A.: *Principles of Polymer Systems*, 6. vyd. CRC Press, Boca Raton 2015.
- Zaaba N. F., Jaafar M.: Polym. Eng. Sci. 60, 2061 (2020).
- Pillai C. K. S., Sharma C. P.: J. Biomater. Appl. 25, 291 (2010).
- Greenwald D., Shumway S., Albear P., Gottlieb L.: J. Surg. Res. 56, 372 (1994).
- Kreszinger M., Toholj B., Ačanski A., Baloš S., Cincović M., Pećin M., Lipar M., Smolec O.: Vet. Arh. 88, 235 (2018).
- Černá M., Köcher M., Válek V., Aujeský R., Neoral Č., Andrašina T., Pánek J., Mahathmakanthi S.: CardioVascular and Interventional Radiology 34, 1267 (2011).
- Repici A., Vlegaar F. P., Hassan C., van Boeckel P. G., Romeo F., Pagano N., Malesci A., Siersema P. D.: Gastrointestinal Endoscopy 72, 927 (2010).
- Mauri G. a 15 spoluautorů: Eur. Radiol. 26, 4057 (2016).
- Bezrouk A., Hosszu T., Hromadko L., Zmrhalova Z. O., Kopecek M., Smutny M., Krulichova I. S., Macak J. M., Kremlacek J.: PLoS One 15, e0235842 (2020).
- Khan M. U. A., Aslam M. A., Bin Abdullah M. F., Hasan A., Shah S. A., Stojanović G. M.: Mater. Today Chem. 34, 101818 (2023).
- Liu X., He X., Jin D., Wu S., Wang H., Yin M., Aldalbah A., El-Newehy M., Mo X., Wu J.: Acta Biomater. 108, 207 (2020).
- Wang J., Wang L., Zhou Z., Lai H., Xu P., Liao L., Wei J.: Polymers 8, 115 (2016).
- Borandeh S., van Bochove B., Teotia A., Seppälä J.: Adv. Drug Delivery Rev. 173, 349 (2021).
- Liechty W. B., Kryscio D. R., Slaughter B. V., Peppas N. A.: Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 1, 149 (2010).
- Šnejdrová E., Dittrich M.: Chem. Listy 105, 27 (2011).
- Domb A. J., Kost J., Wiseman D. M.: *Handbook of Biodegradable Polymers*. CRC Press, Boca Raton 1997.
- Yang K. K., Wang X. L., Wang Y. Z.: J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 42, 373 (2002).
- Ooi C. P., Cameron R. E.: J. Biomed. Mater. Res. 63, 280 (2002).
- Svoboda R., Machotová J., Krbal M., Jezbera D., Nalezinková M., Loskot J., Bezrouk A.: Polymer 277, 125978 (2023).
- Jaidann M., Brisson J.: J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 46, 406 (2008).
- Zong X. H., Wang Z. G., Hsiao B. S., Chu B., Zhou J. J., Jamiolkowski D. D., Muse E., Dormier E.: Macromolecules 32, 8107 (1999).
- Loskot J., Jezbera D., Bezrouk A., Doležal R., Andrýs R., Francová V., Miškář D., Fučíková A. M.: Materials 14, 5462 (2021).
- Smith E., Dent G.: *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, 2. vyd. Wiley, Hoboken 2019.
- Jezbera D., Loskot J., Miškář D., Pleska M., Thér R.: Chem. Listy 115, 320 (2021).
- Bouř P.: Chem. Listy 117, 722 (2023).
- Loskot J., Jezbera D., Loskot R., Bušovský D., Barylski A., Glowka K., Duda P., Aniołek K., Voglová K., Zubko M.: Polym. Test. 123, 108055 (2023).
- Loskot J. a 10 spoluautorů: Polymers 14, 938 (2022).
- Kurowiak J., Mackiewicz A., Klekiel T., Będziński R.: Acta Mechanica et Automatica 17, 477 (2023).
- Zheng Y., Zhou J., Du F., Bao Y., Shan G., Zhang L., Dong H., Pan P.: Cryst. Growth Des. 19, 166 (2019).

**D. Jezbera<sup>a</sup>, J. Loskot<sup>a</sup>, M. Nalezinková<sup>b</sup>, A. Myslivcová Fučíková<sup>b</sup>, and A. Bezrouk<sup>c</sup>**  
<sup>a</sup>Department of Physics, <sup>b</sup>Department of Biology, Faculty of Science, University of Hradec Králové, Hradec Králové, Czech Republic, <sup>c</sup>Department of Medical Biophysics, Faculty of Medicine in Hradec Králové, Charles University, Hradec Králové, Czech Republic):  
**The Use of Raman Spectroscopy to Assess the Degradation of Poly(p-dioxanone) Fibre Intended for Medical Purposes**

Raman spectroscopy can be used in chemistry not just to determine chemical composition, but also to obtain

further information on the material structure. In the spectra of semi-crystalline polymers, distinct bands characteristic of the crystalline or the amorphous phase can be found, the degree of crystallinity determined from them, and the degree of polymer degradation estimated from the crystallinity. In the present study, changes in the  $1733\text{ cm}^{-1}$  band shoulder in Raman spectra of poly(*p*-dioxanone) fibres subjected to hydrolytic degradation were evaluated. For different degradation periods, the areas under the shoulder of this band were calculated and a model deconvolution of this band into assumed

crystalline and amorphous peaks was also performed. The areas under the shoulder, as well as the model peaks' parameters, were compared with the crystallinity values obtained by differential scanning calorimetry, achieving a good agreement. This work shows an example of using Raman spectroscopy when studying the hydrolytic degradation of polymers.

Keywords: Raman spectroscopy, polymer degradation, stent, polydioxanone, crystallinity, modelling of spectra



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.