

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Ковалева Полина Александровна

Реализация эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе полилактида для применения в тканевой инженерии

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата *физико-математических* наук

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Сенатов Фёдор Святославович

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Композиционные материалы для тканевой инженерии на основе ПЛА.....	11
1.1.1 Композиционные материалы на основе ПЛА с биоактивной керамикой.....	15
1.1.2 Создание пористых скаффолдов для тканевой инженерии.....	17
1.2 Структура композиционных материалов на основе ПЛА	19
1.3 Полимеры с памятью формы	25
1.4 Термодинамика эффекта памяти формы полимерных материалов	30
1.5 Термомеханика эффекта памяти формы полимерных материалов	34
1.6 Эффект памяти формы композиционных материалов на основе ПЛА.....	37
1.7 Выводы из литературного обзора	44
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Объекты исследования. Методы получения композиционных материалов с различными типами надмолекулярных структур.....	46
2.2 Методы исследования	48
2.2.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	48
2.2.2 Рентгенофазовый анализ.....	49
2.2.3 ИК-спектроскопия	50
2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия	50
2.2.5 Поляризационная оптическая микроскопия	50
2.2.6 U-shape тест	50
2.2.7 Динамический механический анализ.....	51
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПЛА С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ	54
3.1 Влияние диоксида и термической обработки на формирование аморфно-ламеллярной структуры ПЛА	55
3.2 Влияние диоксида и термической обработки на формирование сферолитной структуры ПЛА	61
3.3 Оценка степени восстановления формы в композиционных материалах на основе ПЛА с различными типами надмолекулярной структуры	66

3.4	Оценка реактивных напряжений и температуры начала активации ЭПФ в композиционных материалах ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой	70
3.5	Исследование вязкоупругого поведения композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной надмолекулярной структурой	72
3.6	Исследование кажущейся энергии активации эффекта памяти формы композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой	75
3.7	Выводы по третьей главе	78
ГЛАВА 4. ПЛАСТИФИКАЦИЯ И СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ АКТИВАЦИИ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПЛА/ПКЛ		
4.1	Исследование надмолекулярной структуры ПЛА, пластифицированного ПКЛ	80
4.2	Исследование эффекта памяти формы в полимерных смесях ПЛА/ПКЛ	87
4.3	Исследование структуры трехкомпонентной системы ПЛА/ПКЛ/Д	90
4.4	Исследование параметров эффекта памяти формы трехкомпонентной системы ПЛА/ПКЛ/Д.....	92
4.5	Выводы по четвертой главе	95
ГЛАВА 5. РЕАЛИЗАЦИЯ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В ВОЛОКНИСТЫХ СКАФФОЛДАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, НАПОЛНЕННОГО rGO		
5.1	Исследование структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ с низким содержанием rGO.....	98
5.2	Механические свойства электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO	105
5.3	Оценка параметров эффекта памяти формы скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO	107
5.4	Выводы по пятой главе	111
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ РЕАЛИЗАЦИИ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ		
6.1	Исследование структурных изменений композиционных материалов ПЛА/Д в процессе реализации эффекта памяти формы	112
6.2	Исследование структурных изменений operando в камере СЭМ с измерением механических усилий в композиционных материалах ПЛА/Д.....	116
6.3	Исследование эволюции структуры трехкомпонентной системы ПЛА/ПКЛ/Д в процессе реализации ЭПФ	118
6.4	Исследование структурных изменений operando в камере СЭМ в композиционных материалах ПЛА/ПКЛ/Д	123
6.5	Физическая модель эволюции структуры в процессе реализации ЭПФ в объемных аморфных полимерных материалах на примере ПЛА	125
6.6	Эволюция структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO	131

6.7 Выводы по шестой главе.....	137
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ А	156
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	157

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

ВКМ – внеклеточный матрикс;

ПЛА – полилактид;

КМ – композиционный материал;

ГАП – гидроксиапатит;

ТКФ – трикальций фосфат;

ОКФ – октокальций фосфат;

Д – диоксид;

SBF – simulated body fluid, моделируемая жидкость организма;

ПЭГ – полиэтиленгликоль;

ПКЛ – поликапролактон;

ЭПФ – эффект памяти формы;

ППФ – полимеры с памятью формы;

ЦПФ – цикл памяти формы;

GO – оксид графена;

rGO – восстановленный оксид графена;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия;

КР – комбинационное рассеяние;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ДМА – динамический механический анализ;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Функциональные полимерные материалы находят все большее применение в медицине как в качестве медицинских изделий, таких как фиксационные стержни, пластины, штифты, винты, шовные материалы и т. д., так и имплантатов для восполнения поврежденных тканей различных типов и замены их функций. Количество научных исследований, направленных на создание полимерных материалов с различными заданными структурами и свойствами, растет. Среди них большое внимание уделяется развитию новых медицинских технологий, в число которых входят тканевая инженерия и регенеративная медицина. С их развитием появляется высокая потребность в создании и изучении материалов, способных выступать в качестве временной матрицы для клеточных культур, выполнять сигнальные функции и ориентировать созревание искусственно созданного биоэквивалента.

В то же время прогресс в области материаловедения привел к появлению класса «умных» материалов, которые способны изменять свойства в ответ на внешние условия и воздействия. Одним из таких видов материалов являются полимеры с памятью формы, способные фиксировать временную форму с высоким процентом деформации и восстанавливать первоначальную в ответ на внешнее воздействие. Однако исследователи по-прежнему сталкиваются с трудностями в точном управлении процессом восстановления формы, недостаточными степенью восстановления и реактивных напряжений.

В связи с этим, важной задачей является исследование реализации эффекта памяти формы для композиционных материалов, имеющих перспективы в тканевой инженерии, выявление физических зависимостей и процессов, происходящих в различных типах полимерных структур, а также оценка влияния биоактивных наполнителей на реализацию процесса, и особенности активации ЭПФ в пористых биомиметичных структурах. Понимание основ проявления эффекта в разных условиях способствуют переходу от теории к практическому применению.

В данной работе рассматривается эффект памяти формы биосовместимого биорезорбируемого полиэфира – полимолочной кислоты. Он является перспективным объектом исследования, актуальным для создания различных адаптивных медицинских конструкций и самоустанавливающихся имплантатов в фокусе реконструктивной медицины. В качестве пластификатора использовали поликапролактон, а в роли биоактивного наполнителя была выбрана биоактивная силикатная керамика диопсид (Д).

Также было показано, как ЭПФ реализуется в биомиметических скаффолдах на основе пластифицированного ПЛА с добавлением восстановленного оксида графена.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в рамках грантов РФФ:

– РФФ № 21–73–20205 «Исследование *operando* эволюции структурных элементов в композитных и гибридных полимер-матричных материалах в процессе развития эффекта памяти формы»;

– РФФ № 24–23–00442 «Имплантируемая самопозиционирующаяся биоинженерная конструкция для артрореза из композиционного материала».

Целью диссертационной работы является определение структурных и термомеханических особенностей реализации эффекта памяти формы в полимерных термоактивируемых композиционных материалах на основе полилактида для дальнейшего применения в тканевой инженерии

В соответствии с обозначенной целью поставлены следующие задачи:

- Построение физической модели эволюции структуры объемных композиционных материалов на основе аморфного полимера в процессе реализации эффекта памяти формы на примере ПЛА;
- Характеризация и визуализация надмолекулярной структуры ламеллярного и сферолитного типов, сформированных в композиционных материалах на основе полилактида, оценка влияния биоактивного наполнителя и температурной обработки;
- Выявление зависимости основных параметров эффекта памяти формы, таких как степень восстановления формы, реактивные напряжения, температура активации, кажущаяся энергия активации от структурных особенностей объемных композиционных материалов;
- Снижение температуры активации ЭПФ композиционного материала на основе ПЛА путём введения в состав полимера с низкой температурой плавления, оценка изменения структуры и параметров эффекта памяти формы;
- Разработка пористых электроформованных скаффолдов на основе пластифицированного ПЛА с низким содержанием функционального наполнителя rGO, определение влияния rGO на структурные характеристики и параметры ЭПФ;
- Выявление закономерностей структурных изменений объемных композиционных материалов и электроформованных скаффолдов в процессе реализации эффекта памяти формы;

Научная новизна:

1. Предложена физическая модель эволюции структуры объемных композиционных материалов на основе аморфного полимера в процессе реализации ЭПФ на примере ПЛА. Также предложена модель, описывающая зависимость степени кристалличности от деформации при растяжении во временную и восстановленную;

2. Установлено влияние дисперсного биоактивного наполнителя (диоксида) и термической обработки на надмолекулярную структуру объемных композиционных материалов различных типов. Определены оптимальные составы для реализации наибольших реактивных напряжений и степени восстановления формы;

3. Выявлено влияние пластифицирующего полимера ПКЛ на организацию структуры полимерной матрицы ПЛА и параметры эффекта памяти формы. Определено оптимальное количество пластификатора, позволяющее поддерживать степень восстановления и реактивные напряжения на высоком уровне;

4. Выявлены закономерности реализации эффекта памяти формы в волокнистых скаффолдах, полученных методом электроформования. Установлены зависимости влияния наполнителя rGO на формирующуюся структуру и основные параметры эффекта памяти формы;

5. Продемонстрированы закономерности изменения структурных характеристик в процессе реализации эффекта памяти формы в объемных композиционных материалах и электроформованных скаффолдах на основе ПЛА;

Теоретическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении взаимосвязи надмолекулярной структуры полимерных композиционных материалов на основе ПЛА с основными параметрами эффекта памяти формы, определении влияния на них дисперсного наполнителя и пластифицирующего полимера. Определение закономерностей изменения структуры композиционных материалов на основе ПЛА в процессе активации ЭПФ и построение физической модели эволюции структуры на основе экспериментальных данных, которая может быть применена и к другим термопластичным полимерам с ЭПФ. Выявление особенностей реализации эффекта памяти формы в пористых волокнистых скаффолдах, а также влияние функционального наполнителя на восстанавливающие напряжения и степень восстановления формы.

Практическая значимость работы:

Практическая значимость работы заключается в разработке композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д и ПЛА/ПКЛ/rGO, которые можно использовать в качестве основы для самоустанавливающихся и самопозиционирующихся скаффолдов в фокусе регенеративной медицины. Определены и охарактеризованы структурные параметры,

обеспечивающие наибольшие восстанавливающие напряжения и степень восстановления формы, на основе которых можно определить возможность применения технологий для создания материалов с высокими параметрами ЭПФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физическая модель эволюции структуры в объемном аморфно-кристаллическом полимере и композиционных материалах на его основе в процессе реализации эффекта памяти формы. Зависимость степени кристалличности от деформации при растяжении во временную и восстановленную формы.

2. Зависимость основных параметров эффекта памяти формы от типа надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе ПЛА. Влияние дисперсного наполнителя на структуру композиционного материала и параметры ЭПФ;

3. Зависимость структуры ПЛА и основных параметров ЭПФ от количества вводимого пластификатора ПКЛ;

4. Механизм реализации ЭПФ в пористых электроформованных композиционных материалах ПЛА/ПКЛ/rGO. Влияние содержания rGO на параметры ЭПФ;

Достоверность полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, валидированных протоколов и необходимого количества повторов для применения методов статистического анализа, а также использованием современных методик анализа и обработки результатов измерений.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: Ежегодный Саммит молодых ученых и инженеров «Большие вызовы для общества, государства и науки» (г. Сочи, 2021 г.), Smart Composite International School (SCIS-2021, 2022, Калининград), V Национальный конгресс по регенеративной медицине (г. Москва, 2022 г.), Международный конгресс биотехнология: состояние и перспективы развития (г. Москва, 2021 г.), XII Конгресс Молодых Ученых ИТМО (г. Санкт-Петербург, 2023 г.), Конференция «Нейрокампус 2023: Эволюция. Нейротехнологии будущего» (Иркутская область, пос. Большие Коты, 2023 г.), Всероссийская конференция с международным участием «Биохимия человека» (г. Москва, 2024 г.), V Национальный конгресс по регенеративной медицине (г. Москва, 2024 г.), Материалы для будущих технологий (г. Москва, 2025 г.)

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, входящие в международные базы цитирования Scopus, Web of Science, 2 статьи, входящие РИНЦ и ВАК, а также 8 публикаций

тезисов в сборниках трудов научных конференций. 4 публикации Scopus и Web of Science являются дополнительными.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, получении композиционных материалов с различной надмолекулярной структурой, получении пористых электроформованных скаффолдов, отработке исследования и характеристики надмолекулярной структуры материалов, исследовании тепловых свойств и молекулярной структуры материалов, расчёте кристаллической фазы, тестировании эффекта памяти формы материалов, расчете основных параметров, статистической обработке данных, а также , анализе полученных результатов, выявлении зависимостей и закономерностей. Постановка задач, обсуждение научных результатов, выводов и положений, изложенных в работе, проводилось совместно с научным руководителем Сенатовым Ф. С.

Благодарности

Автор выражает благодарность коллективам НИЦ композиционных материалов, НОЛ тканевой инженерии и регенеративной медицины и Лаборатории ускоренных частиц Университета МИСИС за консультации и помощь на протяжении всего времени работы;

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 94 рисунка, 16 таблиц. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы из 186 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Композиционные материалы для тканевой инженерии на основе ПЛА

Полимерные материалы являются важным объектом исследования в тканевой инженерии в качестве каркасов для культивирования клеток и получения таким образом биоэквивалентов тканей и органов. Физико-химическая природа каждого полимера является ключевым фактором, влияющим на биологические реакции.

Естественной биоактивностью обладают природные полимеры, способствуя улучшению клеточного функционирования в биологических системах. Природные полимеры своим составом и строением очень похожи на естественный внеклеточный матрикс (ВКМ) тканей. Это сходство повышает биосовместимость, гарантируя, что биоматериалы способны взаимодействовать с организмом, обеспечивая клеточную адгезию, миграцию и пролиферацию. Например, природные полимеры содержат специфические сайты распознавания клеток, такие как последовательности RGD (аргинилглициласпарагиновой кислоты) в таких белках, как коллаген. Эти участки способствуют клеточной адгезии, взаимодействуя с рецепторами клеточной поверхности, способствуя сильному и избирательному связыванию. Структурное сходство природных полимеров с нативными тканями обеспечивает их эффективность в поддержке роста клеток и регенерации тканей. Клетки распознают привычное микроокружение, что приводит к улучшению интеграции и функциональности. Также многие природные полимеры поддаются биорезорбции, что позволяет им желательным образом разлагаться с течением времени по мере формирования новой ткани. Это естественное разрушение согласуется с процессом ремоделирования тканей, сводя к минимуму побочные реакции. Природные полимеры включают в себя множество биологических макромолекул, включая такие белки, как коллаген, кератин, миозин, фибриноген, фиброин, желатин, актин и эластин. Кроме того, полисахариды, такие как гликозаминогликаны, амилоза, хитин, целлюлоза и декстран, а также полинуклеотиды также классифицируются как природные полимеры [1]. Несмотря на все эти преимущества, существует ряд ограничений, основные из которых – это низкие механические свойства и термическая стабильность в узком диапазоне температур, а также трудности в процессе очистки при производстве материалов и сложности их обработки для получения конкретных изделий.

В последние годы синтетические полимеры активно используются в качестве биоматериалов для устранения этих недостатков. Они обладают рядом уникальных свойств, которые необходимы для создания тканеинженерных скаффолдов, благодаря их

точному контролю макромолекулярных структур и общей однородности. Они проявляют регулируемые свойства, такие как биомеханические характеристики, время разложения и пористость, что делает их особенно полезными в области биомедицины. По сравнению с природными полимерами синтетические полимеры часто более экономичны в производстве, могут производиться в больших количествах и обладают более длительным сроком хранения. Однако часто синтетические полимеры представляют собой инертные материалы, которые плохо взаимодействуют с биологическими системами. Из-за этого ученые разрабатывают различные стратегии функционализации для получения каркасов, способных поддерживать и настраивать поведение клеток для стимулирования сложных биологических процессов, таких как регенерация тканей и тканеобразование [2]. Целью этих стратегий является добавление биологически активных компонентов к инертным полимерам, чтобы они могли лучше имитировать внеклеточный матрикс естественных тканей и его биологическую сложность [3]. В стратегии улучшения биоактивных свойств входят как химические, так и физические методы обработки материалов, например, создание заряда или функциональных групп на поверхности, обеспечение микро- и нанорельефа, биомиметичной микроструктуры и т. д.

Синтетические полимеры могут являться биоразлагаемыми, а с учетом возможности контроля их структуры, процесс биорезорбции часто происходит в контролируемых условиях [4]. Синтетические полимеры, такие как полигликолиды и полилактиды, часто относящиеся к семейству сложных полиэфигов, обладают низкой биологической активностью, выделяя продукты кислотного разложения. Несмотря на потенциальную возможность отторжения из-за их более низкой биологической активности, эти материалы часто проявляют ожидаемые и однородные свойства в отношении модуля упругости, скорости разложения и предела прочности [5].

Полилактид (полимолочная кислота, ПЛА) является широко известным биосовместимым, биоразлагаемым полимером. Он существует в виде двух оптически активных стереоизомеров, а именно в L- и D-энантиомеров (S и R в абсолютной конфигурации соответственно), как показано на рисунке 1. Эти L- и D- молочные кислоты обычно синтезируются путем ферментации с использованием подходящих микроорганизмов. DL-лактид (конфигурация RS), состоящая из эквимольной смеси D- и L-лактидов, имеет характеристики, отличные от характеристик оптически активных кислот и синтезируется химическим методом, а не ферментацией [6].

Одним из основных достоинств ПЛА является использование возобновляемых ресурсов, таких как пшеница, кукуруза и рис, в процессе его производства. Также продукты разложения ПЛА безопасны для людей и природы. Инженеры и ученые продолжают

выявлять все больше полезных свойств этого полимера, что открывает ему широкие горизонты для различных применений [7]. К числу таких преимуществ относятся экологичность, лёгкость в производстве, возможность вторичной переработки, компостируемость, биосовместимость и минимальная вероятность канцерогенных эффектов [8].

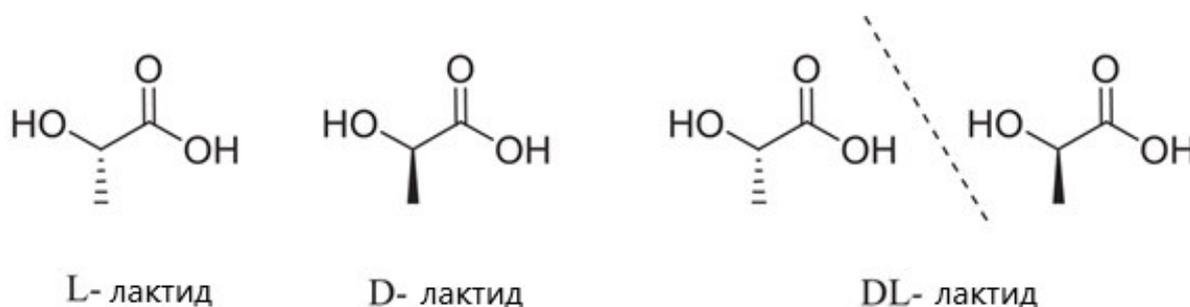


Рисунок 1 – L - и D-энантимеры полилактида

ПЛА находит широкое применение в современном мире, включая текстиль и упаковку, в том числе для пищевых продуктов. Однако особенно в последние годы выделяется его роль в медицине и, в частности, в биоинженерии [9]. Возможные медицинские применения варьируются от регенеративной медицины и тканевой инженерии до ортопедических, кардиологических и стоматологических решений.

ПЛА объединяет в себе физические свойства и технологические особенности термопластичных материалов. Термопластичные полимеры способны многократно нагреваться и охлаждаться, что приводит к изменениям в структуре, кристалличности и морфологии. ПЛА представляет собой полукристаллический полимер, у которого ключевыми технологическими характеристиками являются температура стеклования (T_g) 55–65 °С и температура плавления (T_m) 155–170 °С. Также молекулярная масса, первичная структура, оптические свойства и кристалличность играют важную роль в определении физических характеристик ПЛА [8]. Основные физические свойства используемого в работе полимера приведены в таблице 1.

Хотя полилактид обладает множеством преимуществ и представляет собой перспективный материал для различных применений, некоторые его недостатки ограничивают использование в чистом виде. В зависимости от конкретного применения, такими недостатками могут быть низкая пластичность и вязкость, относительно низкая скорость кристаллизации, высокая чувствительность к влаге, быстрая деградация при гидролизе и т. д. Для некоторых случаев требуются специфические свойства конечного продукта, такие как антистатические или проводящие электрические характеристики,

антибактериальные или барьерные свойства и другие. По этой причине многие современные исследования сосредоточены на создании композиционных материалов на основе полилактида, где наполнители в виде микро- или наночастиц, а также натуральных или синтетических волокон будут обеспечивать необходимые свойства. Удобство работы с ПЛА, комбинация свойств матрицы и наполнителя, а также разнообразные возможности формирования конечного изделия делают исследования в этом направлении многообразными и перспективными. Чтобы максимально использовать преимущества и универсальность ПЛА, важно изучать и сочетать взаимосвязь между свойствами полиэфирной матрицы и характеристиками дисперсных фаз: их совместимость и взаимодействие, стабилизирующие или деградиационные эффекты, влияние производственного процесса на характеристики конечных продуктов и т. д.

Таблица 1 – Физические свойства ПЛА

Характеристики	Значение
Молекулярная масса, г/моль	110,000
Удельный вес	1,24
Плотность в твердом состоянии, г/см ³	1,25
Плотность в расплавленном состоянии, г/см ³	1,08
T _g , °C	55–65
T _m , °C	155–170
Удельная теплоемкость (C _p), Дж/кг °C	
190 °C	2060
100 °C	1955
55 °C	1590
Коэффициент теплопроводности, Вт/м °C	
190 °C	0,195
109 °C	0,197
48 °C	0,111

1.1.1 Композиционные материалы на основе ПЛА с биоактивной керамикой

В рамках современных исследований ПЛА играет ключевую роль в реализации различных стратегий тканевой инженерии и регенеративной медицины. Благодаря такой особенности, как биодegradация, этот полимер может использоваться как временная замена костной или другой ткани. В этом случае композиционный материал на его основе должен дополнительно стимулировать рост и регенерацию тканей. Однако в чистом виде ПЛА хоть и является биосовместимым, показывает невысокие значения адгезии и биоактивности, что требует использования дополнительных компонентов [10]. Одним из наиболее простых и широко варьируемых способов увеличения биоактивности является разработка композиционных материалов с использованием биоактивных материалов в качестве наполнителя и биосовместимой, но гораздо менее биоактивной матрицы, обладающей необходимыми механическими или функциональными свойствами. Например, сочетание ПЛА с кальций фосфатной керамикой, такой как гидроксиапатит (ГАП), уже давно показывает многообещающие результаты в этой области [11].

Биоактивность материалов и в частном случае остеоиндуктивность как детерминанта их биологической активности была определена Ларри Хенчем как свойство материала, которое приводит к образованию очень прочной связи между биоматериалом и костными тканями [12, 13]. Такое прочное связывание биоматериала с костью является результатом образования костеподобного гидроксиапатита (ГАП) на поверхности биоматериала. Механизмы формирования поверхностного слоя ГАП включают как зарождение ГАП на R-OH группах, присутствующих на поверхности материала (Si-OH, Ti-OH), так и рост поверхности частиц ГАП за счет поступления ионов кальция и фосфата из окружающей среды биоматериала, рисунок 2. Биоактивные керамические материалы представлены в первую очередь биоактивными стеклами и стеклокерамикой системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ и фосфатами кальция (ГАП, ТКФ и ОКФ). Концепция остеоиндуктивности недавно привлекла внимание как важная материальная характеристика, которая заставляет клетки-остеопрогениторы дифференцироваться в остеобласты, создавать костную ткань и откладывать минерализованный внеклеточный матрикс. Такие материалы часто считаются “умными”, поскольку они способны давать указания определенным клеткам организма формировать кость [14].

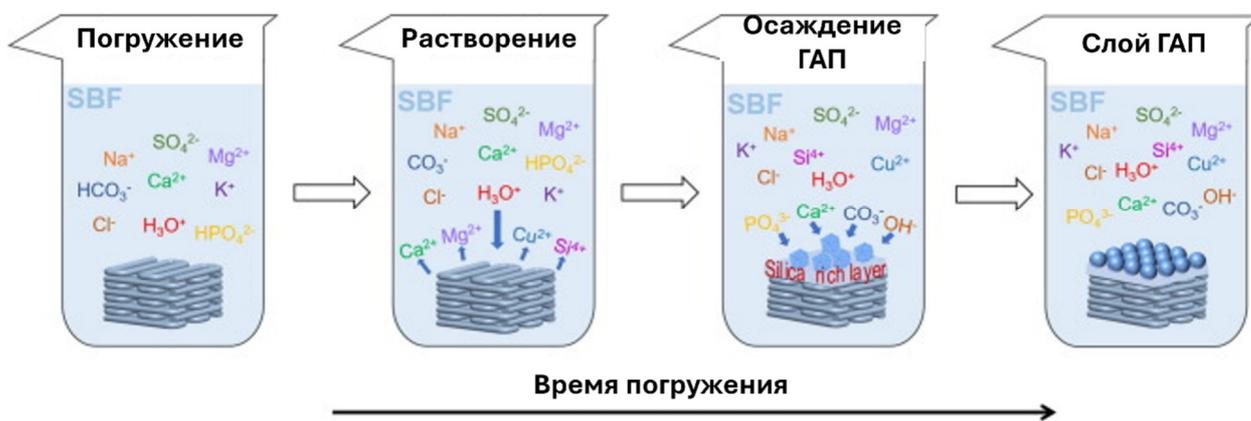


Рисунок 2 – Схематический механизм образования слоя апатита на поверхности биокерамики [15]

В течение последних десятилетий биокерамика на основе силиката кальция была предметом разнообразных исследований *in vitro* и *in vivo*, поскольку она сочетает свойства благоприятной биологической активности с остеогенными свойствами [16]. В последнее время большое внимание также привлекают магнийсодержащие силикаты с хорошими механическими свойствами и биосовместимостью [17]. Среди них ярким представителем является диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), керамика семейства пироксенов с цепочечной структурой из угловатых тетраэдров SiO_4 , окруженных октаэдрами MgO_6 и CaO_6 , он был идентифицирован как обладающий благоприятными механическими и биологическими свойствами. В частности, вязкость разрушения диопсида ($3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) [18] значительно выше, чем у сопоставимой поликристаллической биокерамики из силиката кальция, в то время как другой цепной силикат, пироксеноидный волластонит (CaSiO_3), как было обнаружено, имеет вязкость разрушения $< 1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [19]. Известно, что диопсид проявляет способность образовывать слои остеointegrативного ГАП в моделируемой жидкости организма (SBF), а высвобождение магния и кремния из решетки диопсида оказывает положительное влияние на пролиферацию, дифференцировку и рост остеобластов [15, 20, 21]. Также некоторые исследования показывают, что диопсид проявляет внутреннюю антибактериальную активность [15, 21]. Таким образом, диопсид является одной из немногих биоактивных силикатных керамик, чей значительный биоактивный эффект был доказан в последние годы исследований. Воспроизводимость синтеза диопсида и возобновляемые материалы сырья, такие как, например, яичная скорлупа, делают его крайне перспективной биокерамикой как с биологической точки зрения, так и с экономической. В то же время диопсид изучен только в качестве самостоятельных частиц или чисто керамического матрикса. Использование диопсида в качестве наполнителя композиционных материалов является малоизученным направлением исследований.

Существует множество исследований, посвященных улучшению физических и механических характеристик материалов путем наполнения полимерной матрицы волокнами или дисперсными наполнителями. Помимо биоактивной керамики частыми претендентами на использование в тканевой инженерии являются различные функциональные частицы. Помимо механических свойств они также позволяют решать конкретные задачи, такие как увеличение электропроводности за счет добавления электропроводящих частиц, введение другого полимера в качестве пластификатора, повышение реакционной способности при воздействии светом и т. д.

1.1.2 Создание пористых скаффолдов для тканевой инженерии

Еще одним фактором важным для использования материала в тканевой инженерии является его трехмерная структура. Она должна выполнять поддерживающую и механическую функцию, морфологически соответствовать типу ткани и иметь взаимопроникающую пористую систему. Именно такие свойства скаффолда помимо биоактивности позволяют ему успешно интегрироваться в организм и обеспечить прорастание необходимых тканей и сосудов.

Существует большое количество методов формирования трехмерных пористых скаффолдов, многие из которых включают использование порообразующего агента. Среди них выщелачивание частиц в комбинации с термопрессованием или литьем из раствора. Аддитивные технологии также занимают важное место среди методов создания трехмерных скаффолдов. Из всех существующих методов электроформование (и в частности, электроспиннинг) является одним из ведущих методов, используемых в тканевой инженерии, поскольку он дает преимущество в производстве микро- и наноразмерных волокон, обладающих большой площадью поверхности и биомиметическим строением [22, 23].

Электроформование – широко известный метод, используемый для создания волокон диаметром от десяти нанометров до тысяч микрометров. На протяжении многих лет он широко изучался и успешно применялся в самых разных областях промышленности [24, 25]. Это разновидность техники электрораспыления, которая использует высокое напряжение для выброса струи жидкости [26]. Однако, в отличие от электрораспыления, когда струя жидкости разбивается на мельчайшие капли, электроформование удерживает струю в непрерывной структуре для формирования волокон [25].

В биологии внеклеточный матрикс, окружающий живые клетки в тканях и органах, содержит большое количество волокон диаметром в диапазоне 50–500 нм, что обеспечивает

необходимое биофизическое и биохимическое микроокружение для поддержки нормального клеточного поведения [27, 28]. Следовательно, волокна могут в значительной степени имитировать белковые волокна, присущие нативному ВКМ, как с точки зрения масштаба волокон, морфологии и структуры, так и с точки зрения характеристик, которые, как было широко продемонстрировано, способствуют клеточной пролиферации и дифференцировке, выработке компонентов и ремоделированию ВКМ [29, 30]. Более того, электроформованные волокна обладают значительно увеличенной удельной площадью поверхности по сравнению с традиционными объемными материалами и могут предложить больше мест прикрепления клеток и роста в процессе регенерации тканей [31]. Кроме того, волокнистые материалы также служат отличными носителями для доставки лекарств, так как сами по себе могут инкапсулировать различные лекарства, факторы роста и другие биоактивные молекулы для передачи биологических сигналов и функций сформированным каркасом [32]. В конце концов, устройство для электроформования довольно простое и состоит всего из трех основных элементов: фильеры с устройством подачи раствора, генератора высокого напряжения и металлического коллектора [33].

За последние два десятилетия электроформование получило значительное внимание в фокусе изготовления волокнистых материалов, что позволяет контролируемо получать скаффолды с настраиваемым составом, структурой, выравниванием и функциональностью за счет изменения выбора материала, конструкции коллектора, количества фильер и параметров процесса.

Как правило, направленные волокна производятся с использованием высокоскоростного вращающегося барабана или каркасных коллекторов с зазором между краями. Индивидуальные конфигурации коллекторов, такие как барабаны с рельефом или массивы проводящих проволок, позволили изготавливать волокнистые материалы сложной морфологии для регенерации сухожилий или связок. Се и др. разработали коллектор, состоящий из двух металлических рамок, имеющих форму степлеров, где нановолокна наносились ориентированным образом на металл и случайным образом в зазоры [34]. Используя этот каркас, получилось смоделировать место соединения сухожилия и кости по структуре коллагеновых волокон. Исследования показали, что этот каркас обладает значительно увеличенным модулем упругости и пределом прочности при растяжении. При культивации клеток на этом каркасе фибробласты сухожилий в выровненной и случайной частях, соответственно, демонстрировали высокоориентированную и неориентированную морфологию, а фибробласты сухожилий, имплантированные в случайные и выровненные части каркаса, вырабатывали коллаген I типа, а не коллаген II типа. Это предполагает, что

фибробласты, культивируемые в этой системе, могут генерировать ВКМ для восстановления сухожилия.

Во многих исследовательских работах представлены результаты использования электроформованных матриц для тканевой инженерии [34, 35] кожных покровов [36, 37], хрящевой [38, 39] и костной ткани [40, 41], связок [42], нервной ткани [43, 44] и даже кровеносных сосудов и сердечных заплаток [45, 46].

1.2 Структура композиционных материалов на основе ПЛА

Благодаря своей универсальности полилактид подходит для обработки и производства изделий на разнообразном традиционном оборудовании, предназначенном для обработки полимеров [47-49]. Существует множество способов обработки ПЛА, таких как метод литья под давлением, прессование, экструзия, электроспиннинг и так далее. Выбор конкретного метода зависит от формы и структурных параметров, которых требуется достичь в конечном изделии из полимера или композита, созданного на его основе.

Как уже упоминалось, полилактид демонстрирует достаточно высокие механические свойства, но также имеет ряд недостатков, включая низкую пластичность, невысокую скорость кристаллизации и высокую чувствительность к влаге [50]. Поэтому ведется активная работа по улучшению свойств ПЛА с использованием различных методов и модификаций, добавлением наполнителей и дисперсных фаз, а также смешиванием и/или сополимеризацией [7, 51]. Выбранный метод обработки полимера предопределяет и ограничивает вариабельность его структуры и свойств. Наиболее распространёнными методами обработки и получения композиционных материалов на основе полилактида являются:

– Смешивание компонентов и придание формы конечного изделия путем расплавления, включая сухое смешивание всех или отдельных компонентов с использованием высокоскоростных смесителей, а также смешивание непосредственно в самом расплаве. Для реализации данных методов могут использоваться внутренние смесители, планетарные мельницы, печи, а также экструдеры с одним или двумя шнеками и т.д. Условия обработки, такие как сдвиг, температура и время смешивания, определяются типом используемого оборудования, характеристиками дисперсной фазы, составом смеси и желаемыми свойствами конечного продукта [47].

– Методы, использующие растворители, в основном применяются на ранних этапах исследований в небольших лабораториях. Из-за минимального содержания активных

фармацевтических ингредиентов этот подход продолжает быть актуальным для биомедицинской отрасли. Растворимость ПЛА влияет на его производственные и технологические свойства. Известно, что ПЛА растворим в таких веществах, как диоксид серы, ацетонитрил, хлороформ, метилхлорид, 1,1,2-трихлорэтан и дихлоруксусная кислота. При нагреве до температуры кипения ПЛА проявляет частичную растворимость в этилбензоле, толуоле, ацетоне и тетрагидрофуране. ПЛА не растворим в воде, спиртах, этилацетате или линейных углеводородах [52].

– Другие методы: создание композиционных материалов на основе ПЛА может также включать полимеризацию на поверхности дисперсной фазы, [53]. Кроме того, возможно физическое смешивание с натуральными или синтетическими волокнами [54], пултрузия [55] и др. Также могут использоваться различные комбинации этих методов.

Различные методы подготовки образцов приводят к некоторым различиям в свойствах ПЛА. Например, Rhim и др. сравнивали биоматериалы, полученные методами термопрессования и литья из раствора и охарактеризовали их механические и тепловые характеристики. Термопрессование привело к лучшей термической стабильности, и более высокой прочности на растяжение. С другой стороны, отлитые из раствора материалы были более пластичными [56].

Основное различие свойств полимеров, обусловленное разными методами их обработки, связано со структурными особенностями, которые задаются при производстве, а именно степенью кристалличности, типом кристалличности, различных ориентаций и т.д., которые могут меняться в зависимости от производственных процессов, температур и внешних условий. Обычно ПЛА представляет собой аморфный термопластик. Его аморфная молекулярная структура состоит из цепей ПЛА с переменными поперечными связями, и включает в себя как L-, так и D-стереоизомеры. Для использования в биомедицинских целях применяется L-конфигурация, которая определяет большинство кристаллических характеристик. ПЛА становится полностью аморфным, когда удельный вес конфигурации стереоизомера D превышает 10%. ПЛА может находиться в α -кристаллической форме, которая является наиболее распространенной и характеризуется орто-псевдоорторомбическим расположением в форме 3(10)-спирали. Разные кристаллические формы могут образоваться при температурах выше 100 °C (включая α -кристаллическую), однако α -форма формируется только при температурах ниже 100 °C.

Существует также α' -кристаллическая структура, образующаяся в диапазоне температур 100–120 °C. Она обладает схожей молекулярной геометрией с α -формой, но отличается более рыхлой упаковкой упорядоченных волокон. В результате α' -кристаллическая структура характеризуется сниженным модулем и барьерными свойствами.

Исследования на основе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывают, что α' -кристалличность проявляет экзотермическое поведение перед плавлением, что указывает на переход от α' к α -структуре.

Кроме α - и α' -кристаллических структур, существуют β -кристаллические молекулы, которые формируются при вытяжении, сдвиге или воздействии высоких температур. β -структуры уникальны благодаря спиральной конфигурации 3(1), представляющей тригональное распределение молекул. Они имеют меньшую молекулярную стабильность по сравнению с α -формой, что подтверждается снижением температуры плавления на 10 °С и более. Несмотря на то, что плотность элементарных ячеек β -формы остается неизменной, объем элементарных ячеек существенно уменьшается с 1,92 г/см³ до 0,84 г/см³. Эти изменения в объеме между α - и β -структурами могут приводить к новой стерической конфигурации, создавая менее термодинамически стабильные продукты.

Многие работы исследователей направлены на изучение кристаллизационных процессов в ПЛА и регулирование кристаллической структуры химическими или физическими методами. Условная «кристаллическая» структура в данном случае обусловлена надмолекулярной структурой полимера. Надмолекулярная структура полимеров представляет собой физическую организацию полимеров, которая определяется различными способами упорядочения макромолекул.

Аморфные полимеры имеют порядок, распространяющийся только на короткие расстояния и обусловленный, в основном, конформациями молекул. Они отличаются тем, что образуют упорядоченные домены, которые соединяются друг с другом с помощью проходных непрерывных цепей. Области вокруг доменов состоят из беспорядочно уложенных цепей и могут включать проходные цепи и свободные концы, которые не принадлежат к доменам. Существует три типа доменов: складчатые, снопообразные и глобулярные. Глобулярные или фибриллярные (пачечные) скопления макромолекул представляют собой устойчивые флуктуационные образования и считаются простейшими проявлениями надмолекулярной структуры в аморфных полимерах, рисунок 3.

В полимерах, которые могут кристаллизоваться, возникают зоны как ближнего, так и дальнего порядка. Они способны формировать элементарные структуры надмолекулярной организации, известные как кристаллографические ячейки. Обычно эти ячейки образуют многослойные плоские структуры, называемые кристаллитами. Кристаллиты могут объединяться в более сложные надмолекулярные структуры, включая фибриллы и скопления сферолитов, представленные в виде лент и пластин. В промежутках между кристаллитами находятся как длинные, так и короткие петли молекулярных цепей,

свободных концов макромолекул, примесей и различных дефектов, рисунок 4. Эти образования часто можно наблюдать с помощью электронной и оптической микроскопии.

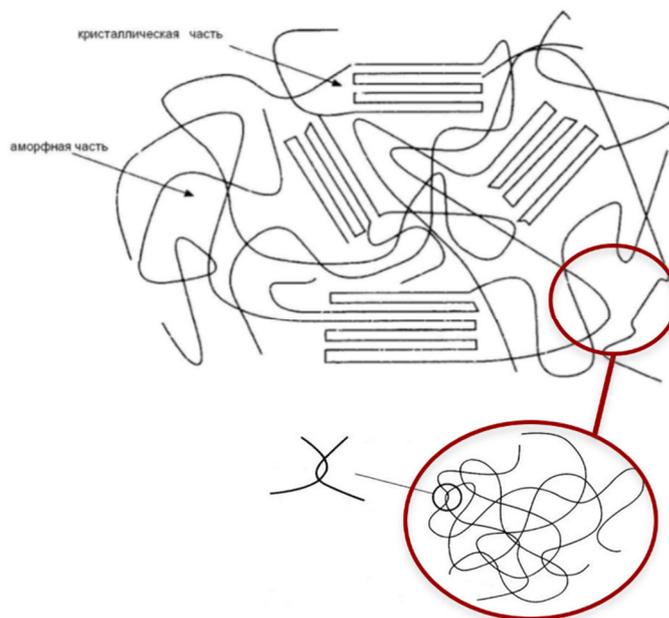


Рисунок 3 – Надмолекулярная структура полукристаллических полимеров

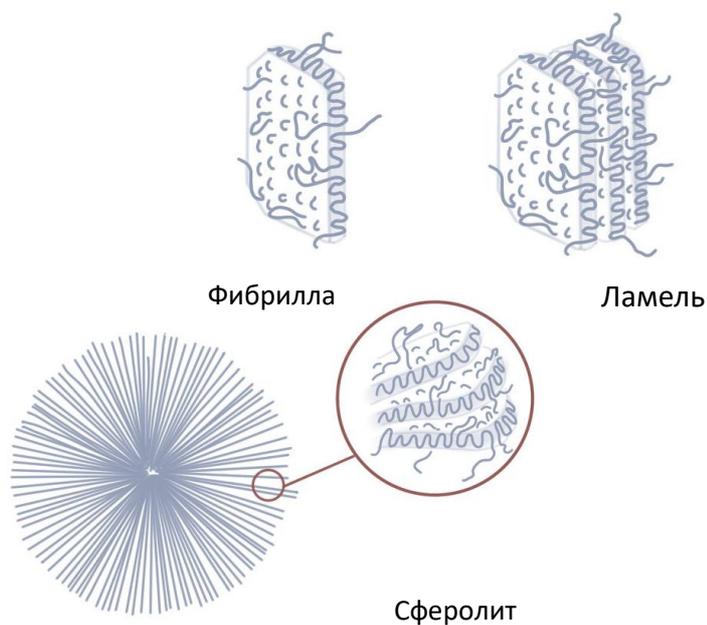


Рисунок 4 – Кристаллические элементы надмолекулярной структуры полимеров

Различия в надмолекулярных структурах наряду с химической структурой существенно влияют на физические характеристики полимеров. Изменение надмолекулярных структур под действием температуры, механических и других факторов оказывает значительное влияние на совокупность свойств полимерного материала и находит широкое применение в промышленности, например, при производстве прочных

волокон и пленок, а также при модификации пластмасс. Пространство между надмолекулярными структурными образованиями имеет менее организованную и более дефектную структуру с низкой молекулярной плотностью, что в значительной степени определяет механические и физико-химические свойства полимеров.

Изучение надмолекулярных структур в полимерах проводится с использованием методов электронной микроскопии, нейтронографии, рентгеновской дифракции, рассеяния света, двойного лучепреломления и других.

ПЛА является полукристаллическим полимером, способным находиться как в аморфном состоянии, так и частично кристаллизоваться с образованием сферолитных структур и различных модификаций ламеллярных структур.

Учитывая наличие асимметричного атома углерода в молекуле молочной кислоты, который является оптически активным, существует два энантиомера молочной кислоты (L-молочная кислота и D-молочная кислота) и три энантиомера лактида (LL-лактид, DL-лактид и DD-лактид) (рисунок 1). Среди них PDLLA имеет плохую регулярность, что делает его неспособным к кристаллизации, в то время как PLLA и PDLA имеют хорошую регулярность, что позволяет им обладать определенной способностью к кристаллизации. Когда L-LA и D-LA сополимеризуются случайным образом, структурная единица D-LA нарушает регулярность молекулярной цепи PLLA, что приводит к снижению кристалличности PLLA [57]. Сложноэфирная группа в основной цепи ПЛА оказывает пространственное влияние на соседнюю метильную группу, что приводит к жесткости сегмента ПЛА и низкой подвижности молекулярных цепей, а также карбонильная группа в молекулярных цепях ПЛА образует межмолекулярные или внутримолекулярные водородные связи с водородом соседней молекулярной цепи, что влияет на скорость диффузии молекулярной цепи в кристаллическую решетку. Поэтому в процессе формования ПЛА, когда он быстро охлаждается из расплавленного состояния в стеклообразное, его молекулярные цепочки трудно упорядочивать равномерно, что приводит к низкой скорости кристаллизации. Пластифицирующая модификация, например, полиэтиленгликолем (ПЭГ) снижает межмолекулярное взаимодействие молекул цепи, улучшает подвижность молекулярных цепей, позволяет молекулярной цепи быстро выстраиваться в кристаллическую решетку и улучшает кристаллизационную способность ПЛА [58]. Кроме того, молекулярная масса ПЛА оказывает важное влияние на возможность упорядочивания полимерных цепей. Полимер с низкой молекулярной массой ($M_w = 3,55 \times 10^4$ г/моль) обладает низкой вязкостью расплава, а его сегмент обладает хорошей подвижностью. Сегмент легче диффундирует и располагается в ядре кристалла, что способствует кристаллизации полимера. Для полимеров с высокой молекулярной массой

($M_w = 16,4 \times 10^4$ г/моль) большая длина макромолекул приводит к тому, что молекулярная цепь выходит за пределы решетки, что снижает скорость кристаллизации [59, 60].

На основе теорий зарождения и роста кристаллов полукристаллических полимеров, поведение ПЛА при кристаллизации можно регулировать несколькими методами. Во-первых, кристаллизацию можно значительно ускорить, вводя гетерогенные агенты для образования зародышей. Расплаву ПЛА трудно гомогенно образовывать зародыши из-за жесткости молекулярных цепей, таким образом, добавление второго компонента в качестве дополнительного сайта зародышеобразования является простым и экономичным способом улучшения способности ПЛА к зародышеобразованию. Такие агенты могут быть представлены полимерами, наночастицами и органическими зародышеобразующими агентами [19]. Например, биоразлагаемый поликапролактон (ПКЛ), полибутиленадипат-котерефталат и стереокомплексный ПЛА (sc-ПЛА) могут ускорить кристаллизацию ПЛА без ухудшения естественной способности к биологическому разложению [61-63]. Наночастицы играют более очевидную роль в образовании зародышей, чем полимеры. Чаще всего используются такие типы частиц, как минеральные частицы [64], наноматериалы на основе углерода [65] и наноматериалы на биологической основе [66].

Кристаллизации и ориентации полимерных макромолекул могут способствовать условия обработки, включая такие параметры как температура, напряжение, текучесть и т.д. [67-69]. Например, высокоориентированная ламеллярная структура при получении из расплава, обычно образуется при высокоскоростной экструзии, вытягивании и низкой температуре [70-71]. Таким образом, соответствующие технологические параметры необходимы для улучшения эксплуатационных характеристик нитей и филаментов из ПЛА. Между тем, кристалличность и ориентация ламеллярных структур могут быть повышены за счет релаксации внутренних напряжений в процессе изотермической обработки [72].

Кроме ламеллярных структур разных типов в полукристаллических полимерах могут образовываться сферолитные упорядоченные области. Сферолиты представляют собой поликристаллические агрегаты/кристаллические колонии, образующиеся при затвердевании кристаллизующихся полимеров из расплавленного состояния или растворов. Основным компонентом сферолита являются фибриллярные кристаллы, которые растут в основном в радиальных направлениях и нерегулярно разветвляются, рисунок 4 [73]. Структурная сложность сферолитов делает их особенно важными при изучении физики конденсированных полимеров. Размер и форма сферолита, общая кристалличность, которые зависят от типов зарождения и скорости роста кристаллов, оказывают значительное влияние на механические, термические и оптические свойства полукристаллических полимеров.

Способность ПЛА к образованию сферолитов зависит от множества факторов, таких как условия кристаллизации (температура кристаллизации, давление, скорость охлаждения), молекулярные характеристики полимера (молекулярная масса, разветвленность, топология, эффект хиральности), присутствие растворителя и толщина пленки [74, 75]. Полосчатая текстура полилактидных сферолитов (с закрученными ламелями) образуется в основном при кристаллизации расплава, а также из раствора при нормальных условиях. Процесс смешивания полилактида с совместимыми полимерами, такими как атактический поли(3-гидроксибутират), поли(этиленгликоль) и поли(окись этилена), также обеспечивает образование полосчатых сферолитов во время кристаллизации из расплава [76-78].

1.3 Полимеры с памятью формы

Разработка и улучшение свойств различных материалов решает многие проблемы в самых разных отраслях промышленности и производства. В медицине главной особенностью является работа с живым организмом, способным адаптироваться к внешним условиям, видоизменяться на макро- и микроуровнях, что часто является стимулом для разработки принципиально новых материалов.

В природе существуют различные механизмы, в результате которых живые организмы реагируют на внешние раздражители. Разнообразие свойств, которые могут быть изменены при воздействии внешнего раздражителя, огромно, как и природа применяемого раздражителя [79]. Благодаря выдающимся свойствам природных материалов крайне актуальны стали исследование их особенностей, принципов работы и создание новых синтетических материалов с воспроизведенными свойствами [7].

Таким образом, появился класс «умных» материалов, отвечающих изменением свойств на внешнее воздействие, подобно природным. Такими свойствами являются, например, способность к самовосстановлению в металлах или полимерах, наблюдаемая у растений или животных при травмах [8]. Другим свойством может быть изменение положения или формы. Такие материалы были названы «материалами с эффектом памяти формы» (ЭПФ), поскольку они могут изменять размеры в ответ на различные раздражители. Существует несколько типов таких материалов, включая сплавы с памятью формы, полимеры с памятью формы (shape memory polymers, SMP), керамику с памятью формы и гибридные материалы с памятью формы [80, 81].

Полимеры обладают значимыми преимуществами относительно других видов материалов с памятью формы, такими как большие деформации и более легкая переработка.

В фокусе медицинских применений еще более перспективными их делает возможность обеспечить несколько методов активации эффекта, высокая биосовместимость и способность некоторых полимеров к биологическому разложению. Различие ключевых параметров между полимерами с памятью формы и сплавами с памятью формы представлены в таблице 2 [82].

Таблица 2 – Сравнение основных характеристик полимеров и металлов с памятью формы

Свойство	Полимеры с памятью формы	Сплавы с памятью формы
Плотность, г/см ³	0,9 – 1,1	6 – 8
Восстанавливаемая деформация, %	> 800	< 8
Модуль Юнга ($T < T_p$), ГПа	0,01 – 3	830 (NiTi)
Модуль Юнга ($T > T_p$), ГПа	$(0,1 – 10) \times 10^3$	28 – 41
Деформирующие напряжения, МПа	1 – 3	50 – 200
Реактивные напряжения, МПа	1 – 3	150 – 300
Время восстановления	1 с – несколько минут	< 1 с
Теплопроводность, Вт/м	0,15 – 0,30	18 (NiTi)
Условия обработки	< 200 °С, низкое давление	> 200 °С, высокое давление
Коррозионные свойства	Высокие	Высокие
Стоимость	Низкая	Высокая
Биосовместимость	Да	Для некоторых сплавов
Биодеградация	Для некоторых полимеров	Нет

Несмотря на то, что SMP обладают явными преимуществами и уникальными свойствами, которые могут быть использованы для технологических достижений в различных отраслях промышленности, им присущи недостатки, включая низкую теплопроводность, низкие механические свойства, особенно при температурах выше температуры перехода, обеспечивающего активацию эффекта. Это ограничивает их использование, поскольку для большинства применений, особенно в аэрокосмической промышленности, требуются высокие усилия приведения в действие, соответствующие высоким усилиям восстановления [83]. Однако для медицинских применений высокие реактивные напряжения могут быть недостатком, что связано с высоким риском

повреждения мягких тканей при использовании актуаторов, скоб и других изделий с памятью формы. Полимер-матричные композиционные материалы могут частично решить эту проблему, так как за счет дисперсного упрочнения можно получить повышенные реактивные напряжения.

Большинство опубликованных материалов, посвященных SMP, принадлежат Vernon and Vernon, создателям термина «память формы» [84]. Они разработали материал с эластичной памятью для использования в стоматологических целях и описали разработку в патенте США 1941 года. Но даже после работ Vernon исследования полимеров с ЭПФ не получили широкого внимания и продолжения, так как исследователи изначально не придавали подобному материалу технологического значения. Только спустя 2 десятилетия, в 1960-х годах, в США был зарегистрирован ряд патентов, демонстрирующих использование ковалентно сшитого полиэтилена в качестве термоусадочных трубок [85]. Тогда исследования полимеров с памятью формы возобновились. Однако потребовалось еще почти 2 десятилетия, чтобы в начале 1980-х годов французская компания, известная, тогда как CdF Chimie, разработала первый успешный полимер из полинорборнена с температурой стеклования (T_g) в диапазоне от 35 до 40°C [86]. Самый успешный полимер на сегодняшний день был изготовлен в конце 1990-х годов Mitsubishi Heavy Industry. Это сегментированный полиуретан с температурным диапазоном активации от 40 до 55°C.

Память формы полимеров заключается в способности материала фиксировать временную форму на продолжительное время и восстанавливать первоначальную форму под внешним воздействием. Полный процесс способности полимера сохранять и возвращать форму известен как цикл памяти формы (ЦПФ) (рисунок 5) [87]. Цикл включает в себя три этапа, а именно: программирование, хранение и восстановление формы.

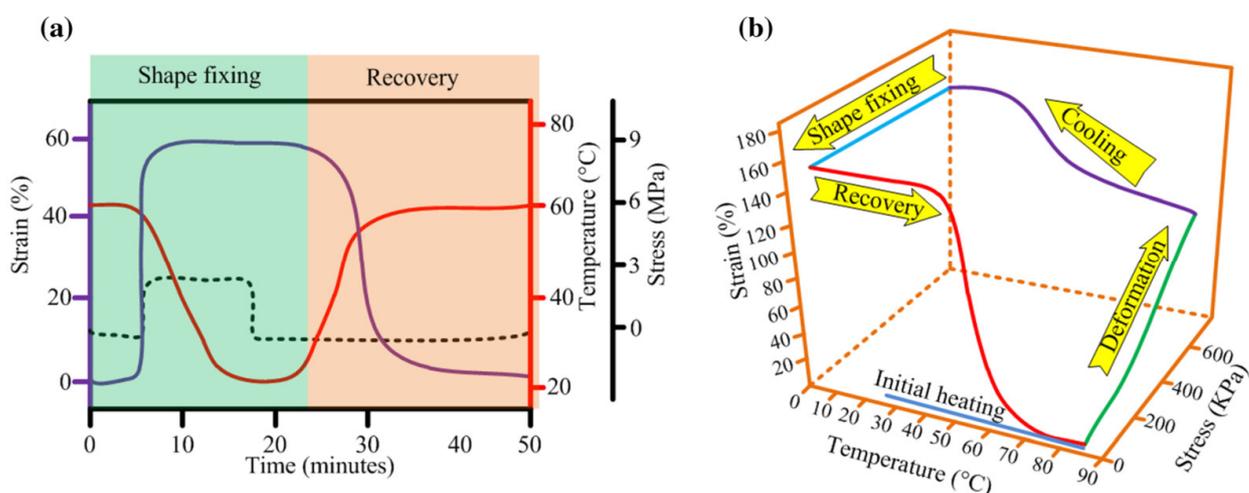


Рисунок 5 – Цикл термоактивируемого эффекта памяти формы полимеров в 2D и 3D-представлении

На этапе программирования к материалу прикладывается тепловая энергия до тех пор, пока температура не превысит температуру перехода T_g или T_m . В этот момент материал становится более пластичным, что позволяет легко придать желаемую форму с помощью приложения усилия.

Этап хранения подразумевает сохранение формы после снятия внешней нагрузки. Этот этап доступен только после понижения температуры до уровня ниже температуры перехода, пока материал находится в деформированном состоянии. Когда внешняя нагрузка снимается в начале этапа хранения, временная форма будет сохраняться до тех пор, пока не будет получен внешний стимул.

Последним этапом цикла памяти формы является восстановление, на котором тепловая энергия снова используется для достижения температуры выше точки перехода, и материал возвращается к своей первоначальной форме.

Применение полимеров с памятью формы обладает неограниченным потенциалом для внедрения в различных отраслях машиностроения, включая биомедицину, электронику, робототехнику, пищевую промышленность, автомобилестроение, строительство и аэрокосмическую промышленность. Однако технологические достижения в различных отдельных отраслях требуют междисциплинарных исследований [88].

Разработка полимеров с памятью формы для биомедицинской области накладывает ограничения в виде необходимости использовать биосовместимые материалы, учитывать возможные повреждения мягких тканей, программировать реактивные напряжения в достаточно узком диапазоне, а также точно контролировать температурный диапазон в зависимости от конкретного применения.

Применениями для полимеров с памятью формы в биомедицинской области являются различные системы крепления (скобы, скрепки, шовные нити), медицинские изделия, такие, например, как саморасширяющиеся стенты, контейнеры для доставки лекарств, а также основы для биоэквивалентов (рисунок 6) [89].

В тканевой инженерии эффект памяти формы крайне перспективен для малоинвазивной доставки биоэквивалентов, которая предполагает уменьшение размера тканевой заплатки или носителя лекарств для доставки и расширение или разворачивание его в необходимом месте организма, рисунок 7. Кроме того, ЭПФ может помочь сформировать конструкт сложной формы, который сложно в условиях лаборатории заселить клетками. Примером могут служить трубчатые органы, которые можно сначала в плоском виде заселить клеточным компонентом и после достаточного пролиферативного эффекта активировать восстановление формы, то есть скручивание в трубку. Также важной

проблемой, которая может быть решена с помощью полимеров с памятью формы, формы может быть заполнение костных дефектов сложной формы. С помощью методов КТ/МРТ возможно восстановить форму дефекта и воспроизвести с помощью аддитивных или формативных методов. Однако, размещение, и конгруэнтная установка такого типа имплантата может быть затруднена. В таком случае активация ЭПФ имплантата внутри дефекта будет решать проблемы как установки конструкции, так и ее конгруэнтности к краям раны, что обеспечит лучшее ее приживление, рисунок 8.



Рисунок 6 – Применение полимеров с памятью формы в биомедицинской области

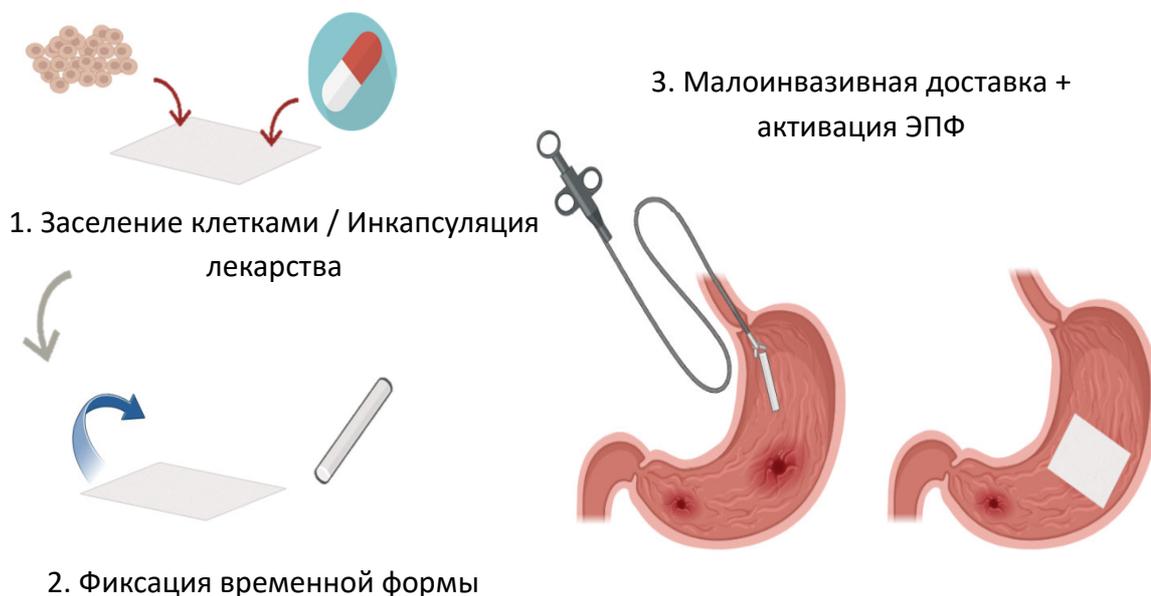


Рисунок 7 – Схема малоинвазивной доставки скаффолда с клетками/лекарством внутрь организма с использованием ЭПФ

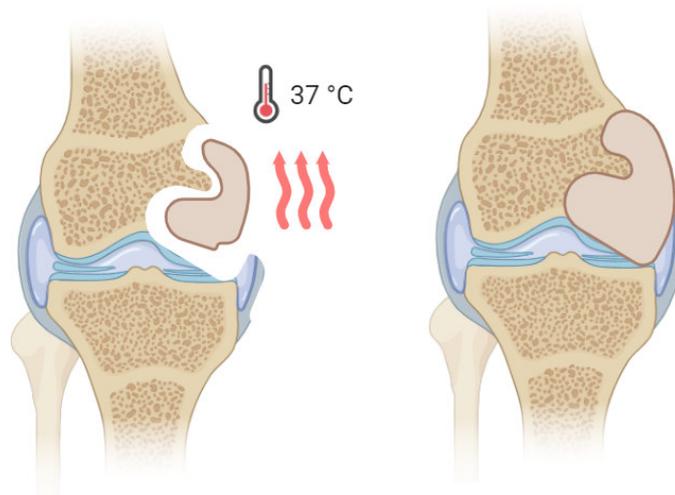


Рисунок 8 – Самоустанавливающийся костно-хрящевой имплантат

1.4 Термодинамика эффекта памяти формы полимерных материалов

С точки зрения термодинамики в основе эффекта памяти формы в полимерных материалах лежит процесс возвращения молекул к их исходной, хаотичной конфигурации после деформации. В аморфном состоянии полимерные цепи распределяются в матрице совершенно случайным образом, ограничиваясь только порядком расположения кристаллитов в полукристаллических полимерах. Все возможные конформации полимерной цепи обладают одинаковой внутренней энергией. Если Ω выражает вероятность конформации, то сильно свернутая конформация, которая является состоянием максимальной энтропии, представляет собой наиболее вероятное состояние для аморфной линейной полимерной цепи в соответствии с уравнением Больцмана (1):

$$S = k \ln \Omega, \quad (1)$$

где S – конформационная энтропия,
 Ω – число возможных конформаций,
 k – постоянная Больцмана.

Активация ЭПФ в полимерах T_g -типа реализуется за счет перехода из стеклообразного состояния в вязкоупругое. В стеклообразном состоянии все движения полимерных сегментов заморожены. Переход в эластичное состояние происходит при передаче тепловой энергии, что означает, что вращение, движение и проскальзывание сегментов внутри полимера становится все более беспрепятственным. Такая ситуация позволяет

цепочкам принимать одну из возможных, энергетически эквивалентных конформаций без существенного распутывания.

В эластичном состоянии полимер с достаточной молекулярной массой (20 000 кДа) растягивается в направлении приложенной внешней силы, рисунок 9 [90]. Если растягивающее напряжение прикладывается в определенных границах и только в течение короткого промежутка времени, то сцепление полимерных цепей между собой предотвратит значительное смещение цепи. Следовательно, образец восстанавливает свою первоначальную форму, когда внешнее напряжение снимается. Это происходит благодаря стремлению и возможности полимера вернуться к наиболее беспорядочно свернутому состоянию молекул, которое представляет собой наиболее вероятное состояние.

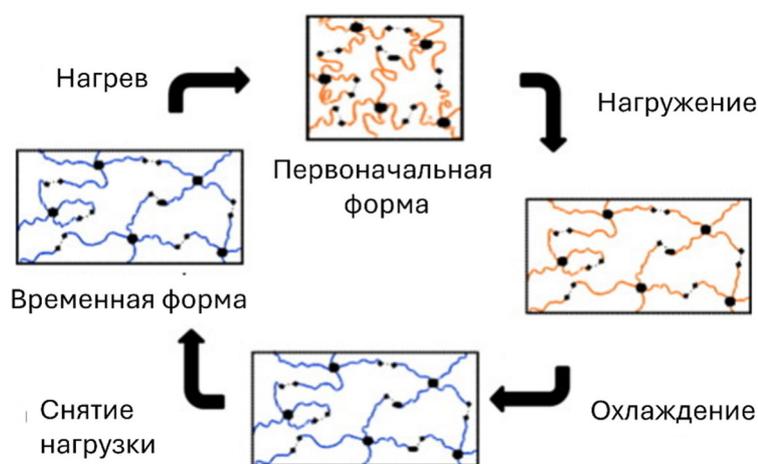


Рисунок 9 — Схематическое изображение стадий цикла эффекта памяти формы полимеров на молекулярном уровне

Однако если внешнее растягивающее напряжение прикладывается в течение более длительного периода времени, происходит процесс релаксации, который приводит к пластической, необратимой деформации образца из-за соскальзывания и расщепления полимерных цепей друг от друга. Склонность полимерных цепей распутываться и соскальзывать друг с друга в новые положения позволяет сегментам проходить процесс релаксации и образовывать энтропийно более выгодные случайные витки. Аналогичным образом, увеличение температуры до перехода в вязкоупругое состояние способствует повышению подвижности сегментов и уменьшению механического напряжения в материале, растягиваемом под действием внешней силы.

Полимерные цепи в аморфной системе с наибольшей вероятностью находится в свернутой случайной конформации. Такое состояние максимально хаотично, имеет высокую энтропию. При изменении конформации молекул появляется разница в энтропийной составляющей:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 / \Omega_1 \quad (2)$$

При программировании формы материала происходит растяжение. При растягивающей деформации аморфного полимера выше температуры перехода в вязкоупругое состояние происходит вынужденное распрямление молекул вдоль оси растяжения. Количество возможных конформаций относительно первоначального состояния значительно снижается, что снижает энтропию состояния. Разницу двух энтропийных состояний можно выразить следующим образом:

$$\Delta S = -(pR/2M_j) (\alpha_{x2} + \alpha_{y2} + \alpha_{z2} - 3), \quad (3)$$

где ρ – плотность материала,

R – газовая постоянная,

M_j – молекулярная масса между узлами (физико-химические поперечные связи и / или запутывания),

α_x , α_y и α_z – коэффициенты растяжения, вызванные деформацией в каждом из трех измерений, заданных L_{x2}/L_{x1} , L_{y2}/L_{y1} и L_{z2}/L_{z1} соответственно (исходный размер образца со сторонами L_{x1} , L_{y1} и L_{z1} и деформированный размер образца со сторонами L_{x2} , L_{y2} и L_{z2}).

Если при растяжении не произошло никаких структурных изменений, таких как разрушение молекул или вызванная деформацией или нагревом кристаллизация, то при снятии нагрузки молекулы стремятся вернуться в свое исходное, максимально хаотичное состояние. Это обусловлено энтропийным поведением, то есть восстановлением конформационной энтропии. Таким образом проявляется восстановление в цикле эффекта памяти формы.

При одноосном растяжении вдоль направления x без изменения объема $\alpha_x = \alpha$ и $\alpha_y = \alpha_z = 1/\alpha$. Тогда изменение энтропии на объем можно выразить:

$$\Delta S = -(v_j R / 2) (\alpha_2 + 2/\alpha - 3), \quad (4)$$

где v_j – плотность соединения ($v_j = \rho/M_j$).

Величина напряжения, которое возникает при возвращении полимера в исходную форму, зависит от температуры и степени деформации (5). Чем выше температура, тем больше тепловой энергии передается молекулам и тем быстрее происходит возвращение в

хаотичное состояние. Чем больше была деформация, тем больше молекул было "вытянуто" и тем большее напряжение возникает при возвращении.

$$\sigma_R = \nu_j RT(\alpha - 1/\alpha^2) \quad (5)$$

В классическом цикле памяти формы (ЦПФ) материал сначала деформируют при высокой температуре, когда подвижность молекул относительно друг друга высока, а затем охлаждают до температуры ниже точки перехода (T_g , T_m) с сохранением деформированного состояния. При таком охлаждении подвижность молекул снижается при высоком значении накопленной энтропийной энергии. В охлажденном виде деформация сохраняется, даже если нагрузка снята. После повторного нагрева выше точки перехода, молекулы полимера вновь приобретают подвижность, и материал восстанавливает свою первоначальную форму за счет высвобождения накопленной энергии [91].

Описанное проскальзывание или текучесть полимерных цепей под напряжением ограничивается путем сшивания цепей и формированием узлов в полимерной матрице. Узлы, сформированные сшитой или жесткой фазой, действуют как постоянные зацепления и предотвращают соскальзывание цепей друг от друга. Узлы могут быть химическими и/или физическими, как показано на рисунке 10.

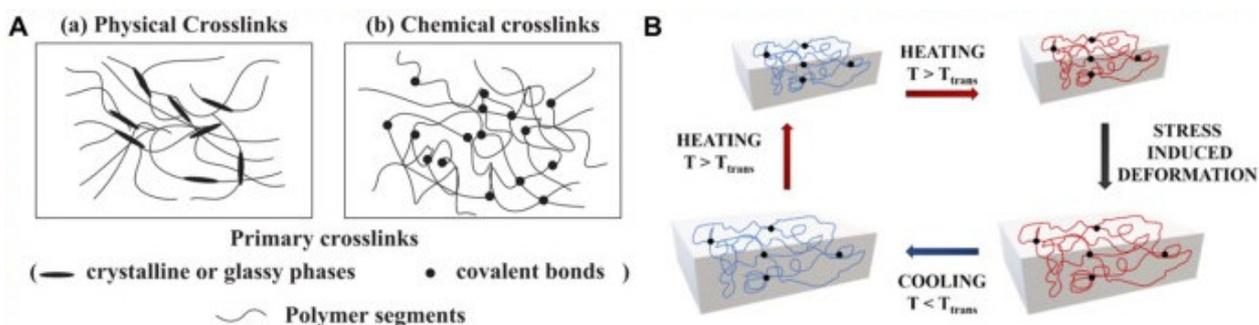


Рисунок 10 – (А) Схема полимерных сетей термореактивных и термопластичных полимеров с ЭПФ [92]; (В) Иллюстрация процесса цикла эффекта памяти формы в термоиндуцированных полимерах [93]

Химически сшитые полимеры образуют нерастворимые материалы, которые набухают в соответствующих растворителях. Их форма фиксируется во время сшивки и впоследствии не может быть изменена.

Термопласты содержат физические точки пересечения, в виде молекулярных запутываний, узлов и кристаллических областей. Необходимым условием для образования точек пересечения является наличие определенной морфологии материала с разделением фаз, что характерно для блок-сополимеров, содержащих термодинамически

несмешивающиеся компоненты. Наибольший температурный переход связан с фазой формирования твердых сегментов. Если этот температурный переход не превышен, эти домены стабилизируют постоянную форму, действуя как физические узлы соединения в материале.

Формирование физических узлов полимерной сетки может как положительно, так и отрицательно влиять на способность полимерной матрицы фиксировать и восстанавливать форму. Так, например, образование небольшого количества кристаллической фазы может служить дополнительным фактором, стремящимся к восстановлению термодинамического состояния системы, тем самым увеличивая реактивные напряжения и степень восстановления формы. Также, вероятно, будут наблюдаться и ограничения, такие как снижение восстанавливаемой деформации при большом количестве физических узлов и полном ограничении подвижности молекул.

Помимо узлов соединения, полимерные сети содержат гибкие компоненты в виде аморфных сегментов цепи. Они обладают энтропийной эластичностью и могут растягиваться с потерей энтропии в вязкоупругом состоянии. При растяжении расстояние между узлами сетки увеличивается, и они становятся ориентированными. Как только внешнее усилие ослабляется, материал возвращается к своей первоначальной форме и возвращает утраченную ранее энтропию. В результате полимерная сетка способна поддерживать механическое напряжение в равновесии.

1.5 Термомеханика эффекта памяти формы полимерных материалов

Эффект памяти формы можно количественно оценить с помощью циклических термомеханических исследований. Измерения проводятся с помощью тестера на растяжение, сжатие или изгиб, оснащенного термокамерой. Этот метод позволяет исследовать процесс восстановления формы и определить ключевые параметры, такие как температура перехода, величина допустимой деформации и сила, возникающая при восстановлении формы. В этом эксперименте применяются различные протоколы испытаний, которые отличаются, например, процедурой программирования (холодное растяжение при температуре ниже T_{trans} или растяжение при температуре выше T_{trans}) или параметрами управления (контролируемое напряжение или деформация). Один цикл включает в себя программирование испытуемого образца и восстановление его постоянной формы. Типичный протокол испытаний заключается в следующем: сначала испытуемый образец нагревается до температуры, превышающей температуру переключения, деформируется на заданную величину и охлаждается с сохранением напряжений. Для оценки восстановления формы проводится повторный нагрев.

С помощью этого метода определяются коэффициент фиксации деформации (R_f), который описывает способность материала сохранять деформированную форму, и коэффициент восстановления деформации (R_r), который характеризует степень восстановления. R_r и R_f определяются как:

$$R_r = (\varepsilon_m - \varepsilon_r) / \varepsilon_m \quad (6)$$

$$R_f = \varepsilon_f / \varepsilon_m \quad (7)$$

Минимизация невосполнимой деформации и достижение высокого R_r является одной из главных задач при работе с эффектом памяти формы.

Анализ ЦПФ можно повторять несколько раз подряд для оценки повторяемости результатов, а скорость восстановления (v_r) можно выразить как

$$v_r = R_r / \Delta T_r, \quad (8)$$

где ΔT_r – температурный интервал, в течение которого происходит восстановление формы.

Результат такого измерения обычно представлен в виде кривой напряжения от деформации $\varepsilon = \sigma$. Именно по этой причине данный протокол испытаний называется "двумерным измерением". Различные эффекты могут привести к изменению кривой. Среди прочего, в этих изменениях играют роль следующие эффекты: различия в коэффициенте расширения растянутого образца при температурах выше и ниже T_{trans} в результате энтропийной эластичности, а также изменение объема, возникающее в результате кристаллизации в случае, когда T_{trans} является температурой плавления.

Кроме того, существуют методики, позволяющие определять реактивные (реактивные) напряжения при определенной деформации. При повторном нагреве и активации эффекта памяти формы материала начинают работать восстанавливающие силы, что можно измерить и охарактеризовать как возвращающие форму напряжения.

Один из наиболее часто применяемых методов оценки ЭПФ – Динамический механический анализ (ДМА). Он позволяет характеризовать механические свойства, а также вязкоупругое поведение полимеров в зависимости от температуры и / или частоты колебаний. Для оценки ЭПФ ДМА используется в целях определения, например, температуры перехода. Для этого наблюдают падение модуля упругости при температуре перехода и выход на прямую последующего упругого плато (E'). На рисунке 11, показаны кривые, которые могут быть измерены в одном эксперименте ДМА.

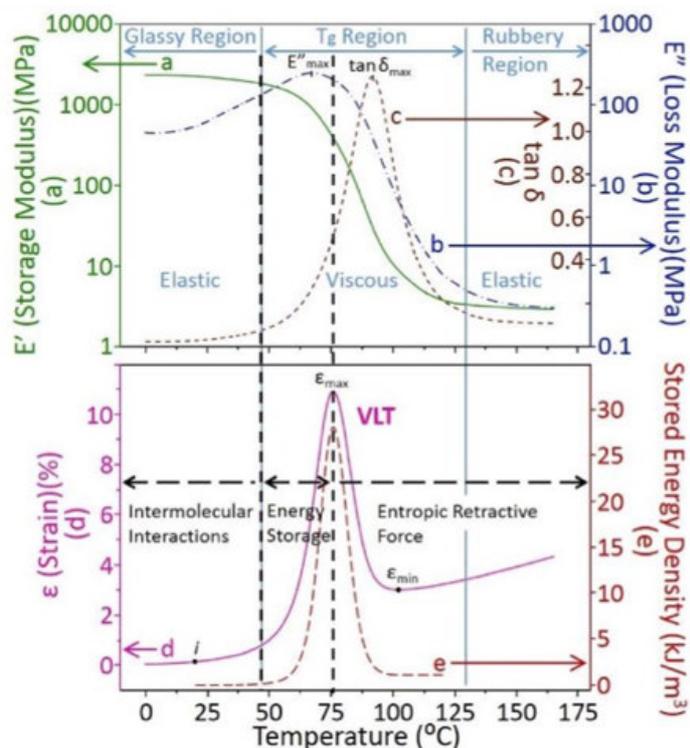


Рисунок 11 – Кривые, получаемые с помощью ДМА

Активация эффекта памяти формы для восстановления формы при значительной деформации увеличивает их функциональность для множества потенциальных приложений, однако требует значительных изменений и модификаций материала. Соответственно, одной из ключевых задач при работе с материалом с ЭПФ является увеличение максимальной возможной восстанавливаемой деформации, напряжения и энергии, которые способен хранить полимер. Если предположить, что деформация приводит исключительно к изменениям конформации, то величина деформации, которую полимер может сохранять (и впоследствии восстанавливать) в определенных условиях, определяется максимальной деформацией, которая может быть достигнута до разрушения в этих условиях. Поэтому крайне важно оценивать также механические характеристики полимеров, а также то, каким образом они могут зависеть от переменных, таких как химическая и молекулярная структура, температура и скорость деформации.

В стандартном цикле памяти формы фаза деформации проходит в области вязкоупругого плато, значительно превышающего температуру обратимого перехода. Согласно теоретическим предположениям, разрушение полимерной сетки в вязкоупругом состоянии должно произойти после того, как нити полностью вытянутся из своих исходных термодинамически выгодных случайных конформаций; в этот момент разрывы связей приводят к началу разрушения. Таким образом, деформация, приводящая к разрушению,

должна зависеть от растяжимости цепей и, следовательно, от плотности соединений и узлов (v_j). Однако прочность полимеров значительно ниже, чем можно было бы ожидать, учитывая прочность ковалентных связей, и разрушение обычно происходит примерно при одной десятой от теоретического максимума. Следовательно, разрыв должен начинаться в местах концентрации напряжений, где сила достаточна для формирования и распространения трещины. Эти концентрации напряжений могут возникать либо из микродефектов, либо быть просто результатом неизбежных факторов при достаточно больших деформациях, вызванных концентрацией напряжений.

В сшитых аморфных однофазных полимерах коэффициенты восстановления формы (R_f) обычно отличаются высокой и равномерной стойкостью. Это объясняется тем, что для этих материалов практически отсутствуют источники деформации, которые трудно устранить. Линейные, полукристаллические, многофазные или наполненные полимеры обладают схожими характеристиками по деформируемости и тенденциям, но имеют свои специфические сложности. Например, линейные аморфные гомополимеры основаны исключительно на запутанности макромолекул, что делает их уязвимыми для постоянных деформаций, таких как ползучесть и цепное проскальзывание, что приводит к снижению R_f . Степень этих эффектов зависит от различных факторов, включая молекулярную массу, скорость и температуру деформации. Вторичные твердые фазы и наполнители могут являться армирующими элементами, которые препятствуют образованию трещин. Кроме того, полимеры с памятью формы часто демонстрируют кристаллизацию под воздействием деформации. Это может повысить деформируемость, поскольку кристаллизация уменьшает плотность накопленной упругой энергии в процессе нагружения. Важно также отметить, что некоторые из этих эффектов могут привести к снижению R_f и не всегда способствуют увеличению восстанавливаемой деформации и энергии.

1.6 Эффект памяти формы композиционных материалов на основе ПЛА

Механизм фиксирования временной формы и восстановления первоначальной формы наиболее глубоко изучен для класса полиуретанов. Эластичный, биоинертный полимер находит широкое применение в промышленности, например, в робототехнике для обеспечения начального мягкого предварительного натяжения при захвате, для различных актуаторов, в фотонике для чувствительных фотонных решёток и даже в медицине в качестве внутривенных канюль, саморегулирующихся ортодонтических спиц и инструментов для небольших хирургических вмешательств [94].

Однако многие медицинские применения требуют использования биоразлагаемых материалов в основе. В связи с этим среди полимеров, способных демонстрировать ЭПФ, в последнее десятилетие привлекли внимание ПЛА и ПКЛ. Сочетание такой функциональности, как комбинация резорбции материала и ЭПФ, представляет особый интерес в области медицины.

ПЛА является термопластичным эластомером и представляет собой физически сшитые полимерные сетки, содержащие межмолекулярные взаимодействия, например, водородные связи или кристаллические домены. В отличие от химически сшитых полимерных сеток они могут расплавляться при высокой температуре или растворяться подходящими растворителями. ПЛА способен осуществлять программирование формы и ее восстановление в области температуры T_g , то есть в диапазоне 60-70°C, за счет увеличения подвижности молекулярных цепей в вязкоупругом состоянии.

Кристаллические домены в ПЛА могут выступать в качестве постоянных узлов – точек соединения, и могут быть использованы для стабилизации постоянной формы [95]. Кроме того, структура ПЛА легко поддается обработке и настройке структурных параметров.

Первые работы с изучением ЭПФ ПЛА показывали невысокий полезный эффект. Так, например, свойство термопластичного ПЛА сохранять форму было исследовано в зависимости от деформации (угла изгиба), молекулярной массы и количества циклов сохранения формы. Было показано, что происходило почти полное восстановление постоянной формы при применении в процедуре программирования низкой деформации (8%) изгибом [96]. Эффективность процесса восстановления снижалась с увеличением числа циклов с памятью формы примерно на 10%, поскольку некоторые физические перекрестные связи разрушались до достижения устойчивого состояния. Кроме того, R_г не подвергался влиянию молекулярной массы (8000–25 000 г·моль⁻¹) ПЛА. Кроме того, эффективность восстановления зависела от температуры деформации, причем при повышении температуры деформации степень восстановления уменьшалась [97].

Однако модификация процессов синтеза полимера, комбинация и сополимеризация с другими полимерами, получение композиционных материалов привело к значительному развитию этого направления. Так, появились зависимости, которые показывают, что способность к восстановлению аморфного PDLLA зависит от времени распутывания по экспоненциальному закону, следовательно, восстановление формы можно легко регулировать путем систематического контроля молекулярной массы [98].

Для биомедицинских применений важной задачей является обеспечить узкий диапазон температуры активации ЭПФ. Для этого прибегают к сополимеризации ПЛА с

более мягкими полимерными сегментами [99, 100], а также созданию полимерных смесей [101, 102] и внедрению моно- и олигомерных пластифицирующих звеньев [103]. Такие подходы позволяют добиться высокой степени восстановления формы, рисунок 12 [104].

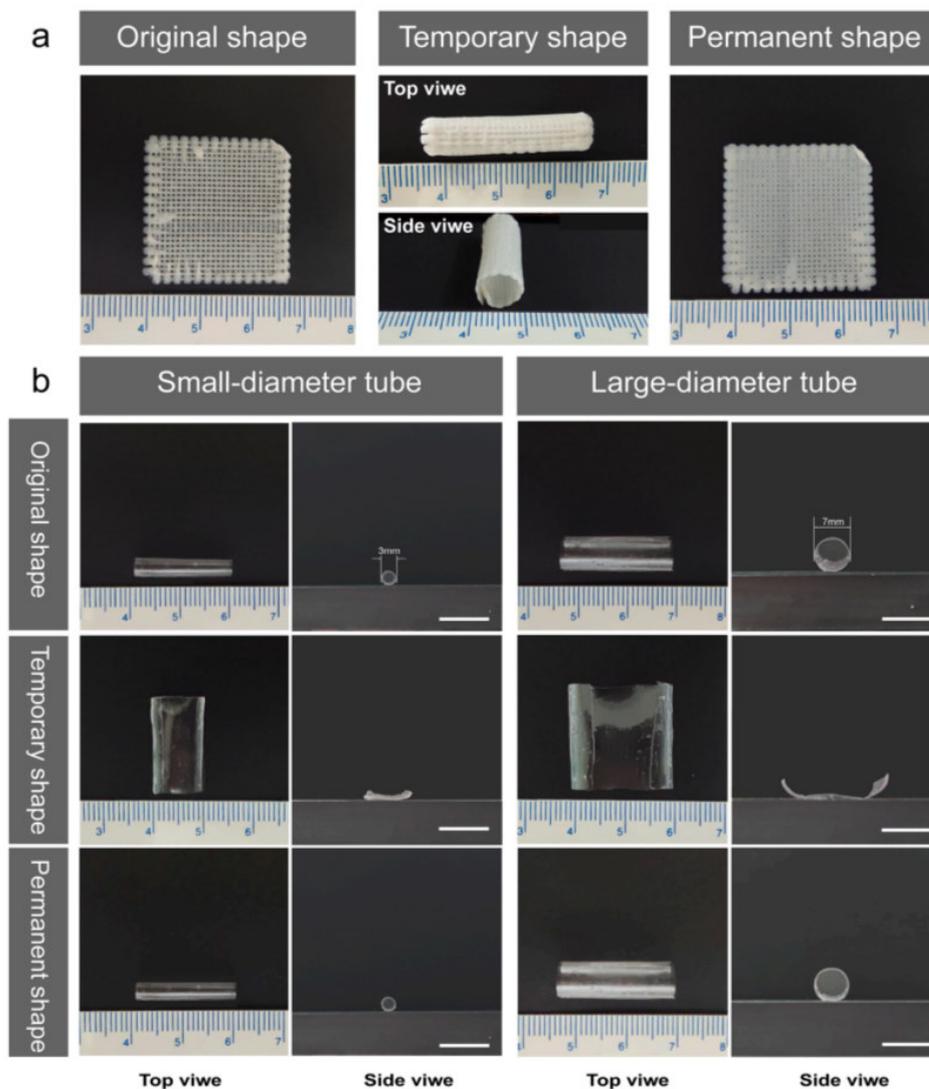


Рисунок 12 – а) Фотографии (вид сбоку и вид сверху) 3D каркаса для восстановления кости на основе сополимера ПЛА-ТМК, показывающие, временную цилиндрическую форму (0 °С) и постоянную форму (37 °С); б) Фотографии (вид сбоку и вид сверху), показывающие, временную плоскую форму (0 °С) и постоянную форму (37 °С) каркасов с различными диаметрами. Масштабная линейка: 1 см

Исследование сополимеров ПЛА различной природы и смешение ПЛА с мономерными звеньями показывает, что температуру активации ЭПФ, то есть диапазон T_g , получается легко снизить за счет присутствия в полимере мягких сегментов молекул и увеличенной подвижности молекул даже в стеклованном состоянии. Однако, чаще всего такое значительное преимущество сопровождается и негативными последствиями. Например, при смешивании ПЛА с низкомолекулярными производными феруловой

кислоты, авторам удалось добиться снижения температуры активации ЭПФ до 10 °С [103]. Однако, это привело к значительной потере в механических свойствах полимерной смеси, рисунок 13. Предел прочности на разрыв в сравнении с чистым ПЛА снизился в 5 раз. Кроме того, некоторые параметры ЭПФ также могут значительно снижаться. Например, это проявляется снижением реактивных напряжений, а иногда даже и степенью восстановления.

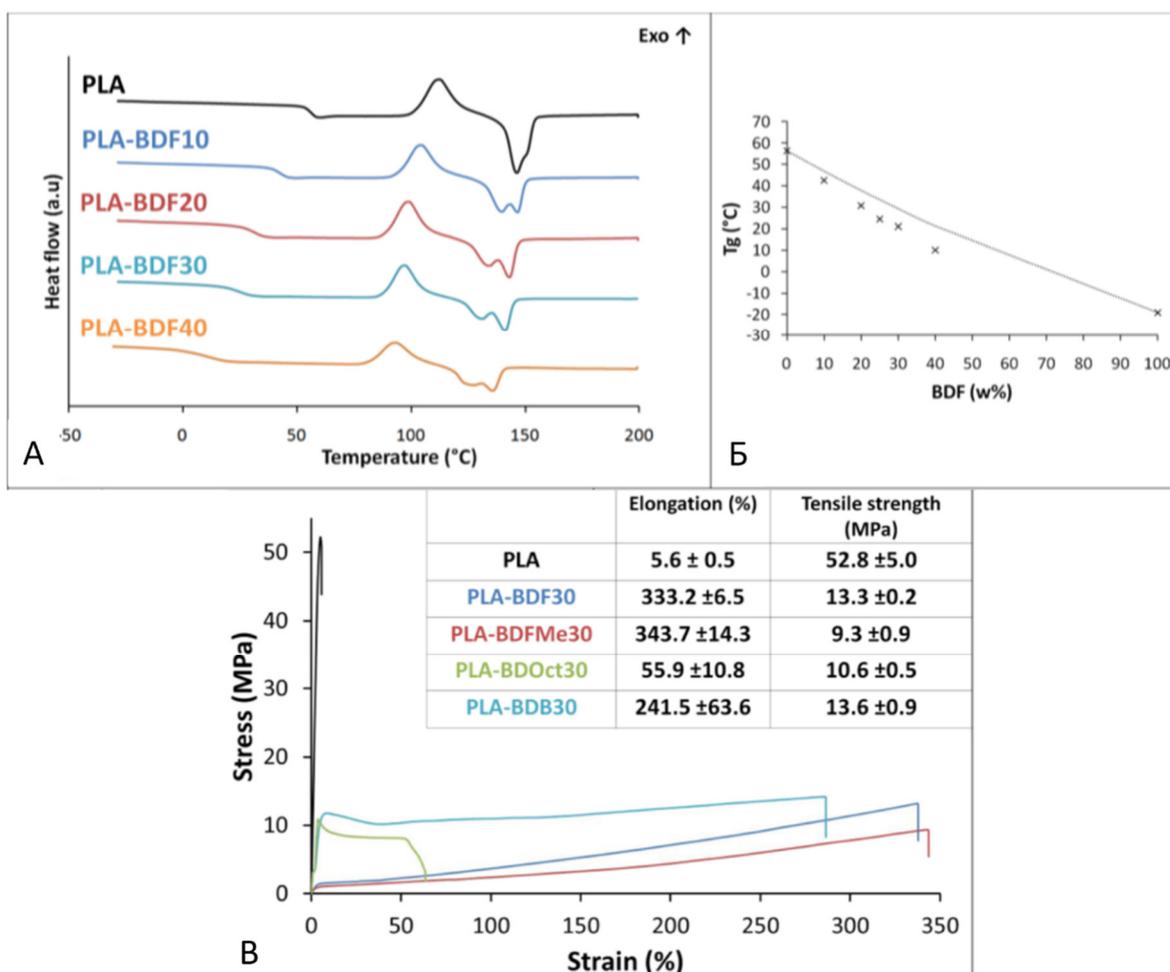


Рисунок 13 – А – ДСК кривые полимерных смесей ПЛА-ПФК; Б – Зависимость температуры стеклования ПЛА в зависимости от количества ПФК; В – Механические свойства полимерных смесей ПЛА-ПФК на растяжение.

В связи с таким поведением материалов крайне перспективными являются полимерные смеси, когда в одном полимере присутствует другой полимер с более низкой температурой стеклования или другим фазовым переходом. В процессе нагревания дополнительный полимер выполняет функцию пластификатора и влияет на термомеханическое поведение полимеров. Для биорезорбируемого полимера наполнителем должен выступать также биосовместимый биорезорбируемый полимер. Чаще всего исследователи останавливаются на ПКЛ [105-107] и ПЭГ [108, 109].

ПЛА с ПКЛ или ПЭГ образуют несмешивающиеся полимер-полимерные композиционные материалы, рисунок 14 [107], которые требуют химической обработки одного или двух полимеров для лучшего перемешивания [110]. Однако при термомеханических исследованиях, они показывают снижение температуры активации ЭПФ полимерной матрицы. Чаще всего это снижение происходит не так резко, как при сополимеризации и введении низкомолекулярных веществ, однако также с меньшей степенью снижаются другие немаловажные параметры ЭПФ. Так, на рисунке 14 изображены модуль накопления энергии полимерных смесей ПЛА/ПКЛ, которые показывают снижение температуры размягчения с увеличением количества ПКЛ [105].

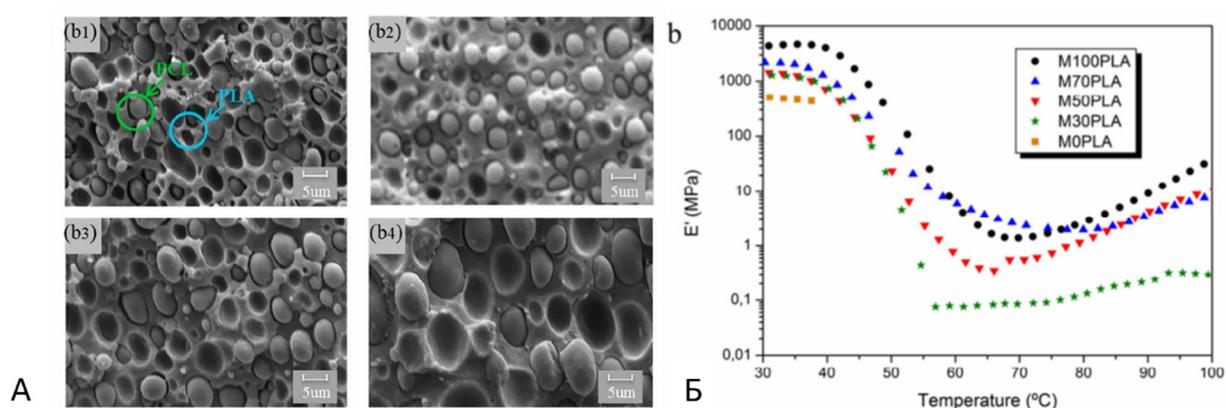


Рисунок 14 – А – Микрофотографии несмешивающихся композиционных материалов ПЛА/ПКЛ; Б – Модуль накопления энергии композиционных материалов ПЛА/ПКЛ

Выше были перечислены способы пластификации ПЛА для снижения $T_{акт}$ ЭПФ. При введении в полимерную матрицу дисперсных наполнителей будет наблюдаться обратный эффект, связанный с армирующим эффектом частиц. Среди биоактивных наполнителей ГАп широко используется в качестве армирующего материала, что позволяет считать его наиболее важным минеральным компонентом твердых тканей человека [111]. Добавление ГАп может оказывать значительное влияние на термические характеристики полимерной матрицы. Было показано, что дисперсные частицы ГАп действовали как центры зародышеобразования полимерных кристаллов, то есть приводили к упорядочению молекулярных цепей ПЛА и образованию дополнительной жесткой фиксированной фазы, которая снижает подвижность молекул. Это привело к изменению температуры начала роста напряжения восстановления с 53 до 57°C. Кроме того, наблюдалось более быстрое возрастание реактивных напряжений до 3,0 МПа при 70 °C [112].

Другим типом наполнителей могут быть функциональные наполнители, в которые входят магнитные частицы, электропроводящие частицы, фотоинициаторы и т. д. Такого рода частицы позволяют активировать ЭПФ дистанционно, за счет непрямого подведения

тепла, например, за счет воздействия магнитным, электрическим полем или светом определенной длины волны [113-115].

Такие наполнители часто выполняют еще сопутствующие функции, например ПЛА обладает низкой гидрофильностью, которая является фундаментальной характеристикой для применения в ТИ [116, 117]. В этом контексте многие исследователи обнаружили увеличение гидрофильности, термической стабильности и клеточной адгезии в материалах, наполненных углеродными материалами, такими как, например оксид графена (GO) или восстановленный оксид графена (rGO) [116, 118–120].

Графен — это одна из модификаций углерода, где атомы углерода соединены в гексагональную решетку и представляют собой однослойную атомную структуру, то есть двумерный материал. Одной из основных характеристик графена является его высокая прочность, легкость и отличная проводимость как электричества, так и тепла [121]. Структура оксида графена (GO) аналогична структуре графена. Единственное отличие состоит в том, что GO содержит кислородсодержащие группы, то есть эпоксидные, карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и т. д. Эти группы в основном присутствуют на краях и базальных плоскостях, рисунок 15. Благодаря этим функциональным группам GO обладает высокой коллоидной стабильностью в воде наряду с уникальными оптическими и механическими свойствами [122]. Однако дефекты, внесенные в кристаллическую структуру GO, обусловлены сильными окислителями, используемыми в процессе синтеза, что приводит к его низкой проводимости по сравнению с графеном [123].

Это ограничение может быть устранено восстановлением GO и превращением его в восстановленный оксид графена (rGO) [124]. rGO обладает свойствами, сходными с графеном, и действует как связующее звено между графеном и GO. Механические, оптические и проводящие свойства rGO аналогичны свойствам первичного графена из-за наличия дефектов и окисленных химических групп. Он обладает лучшей проводимостью и может быть очень легко синтезирован в желаемом количестве [122].

Поскольку на поверхности GO и rGO имеется множество кислородсодержащих функциональных групп, эти наноматериалы потенциально способны взаимодействовать с полярными полимерными матрицами [125, 126]. Например, Guo et al. показали, что функционализация ПЛА добавлением GO может привести к увеличению модуля упругости при растяжении и сжатии на 35,6% и 35,8% соответственно за счет добавления всего лишь 0,1% масс. [126]. Канг и др. показали, что добавленный в полимерную матрицу GO обладает эффектом зародышеобразующего агента и увеличивает скорость кристаллизации PLLA [127]. Кроме того, внедрение частиц rGO влияет на теплопроводность и аккумуляцию

тепловой энергии в композиционном материале [128], что может иметь значительное влияние на процесс реализации ЭПФ.

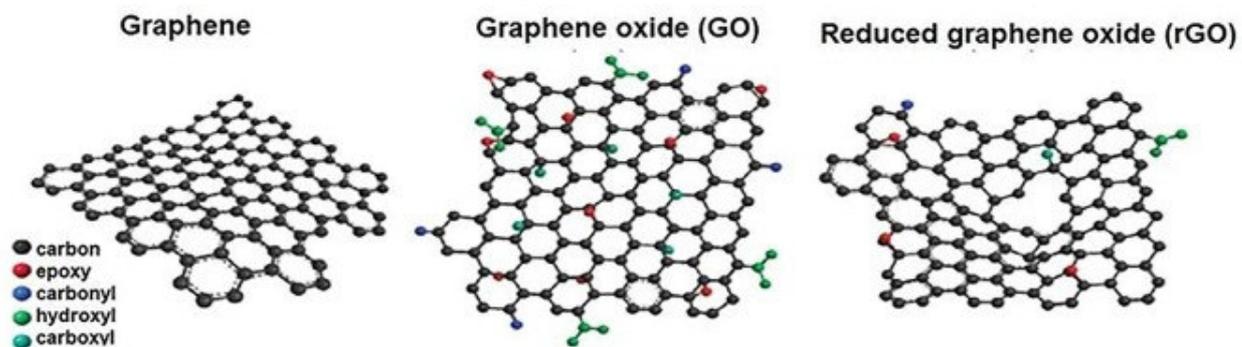


Рисунок 15 – Кристаллическая решетка графена, оксида графена и восстановленного оксида графена

Ряд исследований также показывает, что эффект памяти формы возможно реализовать не только в объемных материалах. Ранее было описано, что с точки зрения разработки скаффолдов для тканевой инженерии, создание конструкций с высокой пористостью и развитой микроструктурой является одним из методов повышения биоактивности системы. Некоторые исследователи показали, что эффект памяти формы может быть активирован в волокнистых материалах на основе ТПУ, которые также безопасны для совмещения с клеточными компонентами [129, 130].

Leonés и др. показали возможность активировать ЭПФ в электроформованных скаффолдах на основе ПЛА [131]. Исследованные параметры восстановления формы композиций ПЛА с олигомерами молочной кислоты показали, что электроформованные системы обладают хорошей памятью формы, коэффициентами восстановления при растяжении, и низкими температурами восстановления формы, что указывает на то, что эти материалы подходят для потенциального биомедицинского применения, рисунок 16. Несмотря на эти показатели, введение низкомолекулярного пластификатора привело к значительному снижению прочностных характеристик и, что самое важное, к значительному уменьшению реактивных напряжений, с 1,5 МПа до 0,3 МПа.

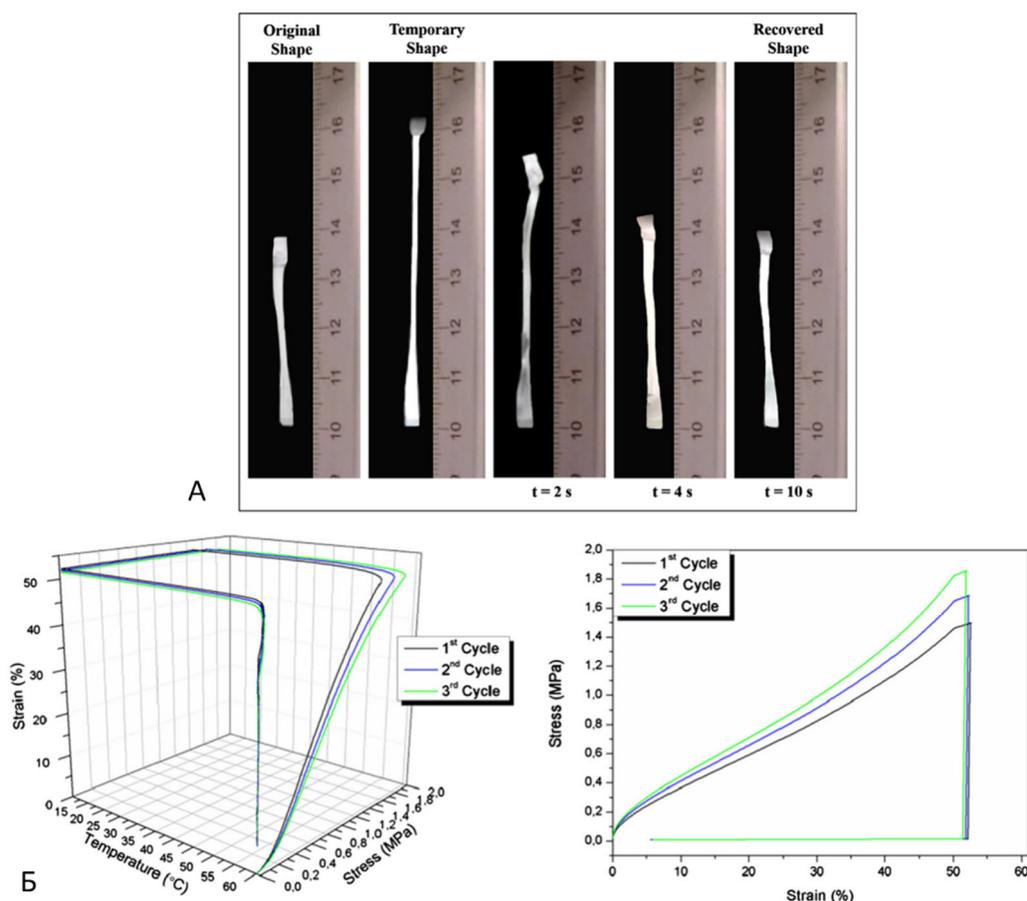


Рисунок 16 – А – Макроскопическая демонстрация эффекта памяти формы электроформованного ПЛА с олигомерами молочной кислоты при температуре 45°C; Б – Трехмерные и двумерные термомеханические циклы электроформованных волокон ПЛА

1.7 Выводы из литературного обзора

На основании литературного обзора было выявлено, что синтетические биоразлагаемые полимерные материалы крайне перспективны для разработки биоактивных композиционных материалов для тканевой инженерии. Среди биоактивных керамических наполнителей диоксид проявляет способность образовывать слои остеоинтегративного ГАп в моделируемой жидкости организма (SBF), а высвобождение магния и кремния оказывает положительное влияние на пролиферацию, дифференцировку и рост остеобластов. Однако, он изучен только в качестве самостоятельных частиц или чисто керамического матрикса. Использование диоксида в качестве наполнителя композиционных материалов является малоизученным направлением исследований в том числе в комбинации с матрицей ПЛА.

Исследования показывают, что ПЛА является ярким представителем полимеров с памятью формы, реализующейся при температуре перехода T_g . Однако явление памяти формы в данном полимере изучено поверхностно и в большей степени изучается в

конкретных применениях. В то же время исследователи не углубляются в оценку термомеханических свойств и параметров эффекта памяти формы в зависимости от типа надмолекулярной структуры. Также в литературе не освещается, каким образом изменяется надмолекулярная структура на различных этапах ЦПФ.

Пластификация и изменение параметров активации ЭПФ широко изучено для ПЛА. Оно рассматривает и сополимеры, и введение низкомолекулярных пластификаторов в матрицу полимера. В этом направлении достигнуты уже значительные успехи. Однако чаще всего эти исследования не принимают во внимание или находят маловажным значительное снижение механических характеристик, степени восстановления формы и реактивных напряжений.

Кроме того, в литературном обзоре приведены исследования, которые показывают активацию ЭПФ в электроформованных скаффолдах со сложной трехмерной пористой структурой. Это делает возможным создание самоустанавливающихся биоэквивалентов не только твёрдых, но и мягких тканей.

Таким образом, для данного исследования были поставлены задачи глубокого изучения влияния типа надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе ПЛА на параметры ЭПФ в объемных материалах, так как предполагается, что, варьируя и настраивая структурные характеристики композиционных материалов, возможно программирование ключевых параметров ЭПФ. Регулирование структуры возможно путем внедрения дисперсных компонентов и пластификаторов в структуру полимерной матрицы, где в фокусе тканевой инженерии были выбраны биоактивный наполнитель диоксид титана и биорезорбируемый пластификатор поликапролактон. Определение соотношения компонентов, приводящих к проявлению материалом наибольшей степени восстановления наряду с высокими реактивными напряжениями, может привести к возможности использования в качестве основы для самоустанавливающихся и самопозиционирующихся скаффолдов. Трансляция зависимостей, характерных для объемных материалов, на материалы с электроформованной волокнистой структурой, а также выявление отличий в реализации ЭПФ расширяет возможности применения «умных» материалов. А функциональные наполнители, такие как rGO могут значительно скорректировать термомеханическое поведение материала.

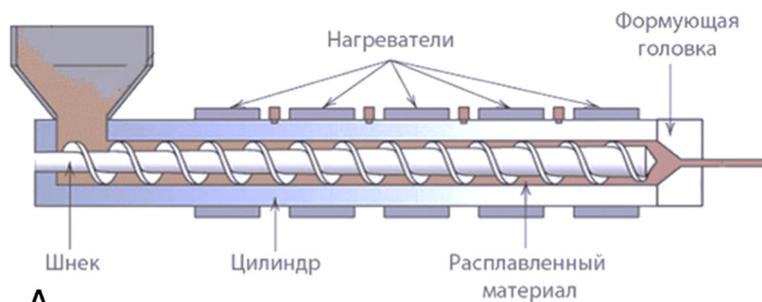
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования. Методы получения композиционных материалов с различными типами надмолекулярных структур

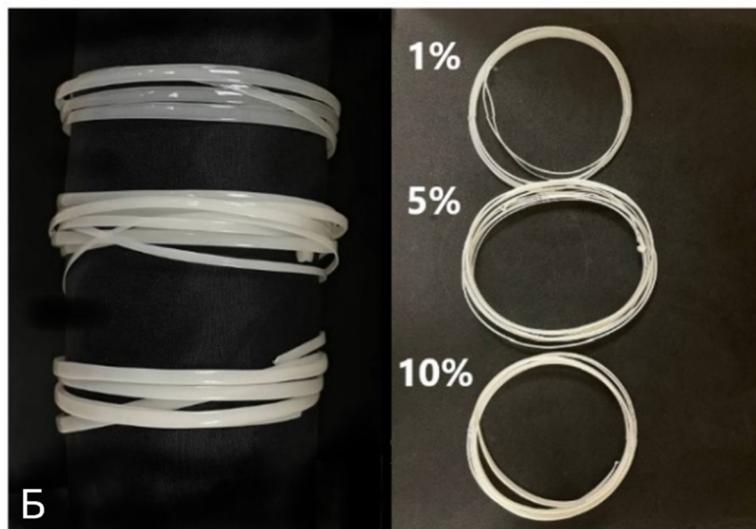
Объектом исследования в данной работе являются биорезорбируемые полимер-матричные композиционные материалы на основе полилактида (молекулярная масса 110 кг/моль, Ingeo 4032D, NatureWorks LLC, США). В качестве биоактивного наполнителя был использован диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) с размером частиц 200 нм, синтезированный с использованием золь-гель метода [132]. Пластификаторами для снижения температуры активации ЭПФ выступал поликапролактон (молекулярная масса 80 кг/моль, Sigma-Aldrich). Для исследования влияния дисперсных частиц на структуру и активацию эффекта памяти формы частицы диопсида вводили в матрицу ПЛА в количестве 1, 5 и 10 масс. %. Для снижения температуры активации эффекта памяти формы ПКЛ добавляли в количестве 5, 10, 15 и 20 масс. %.

Аморфно-ламеллярная структура материала была получена методом экструдирования с использованием двухшнекового экструдера НААКЕ MiniLab II Micro Compounder (Thermo Fisher Scientific, США), рисунок 17. Компоненты композиционного материала помещали в разогретую до 180 °С камеру экструдера при вращении шнеков со скоростью 37 об/мин. После полной загрузки материала производили перемешивание в течение 15 минут. Композиционный материал извлекали из камеры через выходное отверстие без использования формующей фильеры с накручиванием на коллектор для достижения равномерного плоского сечения филамента.

Сферолитная структуры матрицы ПЛА была получена методом литья из раствора, схема которого представлена на рисунке 18. Полимерные компоненты растворяли в дихлорметане (CH_2Cl_2 , ООО «ПКФ Галреахим») в концентрации 7 масс. % при постоянном перемешивании. Предварительно механически диспергированные частицы диопсида в необходимом соотношении добавляли к полимерному раствору. После полного перемешивания раствор выливали в стеклянную чашку Петри с плоским дном в условиях вытяжного шкафа для последующего испарения растворителя. При использовании такого метода формируется пленка, по форме соответствующая параметрам сосуда, в котором происходило испарение. Из этой плёнки в дальнейшем могут быть вырезаны фрагменты любой формы.

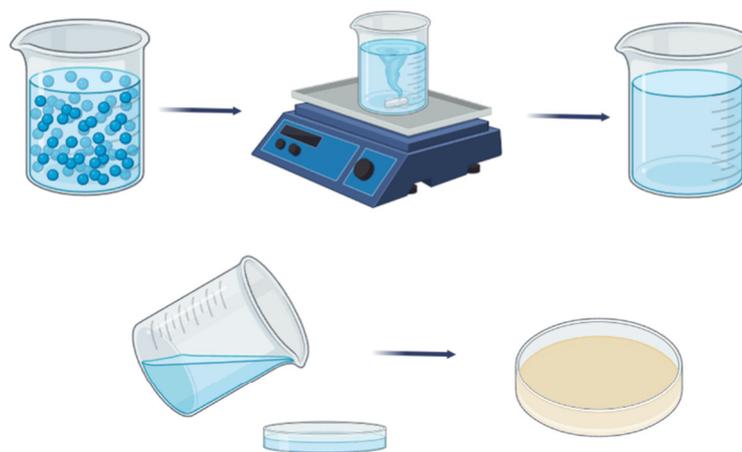


А

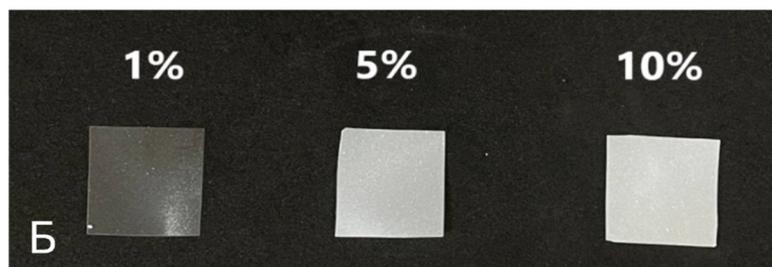


Б

А – схема устройства экструдера; Б – филаменты композиционных материалов ПЛА/Д
 Рисунок 17 – Схема устройства двухшнекового экструдера и полученные композиционные материалы ПЛА/Д



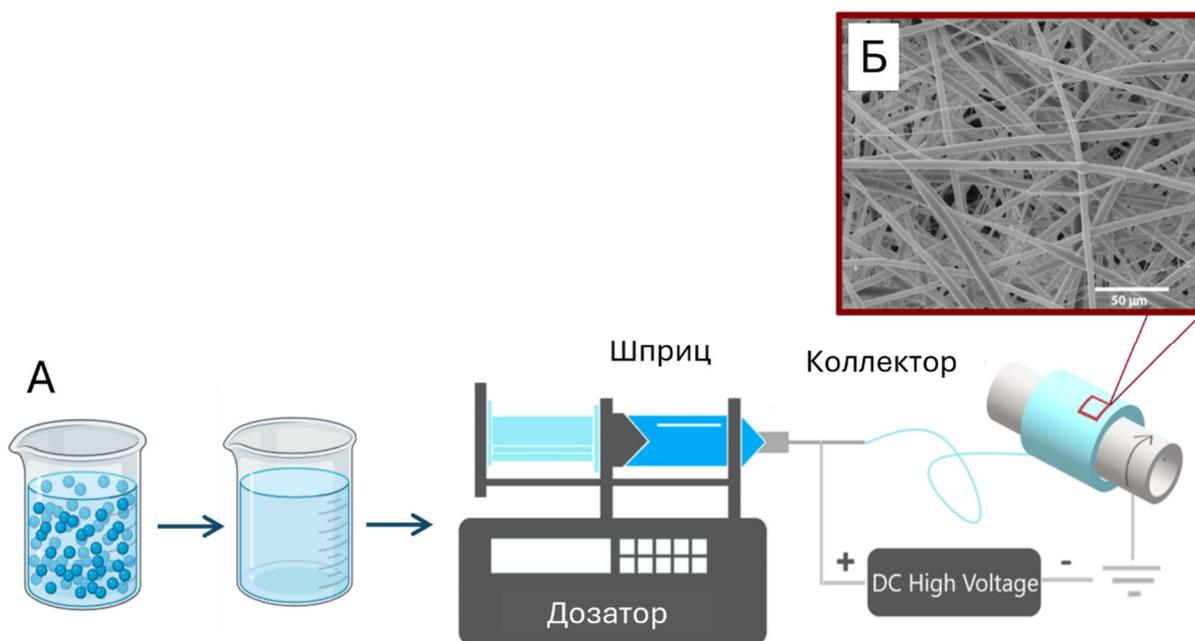
А



Б

А – схема метода литья из раствора; Б – пленки композиционных материалов ПЛА/Д
 Рисунок 18 – Метод литья из раствора и полученные композиционные материалы

Для получения полимерной основы для пористого скаффолда использовался метод электроспиннинга или электроформования. Он представляет собой метод получения высокопористых волокнистых матриц. Схема электроформования представлена на рисунке 19. Шприц с полимерным раствором в хлороформе (ЭКОС-1, Россия) с концентрацией 10–12 масс. % помещали в установку электроспиннинга (E-spin Nanotech, Индия). На иглу шприца подавали потенциал, за счет образования разницы потенциалов между иглой и коллектором полимер вытягивался в волокно и хаотично наслаивался на вращающийся барабанный коллектор. Частицы восстановленного оксида графена с площадью поверхности, определенной методом BET, $103 \text{ м}^2/\text{г}$ (Sigma-Aldrich) добавляли в раствор полимера в качестве дисперсного наполнителя в количестве 0,7, 1,0 и 1,5 масс. %. Электроформование проводили при приложенном напряжении 8–10 кВ, скорости подачи раствора 0,6 мл/ч, скорости вращения коллектора 200 оборотов в минуту и расстоянием между иглой и коллектором 10 см.



А – схема процесса электроформования; Б – микроструктура получаемых электроформованием скаффолдов

Рисунок 19 – Схема метода электроформования

2.2 Методы исследования

2.2.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследование температурных переходов, в том числе температуры стеклования, и расчет степени кристалличности композиционных материалов проводили методом

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи калориметра DSC 204 F1 (Netzsch, Германия). Был использован следующий режим: нагрев от 30 до 210 °С, выдержка в течение 10 минут, охлаждение до 30 °С, скорости нагрева и охлаждения составляли 10 °С/мин.

Значения степени кристалличности для образцов рассчитывали по формуле:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}} - \Delta H_{\text{х.к.}}}{\Delta H_{\text{пл}}^{100} \cdot \omega}, \quad (9)$$

где $H_{\text{пл}}$ – экспериментальная теплота плавления полимера, которая определяется как площадь пика плавления на кривой ДСК;

$H_{\text{х.к.}}$ – экспериментальная теплота холодной кристаллизации полимера, которая определяется как площадь пика холодной кристаллизации на кривой ДСК;

$H_{\text{пл}}^{100}$ – теплота плавления 100% кристаллического полимера;

ω – массовая доля полимера в материале.

2.2.2 Рентгенофазовый анализ

Для изучения кристаллической составляющей композиционных материалов со сферолитной и аморфно-ламеллярной структурой полученные измельченные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре DRON с использованием монохроматического источника излучения $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) (от 10° до 90°, шаг: 0,1°, экспозиция время на каждый шаг: 3 секунды). Расчет степени кристалличности по дифрактограммам производился по формуле:

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (10)$$

где A_c – площадь под пиками дифрактограммы;

$A_c + A_a$ – площадь всей дифрактограммы.

Кристаллическую структуру полимерных материалов с волокнистой структурой изучали методом РФА на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с источником рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) работающем при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Дифрактограммы были получены в диапазоне θ от 5° до 60° с шагом 0,143° и скоростью сканирования 1 градус/мин.

2.2.3 ИК-спектроскопия

Присутствие различных функциональных групп в полимерных композиционных материалах анализировали с помощью ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Nicolet 380, Thermo Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 см^{-1} .

2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Изображения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены с использованием Tescan Vega 3 (Tescan Group, Брно, Чешская Республика). Микрофотографии были получены с использованием детектора вторичных электронов со следующими параметрами: время накопления 120 с, ускоряющее напряжение 5 кВ, ток пучка 150 пА, разрешение изображения 2048×2048 пикселей и рабочее расстояние 5 мм.

Надмолекулярная структура объемных композиционных материалов на основе ПЛА была выявлена с использованием методики травления в кислотах. Травление материалов происходило в 2 этапа: первый этап заключался в выдерживании материалов в смеси серной (H_2SO_4) и ортофосфорной кислот (H_3PO_4) с добавлением перманганата калия (KMnO_4) в течение 3 часов; вторым компонентом являлся 37% раствор пероксида водорода (H_2O_2) [133]. После чего материалы промывали дистиллированной водой, высушивали и напыляли 10 нм покрытие платины.

2.2.5 Поляризационная оптическая микроскопия

Микроструктуру композиционных материалов исследовали также методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). Для визуализации использовали оптический микроскоп An Altami Poland 3 (ООО "Альтами", Россия). Микрофотографии были получены с помощью цветной цифровой камеры (ADF PRO 20) с разрешением 19,8 мегапикселей.

2.2.6 U-shape тест

Способность композиционного материала на основе ПЛА фиксировать временную форму и восстанавливать первоначальную форму оценивали с помощью U-shape теста. Для

этого пластинки размером 5 x 20 мм опускали в воду, нагретую до 70 °С (выше температуры перехода в вязкоупругое состояние), и в воде сгибали, придавая пластинке «U» форму. При сохранении нагрузки деформированные образцы охлаждали на воздухе – таким образом происходила фиксация временной формы [134].

Для оценки способности материала возвращать первоначальную форму пластины повторно помещали в воду с той же температурой и выдерживали до возвращения начальной формы. Образцы были сфотографированы в трех состояниях – первоначальной, временной и восстановленной форме, согласно схеме на рисунке 20.

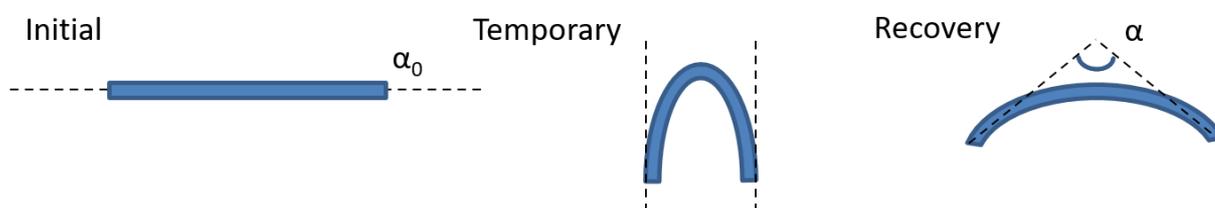


Рисунок 20 – Схема эксперимента по оценке степени восстановления

По полученным фотографиям была рассчитана степень восстановления формы по углу, сформированному концами пластины:

$$k_R = \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right) \times 100\% \quad (11)$$

где α – угол между краями пластины после восстановления формы;
 α_0 – угол между краями пластины в первоначальной форме.

2.2.7 Динамический механический анализ

Для исследования параметров ЭПФ использовали метод динамического механического анализа (ДМА) (DMA Q800 TA Instruments, Ньюкасл, Германия, США). Этот метод позволяет изучать энергетическую и механическую составляющие процесса восстановления формы.

Для исследования реактивных напряжений и температуры начала изменения формы, пластинки размером 30 x 5 x 1 мм предварительно растягивали на 50 % при температуре 70 °С – выше температуры стеклования, рисунок 21.

Динамический механический анализ проводили в трех режимах. При первом предварительно растянутые образцы помещали в захваты, один из которых был закреплен, а второй свободно перемещали с измерением длины образца. Далее производили нагрев, образец восстанавливал форму – сжимался, что фиксировалось датчиком деформации.

Второй режим использовали для измерения реактивных напряжений. Для этого образец закрепляли в двух жестко зафиксированных захватах. При нагреве измеряли напряжения, возникающие в материале при температурах, соответствующих восстановлению формы.

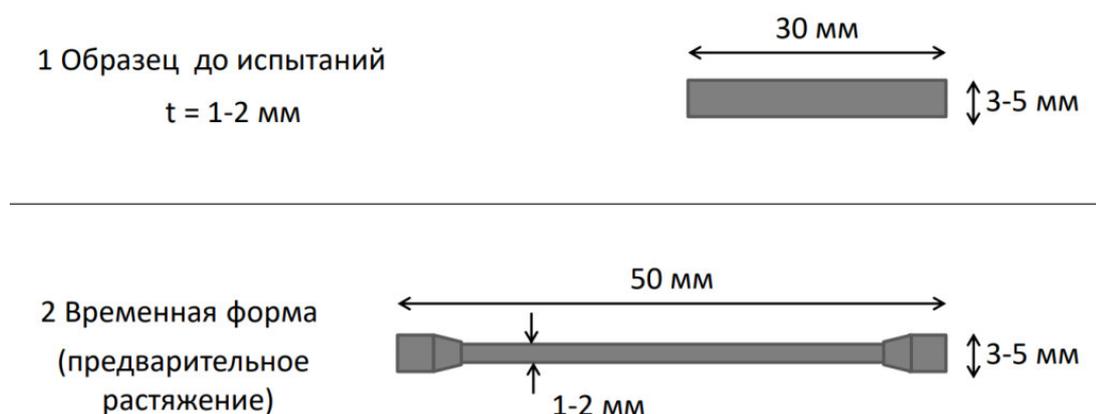


Рисунок 21 – Предварительное растяжение композиционных материалов перед ДМА

Температурная зависимость модуля упругости, модуля потерь и $\tan \delta$ была измерена с использованием двойного кантилевера. Измерение проводили в диапазоне температур 30–80 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин. Амплитуда деформации колебаний составила 0,1 % при частоте 3 Гц.

Для расчета кажущейся энергии активации ЭПФ были получены кривые зависимости $\tan \delta$ от температуры для различных значений частоты (3, 5, 7 и 10 Гц). Исходя из того факта, что максимум кривой соответствует температуре перехода в вязкоупругое состояние, и соотносится с активацией эффекта памяти формы, были выполнены графические расчеты с использованием уравнения Аррениуса (12):

$$\ln f = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (12)$$

где f – частота, Гц; A – предэкспоненциальный коэффициент; E_a – кажущаяся энергия активации ЭПФ, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

Для изучения механических характеристик и эффекта памяти формы электроформованных скаффолдов также был использован метод ДМА. Образцы имели площадь поверхности $5 \times 30 \text{ мм}^2$ и толщиной $\sim 150 \text{ мкм}$. Чтобы оценить механические свойства, образцы помещали в зажимы и растягивали с постоянной скоростью до тех пор, пока напряжение не уменьшалось на 15% от максимального значения.

Для оценки реактивных напряжений исследование проводилось в три этапа. На первом этапе образцы помещали в фиксированные захваты с датчиками напряжения, а затем нагревали со скоростью $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. На втором этапе те же образцы растягивались в захватах на 50% от их длины при температуре 70°C . Когда достигалось требуемое удлинение, образцы охлаждались для придания им временной формы. Третий этап был повторением первого.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПЛА С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

В основе программирования свойств любого материала лежит изменение его структуры. Полилактид является полукристаллическим полимером, в котором могут быть реализованы различные типы его структурного устройства. Он может быть полностью аморфным, может иметь фибриллярную структуру или образовывать сферолиты.

Эффект памяти формы полимерных материалов T_g - и T_m -типа заключается в том, что материал может восстанавливать свою первоначальную форму из фиксированной временной, когда материал находится в менее термодинамически выгодном состоянии. Активация эффекта памяти формы происходит при воздействии на материал различных стимулов: в случае ПЛА таким стимулом является температура. Температурой перехода для ПЛА является температура стеклования (T_g -тип). Повторное изменение подвижности полимерной цепи приводит к трансформации из более упорядоченной временной конфигурации после деформации в термодинамически выгодную конфигурацию с более высокой энтропией, что является движущей силой процесса восстановления формы.

Так как реализация ЭПФ тесно связана с подвижностью молекулярных цепей при температуре перехода, то характеристики ЭПФ прямо зависят от структуры материала. В термоактивируемом полимере с ЭПФ требуется сосуществование жесткой и мягкой фаз. Мягкая фаза определяет энтропийную упругость макромолекул и позволяет деформировать материал во временную форму [135, 136]. Кристаллические области материала могут выступать в качестве так называемых физических «узлов» в полимерной матрице, отвечающих за восстановление первоначальной формы. Однако увеличение кристаллических областей может как увеличить реактивные напряжения и коэффициент восстановления формы, усиливая проявление эффекта памяти формы, так и ухудшить эти значения, ограничивая подвижность неупорядоченных молекулярных цепей. Повлиять на образование упорядоченных областей в полимере можно внедрением дисперсных наполнителей или с помощью дополнительной термической обработки [47, 56].

Таким образом, параметры эффекта памяти формы будут зависеть от особенностей структуры полимера, поэтому ее изучение и корреляция с термомеханическими свойствами и реализацией эффекта памяти формы является важной задачей.

Результаты данной главы подобно изложены в отчете гранта РФФИ 21-73-20205 [137].

3.1 Влияние диоксида и термической обработки на формирование аморфно-ламеллярной структуры ПЛА

Надмолекулярная структура композиционных материалов на основе полилактида с аморфно-ламеллярной структурой была получена методом экструзии. За счет экструзии горячего полимерного расплава и его быстрого охлаждения на воздухе с небольшим вытяжением макромолекулы застывают в хаотичном спутанном состоянии. Вдоль границы раздела фаз полимер/воздух возможно выравнивание сегментов молекул вдоль оси вытяжения филамента при получении. Структура полученных композиционных материалов с различным содержанием диоксида была изучена методами ИК, ДСК, РФА и визуализирована методом СЭМ.

На рисунке 22 представлены ИК-спектры композиционных материалов ПЛА/диоксид с аморфно-ламеллярной структурой. Для ПЛА полосы поглощения при 1750 см^{-1} и 1182 см^{-1} обусловлены растяжением связи $\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирной группе. Пики при 1454 и 1386 см^{-1} характеризуют симметричные и асимметричные колебания растяжения $\text{C}-\text{H}$, а поглощение при $1045\text{--}1267\text{ см}^{-1}$ связано с растягивающими колебаниями $\text{C}-\text{O}$ [138].

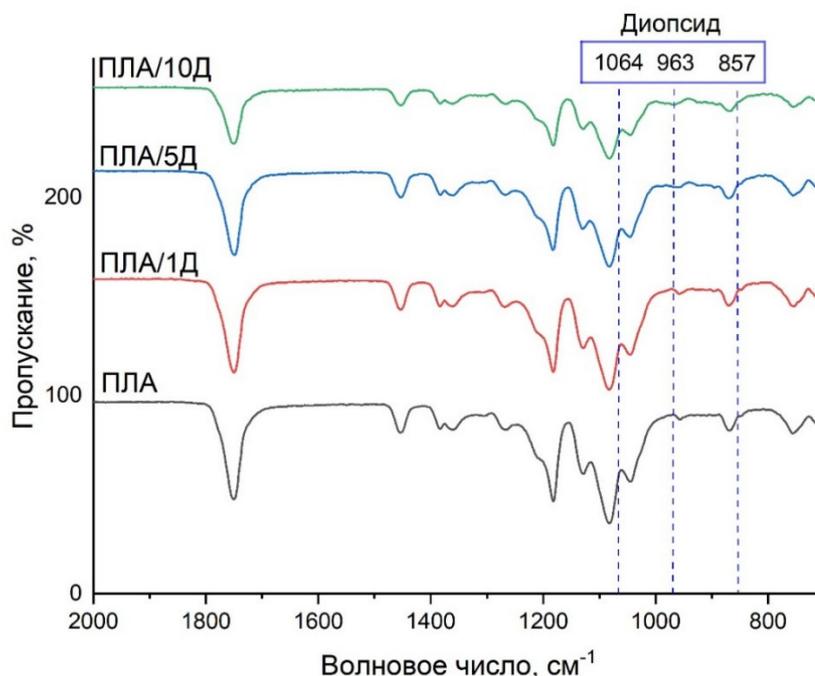
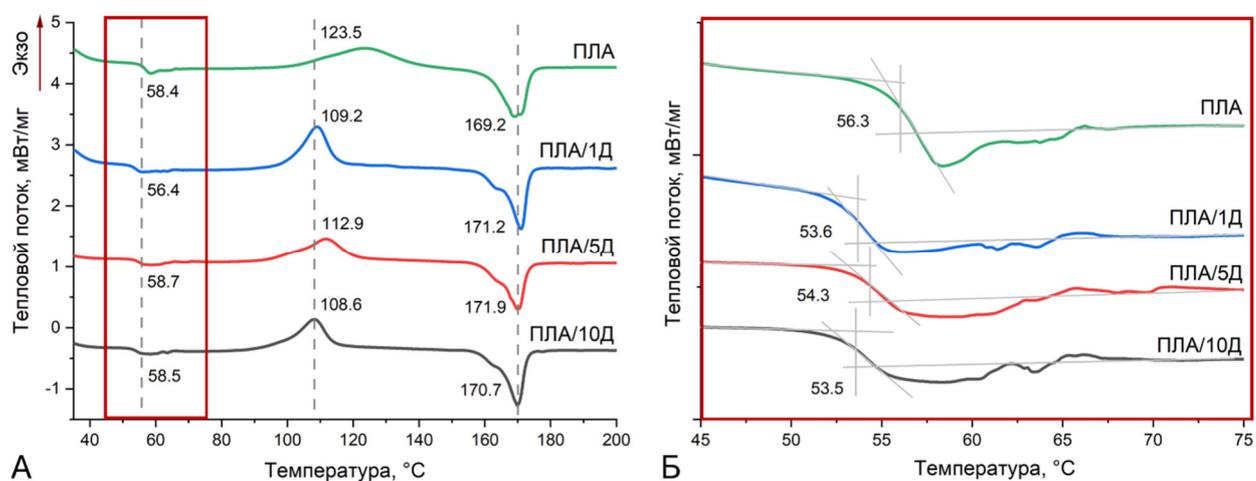


Рисунок 22 – ИК-спектры композиционных материалов ПЛА/диоксид с аморфно-ламеллярной структурой

Диоксид в исследуемом диапазоне характеризуется линиями 857 и 963 см^{-1} (растяжение по системе Сингле Бондо) и 1064 см^{-1} (растяжение $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) [139]. На ИК

спектрах композиционных материалов эти пики не наблюдаются, что вероятно связано с чувствительностью прибора и небольшим количеством наполнителя относительно полимерной матрицы. При анализе ИК-спектров ПЛА с различным содержанием диоксида также не наблюдается сдвигов основных линий ПЛА, что говорит об отсутствии значительного взаимодействия между матрицей и наполнителем.

Кривые, полученные методом ДСК, демонстрируют основные тепловые переходы, происходящие в полимерном материале при нагреве. Кривые для композиционных материалов ПЛА/Д на рисунке 23 показывают, что в таких материалах преобладает аморфная фаза, они характеризуются явным переходом в вязкоупругое состояние и холодной кристаллизацией.



А – ДСК кривые ПЛА/Д; Б – область стеклования ПЛА кривых ДСК ПЛА/Д
 Рисунок 23 – ДСК кривые композиционных материалов с аморфно-ламеллярной структурой [140]

Вид кривых чистого ПЛА и композиционных материалов значительно отличается, что позволяет делать выводы о влиянии биоактивных частиц на полимерную матрицу. Например, перегиб и пик кривой, соответствующий переходу в вязкоупругую область при увеличении количества диоксида в композиции, становится более широким и говорит о двустадийности процесса. Уширение пика говорит о том, что процесс перехода в вязкоупругую область начинается при меньшей температуре, а также об увеличении теплового эффекта процесса. При добавлении диоксида в состав полимерной матрицы температура перехода снижается на 2–3 °С, что может быть связано с переходом в вязкоупругое состояние более напряженных областей. Расчет точного значения температуры перехода в вязкоупругую область производилось согласно ГОСТ Р 55135–2012, рисунок 23Б. Двойной пик стеклования может говорить о наличии межламеллярных

областей, подвижность которых активируется при чуть большей температуре, а небольшое увеличение интенсивности второго пика связано с количеством диоксида в составе, и говорит об участии наполнителя в образовании этих областей.

Пик холодной кристаллизации для ПЛА, наполненного диоксидом, более интенсивен, чем для чистого ПЛА, в то время как кристаллизация полимера происходит при значительно более низких температурах – 108,6–112,9 °С для наполненного ПЛА и 123,5 °С для чистого. Наблюдая такую зависимость, можно говорить об эффективности формирования упорядоченных областей вокруг биоактивных частиц.

Температура плавления при добавлении частиц в полимерную матрицу незначительно повышалась, кроме того, было отмечено появление плеча пика со стороны более низких температур. Это может быть связано с образованием α' -фазы, кристаллы которой могут быть крупнее кристаллов α -типа, и соответственно, температура плавления фазы α' -типа ниже, чем у α -кристаллов [141].

По кривым ДСК для композиционных материалов ПЛА/диоксид была посчитана степень кристалличности согласно формуле (9), результаты расчета представлены в таблице 3. Расчеты показали, что с увеличением количества наполнителя в полимере значение степени кристалличности ПЛА увеличивается. Степень кристалличности чистого полилактида составляет 2 %, а при содержании диоксида в 10 масс. % это значение возрастает до 12 %. Это может быть связано с упорядочением молекулярных цепей вблизи частиц.

Таблица 3 – Значение степени кристалличности композиционных материалов со сферолитной структурой

Массовый процент наполнителя, %		0	1	5	10
Ламеллярная структура	ДСК	2	2	5	12
	РФА	6	5	5	12
Ламеллярная структура после ТО	ДСК	55	58	55	34
	РФА	47	52	49	36

Аморфно-ламеллярная структура была визуализирована методом СЭМ. Аморфные образцы композиционных материалов после травления характеризуются ярко выраженным микрорельефом, поскольку аморфные части полимера хорошо поддаются травлению. На рисунке 24 показаны микрофотографии ПЛА с содержанием диоксида 5 масс. %. Степень

кристалличности такого материала составляет 5 %, структурные элементы трудно определить на микрофотографии. При увеличении количества наполнителя до 10% степень кристалличности материала возрастает до 12 %. Этот образец также представляет собой полимер с преобладающей аморфной структурой, однако в нем наблюдаются упорядоченные протяженные участки (стрелка 1) и тяжи (стрелка 2).

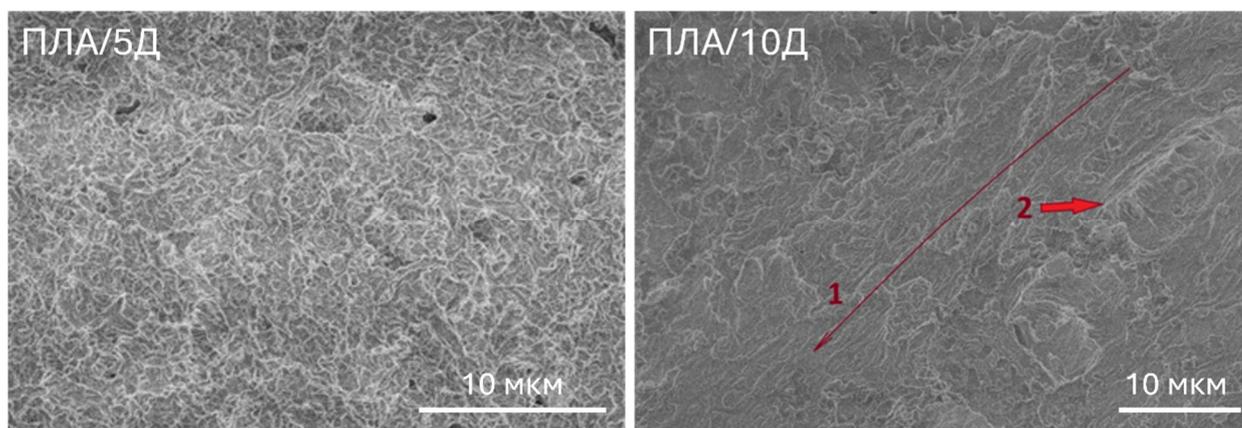


Рисунок 24 – Микрофотографии аморфно-ламеллярной структуры композиционных материалов, полученные методом СЭМ [140]

Композиционные материалы ПЛА/диопсид подвергались изотермическому отжигу при температуре выше температуры холодной кристаллизации – 130 °С в течение 30 минут. Такой отжиг позволяет повысить степень кристалличности материала и значительно изменять свойства композиционных материалов также в фокусе оценки эффекта памяти формы.

Кривые ДСК термически обработанных композиционных материалов представлены на рисунке 25. Кривые после отжига показывают высококристаллическое состояние полукристаллического полимера с отсутствием перегиба и пиков стеклования и холодной кристаллизации. Однако наличие двойного пика плавления сохранилось в менее выраженном виде. Степень кристалличности материалов после отжига значительно изменилась (таблица 3): для композиционного материала с содержанием 1% степень кристалличности изменилась с 2 % до 58 %. При этом для материала, наполненного 10 масс. %, значение степени кристалличности после температурной обработки выросло не так значительно, всего до 34 %. Это говорит о том, при таком количестве наполнителя он оказывает ограничивающее влияние на подвижность цепей при перекристаллизации.

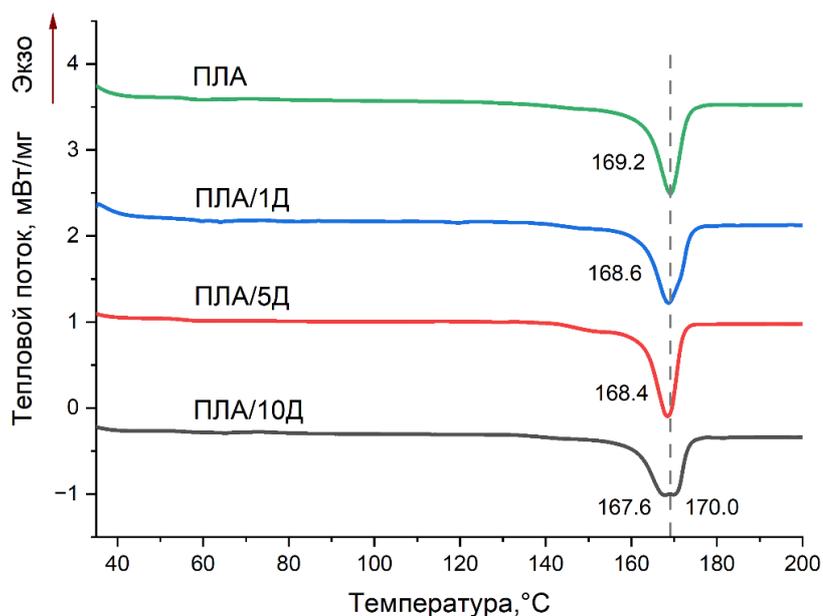


Рисунок 25 – ДСК кривые композиционных материалов ПЛА/Диопсид с ламеллярной структурой после температурной обработки [140]

На рисунке 26 представлена надмолекулярная структура аморфно-ламеллярного ПЛА с 5 масс. % диопсида после термической обработки. Термообработка способствует перекристаллизации полимера, благодаря чему степень кристалличности увеличилась с 5% до 50%. При этом аморфная структура заметно упорядочивается по всему объему материала. Кроме того, в местах включения частиц можно наблюдать упорядочение ламелей вокруг них, что также демонстрирует то, что частицы являются дополнительными центрами кристаллизации. Такое объемное упорядочение структуры может привести к снижению молекулярной подвижности полимера, как в застеклованном состоянии, так и в вязкоупругом.

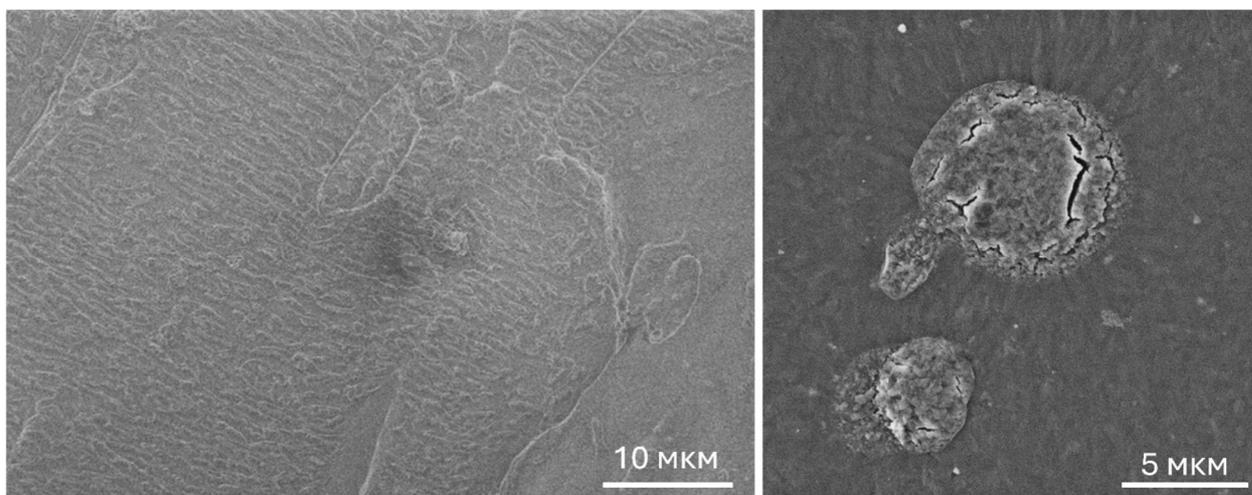
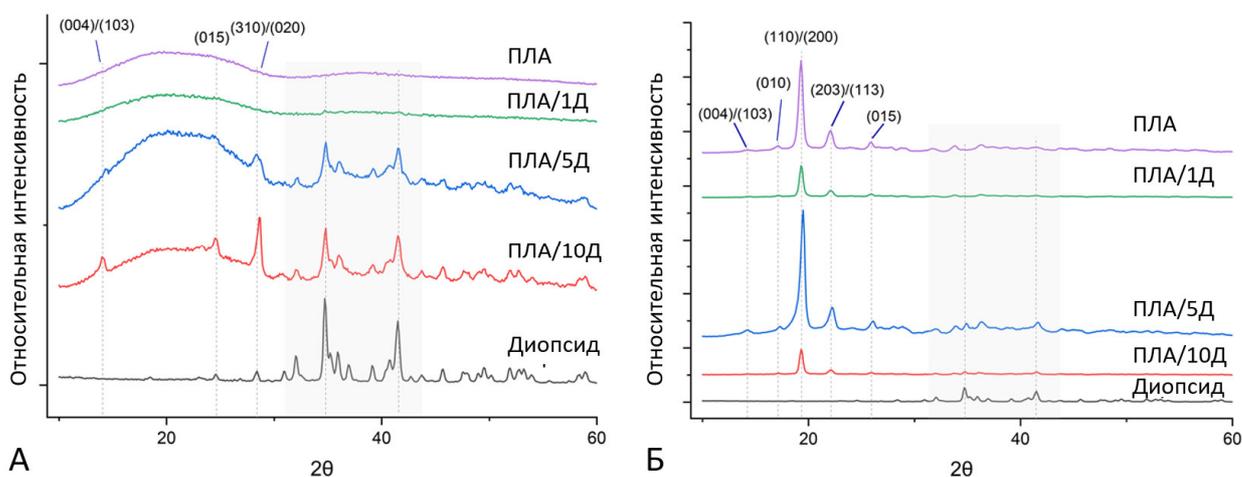


Рисунок 26 – Микрофотографии аморфно-ламеллярной структуры композиционного материала ПЛА/5Д поле ТО, полученные методом СЭМ [140]

Для определения типа кристаллической структуры композиционные материалы были исследованы методом РФА. Дифрактограммы для преимущественно аморфных композиционных материалов характеризуются гало в диапазоне $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ (рисунок 27). Пики $32,0^\circ$, $34,7^\circ$, $35,9^\circ$, $39,1^\circ$, $40,8^\circ$, $41,5^\circ$, $45,7^\circ$, соответствующие диопсиду, четко различимы на дифрактограммах только в том случае, когда содержание диопсида в матрице составляло 5% и более. Наиболее распространенными рефлексами кристаллизованного ПЛА являются $2\theta = 14,2$ (004)/(103), $17,2$ (010), $19,4$ (110)/(200), $22,0$ (203)/(113). Эти пики характеризуют наиболее термодинамически выгодную кристаллическую α -форму с левосторонней конформацией спиральной цепочки [142, 143]. Несмотря на аморфное гало, на дифрактограммах наблюдаются небольшие пики α - или α' -фазы.



А – ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой; Б – ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой после термической обработки

Рисунок 27– Дифрактограммы композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой [140]

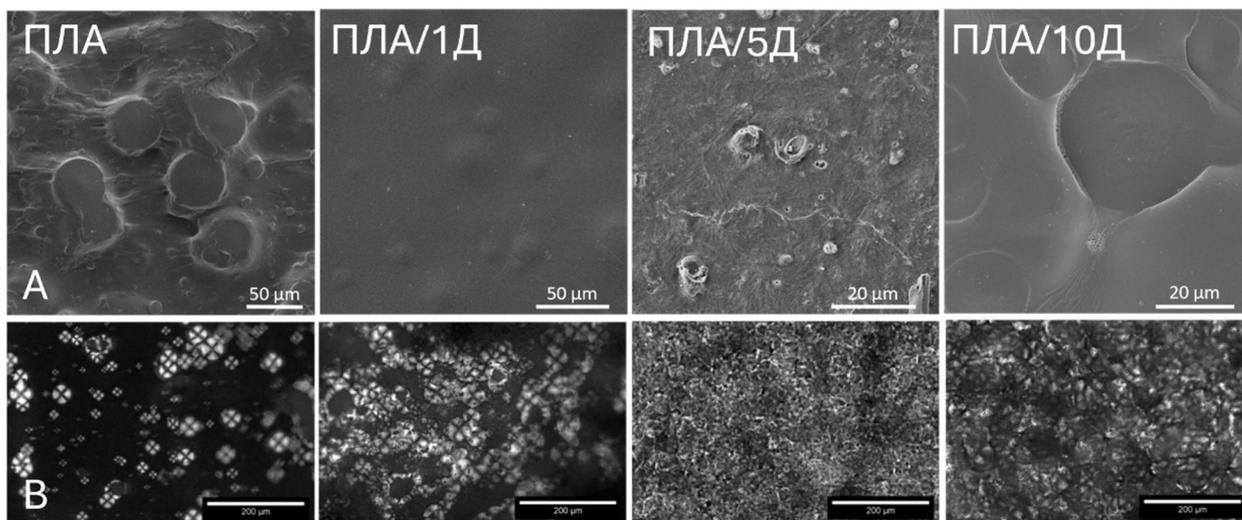
После температурной обработки композиционных материалов появляются более интенсивные и отчетливые пики α -фазы, которые не смещаются с увеличением количества наполнителя в материале. Это означает, что частицы не влияют на параметры кристаллической решетки, но влияют на степень кристалличности.

С помощью уравнения (10) были рассчитаны значения степени кристалличности по дифрактограммам, представлены в таблице 3. Как и данные ДСК, дифрактограммы продемонстрировали аморфную структуру для экструдированных образцов, где степень кристалличности для ПЛА/10Д составила 12%. После отжига эти значения значительно увеличиваются, в то время как большое количество частиц ограничивает упорядоченность в полимере, что также было показано ранее методом ДСК.

3.2 Влияние диоксида и термической обработки на формирование сферолитной структуры ПЛА

Сферолитная организация макромолекул в композиционных материалах на основе ПЛА может быть получена путем литья из раствора. Это происходит за счет медленного выхода растворителя и контакта со стеклянной поверхностью формирующего сосуда. На рисунке 28 показаны микрофотографии СЭМ и ПОМ, которые позволяют визуализировать отдельные элементы структуры.

Микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа чистого ПЛА и композиционных материалов, наполненных частицами диоксида, показывают наличие сферолитных единиц. Визуально сферолиты характеризуются отчетливыми границами за счет вытравливания аморфной фазы вокруг них, а также неоднородными выделяющимися центрами. В некоторых центрах сферолитов наблюдаются трещины или частицы диоксида, что говорит о природе зарождения упорядоченных областей.



А – СЭМ; Б – ПОМ

Рисунок 28 – Микрофотографии сферолитной структуры композиционных материалов ПЛА/диоксид, полученные методами СЭМ и ПОМ [140]

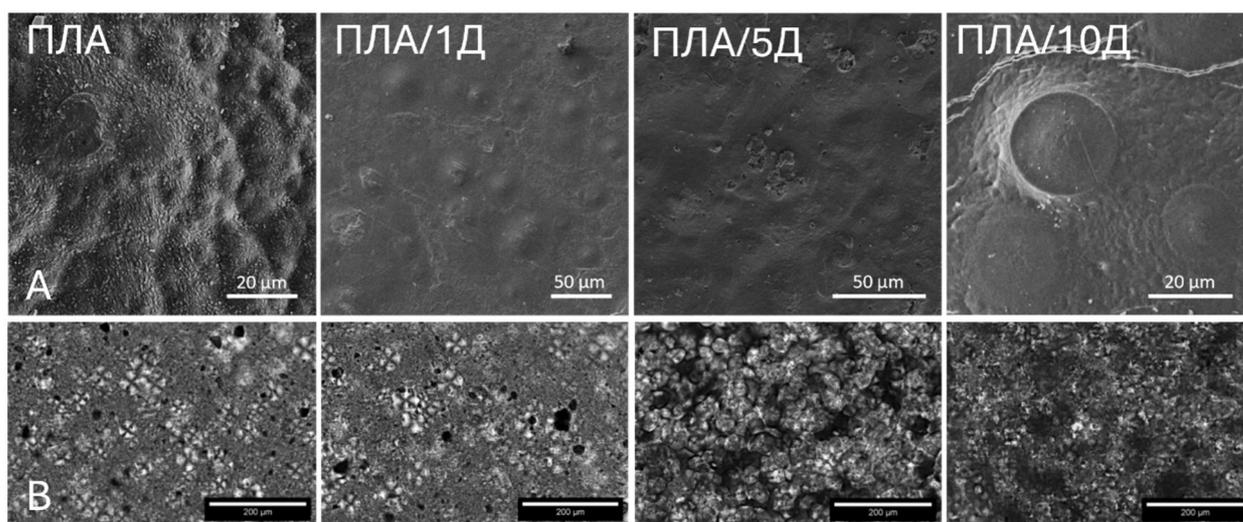
ПОМ этих материалов демонстрирует ярко выраженную сферолитную структуру, которая проявляется в виде "мальтийских крестов" [73]. Такая структура отчетливо прослеживается в чистом ПЛА и ПЛА, наполненном 1 масс. % диоксида. При увеличении количества частиц в матрице полимера явные «мальтийские кресты» не наблюдаются. Последнее может быть связано с увеличением количества наполнителя, количества сферолитных образований и, как следствие, снижением прозрачности материала, что ограничивает метод оптической микроскопии.

Согласно микрофотографиям, диаметры сферолитов варьируются от 5 до 50 микрон. В таблице 4 представлены средние значения и стандартное отклонение диаметров сферолитных структур композиционных материалов с различным содержанием диопсида. Важно отметить, что при увеличении количества наполнителя в полимерной матрице увеличивается количество сферолитов, но их средний размер изменяется незначительно. Это позволяет предположить, что диопсид может выступать в качестве центров кристаллизации. Такое изменение структуры может привести к увеличению количества физических узлов, что может как увеличивать реактивные напряжения, так и ограничивать переход в вязкоупругое состояние.

Таблица 4 – Средние значения диаметров сферолитов в композиционных материалах на основе ПЛА с различным содержанием диопсида и при разной температурной обработке, мкм

	ПЛА		ПЛА/1Д		ПЛА/5Д	ПЛА/10Д
Без ТО	34 ± 11	30 ± 8 (ПОМ)	24 ± 10	31 ± 12 (ПОМ)	15 ± 2	22 ± 9
После ТО	28 ± 9	37 ± 10 (ПОМ)	22 ± 7	34 ± 14 (ПОМ)	17 ± 7	28 ± 6

Для обеспечения процесса холодной кристаллизации в композиционных материалах был проведен изотермический отжиг при температуре 130 °С в течение 30 минут. Микрофотографии полученной в результате отжига надмолекулярной структуры представлены на рисунке 29.



А – СЭМ; Б – ПОМ

Рисунок 29 – Микрофотографии сферолитной структуры композиционных материалов ПЛА/диопсид после изотермического отжига, полученные методами СЭМ и ПОМ [140]

Ожидалось, что изменение надмолекулярной структуры пойдет по пути увеличения диаметра сферолитных структур, как было показано в некоторых исследованиях ранее [74]. Однако изотермический отжиг привел к упорядочению межсферолитного пространства. Этот процесс характеризуется появлением более упорядоченной ламеллярной структуры вокруг сферолитов, что отчетливо проявляется на микрофотографиях СЭМ. В то же время размер сферолитов оставался в тех же пределах, что и до отжига. ПОМ также демонстрирует упорядочение области между сферолитами, которое наблюдается как изменение коэффициента пропускания этой области.

При сравнении аморфно-ламеллярной структуры со сферолитной до и после термической обработки методом ИК-спектроскопии можно заметить, что высокоупорядоченная структура характеризуется чуть более интенсивными растягивающими колебаниями $-CH_3$ (1362 см^{-1}) относительно изгибающих (1386 см^{-1}), рисунок 30. Кроме того, сферолитная структура характеризуется более интенсивной вибрацией связей $C-C$ при 961 см^{-1} . А аморфный ПЛА более явно характеризуется валентными колебаниями $-C-COO$ (1270 см^{-1}).

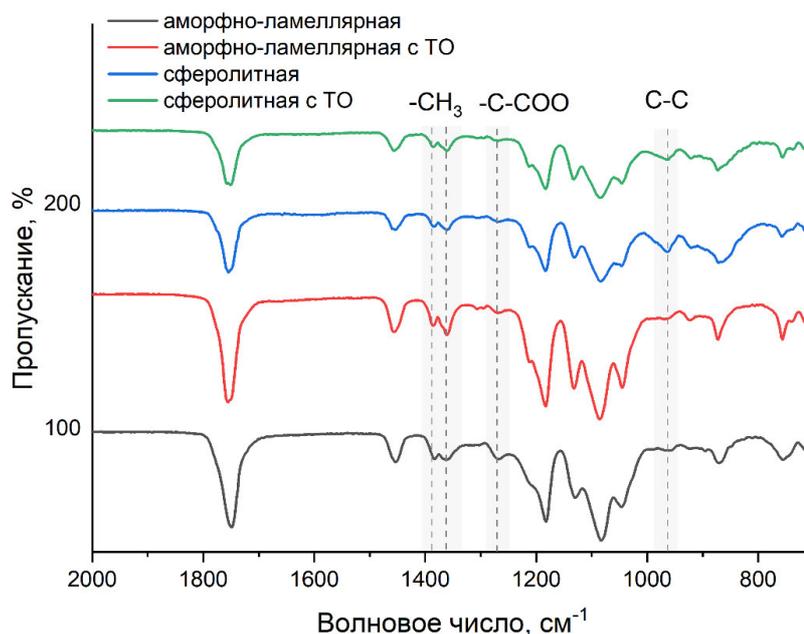
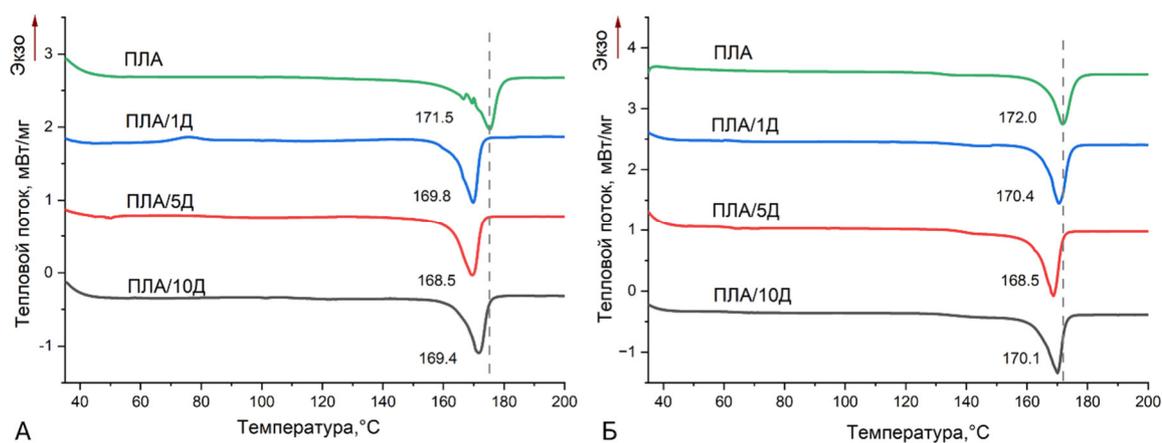


Рисунок 30 – ИК-спектры композиционных материалов на основе ПЛА с содержанием 5% диопсида с различной надмолекулярной структурой

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии был использован для оценки температур фазовых переходов, а также в соответствии с уравнением (9) была рассчитана степень кристалличности композиционных материалов, результаты расчета представлены в таблице 5. На рисунке 31 показаны кривые ДСК для композиционных материалов со сферолитной структурой до и после термической обработки.



А – ПЛА/Д со сферолитной структурой; Б – ПЛА/Д со сферолитной структурой после термической обработки

Рисунок 31 – ДСК кривые композиционных материалов со сферолитной структурой до и после термической обработки [140]

Кривые ДСК показывают, что сферолитная структура представляет собой высококристаллическую структуру. Это характеризуется отсутствием перегибов при стекловании и пиком холодной кристаллизации. Вероятно, это связано с тем, что аморфные области расположены между многочисленными кристаллическими элементами структуры, часть из молекулярных цепей этой аморфной области являются проходными и сковывают подвижность соседних цепей при температуре перехода в вязкоупругое состояние. Кроме того, такое распределение аморфных и кристаллических областей ограничивает процесс холодной кристаллизации, пик которого на кривых также отсутствует.

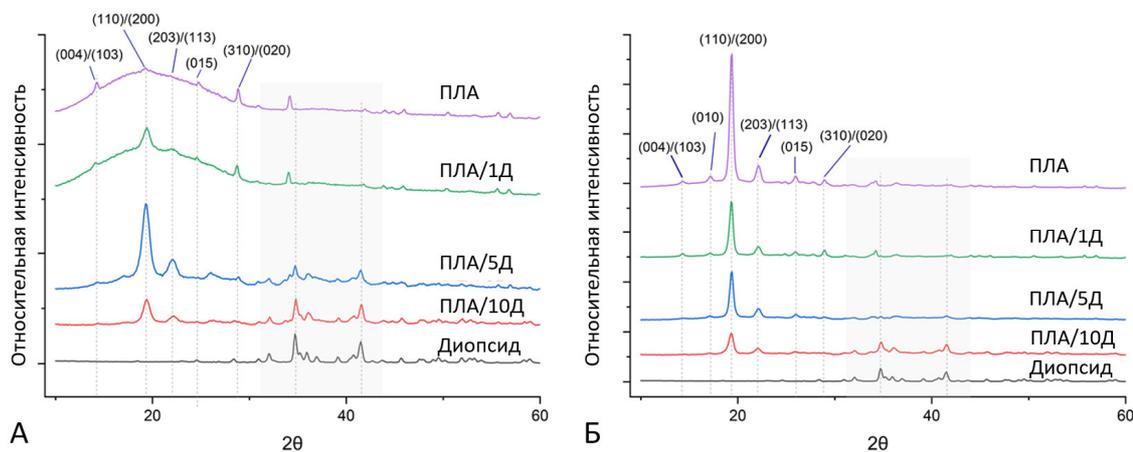
Изотермический отжиг не оказывает существенного влияния на внешний вид кривых, что может быть связано именно с тем, что процесс рекристаллизации не характерен для сферолитной структуры. Однако можно заметить изменения интенсивности пиков плавления, что влияет на расчет степени кристалличности полимерной матрицы. Согласно расчетам, степень кристалличности композиционных материалов незначительно возрастает с увеличением количества наполнителя. Чистый ПЛА имеет степень кристалличности 40,6 %, а материал с 10 масс. % диоксида – 47,9 %. После проведения процессов рекристаллизации в композиционных материалах было показано, что наибольшую способность к релаксации и кристаллизационным процессам имели КМ, содержащие 1 и 5 масс. % диоксида. Значения степени кристалличности для этих материалов увеличились до 58,4 и 56,1% соответственно. Такое неравномерное поведение материалов при отжиге может быть связано с высокой нуклеирующей способностью диоксида как наполнителя. В то же время при большем содержании диоксида в полимерной матрице он и уже закристаллизованные области ограничивают перекристаллизацию, и тепловая энергия предположительно расходуется на процессы релаксации напряженных областей.

Таблица 5 – Значения степени кристалличности композиционных материалов ПЛА/диопсид со сферолитной структурой

Массовый процент наполнителя, %		0	1	5	10
Сферолитная структура	ДСК	41	42	42	48
	РФА	38	43	45	46
Сферолитная структура после отжига	ДСК	41	59	56	48
	РФА	48	58	51	37

Кристаллическая структура композиционных материалов ПЛА/диопсид была изучена методом рентгенофазового анализа, дифрактограммы представлены на рисунке 32.

Степень кристалличности была рассчитана с использованием формулы (10), результаты представлены в таблице 5. Значения, рассчитанные по дифрактограммам, показали высокую сходимость с результатами, рассчитанными по кривым ДСК. Таким образом, степень кристалличности композиционных материалов растет с увеличением количества наполнителя в матрице. В то же время, несмотря на высокие значения 38,2 и 43,1 % для чистого ПЛА и ПЛА с 1% диопсидом, на дифрактограммах наблюдаются как пики кристаллической фазы, так и аморфное гало.



А – ПЛА/Д со сферолитной структурой; Б – ПЛА/Д со сферолитной структурой после термической обработки

Рисунок 32– Дифрактограммы композиционных материалов со сферолитной структурой [140]

3.3 Оценка степени восстановления формы в композиционных материалах на основе ПЛА с различными типами надмолекулярной структуры

Эффект памяти формы можно качественно оценить с помощью U-shape теста. С помощью этого теста можно оценивать следующие качественные параметры: способность сохранять временную форму, способность восстанавливать первоначальную форму, а также время, затраченное на восстановление. Последний параметр в данной работе не рассматривался, так как для всех образцов изменения происходили не более чем за 15 секунд, что ввиду небольшого различия в геометрии образцов не является значимой разницей. Композиционные материалы с различными типами структур показали различное поведение, что представлено на рисунках 33–36.

Экспериментальные образцы композиционного материала со сферолитной структурой хорошо фиксировали временную форму, рисунок 33, что говорит о том, что межсферолитного аморфного пространства достаточно для увеличения подвижности молекул и их сегментов и, соответственно, для перехода в вязкоупругое состояние. А кристаллической фазы как физических узлов достаточно для сохранения временной формы. Чистый полимер релаксировал после охлаждения, значительно теряя заданную форму несмотря на то, что степень кристалличности всех образцов находится в одном диапазоне. Вероятно, это связано с большим разбросом в размерах сферолитов, в которых заключено большое количество проходных цепей. Также, этот материал практически не восстанавливал форму при повторном нагреве.

При содержании 1% диоксида в образце форма восстанавливается почти до исходного состояния, в то время как при большем содержании наполнителя эта способность заметно снижается. Такое явление может сигнализировать о том, что даже при температуре ниже температуры возможной холодной кристаллизации, могут возникать эффекты упорядочения в межсферолитном пространстве. Это подтверждается также тем, что при попытке проведения повторного цикла ЭПФ программирование временной формы становится затруднено.

После температурной обработки композиционных материалов со сферолитной структурой, временная форма практически не фиксируется, концы образца упруго расходятся после охлаждения. При повторном нагреве форма восстанавливается не полностью (рисунок 34), хотя интерпретация таких результатов значительно затруднена. Эти качественные данные, однако, хорошо согласуются с результатами микроскопии, показывающими упорядоченность, как в сферолитах, так и в пространстве между ними, что является препятствием к движению молекул.

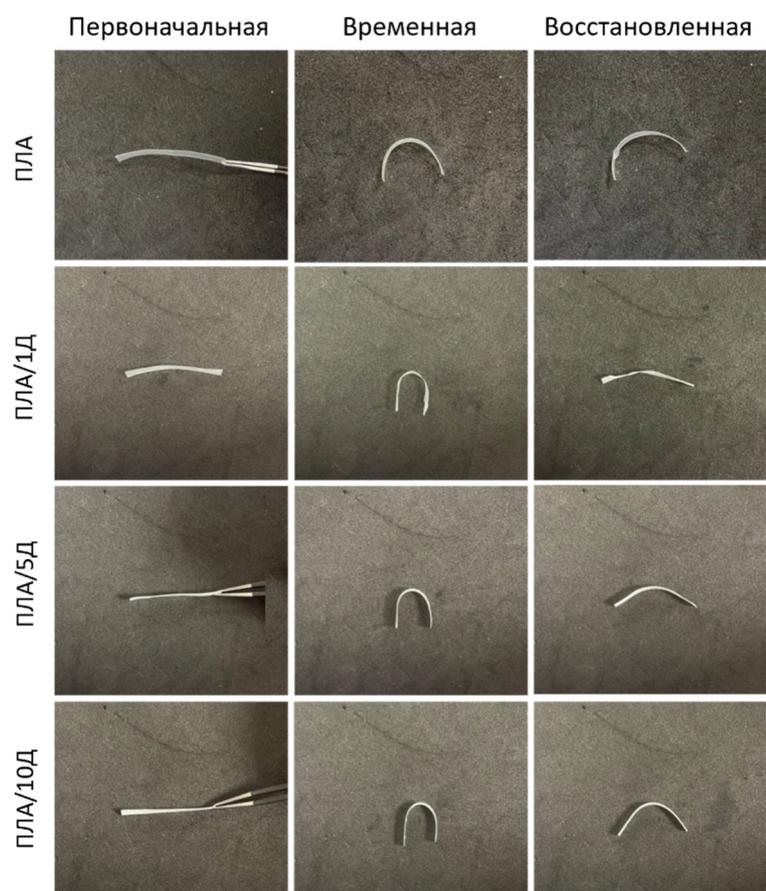


Рисунок 33 – U-shape тест композиционного материала ПЛА/Д со сферолитной структурой [137]

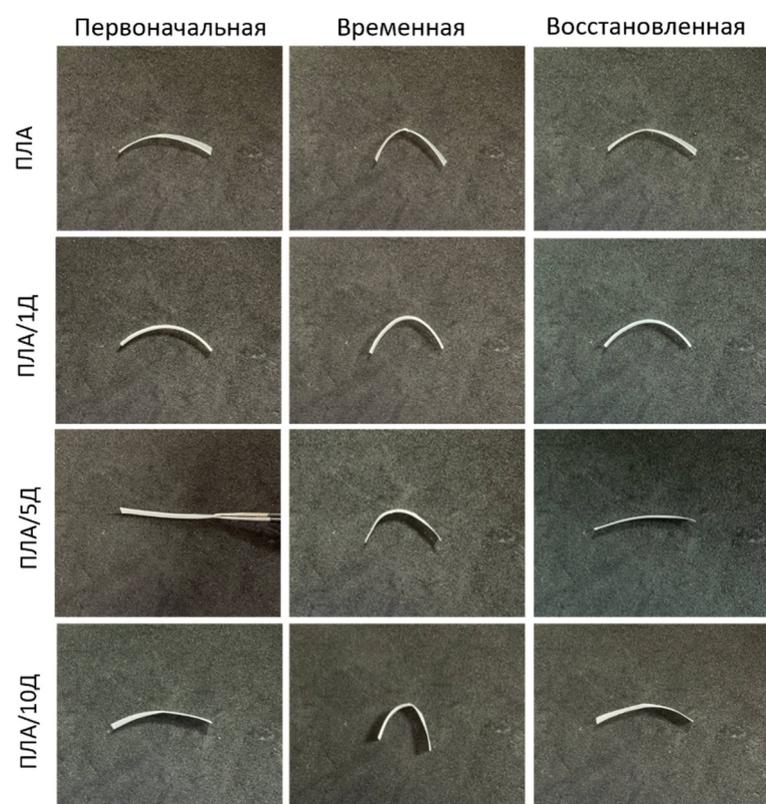


Рисунок 34 – U-shape тест композиционного материала ПЛА/Д со сферолитной структурой после термической обработки [137]

На рисунке 35 представлены фотографии тестирования ЭПФ для композиционных материалов ПЛА/диопсид с аморфно-ламеллярной структурой. Было выявлено, что пластины с любым наполнением легко принимают и хорошо фиксируют временную форму. При этом восстановление также происходило быстро и в достаточной для дальнейших исследований мере, за исключением ПЛА, содержащего 10 % диопсида. Этот образец показал неполное восстановление формы при хорошей фиксации временной, что может говорить о том, что большое количество наполнителя способствует дополнительной кристаллизации даже при температуре 70 °С, что затормаживает дальнейшее движение молекулярных цепей и уменьшает степень восстановления формы.

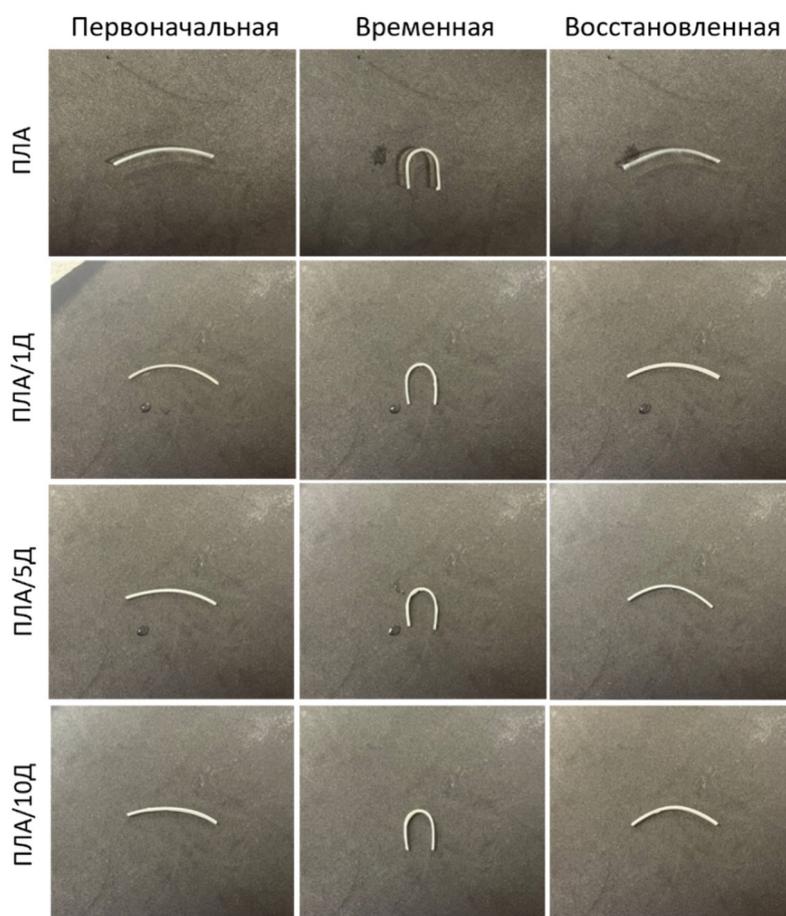


Рисунок 35 – U-shape тест композиционного материала ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой [137]

Аморфно-ламеллярная высококристаллическая структура материалов после термической обработки проявляла хрупкость при деформации даже при превышении температуры стеклования, что приводило к разрушению образцов при попытке запрограммировать временную форму (Рисунок 36).

Выводом качественного U-shape теста является понимание того, что композиционные материалы со сферолитной надмолекулярной структурой в меньшей

степени подходят для использования в приложениях, требующих реализации эффекта памяти формы с хорошими показателями восстановления.



Рисунок 36 – U-shape тест композиционного материала ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой [137]

На рисунке 37 показана гистограмма, демонстрирующая количественную оценку, а именно степень восстановления формы при U-shape тесте композиционных материалов со сферолитной и аморфно-ламеллярной структурой без температурной обработки, согласно формуле (11). Из этой диаграммы следует, что степень восстановления формы у композиционных материалов с преобладающей аморфно-ламеллярной структурой выше, чем у сферолитной. Вероятно, это связано с тем, что в этих материалах выше доля аморфной фазы, которая обеспечивает подвижность молекулярных цепочек.

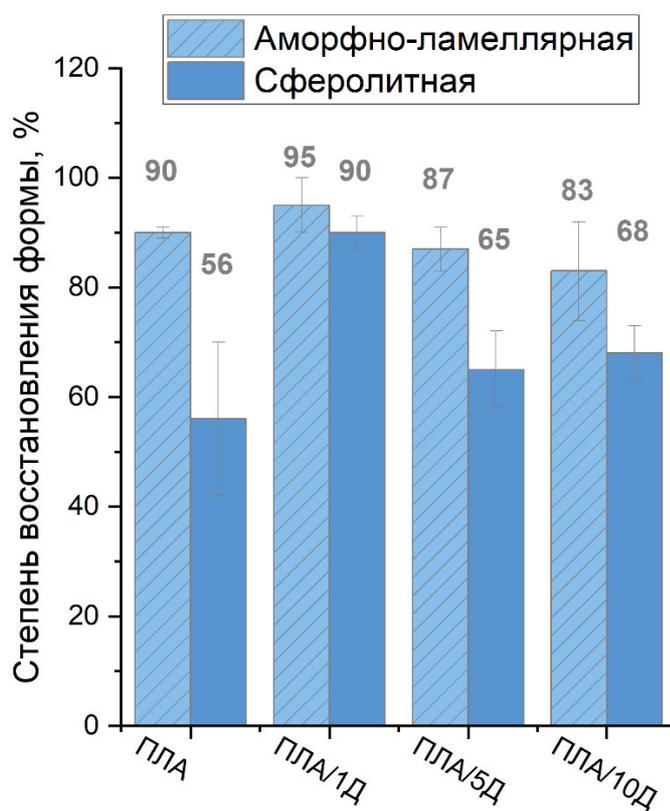


Рисунок 37 – Степень восстановления формы, рассчитанная по U-shape тесту для композиционных материалов с аморфно-ламеллярной и сферолитной структурой [140]

В то же время следует отметить, что добавление частиц в полимерную матрицу в небольших количествах увеличивает этот параметр, что может быть связано с появлением большего количества физических узлов в матрице. При большом количестве наполнителя, а именно 10 масс. %, этот же фактор ограничивает восстановление формы, что может быть связано как в целом с большим количеством частиц, так и со степенью кристалличностью, выросшей для данного материала до 12 %.

3.4 Оценка реактивных напряжений и температуры начала активации ЭПФ в композиционных материалах ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой

Дальнейшие исследования проводились только на композиционных материалах ПЛА/диопсид с аморфно-ламеллярной структурой, так как предыдущие исследования показали, что такая организация структуры позволяет добиться наибольших степеней восстановления формы.

На рисунке 38 изображены кривые деформации при восстановлении формы. Этот параметр оценивался как начало изменения значения деформации в сторону меньших значений. Исследование показало, что при увеличении концентрации наполнителя температура начала изменения формы увеличивалась. Так, для чистого ПЛА температура составила 61,7 °С, а для композита с 10 % масс. диопсида температура увеличивалась до 63,8 °С. Диопсид и упорядоченные области вокруг него выступают дополнительными барьерами, преодоление которых требует чуть больше тепловой энергии. Важно отметить, что данный метод имеет именно оценочное значение, ввиду особенностей проведения эксперимента. Растянутая пластинка материала зажимается в захватах, один из которых не закреплен и считывает изменение положения. В этом случае для реального изменения формы необходимо преодолеть сопротивление захвата.

Кривые реактивных напряжений представлены на рисунке 39. Они характеризуют способность материала сопротивляться внешней среде при возвращении первоначальной формы. Для всех образцов характерно падение графика напряжений в сторону отрицательных значений при постепенном нагреве. Этот процесс может быть связан с процессами релаксации, а также влиянием явления линейного расширения полимера при нагреве. По достижению определенной температуры напряжения в материале начинают резко возрастать. Для оценки реактивных напряжений рассчитывалось изменение напряжения после релаксации до максимального значения. Результаты представлены в таблице 6. Анализ показал, что наибольшие реактивные напряжения возникают при содержании в ПЛА 5 масс. % диопсида и соответствуют 5,1 МПа. Прослеживается

тенденция, что до 5 % наполнения частицами полимера реактивные напряжения возрастают, вероятно, из-за увеличения «жесткой» кристаллической фазы в полимере. Затем значение уменьшается, и форма восстанавливается не полностью, что можно объяснить тем, что количество частиц становится выше критического и наполнитель и кристаллические области ограничивают движение молекулярных цепей, как и описывалось ранее.

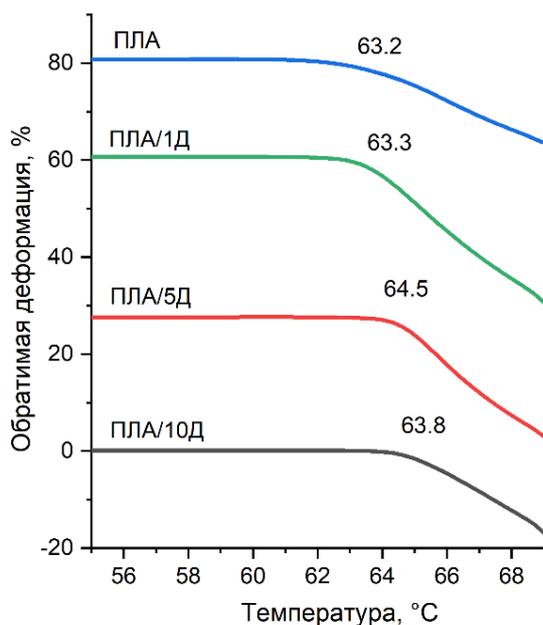


Рисунок 38 – Исследование обратимой деформации композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной надмолекулярной структурой методом ДМА [140]

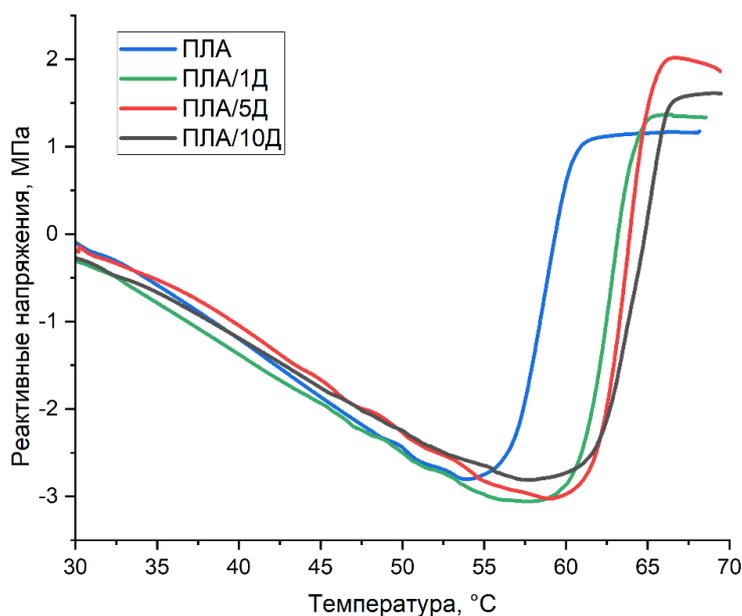


Рисунок 39 – Изменение реактивных напряжений в композиционном материале ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой [140]

Рассматривая минимум кривых как температуру, при которой начинается активное возвращение формы, можно сопоставить его с температурой активации ЭПФ. При этом для этой температуры наблюдается похожая зависимость, как и при оценке восстанавливаемых деформаций. Значение температуры для наполненных материалов выше и максимально составляет 59,2 °С, в то время как для чистого полимера оно равно 53,7 °С.

Таблица 6 – Значения реактивных напряжений и температуры начала восстановления формы композиционных материалов ПЛА/диопсид

Содержание диопсида, масс. %	0	1	5	10
Изменение реактивных напряжений, МПа	3,9	4,4	5,1	4,6
Температура начала изменения деформации, °С	54	58	59	58

3.5 Исследование вязкоупругого поведения композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной надмолекулярной структурой

Явление эффекта памяти формы обусловлено вязкоупругим поведением полимерных материалов. Ключевым молекулярным механизмом, ответственным за возможность активации ЭПФ, является значительная зависимость подвижности цепей от температуры. Подвижность молекулярной цепи также зависит от изменения внешнего напряжения, т. е. температура окружающей среды и внешнее напряжение играют схожую роль на молекулярном уровне.

Наиболее отличительной особенностью композитов с памятью формы является то, что при изменении температуры их механические свойства изменяются от упругих высокомодульных значений к пластичным низкомодульным [144]. При практическом применении композиционных материалов с памятью формы очень важно изучить механизм перехода материала от стеклованного состояния к вязкоупругому и точно настроить его в соответствии с потребностями.

Исследование перехода композиционного материала ПЛА/диопсид в вязкоупругое состояние проводилось методом ДМА с использованием двойного кантилевера и различной частотой прикладывания нагрузки. Были оценены модуль накопления энергии (динамический модуль упругости, G') и модуль потерь энергии (G''), при изменении температуры, где модуль накопления характеризует количество энергии, накапливаемой и возвращенной за цикл нагрузки, то есть мера упругости полимера; а модуль потерь характеризует работу, необратимо затраченную в одном цикле, то есть мера вязкости

полимера. Эти два компонента не дают точного значения температуры стеклования и активации эффекта памяти формы, но дают понимание и интерпретацию изменения поведения полимерного композиционного материала при нагреве.

На рисунке 40 изображены кривые динамического модуля упругости для композиционных материалов ПЛА/диопсид при изменении температуры от 30 до 80 °С и частоте 3 Гц. Для чистого ПЛА для кривой модуля накопления энергии характерны:

- 1) плато стеклования, где происходят только валентные и деформационные колебания в молекулах;
- 2) область стеклования, представленная перегибом кривой в диапазоне 55–60 °С;
- 3) область кожеподобной упругости, близкой к температуре стеклования, в которой полимер все еще упругий, но уже гибкий за счет движения сегментов в основной цепи полимера;
- 4) плато резиноподобности, начиная с 68 °С, где полимер становится эластичным. В этом состоянии наблюдается высокая подвижность молекулярных цепей и их проскальзывание друг между другом.

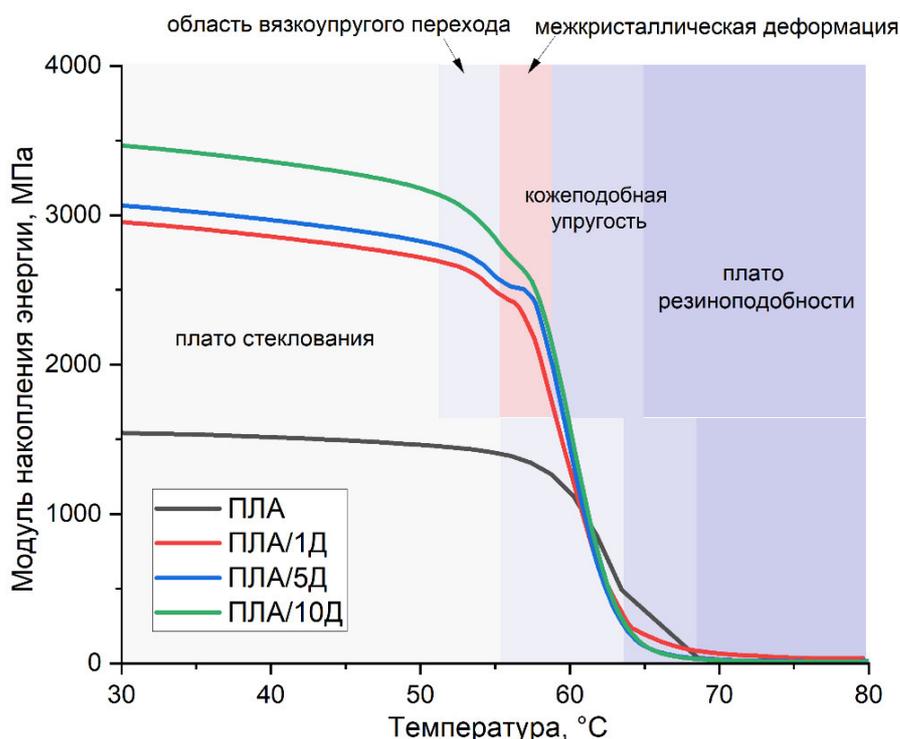


Рисунок 40 – Графики динамического модуля упругости при частоте 3 Гц для композиционных материалов ПЛА/диопсид [140]

При добавлении в состав диопсида модуль накопления энергии увеличивается в 2 и более раза, то есть композиционный материал проявляет более упругое поведение за счет механизмов дисперсионного упрочнения и повышения степени кристалличности матрицы.

При этом наблюдается дополнительная область, проявляющаяся сразу после начала перехода в вязкоупругое состояние. Вероятно, это связано с межкристаллической деформацией, вызванной увеличением степени кристалличности за счет наполнителя. Более того, для композиционных материалов, наполненных диоксидом область перехода в вязкоупругое состояние смещена в сторону более низких температур на 4 °С, хотя начало падения кривой примерно соответствует ПЛА за счет наличия области межкристаллической деформации. Кроме того, для композиционных материалов плато резиноподобности достигается стремительнее, о чем свидетельствует угол наклона линейного участка, а также при меньшей температуре. Для чистого ПЛА кривая плавно падает и достигает плато при 68 °С, а для материалов ПЛА/диоксид область резиноподобности наблюдается уже при 64–65 °С.

Модуль потерь на рисунке 41 имеет пик, соответствующий максимальным потерям энергии, происходящим в полимере. Это происходит в момент, когда время действия силы, то есть половина цикла нагружения, соответствует времени релаксации. Для чистого ПЛА это значение соответствует 63 °С, то есть переходу к кожеподобному состоянию. Модуль потерь композиционных материалов показал увеличение интенсивности пика, но со смещением в сторону меньших температур.

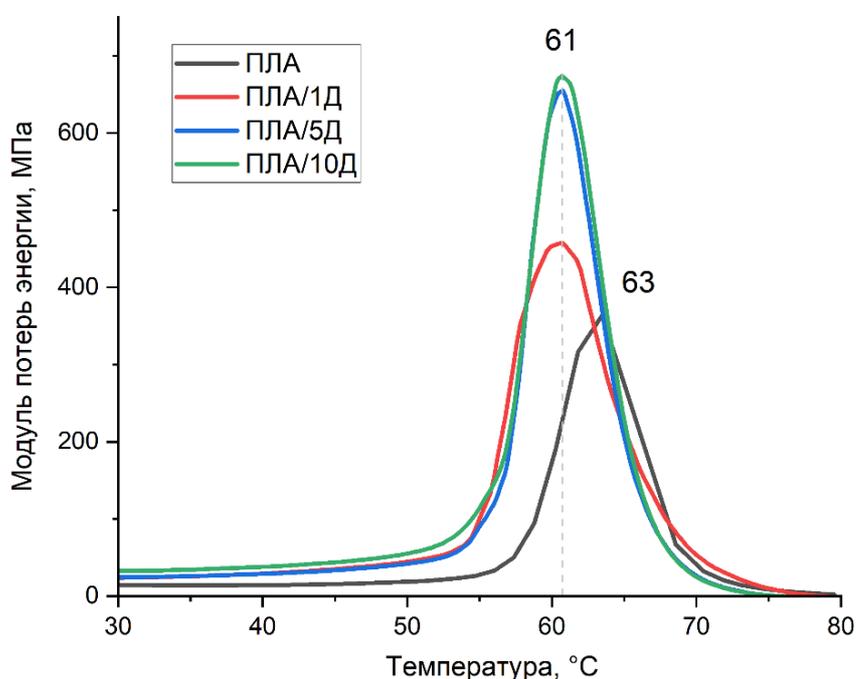


Рисунок 41 – Графики модуля потерь при частоте 3 Гц для композиционных материалов ПЛА/диоксид [140]

3.6 Исследование кажущейся энергии активации эффекта памяти формы композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой

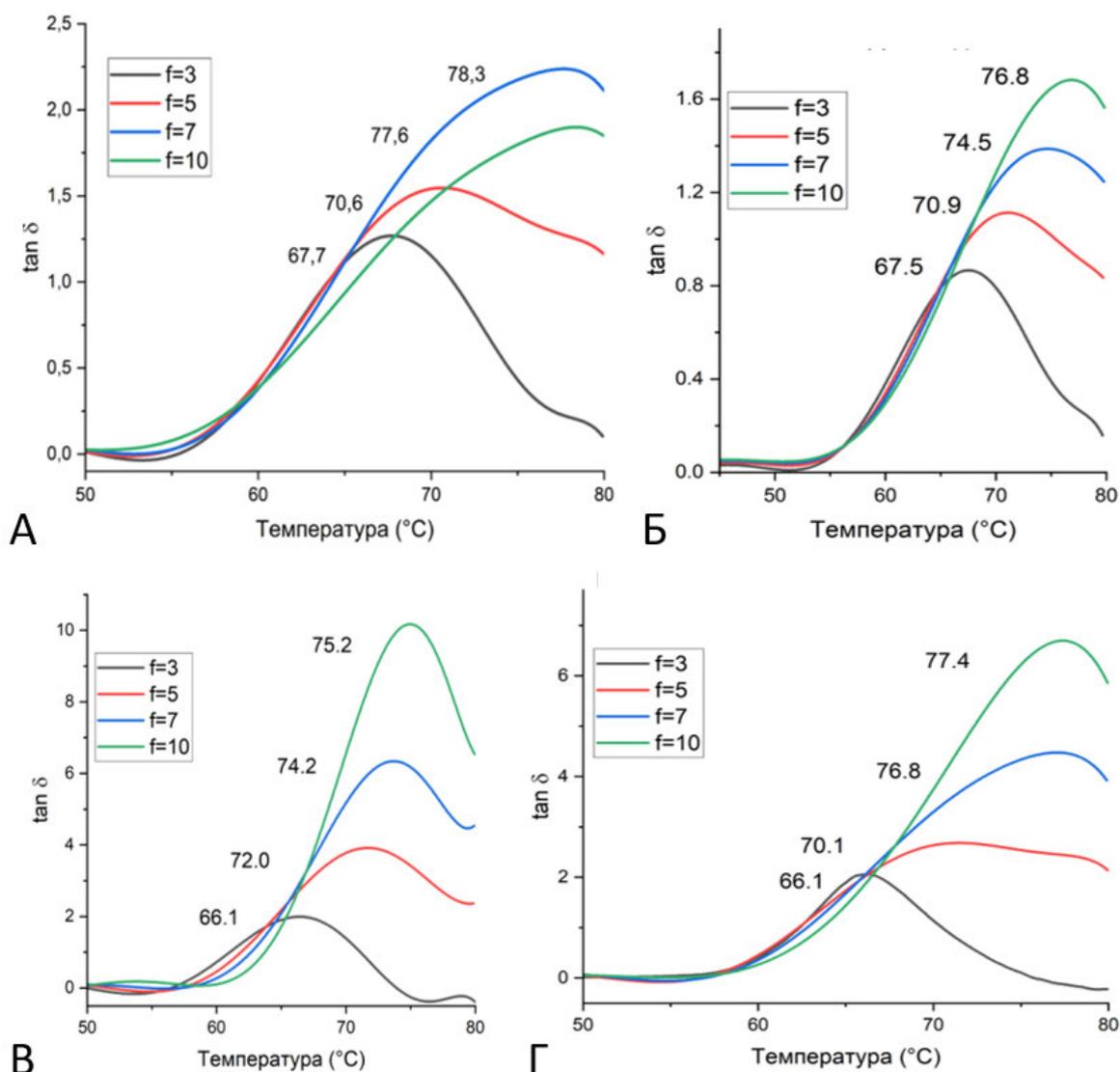
Более точно оценить энергетическое состояние системы при переходе в вязкоупругое состояние и активации ЭПФ позволяют не отдельные модули, а угол сдвига фаз, тангенс которого является отношением этих модулей (13):

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (13)$$

График зависимости $\tan \delta$ представляет собой кривую с максимумом, вид которой можно объяснить физико-механическим и тепловым поведением материала. На начальном участке до пика механическая энергия сдвига затрачивается на упругое поведение материала в застеклованном состоянии. Макромолекулы и их сегменты не перемещаются при механическом воздействии, а значит, модуль потерь мал. В области после пика материал находится в высокоэластическом состоянии, в котором молекулы и их сегменты двигаются относительно друг друга в ответ на механическое воздействие. Соответственно, потери на внутреннее трение минимизированы, и модуль потерь также мал.

Между этими областями находится переход полимера в вязкоупругое состояние. Несмотря на то, что макромолекулы в значительной степени подвижны, внутреннее трение не преодолевается из-за недостаточной интенсивности теплового движения. Механическая энергия при деформации тратится как на выведение сегментов макромолекул из равновесия, так и на их возвращение к равновесному состоянию. Максимум на кривой соответствует состоянию, когда в образце развивается замедленная упругость. Этот максимум часто совпадает с температурой стеклования полимера, однако изменение частоты приложения механического воздействия также сдвигает пик, размывая эту область. В связи с этим принято считать, температура стеклования не имеет конкретного числового значения, а охватывает некоторый диапазон температур.

Для расчета кажущейся энергии активации ЭПФ были получены кривые зависимости $\tan \delta$ от температуры для различных значений частоты (3, 5, 7 и 10 Гц), рисунок 42. Исходя из того факта, что максимум кривой соответствует температуре перехода в вязкоупругое состояние, и соотносится с активацией эффекта памяти формы, были выполнены графические расчеты с использованием уравнения Аррениуса (12).



А – ПЛА; Б – ПЛА/1Д; В – ПЛА/5Д; Г – ПЛА/10Д
 Рисунок 42 – Кривые $\tan \delta$ для композиционных материалов ПЛА/Д при различных значениях частоты (3, 5, 7 и 10 Гц) [137]

Линия тренда, построенная из полученных точек (рисунок 43), задает наклонную, касательная к которой позволяет получить значение энергии активации.

Энергия перехода в вязкоупругое состояние и активации ЭПФ фактически представляет собой энергетический барьер материала, который необходимо преодолеть, чтобы материал подвергся структурной перестройке в ходе процессов релаксации. Релаксационными процессами в полимерах являются α - и β -переходы. β -переход характеризует движение малых сегментов молекул полимера, а α -переход характеризует совместное движение крупных сегментов, а также соседних молекул, что соответствует стеклованию. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации для композиционных материалов ПЛА/диопсид представлены в таблице 7. Следует отметить, что коэффициент корреляции R^2 для всех случаев составил $> 0,9$.

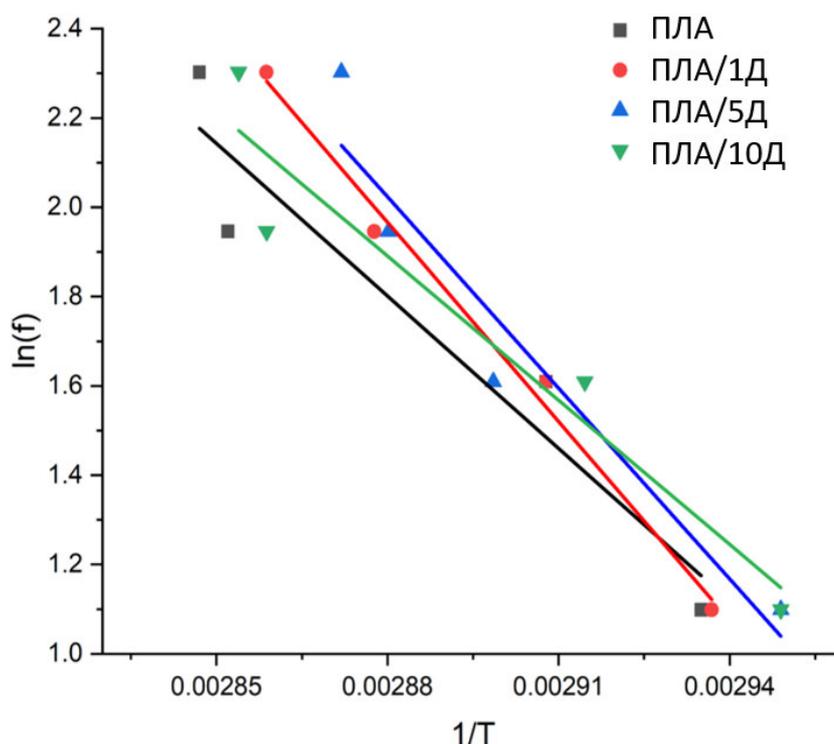


Рисунок 43 – Линии тренда для значений максимумов $\tan\delta$ [137]

Расчет значений кажущейся энергии активации ЭПФ композиционных материалов ПЛА/диопсид показал, что энергетический барьер материалов с наполнением 1 и 5 масс. % диопсида возрастает относительно чистого ПЛА. Это может быть связано с тем, что наличие упорядоченных ламеллярных областей затрудняет α -переход, тем самым повышая энергию, затрачиваемую на этот переход, а также с появлением межкристаллических областей, увеличение подвижности которых требуется больше энергии. Однако для композита ПЛА/10Д значение кажущейся энергии становится чуть ниже, чем чистый ПЛА. Вероятно, это связано с высокой долей кристаллической фазы, вследствие которой материал уже плохо фиксирует временную и восстанавливает первоначальную форму.

Таблица 7 – Рассчитанные значения кажущейся энергии активации ЭПФ композиционных материалов ПЛА/диопсид с аморфно-ламеллярной надмолекулярной структурой

	$\ln(f)/(1/T)$	Достоверность аппроксимации	E_a , кДж
ПЛА	-11186	0,906	93
ПЛА/1Д	-14872	0,990	124
ПЛА/5Д	-14265	0,930	119
ПЛА/10Д	-10762	0,930	89

3.7 Выводы по третьей главе

1. Путем контролируемой кристаллизации получены композиционные материалы на основе полилактида (ПЛА), наполненного 1, 5 и 10 масс. % диопсида, со сферолитной и аморфно-ламеллярной структурами. Было показано, что диопсид является зародышеобразующим наполнителем, приводящим к увеличению кристалличности в обоих случаях. Однако сферолитная структура характеризовалась степенью кристалличности от 40 % и выше, а аморфно-ламеллярная до 12 %. Было показано, что кристаллическая структура ПЛА формируется в основном α -фазой и частично α' -фазой, о чем свидетельствуют результаты исследований РФА и ДСК.

2. Для композиционных материалов ПЛА/диопсид с различной надмолекулярной структурой были оценены параметры ЭПФ. Было показано, что степень восстановления формы выше в материалах с аморфно-ламеллярной структурой, что означает, что высокоупорядоченная сферолитная структура затрудняет подвижность молекулярных сегментов. Было показано, что оптимальная доля кристаллической фазы в аморфно-ламеллярной полимерной матрице составляет менее 12 %.

3. Температурная обработка композиционных материалов ПЛА/диопсид проводилась при температуре выше температуры кристаллизации (130 °С) с целью увеличения степени кристалличности материала. В случае со сферолитной структурой процесс шел за счет упорядочения межсферолитного пространства и значения степени кристалличности изменялись незначительно. Ламеллярная структура после изотермического отжига показала высокие значения степени кристалличности около 50 % за исключением ПЛА/10Д. Было показано, что композиционные материалы со сферолитной структурой после отжига не способны фиксировать временную форму, а с ламеллярной структурой разрушаются при попытке деформирования.

4. На основании проведенных исследований были выбраны композиционные материалы с аморфно-ламеллярной структурой для дальнейшего изучения параметров ЭПФ. Было показано, что увеличение количества наполнителя приводит к увеличению реактивных напряжений до 5 МПа и небольшому повышению температуры начала восстановления формы. Исследования температурного перехода в вязкоупругое состояние продемонстрировали, что включение диопсида в матрицу ПЛА повышает модуль накопления энергии в стеклованном состоянии в два раза, способствует достижению состояния резиноподобности при меньших температурах, а также для композиционных материалов характерна дополнительная область межкристаллитных деформаций при переходе в вязкоупругое состояние.

5. Кажущаяся энергия активации ЭПФ композиционных материалов ПЛА/диопсид была графически рассчитана с помощью уравнения Аррениуса. Было выявлено, что энергетический барьер для материалов с 1 и 5 масс. % диопсида повышается по сравнению с чистым ПЛА, в связи с тем, что упорядоченные ламеллярные и межкристаллитные области затрудняют переход в вязкоупругую область.

ГЛАВА 4. ПЛАСТИФИКАЦИЯ И СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ АКТИВАЦИИ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПЛА/ПКЛ

Использование материалов с памятью формы на основе ПЛА в тканевой инженерии имеет некоторые ограничения, одним из которых является достаточно высокая температура активации эффекта (60–70 °С). Снизить температуру начала активации этих процессов для более безопасного использования материала вблизи тканей организма можно различными способами, одним из которых является введение пластифицирующего полимера в состав материала [131, 145]. Снижение температуры активации в этом случае возможно за счет совокупности свойств или процессов, происходящих в двух разных полимерах. Такой подход может привести к дополнительному переключению фаз, например, к образованию полимера с фазовыми переходами, происходящими в разных температурных диапазонах.

В данном исследовании был использован поликапролактон, полимер близкий по плотности и механическим свойствам к ПЛА. Температура плавления ПКЛ находится в диапазоне $T_m = 58\text{--}64$ °С, а температура стеклования ниже нуля ($T_g = -60$ °С). Также перед плавлением ПКЛ размягчается, что может увеличить подвижность молекул и послужить дополнительным триггером к активации ЭПФ [146].

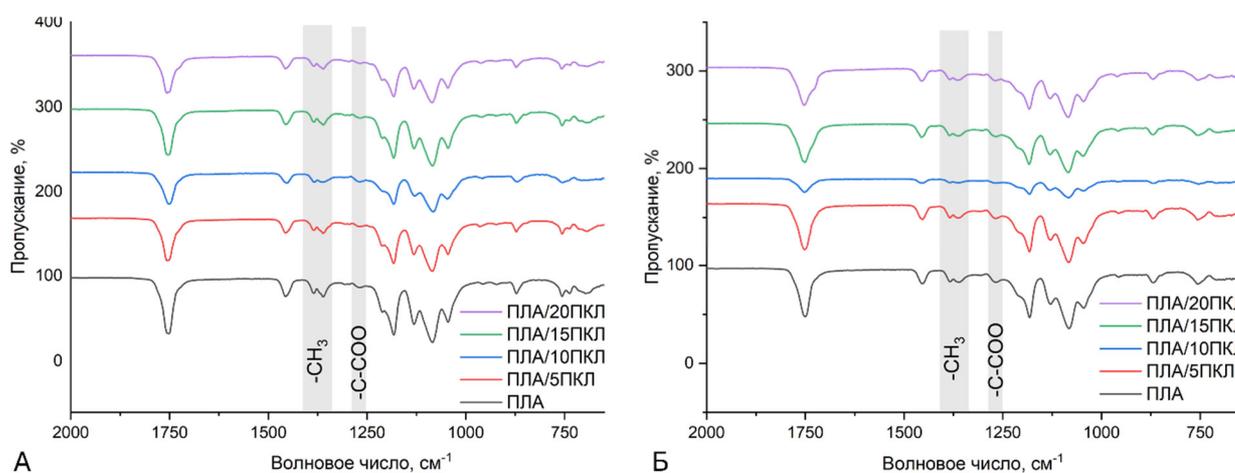
Для оценки пластифицирующего эффекта ПКЛ на матрицу ПЛА были подготовлены полимерные смеси ПЛА/ПКЛ с содержанием 5, 10, 15 и 20 масс. % ПКЛ в матрице ПЛА. Для оценки пластифицирующих свойств были использованы те же методы, что обеспечивали сферолитную и аморфно-ламеллярную структуру в предыдущих исследованиях.

Результаты данной главы подобно изложены в отчете гранта РФФ 21-73-20205 [147].

4.1 Исследование надмолекулярной структуры ПЛА, пластифицированного ПКЛ

ПЛА и ПКЛ являются несмешиваемыми полимерами, они не взаимодействуют друг с другом и редко образуют какие-либо связи между цепями без сополимеризации [148]. ИК-спектры полимерных смесей ПЛА/ПКЛ показаны на рисунке 44. Основные линии спектров ПЛА и ПКЛ накладываются друг на друга. Линии могут быть отнесены к следующим колебаниям: –растяжение C=O (1752 см^{-1}), –изгиб C-H3 (1369 и 1452 см^{-1}), –изгиб CH3 и –растяжение C–COO (1083 и 1269 см^{-1}) для ПЛА. К ПКЛ относятся следующие полосы: растяжение C=O (1726, 1181 см^{-1}), валентные колебания C-O-C (871, 1043 и 1130 см^{-1}),

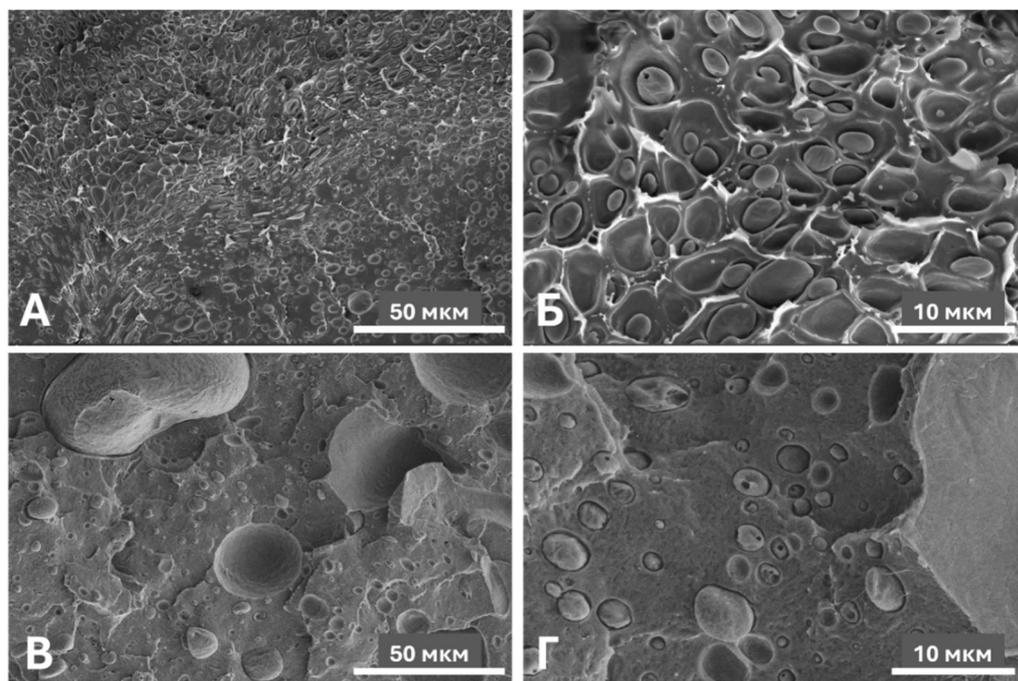
растяжение C=C (1269 см^{-1}) [102]. Увеличение доли ПКЛ в данном случае можно наблюдать по полосе поглощения 1726 см^{-1} , которая появляется и становится более явной в виде плеча к пику 1752 см^{-1} ПЛА. При увеличении количества ПКЛ в материале наблюдается только суперпозиция спектров, не наблюдается новых полос и изменения относительной интенсивности пиков, что подтверждает отсутствие химического взаимодействия двух полимеров. На рисунке 44А показаны ИК-спектры полимерных смесей ПЛА/ПКЛ, полученных методом литья из раствора. В случае внедрения в ПЛА дисперсного наполнителя использование этого метода приводило к образованию сферолитной структуры с высокими значениями степени кристалличности, что приводило к небольшому изменению интенсивности некоторых полос поглощения на ИК-спектрах. В данном случае эти характеристики не так заметны, хотя для литых материалов можно проследить чуть большую интенсивность пика 1387 см^{-1} относительно 1361 см^{-1} , то есть преобладание изгибающих колебаний $-\text{CH}_3$ перед растягивающими, что характерно для более упорядоченных полимеров. В то же время экструдированный материал действительно обладает чуть более интенсивным пиком 1268 см^{-1} валентных колебаний $-\text{C}-\text{COO}$.



А – метод литья из раствора; Б - экструдирование
 Рисунок 44 – ИК спектры полимерных смесей ПЛА/ПКЛ, полученных разными методами [149]

Надмолекулярная структура полимерных смесей ПЛА/ПКЛ была визуализирована методом СЭМ двумя способами: 1 – как и в предыдущих исследованиях после химического травления; 2 – на сколе, полученном в результате хрупкого разрушения материала. На рисунке 45 представлены микрофотографии квазихрупкого скола материалов на основе ПЛА, полученных методом литья из раствора, содержащих 10 и 15 масс. % ПКЛ. На микрофотографиях видно, что ПКЛ в виде сферических включений неравномерно распределен в объеме ПЛА. Диаметры включений неоднородны и варьируются от размеров

менее 1 мкм до 50 мкм. Это связано с тем, что при выпаривании растворителя более мелкие включения коагулируют в объеме полимерной матрицы.

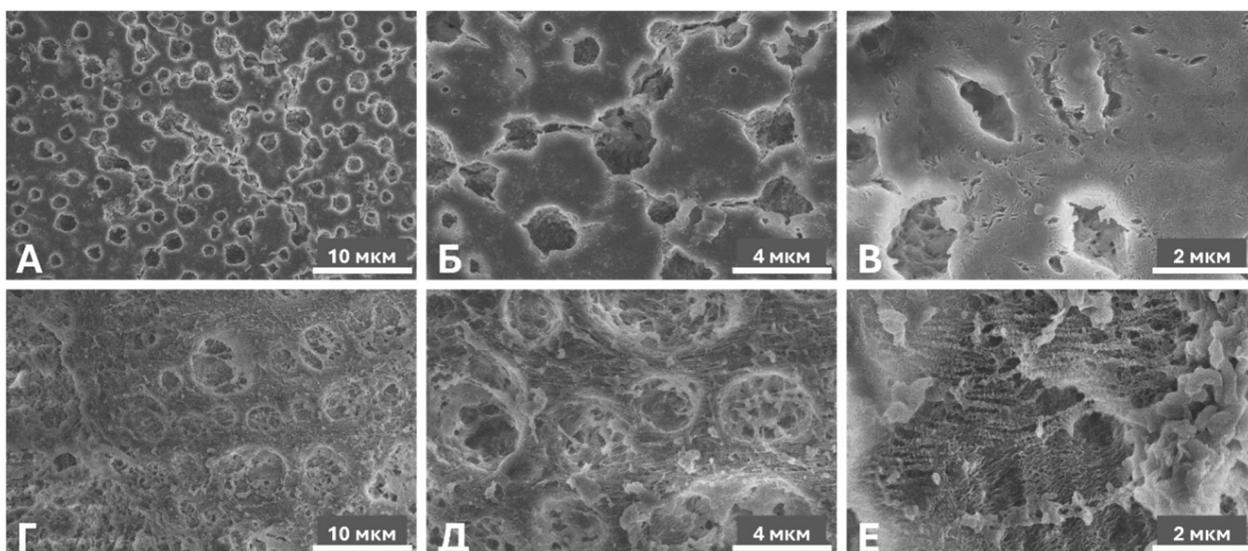


А, Б – ПЛА/10ПКЛ; В, Г – ПЛА/15ПКЛ

Рисунок 45 – Микрофотографии квази-хрупкого скола композиционных материалов ПЛА/ПКЛ, полученных методом литья из раствора [147]

На рисунке 46 представлены микрофотографии протравленных поверхностей материалов с 10 и 15 % масс. ПКЛ. На них наблюдаются вытравленные сферические участки, где, вероятно, до травления находились включения пластифицирующего полимера. Вокруг них расположены высокоупорядоченные ламеллярные структуры ПЛА. Важно отметить, что использование метода литья из раствора ПЛА с дисперсным наполнителем приводило к образованию сферолитной структуры, что не наблюдается для ПЛА с пластификатором. Кроме того, выраженной сходящейся упорядоченности к полимерным включениям не наблюдается, но ярко выражены ламеллярные упорядоченные зоны. В некоторых местах, например, на рисунке 46Е можно отметить структуру близкую к структуре "shish kebab". В названии «Shish» относится к центральной части структуры, которая представляет собой вытянутую кристаллическую фибриллу или пачку. «Kebab» — это ламеллярные кристаллиты, которые растут перпендикулярно оси "shish". Эти ламеллярные структуры образуются в результате вторичной кристаллизации, когда полимерные цепи складываются и формируют упорядоченные пластинки. Такая структура "shish kebab" обычно возникает при кристаллизации полимеров в условиях ориентации, например, при растяжении или сдвиговом течении.

Таким образом, можно сделать вывод, что один и тот же метод с использованием различных по природе наполнителей может привести к образованию различных по типу надмолекулярных структур.



А-В – ПЛА/10ПКЛ; Г-Е – ПЛА/15ПКЛ

Рисунок 46 – Микрофотографии травленной поверхности композиционных материалов ПЛА/ПКЛ, полученных методом литья из раствора [147]

Полимерные литые смеси ПЛА/ПКЛ были исследованы методом ДСК, результаты представлены на рисунке 47. Кривые тепловых переходов имеют вид, характерный полукристаллическому ПЛА: для каждого композиционного материала отсутствует пик холодной кристаллизации и перегиб перехода в вязкоупругую область. При содержании пластификатора в количестве 15 и 20 масс. % на кривых появляется пик, относящийся к его плавлению. Значения пиков плавления ПКЛ значительно не отличаются и составляют 59,5 °С и 59,2 °С для ПЛА/20ПКЛ и ПЛА/15ПКЛ соответственно.

При добавлении пластификатора пик плавления ПЛА становится менее интенсивным, более широким и смещается в сторону больших температур. Разница в интенсивности пика может быть связана с различием надмолекулярной организации ламелей. В чистом ПЛА наблюдалось образование сферолитов, в то время как для композитов характерно хаотичное упорядочение ламелей вокруг включений пластификатора. В сравнении с чистым ПЛА, для которого пик плавления соответствует температуре 171 °С, пики ПЛА/ПКЛ наблюдаются при температурах 176 °С и выше. Однако исключением является ПЛА/15ПКЛ, для которого пик плавления происходил при температуре 169,4 °С. Такое поведение полимера может быть связано со значительной неравномерностью распределения включений ПКЛ в матрице ПЛА, в результате которого

ламели ПЛА менее плотно упакованы между собой, что также подтверждается микрофотографиями СЭМ протравленной структуры.

В таблице 8 представлены результаты расчета степени кристалличности композиционных материалов ПЛА/ПКЛ. Было показано, что добавление пластификатора снижает способность кристаллизации полимерной матрицы, так как значения степени кристалличности композиционных материалов снизились до диапазона 26–35 %.

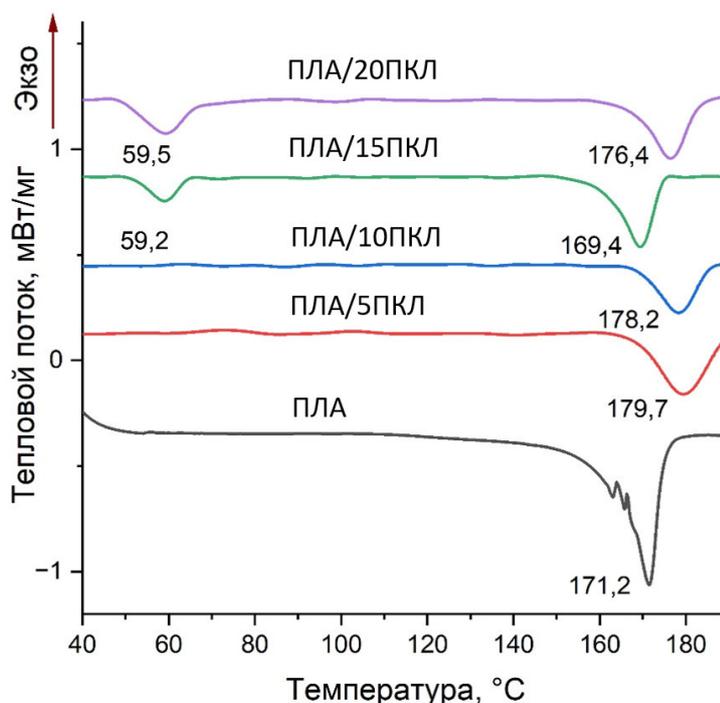


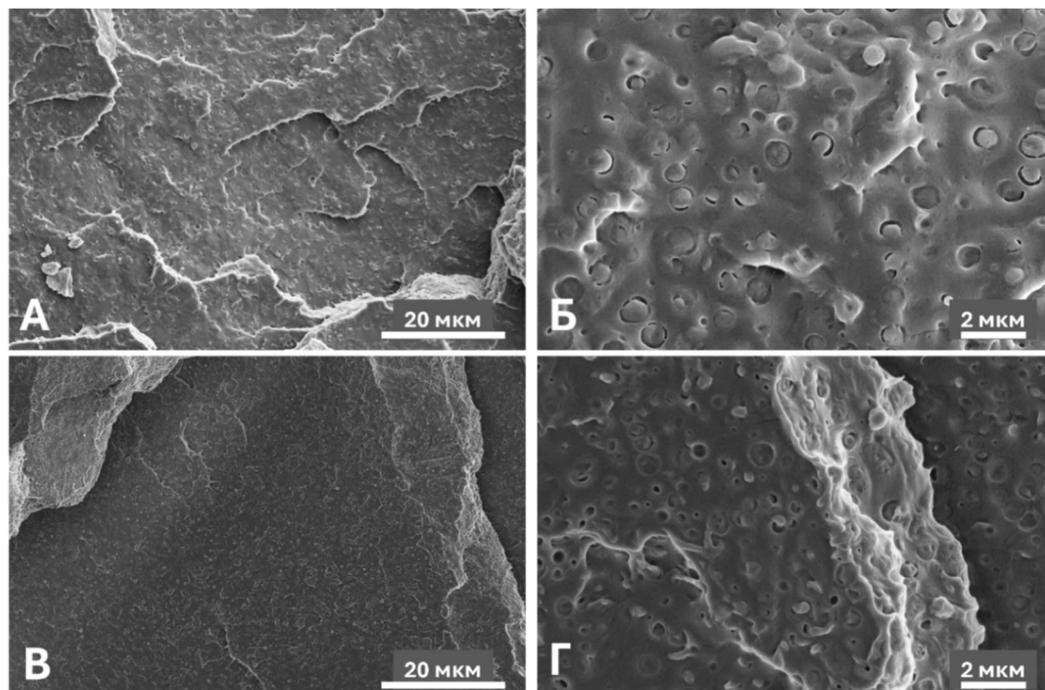
Рисунок 47 – ДСК кривые полимерных смесей ПЛА/ПКЛ, полученных методом литья из раствора [147]

Таблица 8 – Рассчитанные значения степени кристалличности полимерных смесей ПЛА/ПКЛ χ_c , %

Материал	ПЛА	ПЛА/5ПКЛ	ПЛА/10ПКЛ	ПЛА/15ПКЛ	ПЛА/20ПКЛ
Литье из раствора	41	33	27	32	36
Экструзия	2	19	18	17	12

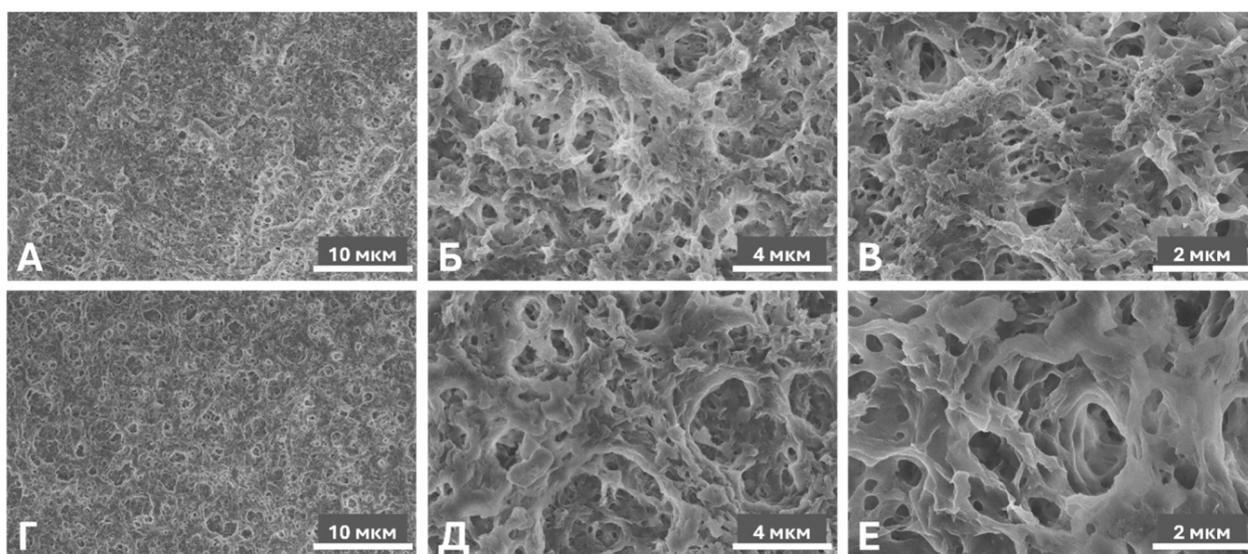
На рисунке 48 представлены микрофотографии квазихрупких сколов полимерных смесей ПЛА/ПКЛ, полученных методом экструзии. Можно заметить, что пластификатор все также распределен в матрице ПЛА в виде сферических включений. Однако в данном случае включения более равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, а диаметр включений находится в диапазоне от 200 до 800 нм.

Микрофотографии протравленной поверхности материалов ПЛА/ПКЛ представлены на рисунке 49. При травлении поверхности такого типа композиционных материалов наблюдается развитая аморфная структура, характеризующаяся большей рыхлостью при увеличении количества пластификатора.



А, Б – ПЛА/10ПКЛ; В, Г – ПЛА/15ПКЛ

Рисунок 48 – Микрофотографии квази-хрупкого скола экструдированных полимерных смесей ПЛА/ПКЛ [147]



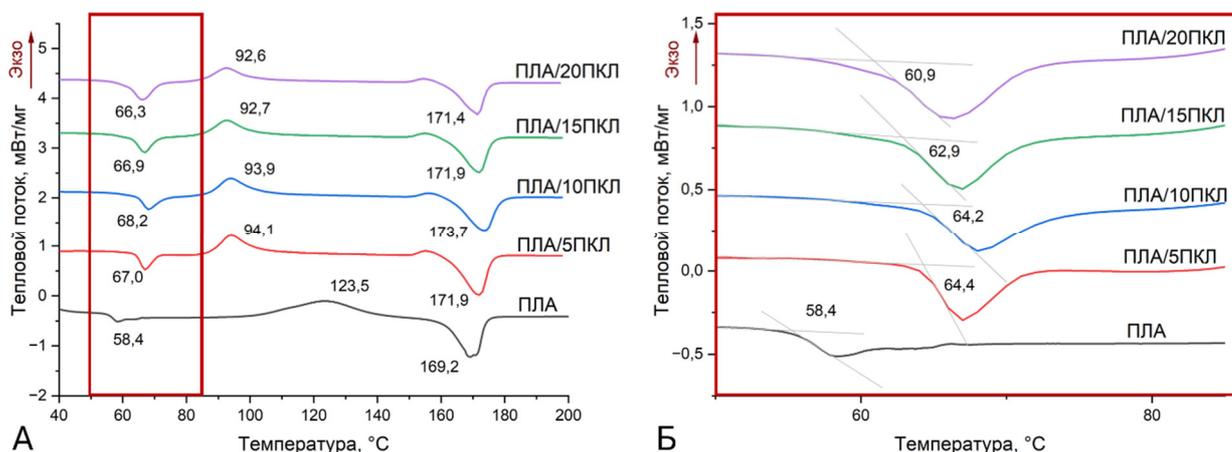
А-В – ПЛА/10ПКЛ; Г-Е – ПЛА/15ПКЛ

Рисунок 49 – Микрофотографии экструдированных полимерных смесей ПЛА/ПКЛ после травления [147]

На рисунке 50 представлены результаты ДСК композиционных материалов ПЛА/ПКЛ, полученных методом экструзии. Полученные кривые отличаются тепловыми

эффектами, характерными для аморфных полимеров. Например, отчетливо прослеживается процесс холодной кристаллизации, который значительно сдвигается в сторону меньших температур при увеличении количества ПКЛ в составе. Это может быть связано с тем, что при расплавлении включений ПКЛ, увеличивается подвижность молекул матрицы вокруг включений, что облегчает процесс холодной кристаллизации. Соответственно, чем больше таких включений, тем при более низких температурах начинается процесс. Такое поведение может ограничивать использование материала в будущем, так как при программировании памяти формы могут достигаться температуры близкие к началу процесса холодной кристаллизации, что будет приводить к изменению кристалличности и надмолекулярной структуры и негативно влиять на восстановление формы.

Переход ПЛА в вязкоупругое состояние происходит в том же температурном диапазоне, что и плавление пластификатора ПКЛ. В связи с этим не является целесообразным определять температуру перехода по кривым ДСК. Однако, процесс плавления включений локально увеличивает подвижность цепей матрицы. Результаты исследования показали, что пик плавления ПКЛ значительно не изменяется в зависимости от его количества в материале и располагается в диапазоне 66–68 °С, что является более высокой температурой относительно перегиба стеклования ПЛА. Также можно наблюдать уширение пика и, соответственно, полагать, что это связано с плавлением наиболее дисперсных включений при более низких температурах.



А – ДСК кривые ПЛА/ПКЛ; Б – область стеклования ПЛА кривых ДСК ПЛА/ПКЛ
Рисунок 50 – ДСК кривые экструдированных полимерных смесей ПЛА/ПКЛ [147]

Значения минимумов плавления матрицы ПЛА сдвигаются в сторону больших температур, что может говорить об увеличении кристалличности матрицы. Этот факт подтверждается расчетом степени кристалличности (таблица 8), где показано, что значение степени кристалличности для данного типа композиционных материалов увеличилось

до 19 %. Это максимальное значение соответствует ПЛА/5ПКЛ, при увеличении количества ПКЛ степень кристалличности снижается. Такое поведение композиционного материала может быть связано с образованием упорядоченных областей вокруг уже закристаллизованных включений ПКЛ. При этом, чем больше включений, тем быстрее, но в меньшей степени происходит кристаллизация.

4.2 Исследование эффекта памяти формы в полимерных смесях ПЛА/ПКЛ

Эффект памяти формы композиционных материалов на основе ПЛА, пластифицированных ПКЛ был оценен с помощью U-shape теста. Как и ранее, степень восстановления формы рассчитывалась путем измерения угла между краями пластин. Результаты исследования степени восстановления формы представлены на рисунке 51.

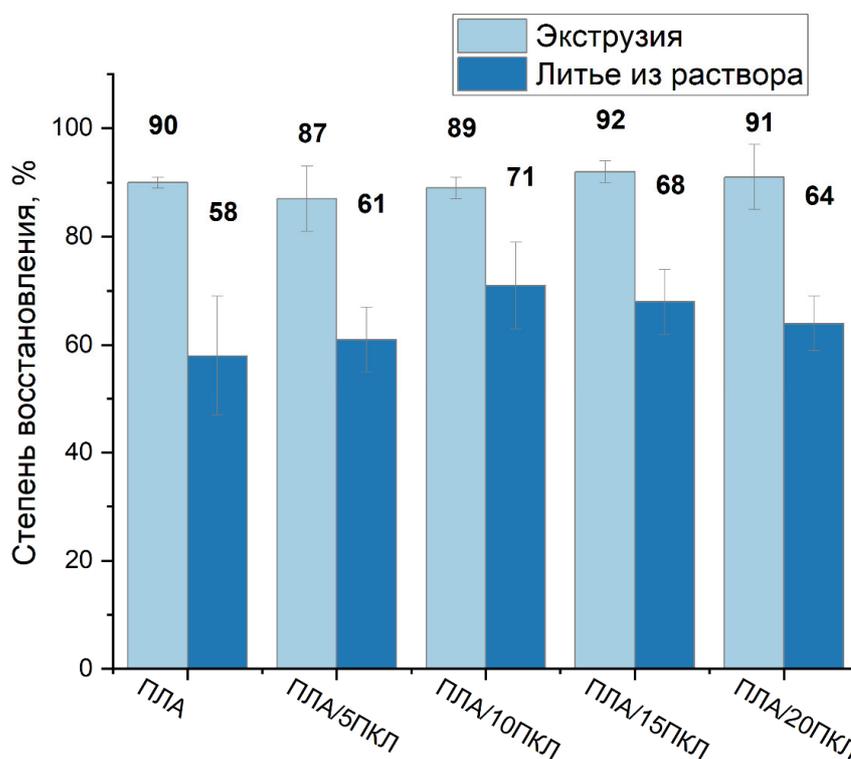


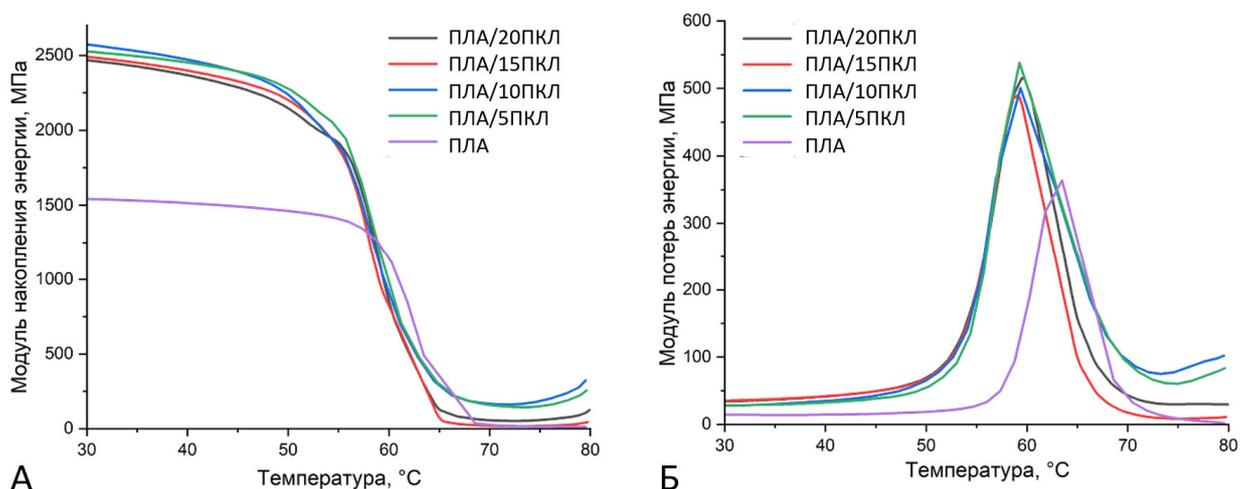
Рисунок 51 – Степень восстановления формы, полимерных смесей ПЛА/ПКЛ, полученных методами экструзии и литья из раствора [147]

По результатам теста можно сделать вывод о том, что композиционные материалы, полученные методом литья из раствора, вследствие своей высокоупорядоченной структуры и ограниченной подвижности молекул в значительно меньшей степени способны восстанавливать первоначальную форму. Процент восстановления формы для данного типа материалов не превышал 71 %.

Для экструдированных полимерных смесей добавление ПКЛ и его концентрация в составе матрицы ПЛА не повлияло в значительной мере на степень восстановления формы. Рассчитанное значение для всех составов находилось около 90%, как и для чистого ПЛА. Такое поведение полимер-полимерного композиционного материала может быть связано с тем, что ПКЛ может проявлять эффект памяти формы в точке плавления, которая находится в диапазоне температур стеклования ПЛА. Таким образом, уменьшение доли матрицы, восстанавливающей форму, компенсируется свойствами наполнителя.

Полимер-полимерные композиционные материалы, полученные методом экструзии, показали более стабильную и высокую степень восстановления формы, что обеспечивалось преобладающей аморфной структурой и более равномерным распределением включений ПКЛ в матрице ПЛА. Таким образом, дальнейшие исследования проводились только на этой серии образцов.

На рисунке 52 показаны результаты исследования модулей упругости и потерь методом ДМА с использованием двойного кантилевера. При добавлении ПКЛ в матрицу ПЛА модуль упругости в застеклованном состоянии увеличивается до 2500 МПа по аналогичному механизму, как и при добавлении диоксида (3000 МПа и выше), то есть в стеклованном состоянии ПКЛ выступает упрочняющим агентом. Начиная с 10 масс. % наполнителя и выше падение кривых вязкоупругого перехода имеют небольшой наклон, который не так выражен в чистом ПЛА и ПЛА/5ПКЛ.



А – модуль упругости; Б – модуль потерь энергии

Рисунок 52 – Динамический механический анализ полимерных смесей ПЛА/ПКЛ [147]

Композиционный материал ПЛА/10ПКЛ продемонстрировал резкое снижение упругих свойств при более низких температурах по сравнению с другими композиционными материалами, для него начало перехода находилось в диапазоне

межкристаллитной деформации при 46-47°C. Модуль потери энергии для композиционных материалов (рисунок 52Б) характеризуется смещением пика в сторону более низких температур до 59°C и увеличением напряжения до 550 МПа. Это снова говорит о том, что в дополнение к пластификации ПКЛ также выполняет упрочняющую функцию.

Важной особенностью для реализации эффекта памяти формы являются реактивные напряжения, возникающие в материале при восстановлении формы. Основные типы пластификаторов значительно снижают этот параметр, что затрудняет их использование в некоторых областях. На рисунке 53 показаны реактивные напряжения в композиционных материалах ПЛА/ПКЛ. Как и прежде, величина напряжений рассчитывалась как разница между минимальной и максимальной кривыми, полученные значения представлены в таблице 9.

Результаты исследования показали, что введение в матрицу ПЛА 5 масс.% ПКЛ значительно не снижало значения реактивных напряжений (3,9 МПа), но температура возрастания напряжений увеличилась с 54 °С для чистого ПЛА до 58 °С. Внедрение 10 масс.% ПКЛ привело к небольшому снижению реактивных напряжений до 3,5 МПа. Дальнейшее увеличение количества ПКЛ в матрице ПЛА еще более снижало значения реактивных напряжений.

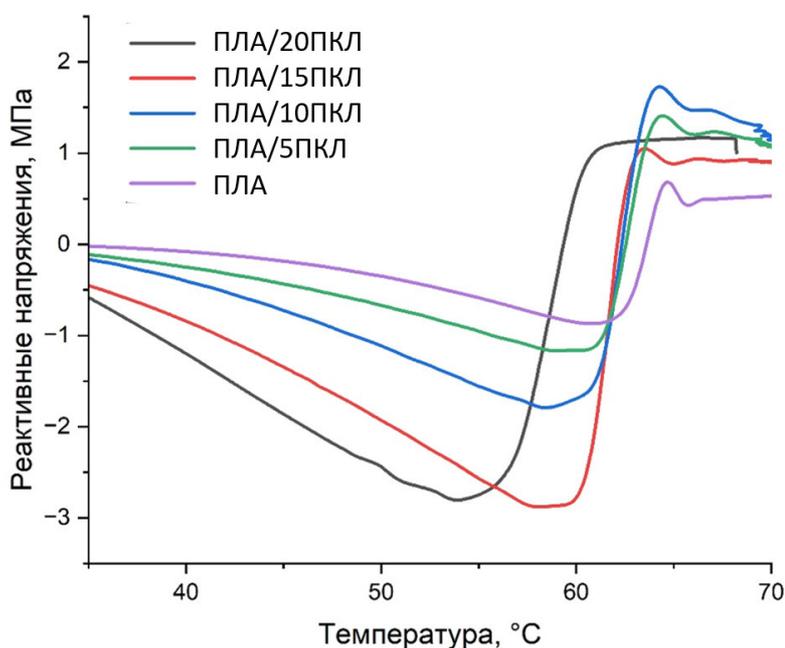


Рисунок 53– Изменение реактивных напряжений в полимерных смесях ПЛА/ПКЛ [147]

В дополнение к числовым значениям, также было оценено изменение графиков относительно нулевого значения оси напряжений. Графики реактивных напряжений изначально смещаются в сторону отрицательных напряжений из-за линейного расширения полимера при нагревании. Для чистого ПЛА этот перепад является значительным, но при

добавлении в композицию ПКЛ спад кривой уменьшается. Это может быть связано с процессами релаксации, возникающими в результате размягчения и плавления ПКЛ в матрице ПЛА. Такое поведение материала компенсирует расширение материала за счет возможности внутренней перестройки.

Таблица 9 – Значения реактивных напряжений полимерных смесей ПЛА/ПКЛ

Материал	ПЛА	ПЛА/5ПКЛ	ПЛА/10ПКЛ	ПЛА/15ПКЛ	ПЛА/20ПКЛ
Реактивные напряжения, МПа	3,9	3,9	3,5	2,6	1,6
Температура начала возрастания напряжений, °С	54	60	58	57	54

4.3 Исследование структуры трехкомпонентной системы ПЛА/ПКЛ/Д

На основании данных, описанных в разделах 3 и 4, был определен состав трехкомпонентной системы. Оптимальное количество диоксида для создания композиционных материалов равно 5 масс. % от полимерной доли. Для этого процента наполнения характерны наибольшие реактивные напряжения, а также высокая степень восстановления формы. В качестве пластификатора был выбран ПКЛ в количестве 10 масс. %. При таком количестве пластификатора не так значительно снижаются реактивные напряжения, а также при более низких температурах происходят процессы размягчения и восстановления формы.

Композиционные материалы были получены методом экструзии, что в предыдущих исследованиях приводило к образованию материалов с преобладающей аморфной структурой. Надмолекулярная структура тройной системы была изучена методом СЭМ при травлении поверхности и квази-хрупком изломе.

На рисунке 54 представлены микрофотографии квази-хрупкого излома композиционного материала. На поверхности скола можно наблюдать сферические включения ПКЛ размером 300–500 нм, а также отдельные частицы диоксида и их агломераты. Включение диоксида в полимерную смесь привело к уменьшению размера включений ПКЛ.

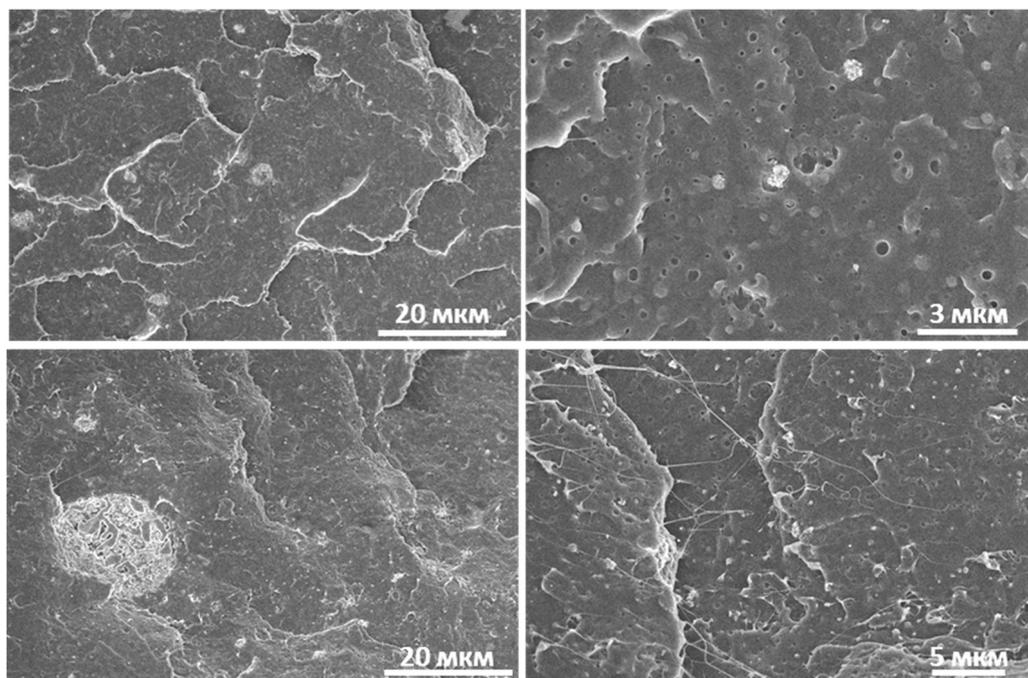


Рисунок 54 – Микрофотографии квазихрупкого скола композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д [147]

Микрофотографии протравленной поверхности образцов изображены на рисунке 55. На поверхности протравленных образцов определяется аморфная структура, однако из-за особенностей кристаллизации вокруг дисперсных включений полимера пластификатора структура определяется более мелким рельефом. Также особенностью является формирование структур в виде звезд.

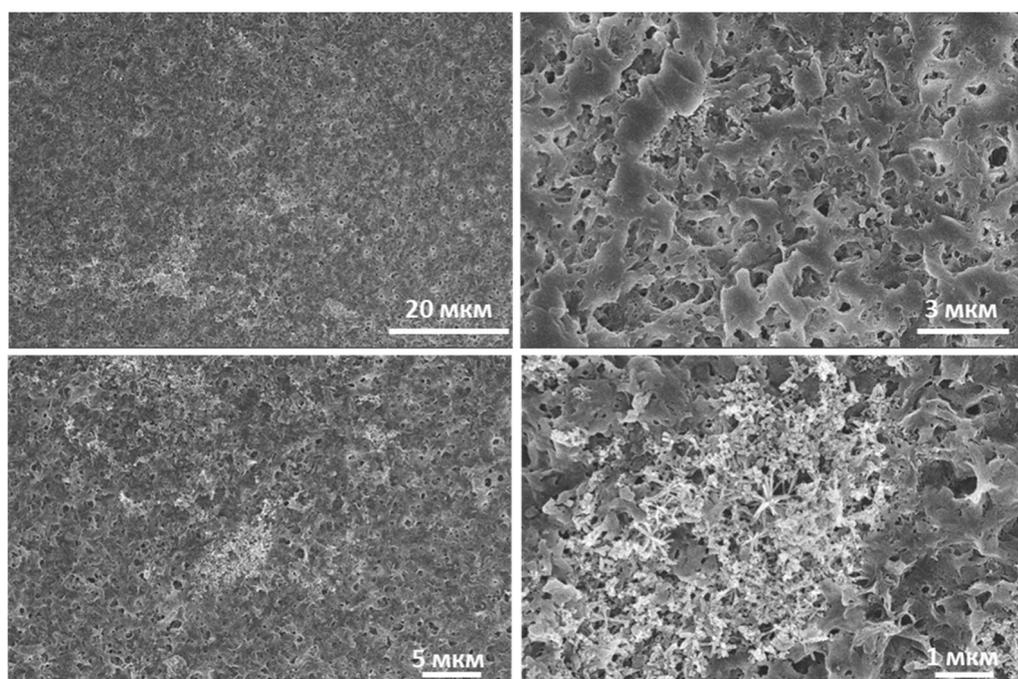
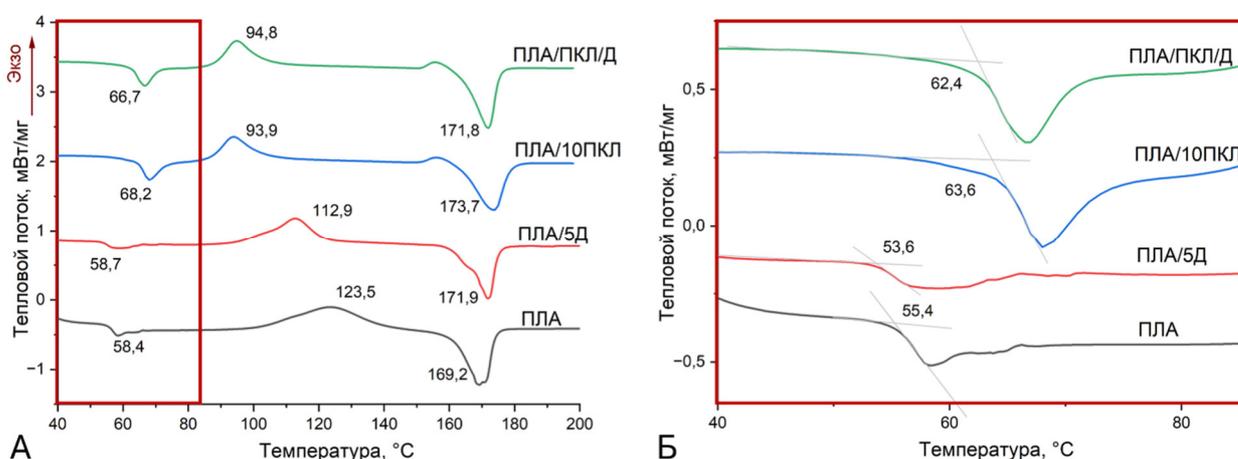


Рисунок 55 – Микрофотографии травленной поверхности композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д [147]

На рисунке 56 представлены ДСК кривые для системы ПЛА/ПКЛ/Д. Если рассматривать начало процесса стеклования ПЛА, который пересекается также с процессом плавления ПКЛ, то температура начала этих эндотермических процессов составила 62,4 °С, когда для ПЛА составляла 55,2 °С. Однако эта температура ниже, чем для ПЛА/ПКЛ, то есть предполагается, что включения диопсида могут способствовать образованию напряженных областей, которые релаксируют при меньших температурах, обозначая начало движения полимерных цепей в полимерной матрице.

Температура максимума холодной кристаллизации значительно не изменилась при включении диопсида в пластифицированный ПЛА. Можно предположить, что на этот процесс включения диопсида влияют в меньшей степени, чем пластификатор. ПКЛ при этой температуре находится уже в расплавленном состоянии, что облегчает процесс холодной кристаллизации ПЛА [150]. В дополнение к этому в главе 3 было показано, что частицы диопсида лишь незначительно повышают степень кристалличности матрицы ПЛА.

Пик плавления ПЛА проявлялся при большей температуре для всех композиционных материалов, чем для чистого ПЛА. Для трехкомпонентной системы был замечен небольшой экзотермический пик перед процессом плавления ПЛА, который говорит об образовании α' -фазы ПЛА. По кривым ДСК также была посчитана степень кристалличности матрицы ПЛА для трехкомпонентной системы, она составила 12 %.



А – ДСК кривые ПЛА/ПКЛ/Д; Б – область стеклования ПЛА кривых ДСК ПЛА/ПКЛ/Д
Рисунок 56 – ДСК кривые композиционных материалов системы ПЛА/ПКЛ/Д [147]

4.4 Исследование параметров эффекта памяти формы трехкомпонентной системы ПЛА/ПКЛ/Д

Методом U-shape теста была оценена степень восстановления формы трехкомпонентного композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д, рисунок 57. Было показано,

что степень восстановления формы осталась на уровне 90 %, как и в случае с чистым ПЛА или двухкомпонентными системами.

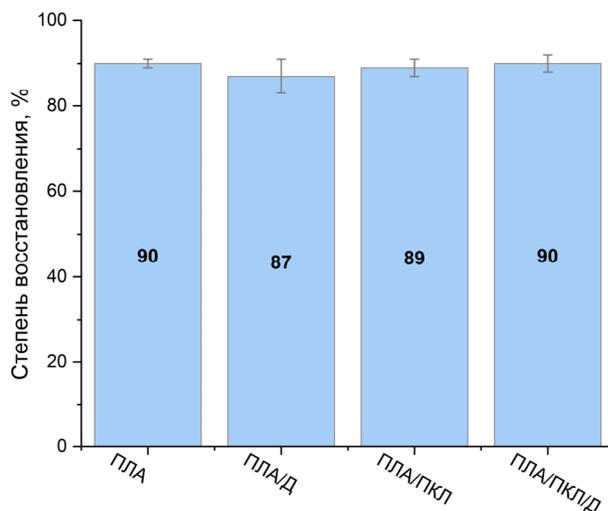


Рисунок 57 – Степень восстановления формы композиционных материалов системы ПЛА/ПКЛ/Д [147]

На рисунке 58 изображены кривые реактивных напряжений для чистого ПЛА, ПЛА, наполненного 5 масс. % диопсида, 10 масс. % ПКЛ и тройной системы ПЛА/ПКЛ/Диопсид. Комбинация трех материалов привела к тому, что температура возрастания напряжений снизилась до 52 °С, при этом значение реактивных напряжений для такого композиционного материала составило 4,5 МПа. Таким образом происходит компенсация пластифицирующего эффекта ПКЛ, при котором реактивные напряжения снижались до 3,5 МПа и эффекта проявления физических узлов вокруг дисперсных частиц диопсида, которые увеличивали это значение до 5 МПа.

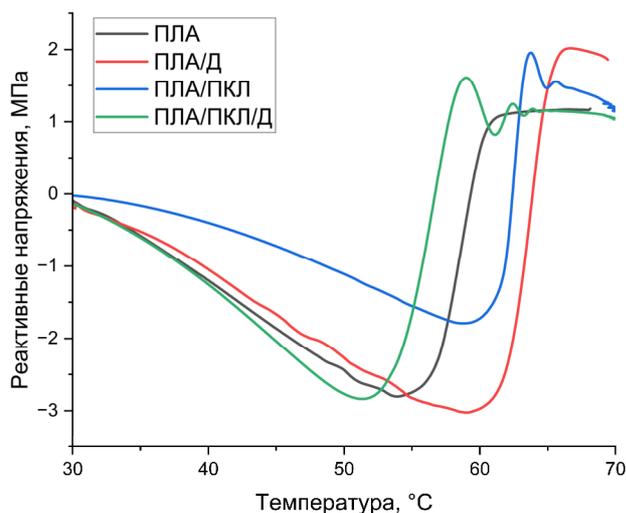


Рисунок 58 – Реактивные напряжения композиционных материалов на основе ПЛА, наполненных диопсидом, ПКЛ и их трехкомпонентной системы [147]

Для трехкомпонентной системы были изучены термомеханические характеристики модуля накопления энергии (рисунок 59) и модуля потерь (рисунок 60) при индентировании с частотой 3 Гц двойным кантилевером. Сравнение кривой модуля накопления с чистым ПЛА, ПЛА, пластифицированным ПКЛ, и ПКЛ, наполненным частицами диоксида, позволили сделать следующие выводы:

– Модуль упругости системы ПЛА/ПКЛ/Д в стеклованном состоянии находится примерно на уровне пластифицированного полимера и составляет 2700 МПа. То есть ниже температуры стеклования большее действие на полимерную систему оказывает именно пластификатор ПКЛ.

– Начало перехода в вязкоупругую область для системы ПЛА/ПКЛ/Д наблюдается при 53 °С. В данной области также наблюдается пластифицирующий эффект, так как для чистого полимера начало перехода наблюдается при 57 °С, а для пластифицированного – почти при 50 °С. Однако, дисперсный наполнитель затормаживает начало этого процесса, что вероятно связано с небольшим увеличением кристалличности материала и, как следствие, локальном ограничении движения сегментов молекул.

– Переход в вязкоупругую область, характеризующийся падением модуля накопления энергии, для трехкомпонентной системы происходит более стремительно, что близко к поведению ПЛА/Д, и достигает вязкоупругого состояния уже при 62 °С, что в интерпретации ЭПФ говорит о том, что фиксация временной формы и восстановление первоначальной может происходить при более низких температурах.

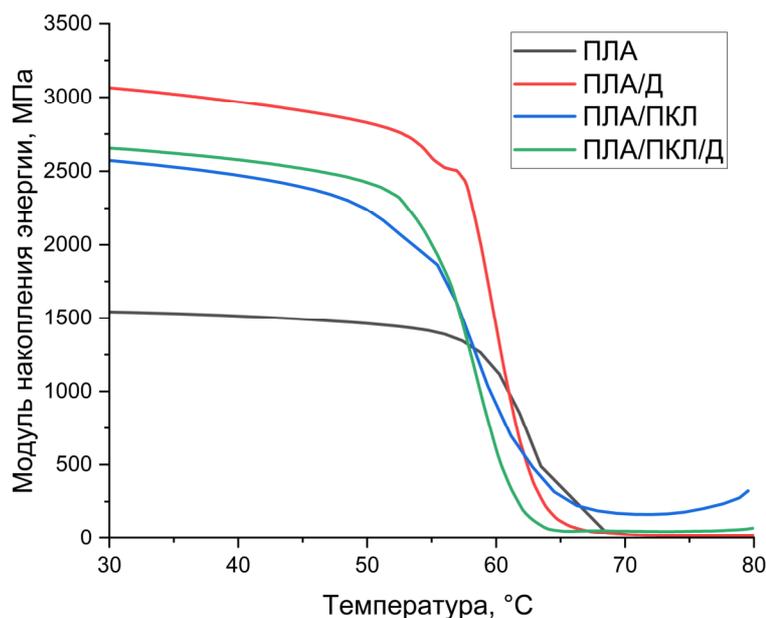


Рисунок 59 – Кривые динамического модуля накопления энергии композиционных материалов системы ПЛА/ПКЛ/Д [147]

Кривые модуля потерь показывают, что пик трехкомпонентной системы близок к пиковому значению пластифицированного ПЛА (ниже на 0,5–1,0 °С). При этом он имеет значительно меньшее уширение по температурам и большую интенсивность, так как частицы диоксида увеличивают упругость системы.

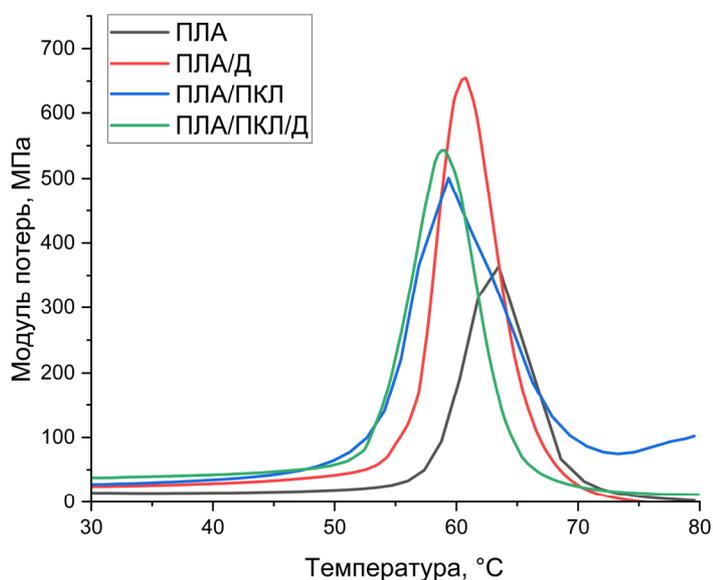


Рисунок 60 – Кривые динамического модуля потерь композиционных материалов системы ПЛА/ПКЛ/Д [147]

4.5 Выводы по четвертой главе

1. Была показана возможность пластификации материалов на основе ПЛА полимером с низкой температурой плавления ПКЛ с целью снижения температуры активации эффекта памяти формы до диапазона, совместимого с физиологическими процессами в организме. Для этого были получены полимерные смеси ПЛА/ПКЛ с содержанием ПКЛ в количестве 5, 10, 15 и 20 масс. %. Для этих материалов было показано, что полимеры являются несмешивающимися и ПКЛ распределяется в матрице в качестве капель-включений. Метод экструзии показал более равномерное и распределение наполнителя в сравнении с методом литья из раствора.

2. Оценка эффекта памяти формы методом U-shape теста показала, что материалы, полученные методом литья из раствора, обладают меньшей способностью к восстановлению формы до 71 %. Увеличение количества ПКЛ в экструдированных материалах не влияло на степень восстановления формы (около 90%), так как ПКЛ способен проявлять ЭПФ в точке плавления. При использовании в качестве пластификатора ПКЛ процесс снижения температуры активации был основан на плавлении включений в диапазоне стеклования ПЛА, что локально увеличивало подвижность молекул матрицы.

3. Исследования методом ДМА при добавлении ПКЛ в матрицу ПЛА показали увеличение модуля упругости в застеклованном состоянии. Также отмечено повышение модуля потерь энергии со смещением пика в сторону низких температур на 59 °С и увеличением напряжения до 550 МПа. Добавление 5 и 10 масс. % ПКЛ снижает реактивные напряжения до 3,9 и 3,5 МПа соответственно. Дальнейшее увеличение количества ПКЛ приводит к ещё большему снижению реактивных напряжений.

4. На основе предыдущих исследований был определен состав трёхкомпонентной системы. Оптимальное количество диоксида составляет 5 масс. %, а ПКЛ – 10 масс.%. В материале ПЛА/ПКЛ/Д отмечено уменьшение размера включений ПКЛ и рельефная аморфная структура вокруг дисперсных включений пластификатора и частиц. Начало процесса стеклования ПЛА и плавления ПКЛ снизилось до 52,4 °С.

5. Степень восстановления формы для ПЛА/ПКЛ/Д сохранилась на уровне 90 %. В исследовании реактивных напряжений комбинация трех материалов привела к тому, что температура возрастания напряжений снизилась до 52 °С, при этом значение реактивных напряжений составило 4,5 МПа. Таким образом происходит компенсация пластифицирующего эффекта ПКЛ и эффекта проявления узлов жесткой фазы диоксида. Упругость системы ПЛА/ПКЛ/Д близка к упругости пластифицированного полимера. Переход в вязкоупругую область происходит при 53 °С. Дисперсный наполнитель замедляет начало этого процесса, что может быть связано с небольшим увеличением кристалличности материала и локальным ограничением движения сегментов молекул.

ГЛАВА 5. РЕАЛИЗАЦИЯ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В ВОЛОКНИСТЫХ СКАФФОЛДАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, НАПОЛНЕННОГО rGO

Одним из способов улучшить клеточное взаимодействие с полимерным материалом является создание биомиметичных пористых структур и увеличение площади поверхности имплантатов. Одним из перспективных методов формирования полимерных каркасов для медицинского применения является метод электроспиннинга [151]. Созданные таким образом материалы имеют пористую структуру, образованную случайно расположенными волокнами, имитирующими внеклеточный матрикс. Такие структуры могут быть заполнены лекарственными препаратами, белками или клетками для ускорения процессов регенерации тканей [152].

Помимо биоактивных наполнителей для создания «умных» материалов используют функциональные наполнители, предназначенные для обеспечения уникальных, не характерных для полимерной матрицы свойств. rGO обладает выдающейся электро- и теплопроводностью; такие включения в матрицу ПЛА могут служить теплопроводными центрами в полимерной матрице и улучшить характеристики эффекта памяти формы за счет более быстрого точечного прогрева.

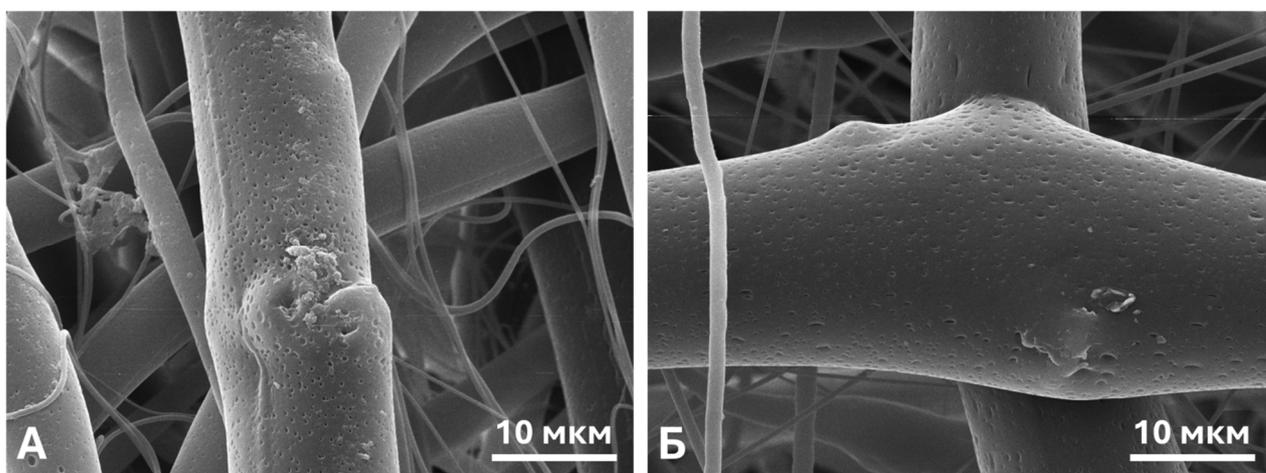
Вещества, выступающие наполнителями, влияют на морфологическую структуру и кристалличность полимерной матрицы, таким образом, ожидается, что помимо функциональных свойств наполнители будут влиять на восстановление формы и реактивные напряжения [153].

Использование частиц rGO в тканевой инженерии имеет некоторые ограничения. Было изучено, что при низких концентрациях частиц (менее 2%) токсическое воздействие на клетки отсутствует, но в то же время при повышенной концентрации частицы могут воздействовать на клетки, вызывая иммунный ответ, а также снижая клеточную адгезию материала [154]. В то же время композиционные материалы на основе биополимеров с низким содержанием электропроводящего наполнителя могут не только не оказывать токсического действия, но и стимулировать рост клеток [155, 156].

Для оценки возможности и особенностей реализации ЭПФ на высокопористых волокнистых системах был выбран ПЛА пластифицированный, как и ранее, 10 масс. % ПКЛ. Однако на данном этапе работы в качестве дисперсного наполнителя был выбран электро- и теплопроводный материал rGO в количестве 0,7, 1 и 1,5 масс. % для оценки влияния именно функционального наполнителя на реализацию эффекта.

5.1 Исследование структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ с низким содержанием rGO

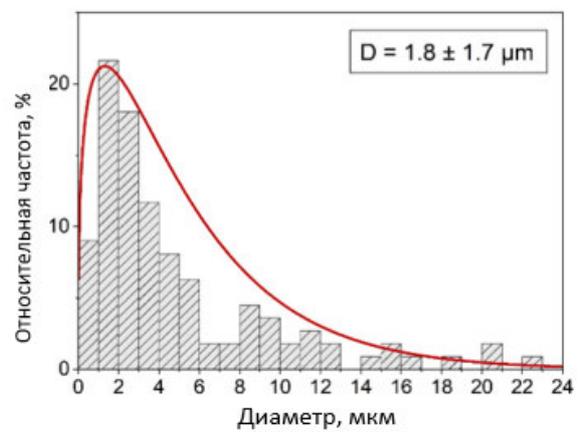
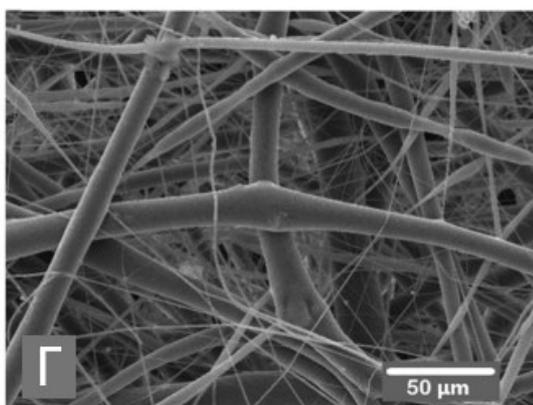
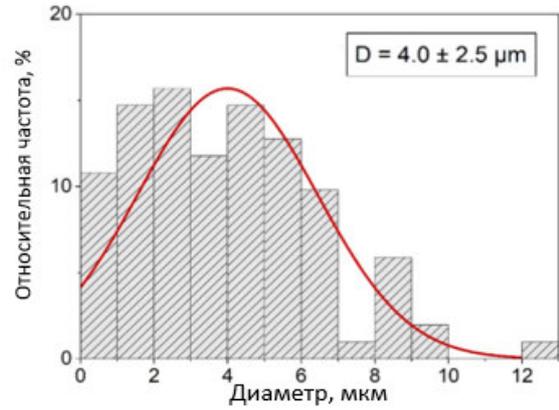
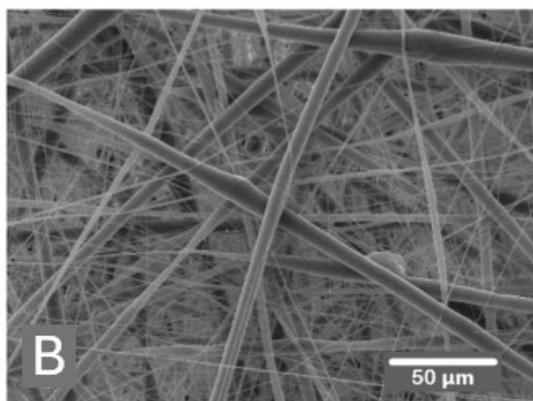
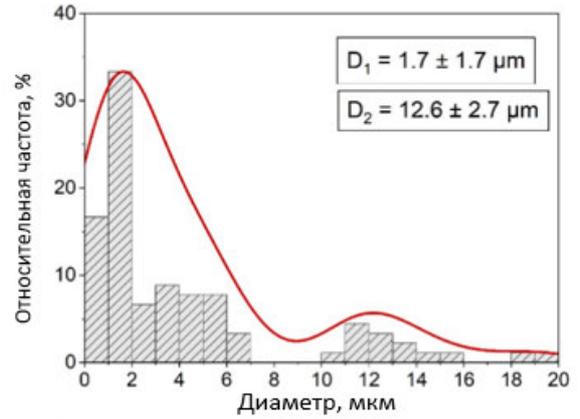
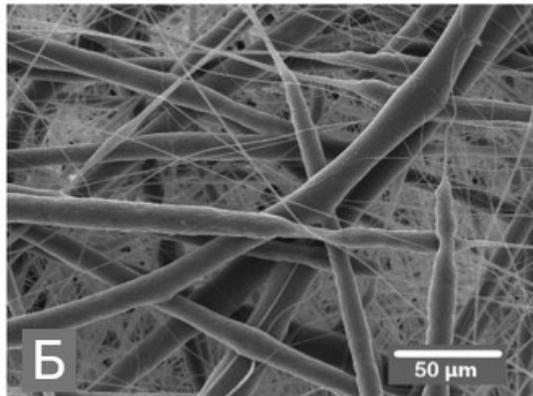
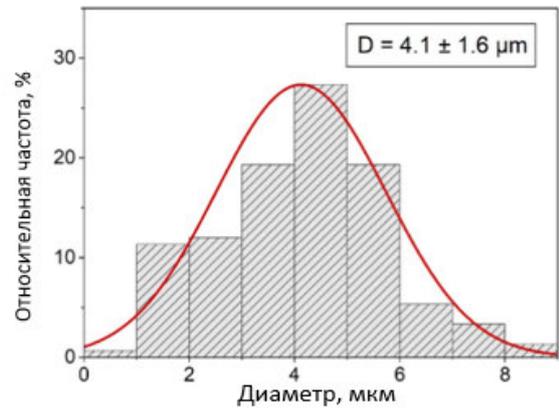
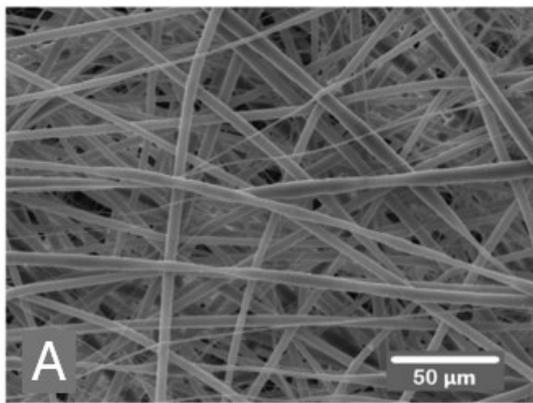
Морфология электроформованных скаффолдов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Скаффолд представляет из себя хаотично направленные волокна, имеющие развитую пористую поверхность, микрофотографии отдельных волокон представлены на рисунке 61. Это может быть связано с процессом испарения растворителя по мере формирования волокна.



А – ПЛА/ПКЛ/1rGO; Б – ПЛА/ПКЛ/1,5rGO

Рисунок 61 – Микрофотографии отдельных волокон скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO

Микрофотографии полученных скаффолдов ПЛА/ПКЛ с различным содержанием функционального наполнителя показаны на рисунке 62. Добавление в состав раствора для электроформования наноразмерного электропроводящего наполнителя rGO привело к увеличению разброса диаметра волокон с 1–2 до 24 мкм в пределах одного образца. Это может быть связано с изменением вязкости раствора из-за добавления проводящего агента, а также локального изменения электропроводности раствора. Зависимости диаметра волокон от количества наполнителя в составе материала не наблюдается. Для чисто полимерного образца и образца, содержащего 1 масс. % rGO характерно наиболее узкое распределение диаметров, средние значения составили $4,1 \pm 1,6$ мкм и $4,0 \pm 2,5$ мкм соответственно. Для образцов с содержанием наполнителя 0,7 и 1,5 масс. % средние значения составили $1,7 \pm 1,7$ мкм и $1,8 \pm 1,7$ мкм, но диапазон диаметров увеличивался более, чем до 20 мкм.



А – ПЛА/ПКЛ; Б – ПЛА/ПКЛ/0,7rGO; В – ПЛА/ПКЛ/1,0rGO; Г – ПЛА/ПКЛ/1,5rGO
 Рисунок 62 – Микрофотографии электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO и относительное распределение волокон по диаметру [157]

Согласно результатам ИК-спектроскопии, в спектрах скаффолдов композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO преобладают пики, характерные для ПЛА (рисунок 63). Пик, расположенный на уровне 1751 см^{-1} , относится к колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ [158]. Пики при 1043 , 1083 , 1128 , 1182 , 1265 , 1361 , 1382 и 1452 см^{-1} относятся к растяжению $\text{C}-\text{CH}_3$, растяжению $\text{CO}-\text{C}$, колебанию CH_3 , асимметричному растяжению $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, изгибу CH и растяжению $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, симметричному изгибу CH_3 , растяжению CH_3 и асимметричное растяжение CH_3 [159].

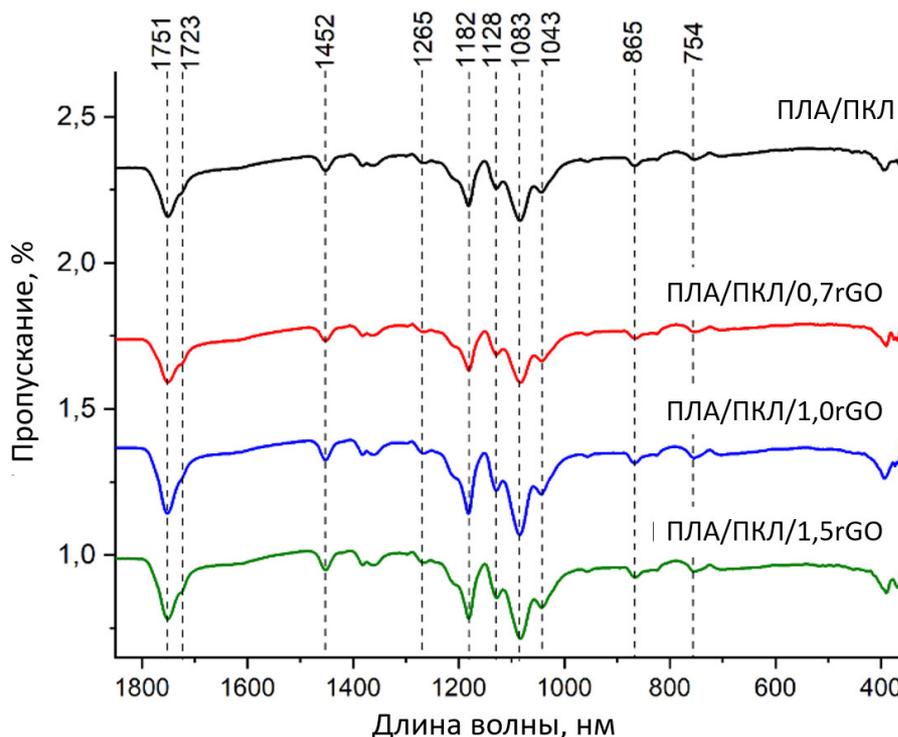


Рисунок 63 – Характеристика молекулярной структуры композиционных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO методом ИК-спектроскопии [157]

Характерные линии для ПКЛ трудно идентифицировать из-за относительно низкого содержания пластификатора (10 масс. %) и перекрытия его линий полосами ПЛА. Однако плечо пика 1723 см^{-1} и пик в 1265 см^{-1} можно объяснить проявлением связи $\text{C}=\text{O}$ и асимметричным колебанием $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ характеризующих ПКЛ соответственно [160]. Кроме того, одним из наиболее интенсивных пиков ПКЛ является симметричное колебание $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, идентифицируемое полосой поглощения 1185 см^{-1} , которое, вероятно, перекрывается с пиком ПЛА на частоте 1182 см^{-1} . Ни для одного из составов композиционного материала не было обнаружено сдвига волнового числа, что означает отсутствие существенных взаимодействий между ПЛА и ПКЛ в процессе электроформования. Однако на малое взаимодействие может указывать небольшой пик при волновом числе 1188 см^{-1} , представляющий связь $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Это взаимодействие между ПЛА и ПКЛ может быть связано

с возникновением водородной связи, которая возникает между С=О-группой в ПКЛ и небольшим количеством концевых гидроксильных групп в основной цепи ПЛА [161]. Также из-за очень малого содержания rGO в электроформованных каркасах (1,5 масс. % максимум), в ИК-спектрах отсутствовали основные пики, характерные для наполнителя.

Спектры комбинационного рассеяния, нормализованные к полосе 873 см⁻¹, которая имеет наибольшую интенсивность во всех образцах, показаны на рисунке 64. Наблюдаемые пики комбинационного рассеяния скаффолдов хорошо соответствуют результатам, представленным в других работах для ПЛА [161, 162]. Спектры КР показывают характерные частоты растяжения для С=О, С-СН₃, С-СОО при 1770, 1043 и 873 см⁻¹ соответственно [162]. Сдвиги КР для асимметричного и симметричного изгиба СН₃ были определены на уровне 1452 и 1128 см⁻¹ соответственно. Полосы при 397 и 302 см⁻¹ обусловлены деформационными колебаниями групп С=О и С-СН₃ соответственно [163]. Спектры КР композиционных материалов, содержащих наполнитель rGO, показывают сильные характерные полосы rGO (D-полоса при 1339 см⁻¹ и G-полоса при 1595 см⁻¹) [164].

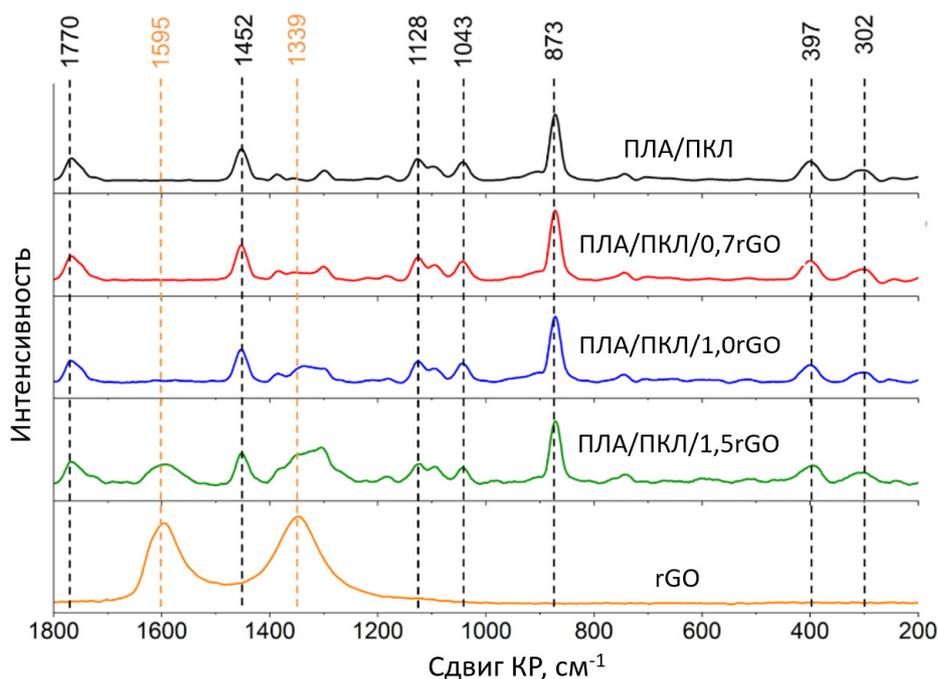


Рисунок 64 – Характеристика молекулярной структуры композиционных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO методом спектроскопии КР [157]

Кристаллическая структура электроформованных скаффолдов была изучена методом РФА, дифрактограммы представлены на рисунке 65. Все образцы имеют большое гало, что связано с преобладающей аморфной или нанокристаллической структурой.

Помимо гало на дифрактограммах отчетливо различимы несколько пиков. Интенсивный широкий пик, расположенный при $2\theta = 16^\circ$, объясняется плоскостным

отражением (110/200) от упорядоченных областей ПЛА α -формы [165]. Наблюдаемые брэгговские отражения при $2\theta = 21,5^\circ$ и $23,8^\circ$ могут соответствовать (203) и (015) плоскостям орторомбической фазы ПЛА, а также (110) и (200) плоскостям орторомбической ПКЛ [166].

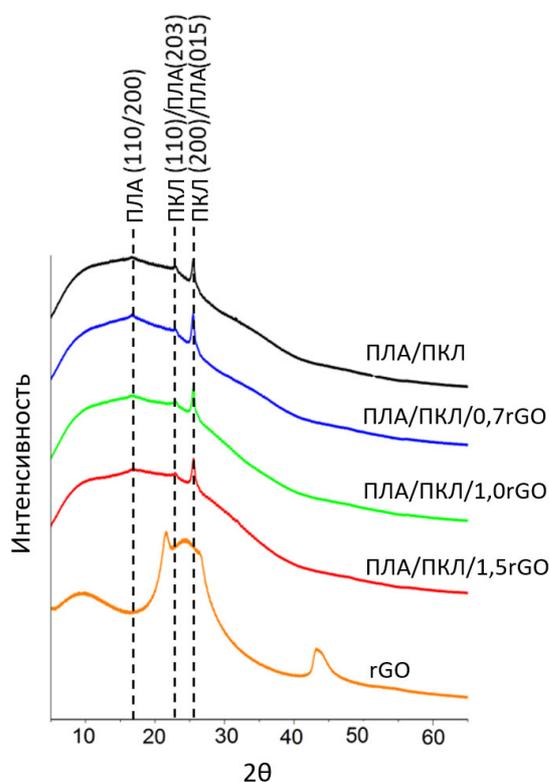


Рисунок 65 – Дифрактограммы композиционных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO [157]

Для rGO четкие дифракционные пики наблюдаются при $21,5^\circ$ и $24,8^\circ$ для плоскости (002), а также пик при $43,8^\circ$ для плоскости (102) [167]. В то же время во всех композиционных материалах отсутствует пик, характерный для rGO при $2\theta = 43,8^\circ$. Обычно исчезновение характерного пика для rGO в полимерных композитах указывает на полное расслоение листов rGO и их хорошую дисперсность в полимерной матрице, но также это может быть связано с низким содержанием наполнителя. В этом случае есть предположение, что пики для плоскости (002) также не выражены, поскольку они перекрываются с пиками кристаллической фазы полимеров. Это объяснение вполне подходит для такого небольшого количества rGO в составе; кроме того, аналогичная ситуация видна на ИК-спектрах. На дифрактограмме отсутствуют сдвиги линий для образцов, содержащих и не содержащих наночастицы. Предполагается, что при добавлении наполнителя в состав КМ перестройки структуры полимерной матрицы не происходит.

Кривые ДСК для скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO представлены на рисунке 66. Основные температурные переходы на кривых соответствуют ПЛА: $60-65^\circ\text{C}$ – стеклование;

90-120°C – холодная кристаллизация; 150-180°C – температура плавления. Температурные переходы, связанные с ПКЛ, в частности пик плавления в области 50-60°C, наблюдаются, но четко не определены. Пик стеклования матрицы ПЛА и пластификатора ПКЛ перекрывают друг друга, образуя единый пик при температуре 61,4 °C с небольшим плечом для скаффолда без наполнителя. При добавлении в состав дисперсного наполнителя rGO этот пик становится более острым и интенсивным, что говорит о более интенсивном протекании процессов плавления и стеклования, вероятно за счет наличия термических центров в виде rGO. Основные значения температурных переходов каркасов приведены в таблице 10. Зависимости между значениями температурных переходов для различных составов нет.

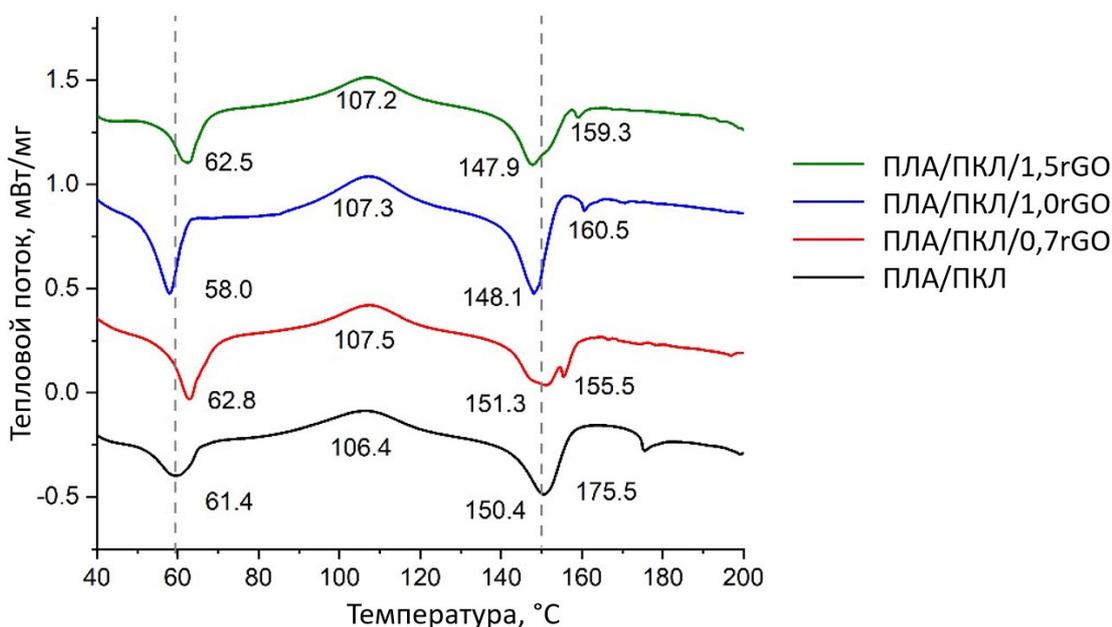


Рисунок 66 – ДСК кривые композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO [157]

На кривых ДСК для образцов системы ПЛА/ПКЛ/rGO наблюдается экзотермический эффект холодной кристаллизации ПЛА при температуре 106,4 °C для чистого образца. Большой, широкий пик указывает на то, что при этой температуре происходит реорганизация аморфных молекулярных цепей в более упорядоченную кристаллическую фазу, а кристаллизация волокнистых материалов затруднена [168]. При добавлении наполнителя значение температуры пика увеличивается примерно на 1 °C. Такая разница незначительна, хотя добавление rGO может повышать температуру холодной кристаллизации, поскольку при достаточном содержании rGO в полимерной матрице движение цепочек может быть ограничено. Этот факт затрудняет процесс холодной кристаллизации, что отражается в повышении температуры кристаллизации [120].

Таблица 10 – Температурные значения переходов системы ПЛА/ПКЛ/rGO и рассчитанные значения степени кристалличности [157]

	Содержание rGO в составе полимерной матрицы, %			
	0	0,7	1,0	1,5
Плавление ПКЛ	61,4	62,8	58,0	62,5
Стеклование ПЛА				
Холодная кристаллизация ПЛА	106,4	107,5	107,3	107,2
Плавление ПЛА	150,4	151,3	148,1	147,9
	175,5	155,5	160,5	159,3
χ , %	0	4	6	5

Плавление ПЛА наблюдается в виде эндотермического пика в области 150 °С. Когда материалы на основе ПЛА получают методом электроформования, на кривой ДСК может появляться второй пик плавления, более слабый по интенсивности, смещенный в сторону более высоких температур [169]. Явление двойного плавления обычно связывают с таким фактором, как процессы реорганизации несовершенных кристаллов, приводящие к перекристаллизации расплава при нагреве ДСК и которая может быть результатом различной морфологии кристаллов, образующихся при электроформовании, таких как удлиненные ориентированные кристаллы [168, 170]. Следует отметить, что кристаллическая фаза, образующаяся в пористой структуре без добавления rGO, более стабильна, поскольку для ее плавления требуется более высокая температура (примерно на 15-20°С больше). Вероятно, наполнитель или ограниченный геометрией волокон объем оказывает такое влияние на кристаллы, образующиеся при электроформовании. Содержание rGO в материале также незначительно повлияло на основной пик плавления. Для каркасов, содержащих 0,7 и 1,5 масс. % rGO формировалось плечо основного пика плавления, что говорит о разнородности упорядоченных структур. При увеличении количества rGO в полимерной матрице пик смещался в сторону более низких температур примерно на 1–2 °С [120].

Сегменты длинных макромолекулярных цепей в кристаллической или полукристаллической фазе расположены более упорядоченно и плотнее упакованы, чем в аморфной. Результаты расчета степени кристалличности (X) представлены в таблице 10. Высокая скорость кристаллизации полимерной матрицы приводит к преобладанию аморфной структуры. В связи с этим расчетное значение степени кристалличности для всех образцов составляет менее 10 %. Наибольшее значение, равное 6%, соответствует

скаффолдам, содержащим 1 масс. % rGO. Скаффолды, не содержащие дисперсный наполнитель являются менее кристаллическими, что может указывать на то, что rGO может выступать в качестве нуклеирующего агента для ПЛА.

5.2 Механические свойства электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO

Скаффолды, полученные методом электроформования представляют собой высокопористые структуры, что значительно повышает удельную поверхность и за счет этого биоактивность материалов. Однако, ограничением таких материалов в сравнении с объемными сплошными являются значительно сниженные механические свойства. В данном ключе исследование механических характеристик и влияния наполнителя на них является важной дополнительной задачей.

В связи с низкими значениями напряжений, возникающих при разрыве электроформованного материала использование универсальных испытательных машин ограничено. Данное исследование было проведено с использованием ДМА в режиме растяжения без температурного нагрева.

Механизм разрыва волокнистых материалов также отличается от объемных. После предварительной нагрузки и дальнейшем растяжении волокна выпрямляются и натягиваются, после чего начинают разрываться единичными случаями. С увеличением нагрузки все больше волокон разрывается, при этом часть волокон продолжает натягиваться. В связи с таким постепенным разрушением результаты измерения напряжения от деформации фиксировались при потере 15 % напряжения от максимального.

На рисунке 67 представлены графики зависимости напряжения от деформации для электроформованных материалов ПЛА/ПКЛ с различным содержанием функционального наполнителя rGO. Кривые характеризуются наличием упругой области, увеличением напряжения до максимума и последующим постепенным уменьшением напряжения с ростом деформации.

Основные характеристики, такие как предел текучести, предельное напряжение, модуль Юнга, деформация при снижении напряжения на 15%, показаны на рисунке 68. Исследование показало, что с увеличением количества rGO в полимерной матрице максимальное напряжение увеличивается, в то время как деформация при разрыве скаффолдов снижается по сравнению с чистыми каркасами. Максимальное растягивающее напряжение скаффолдов, содержащих 1,5 масс. % rGO, достигало примерно $1,06 \pm 0,12$ МПа; для сравнения, для полимерных скаффолдов без наполнителя это значение составляло $0,53 \pm 0,06$ МПа. Кроме того, включение наполнителя в полимерную матрицу также

увеличило модуль Юнга. Для чистых материалов без rGO это значение было в два раза ниже, а кривая имеет более плоский вид, что, вероятно, может свидетельствовать о большей эластичности самих волокон [171]. Такое улучшение механических свойств может быть связано в том числе с повышением степени кристалличности материала, которое происходит при добавлении дисперсного наполнителя.

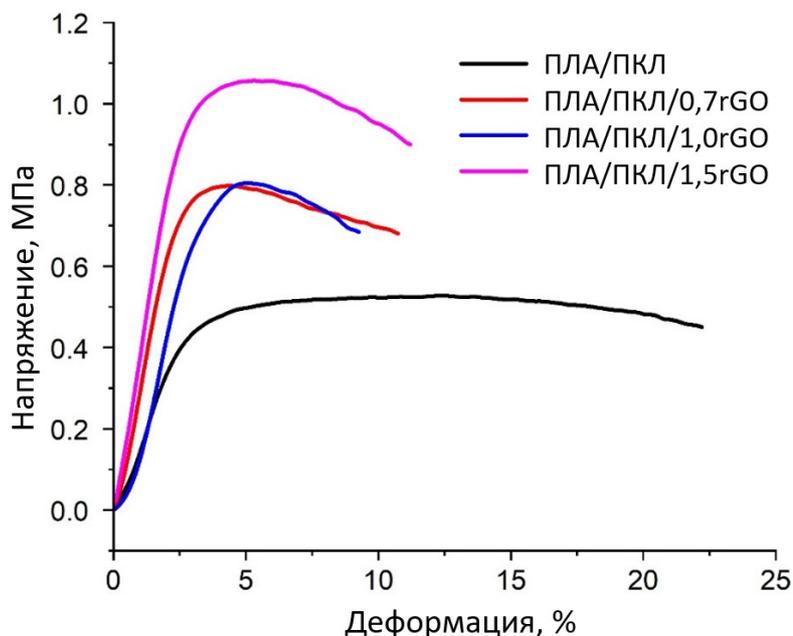


Рисунок 67 – Кривые напряжение-деформация композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO [157]

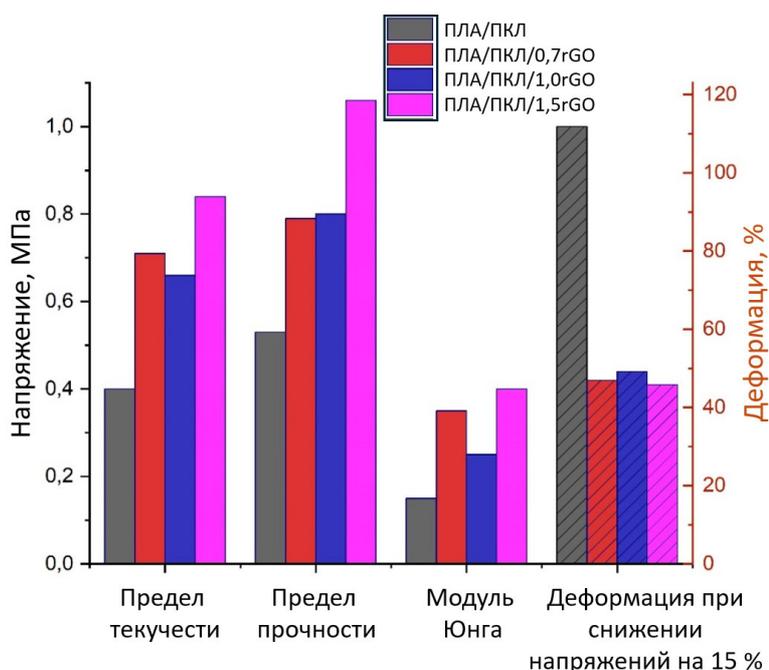
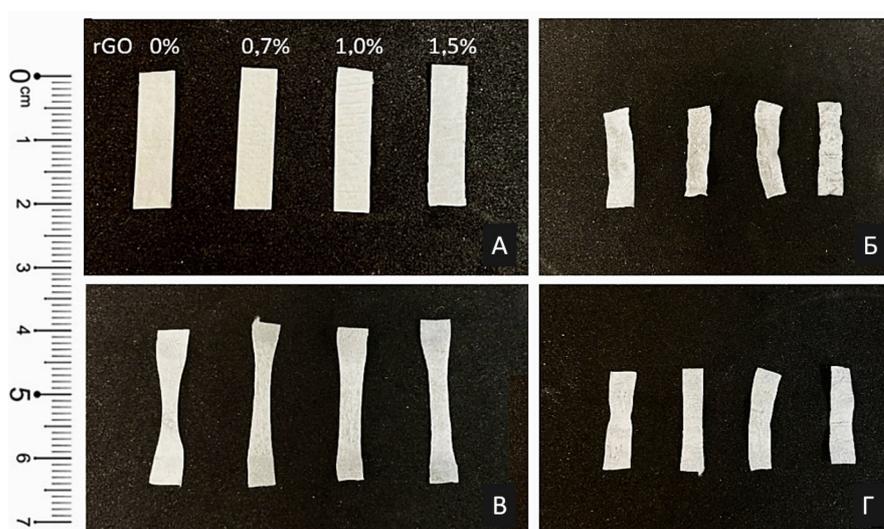


Рисунок 68 – Значения основных характеристик механических свойств композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO [157]

5.3 Оценка параметров эффекта памяти формы скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO

В связи с тем, что объемные композиционные материалы на основе полилактида обладают ярко выраженным эффектом памяти формы, есть основания полагать, что пористые волокнистые структуры также могут проявлять этот эффект. Этот факт позволил бы использовать этот эффект для разработки самопозиционирующихся тканевых эквивалентов.

Для оценки способности фиксировать временную и восстанавливать первоначальную форму для электроформованных скаффолдов системы ПЛА/ПКЛ/rGO был проведен стандартный цикл ЭПФ на растяжение, рисунок 69.



А – первоначальная форма; Б – форма после нагрева; В – временная форма; Г – восстановленная форма

Рисунок 69 – Фотографии электроспиннингованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO в различные этапы активации ЭПФ

Как показал тест, первоначально электроформованные скаффолды (рисунок 69А) находятся в напряженном состоянии, в связи с тем, что волокна в процессе электроформования попадают на вращающийся коллектор и дополнительно вытягиваются, что может способствовать возникновению внутренних напряжений. При нагреве до температуры, превышающей температуру стеклования, электроформованные материалы усаживаются. Это первое состояние (рисунок 69Б), в котором в дальнейшем была изучена структура скаффолдов. После усадки скаффолды были повторно нагреты до 70°C и растянуты на 1 см (центральная секция растянута в 2 раза), с последующим охлаждением в напряженном состоянии (рисунок 69В). После этого скаффолды снова нагревали до 70 °С и наблюдали восстановление формы (рисунок 69Г). Уже на этом этапе можно обратить

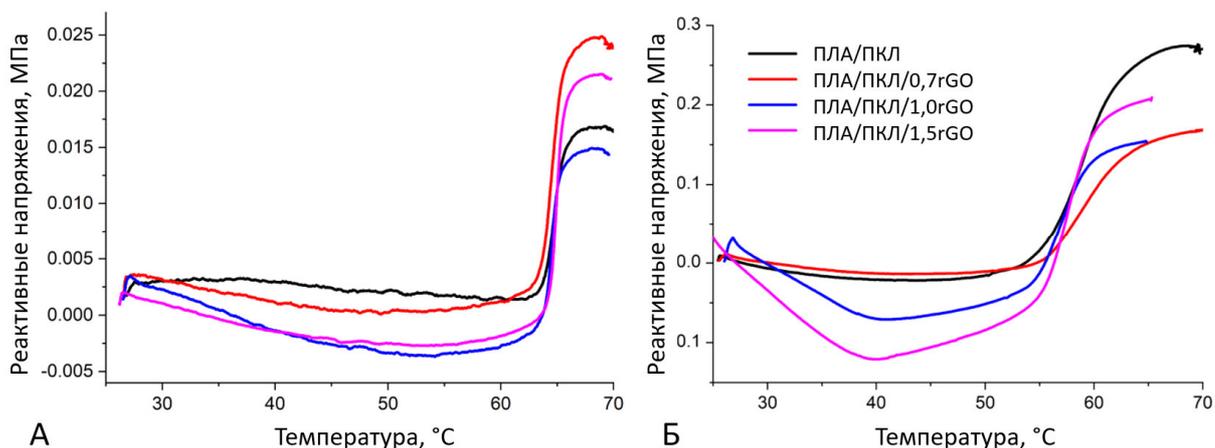
внимание на образование деформационной шейки в полимерном ненаполненном материале, что хорошо согласуется с результатами механических свойств. Таким образом, было показано, что волокнистые электроформованные материалы способны фиксировать и восстанавливать форму, численные значения усадки и степени восстановления формы представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Рассчитанные значения усадки и степени восстановления формы электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO

Содержание rGO, масс. %	0	0,7	1,0	1,5
Усадка, %	29 ± 4	35 ± 3	34 ± 6	33 ± 2
Степень восстановления формы, %	92 ± 4	88 ± 5	95 ± 4	98 ± 3

Для оценки эффекта памяти формы электроформованных материалов использовался метод динамического механического анализа. Термодинамические составляющие ЭПФ, такие как модуль упругости или модуль потерь методологически сложно измеримы для волокнистых материалов. Однако возможно измерить напряжения, возникающие при восстановлении формы. На рисунке 70 показаны кривые напряжений при первом нагреве образцов и после активации цикла ЭПФ. Стандартным поведением образцов во время реализации памяти формы является резкий скачок напряжения. Как видно, во время первого нагрева, то есть при усадке, значения реактивных напряжений для всех скаффолдов были менее 25 кПа. Для материалов, содержащих функциональный наполнитель, кривые слегка уходят в сторону отрицательных напряжений.

Далее закрепленные образцы растягивали на 50% при температуре 70 °С в камере ДМА для достижения равномерного растяжения, после чего охлаждали в камере до 25 °С. Таким образом была зафиксирована временная форма. Затем снова проводили нагрев для повторения предыдущего эксперимента – активации эффекта памяти формы. Кривые напряжений для активации ЭПФ представлены на рисунке 70Б. На графике можно наблюдать, что значения реактивных напряжений увеличились примерно в 10 раз, до 270 кПа, что, вероятно, связано с большим предварительным растяжением и внутренними напряжениями или со структурными изменениями [172].



А – термическая усадка; Б – активация эффекта памяти формы
 Рисунок 70 – Изменение реактивных напряжений в электроформованных скаффолдах композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO [157]

Примечательно, что напряжения в скаффолдах с 1,0 и 1,5 масс. % rGO демонстрировали отрицательные значения после первого нагрева – усадки, а затем постепенно восстанавливались до 0 МПа со следующим резким скачком напряжений. В то же время кривые реактивных напряжений при активации ЭПФ опускаются до более низких значений (более 0,1 МПа), чем при первом нагреве (менее 0,005 МПа). Возможно, что снижение кривых в случае каркасов с более высоким содержанием rGO может быть связано с природой чешуек rGO, поскольку они обладают электрической и тепловой проводимостью. Таким образом, наночастицы rGO внутри скаффолдов могут служить точками термического воздействия. Такое явление может повлиять на размягчение ПКЛ перед его плавлением в материалах и привести к снижению значений напряжений до отрицательных значений. Скаффолды с низким содержанием наполнителя (0,7 % по массе) и без наполнителя не демонстрируют такого резкого снижения напряжений до отрицательных значений, однако малые прогибы все же присутствовали. Это явление может быть объяснимо вкладом в напряжения линейного расширения материала при нагреве.

Следует также отметить, что после первого нагрева, когда реализуется ЭПФ, наблюдается снижение температуры, при которой наблюдается повышение напряжения. Для активации восстановления формы эта температура была определена в диапазоне 55-60 °C для всех составов материалов, тогда как при первом нагреве значения напряжений увеличивались только при 63 °C.

В то же время скаффолд ПЛА/ПКЛ продемонстрировал почти самое высокое значение реактивных напряжений при восстановлении формы – 275 кПа, таблица 12. Следовательно, добавление наполнителя rGO в полимерную матрицу снижает реактивные

напряжения, возникающие при активации ЭПФ. Это может быть связано с ограничивающей движением молекул кристаллической фазой и геометрией волокон. Однако при содержании 1,5 % rGO реактивные напряжения вышли на уровень полимерной смеси ПЛА/ПКЛ, вероятно за счет более высоких напряжений в утолщенных волокнах.

Таблица 12 – Значения реактивных напряжений в электроформованных скаффолдах композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO

Содержание rGO, масс. %	0	0,7	1,0	1,5
Реактивные напряжения, кПа	275	145	185	290

При активации ЭПФ электроформованных скаффолдов системы ПЛА/ПКЛ/rGO был отмечен значительно отличающийся наклон линейных участков возрастающих напряжений. Угол наклона можно характеризовать как скорость восстановления формы и рассчитать, как отношение значения напряжения к градусам Цельсия для разработанных каркасов. Результаты расчета представлены на рисунке 71.

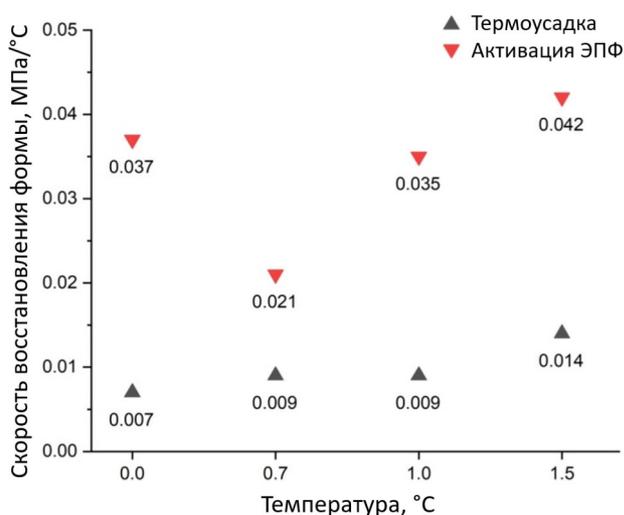


Рисунок 71 – Скорость восстановления формы в электроформованных скаффолдах композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO

Во время первого нагрева все скаффолды продемонстрировали близкие значения, которые были значительно ниже значений, полученных при активации эффекта памяти формы. В то же время скорость восстановления формы во время второго нагрева не увеличивается при добавлении rGO. Напротив, в каркасе с добавлением 1,5 масс. % rGO показатель восстановления формы становится несколько выше, чем для образца чистого полимера, в то время как остальные каркасы с наполнителем демонстрируют более низкие значения.

5.4 Выводы по пятой главе

1. На основе пластифицированного ПЛА были подготовлены электроформованные скаффолды с содержанием 0,7, 1 и 1,5 масс. % функционального наполнителя rGO. Было показано, что образцы имеют пористую структуру, представленную произвольно ориентированными волокнами диаметром $4,0 \pm 2,5$ мкм для чистого каркаса и каркаса, содержащего 1 масс.% rGO; и $1,7 \pm 1,7$ мкм и $1,8 \pm 1,7$ мкм для образцов, содержащих 0,7 и 1,5 масс.% rGO, соответственно. Было продемонстрировано, что наполнители rGO служат центрами кристаллизации полимера и, таким образом, способствуют повышению кристалличности полимерной матрицы.

2. По мере увеличения содержания rGO в электроформованных скаффолдах ПЛА/ПКЛ механические свойства также улучшались, например, при содержании 1,5 масс.% rGO предел прочности при растяжении составлял $1,06 \pm 0,12$ МПа, что является высоким показателем относительно чисто полимерного скаффолда ($0,53 \pm 0,06$ МПа).

3. Было выявлено, что функциональный наполнитель rGO влияет на активацию ЭПФ благодаря своим высоким теплопроводным свойствам; rGO способствовал размягчению полимерной матрицы, что приводило к процессам релаксации перед восстановлением.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ РЕАЛИЗАЦИИ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ

Оценка основных параметров эффекта памяти формы для различных материалов, такие как степень восстановления формы, реактивные напряжения, кажущая энергия активации и т. д. является важным этапом оценки полимеров с эффектом памяти формы. Однако, то, какие структурные изменения происходят в процессе реализации эффекта памяти формы является вопросом, освещенном в крайне малой степени. Освещение этого аспекта может открыть много возможностей в управлении процессом активации эффекта памяти формы. Часть результатов данной главы изложены в отчетах гранта РФФИ 21-73-20205 [137, 147].

6.1 Исследование структурных изменений композиционных материалов ПЛА/Д в процессе реализации эффекта памяти формы

Эволюция структуры в процессе реализации эффекта памяти формы была изучена для чистого ПЛА и композиционного материала ПЛА/5Д с аморфно-ламеллярной структурой.

На рисунке 72 показаны микрофотографии, демонстрирующие изменение надмолекулярной структуры ПЛА в первоначальной, временной и восстановленной форме. При программировании временной формы образец нагревали до температуры перехода в вязкоупругое состояние и растягивали с последующим охлаждением. Тот же метод подготовки образцов был использован при изучении реактивных напряжений и температуры начала деформации композиционных материалов. Такое программирование памяти формы позволяет продемонстрировать изменение структурных параметров, а кроме того, подобные изменения могут присутствовать в материале и при других типах приложения нагрузки, таких как изгиб или кручение.

В вязкоупругом состоянии деформация полимерных композиционных материалов происходит за счет эластичности аморфной неупорядоченной фазы и способности молекулярных цепочек в ней перемещаться относительно друг друга. В то же время упорядоченные кристаллические области - физические узлы - пластически деформируются, что приводит к смещению, ориентации и последующему разрушению сегментов макромолекул. Микрофотографии на рисунке 72 показывают, что в результате такой деформации меняется ориентация ламелей и упорядочение сегментов, образуются

кавитации из-за смещения упорядоченных сегментов и крейзы, то есть трещины, перпендикулярные оси растяжения [173].

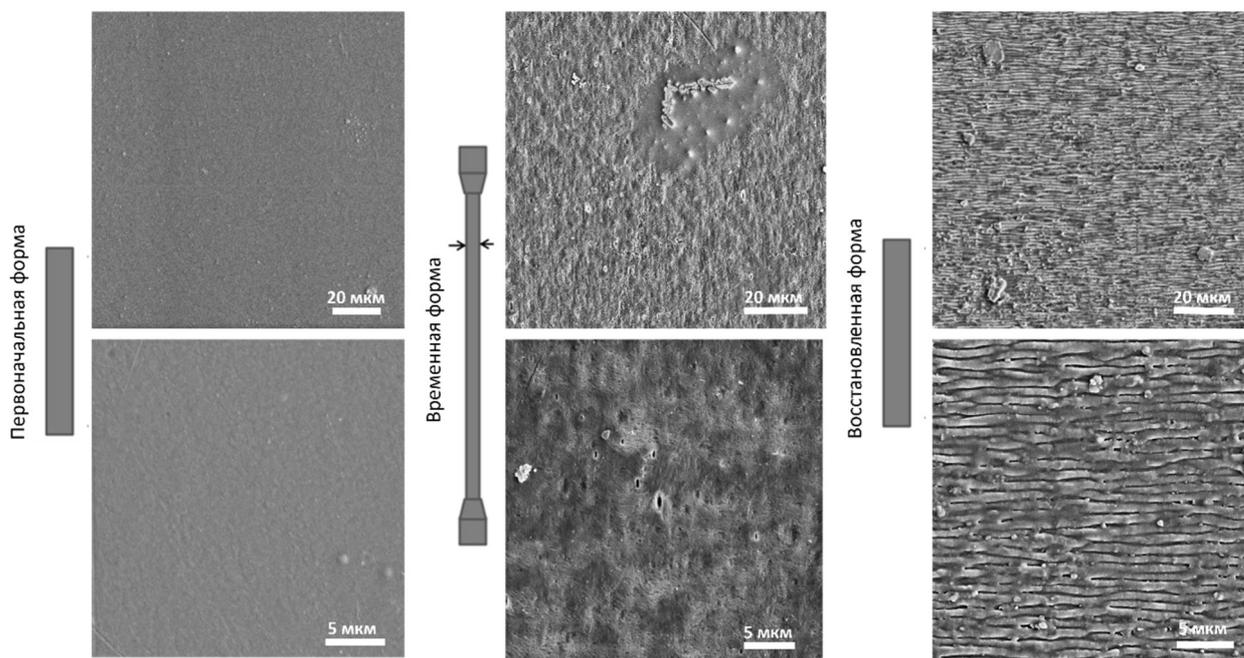


Рисунок 72 – Микрофотографии СЭМ надмолекулярной структуры полилактида с аморфно-ламеллярной структурой в процессе реализации эффекта памяти формы [140]

Материал в таком состоянии имеет большую площадь поверхности относительно первоначального состояния, энергетически более выгодного. Кроме того, в материале образуются высокие внутренние напряжения. Поэтому при повторном нагреве и переходе в вязкоупругое состояние система имеет тенденцию к снижению этих параметров за счет релаксации, что влечет за собой восстановление формы. На микрофотографиях материала в восстановленной форме не наблюдается крейзинга и кавитаций, молекулярные сегменты вокруг этих напряженных локаций схлопываются, в результате чего образуется структура, ориентированная перпендикулярно оси растяжения.

На рисунке 73 показана надмолекулярная структура композиционного материала ПЛА/5Д после восстановления формы. Микрофотографии показывают, что дисперсный наполнитель и его агрегаты являются физическими узлами, которые обеспечивают твердую фазу. Области, находящиеся вокруг дисперсного наполнителя перпендикулярно оси деформации, имеют менее выраженную ориентированную структуру, а значит в этих областях разрушение и смещение сегментов молекулярных цепей происходило в меньшей степени. Таким образом, можно сделать вывод, что дисперсный наполнитель сдерживает развитие крейзинга и полостей.

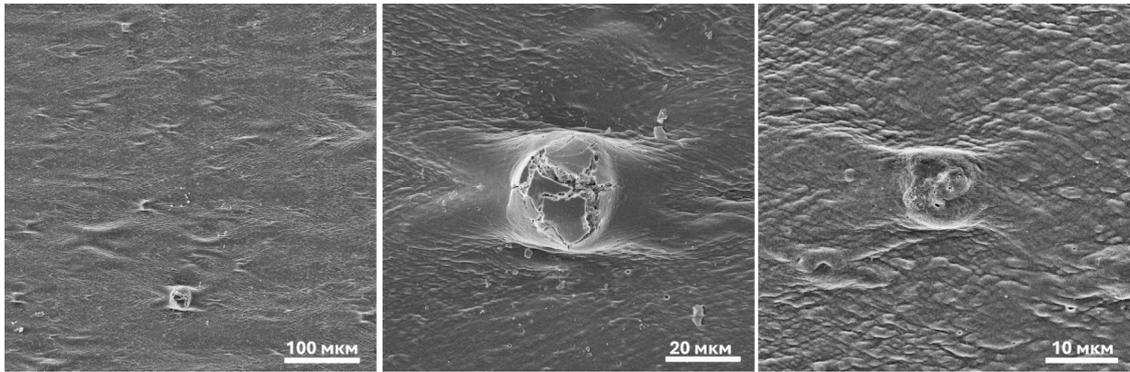
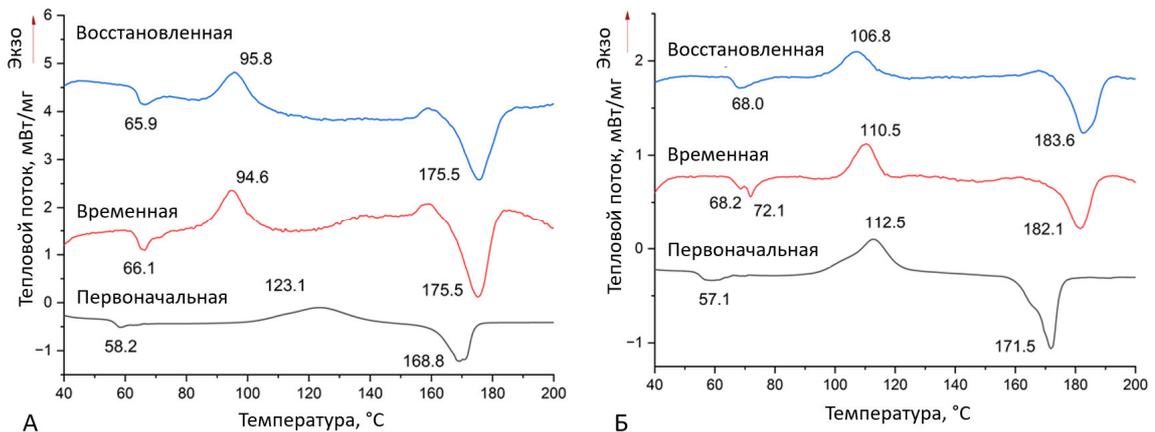


Рисунок 73 – Микрофотографии СЭМ надмолекулярной структуры ПДА/5Д с аморфно-ламеллярной структурой в восстановленной форме [140]

Для ПЛА и ПЛА/5Д были исследованы температурные переходы и оценена степень кристалличности во временной и восстановленной форме, рисунок 74. Кривые ДСК в процессе реализации эффекта памяти формы характеризуются смещением пиков плавления и стеклования в сторону более высоких температур, что может свидетельствовать об увеличении количества упорядоченной фазы. Так, чистый ПЛА в исходном состоянии характеризуется пиком плавления при 168.8 °С. При программировании временной формы пик плавления смещается до 175.5 °С и сохраняет свое положение при восстановлении памяти формы. Похожее поведение демонстрирует и композиционный материал. Хотя при восстановлении формы пик плавления смещается еще на 1,5 °С в сторону высоких температур.



А – ПЛА; Б – ПЛА/5Д

Рисунок 74 – ДСК кривые композиционных материалов ПЛА/Д в процессе реализации эффекта памяти формы [140]

Процесс перехода в вязкоупругое состояние полимера на кривых ДСК для временной и восстановленной формы характеризуется не только повышением температуры перехода, но еще и большей эндотермической реакцией. Во временной форме также можно видеть раздвоение пика как для чистого полимера, так и для композиционного материала.

Вероятно, это может быть связано с происходящими в этот момент в полимере процессами релаксации.

Процесс холодной кристаллизации показывает обратную зависимость при увеличении упорядоченности полимерной матрицы. Максимумы на кривых смещаются в сторону низких температур значительно для чистого полимера (почти на 30 °С) и менее значительно для ПЛА/5Д.

Те же тенденции демонстрируют дифрактограммы композиционных материалов (рисунок 75). Во временной форме наблюдается уменьшение аморфного гало, а в восстановленной форме наблюдается наиболее интенсивный пик $2\theta=19.4^\circ$ (110)/(200) кристалличности α -формы.

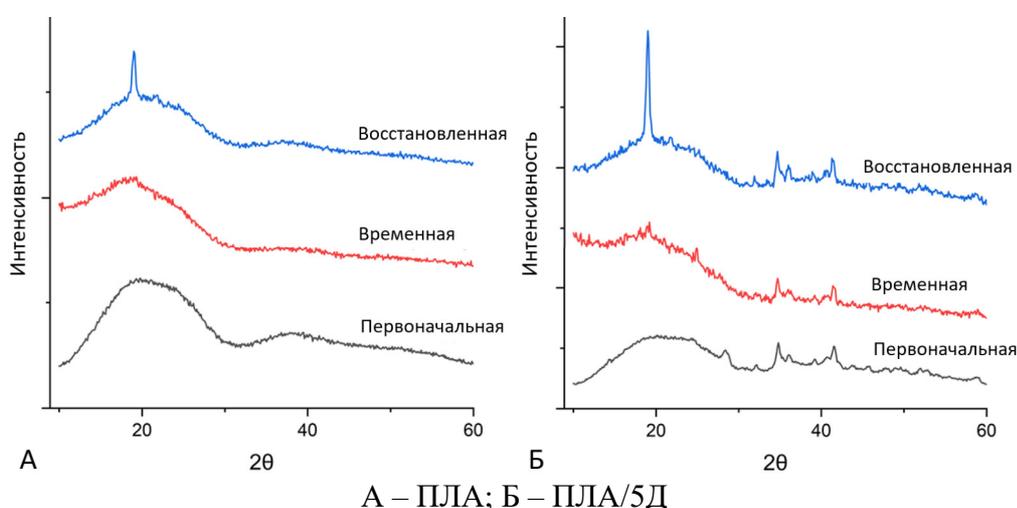


Рисунок 75 – Дифрактограммы композиционных материалов ПЛА/Д в процессе реализации эффекта памяти формы [140]

Расчет степени кристалличности двумя методами также показал увеличение при программировании временной формы и восстановлении исходной (таблица 13). Эти данные хорошо согласуются с изменениями надмолекулярной структуры, представленными на микрофотографиях.

Таблица 13 – Рассчитанные значения степени кристалличности композиционных материалов ПЛА/Д в процессе реализации эффекта памяти формы χ_c , %

		Первоначальная	Временная	Восстановленная
ПЛА	ДСК	2	8	9
	РФА	6	11	17
ПЛА/5Д	ДСК	5	7	9
	РФА	5	11	16

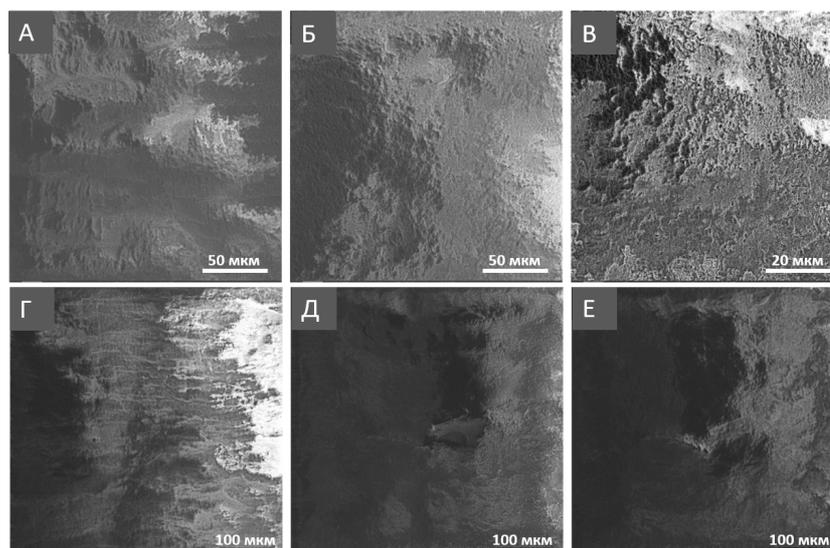
6.2 Исследование структурных изменений operando в камере СЭМ с измерением механических усилий в композиционных материалах ПЛА/Д

Исследования композиционных материалов на основе полилактида с аморфно-ламеллярной структурой проводились в камере СЭМ с одновременным получением изображений до и после нагрева, а также снятием зависимости возникших усилий при активации ЭПФ при нагреве. Для этого в рамках гранта РФФИ № 21–73–20205 «Исследование operando эволюции структурных элементов в композиционных полимер-матричных материалах в процессе развития эффекта памяти формы» коллективом было разработано миниатюрное испытательное устройство для активации, визуализации и количественных измерений ЭПФ в полимерных материалах внутри сканирующего электронного микроскопа в режиме operando – Shape Memory Measurer v1.0 (SMMer v1.0) [137]. Устройство SMMer v1.0 состоит из четырех основных узлов – каркас, привод, нагревательный элемент, измерительная ячейка. А также разработаны специализированный переходник – газоплотный (непроницаемый) фланец для передачи управляющих сигналов и считывания усилий, температуры и положения подвижной траверсы внутри камеры СЭМ и захваты с оптимальной геометрией. А также созданы макросы для синхронизации и автоматизации испытаний и получения изображений высокого разрешения.

Все образцы были предварительно растянуты на 50 % и протравлены по ранее представленным методикам. Приведенные ниже изображения были получены внутри камеры СЭМ за один цикл нагрева. Полученные снимки образцов показаны на рисунке 76.

При нагреве в камере микроскопа сокращения образцов составили 3.2 мм, 3.1 мм и 2.62 мм, что соответствует концентрации 1, 5 и 10 масс. % диоксида. В микроструктуре материала эти изменения отражаются аналогично тому, что было описано в пункте 6.1. Во временной форме можно наблюдать неравномерности структуры, крейзы и кавитации, при восстановлении формы структура приобретает более однородный характер. Для композиционного материала, содержащего 1% диоксида это проявляется наиболее ярко, так можно заметить перпендикулярные оси нагружения места схлопывания структуры.

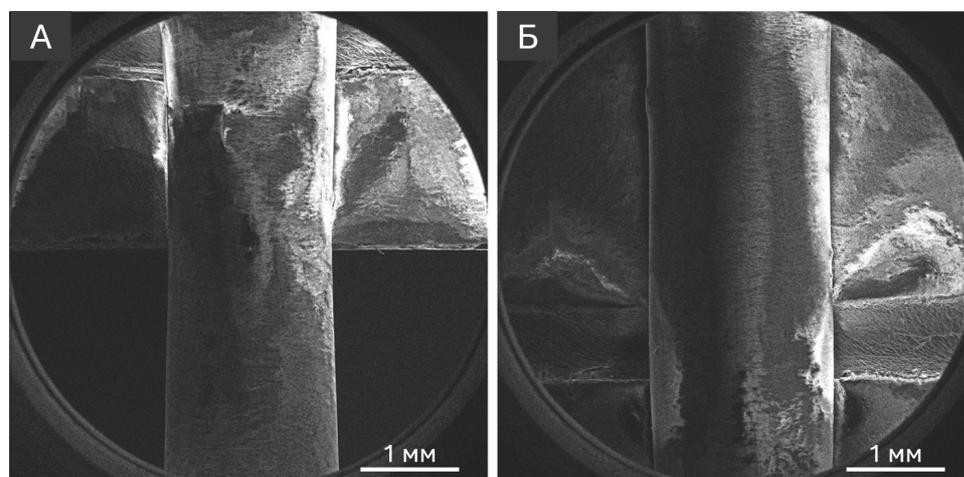
Пример изменения формы образца до и после нагрева изображен на рисунке 77. Для того чтобы корректно оценить влияние нагрева на форму образцов, фотографии были сделаны при одинаковых параметрах. Форма образца на рисунке 77А выглядит слегка утоненной ближе к центру из-за предварительного растяжения. На рисунке 77Б ширина образца, наоборот, увеличивается и становится более равномерной по всей длине, что связано с активацией ЭПФ и восстановлением формы.



А – ПЛА/1Д временная форма; Б – ПЛА/5Д временная форма; В – ПЛА/10Д временная форма; Г – ПЛА/1Д восстановленная форма; Д – ПЛА/5Д восстановленная форма; Е – ПЛА/10Д восстановленная форма

Рисунок 76 – Изображения микроструктуры композиционных материалов ПЛА/Д [147]

На рисунке 78 изображены зависимости измеренных усилий во время активации ЭПФ при нагреве для всех образцов до и после химического травления. Анализ полученных данных показал сходство в поведении материала с добавлением частиц диоксида, а именно, максимум усилия растет прямо пропорционально концентрации наполнителя. Данный эффект может быть связан с тем, что частицы выступают в качестве барьеров, которые структура должна обойти или сместить при различного рода ориентационных процессах во время нагрева. Практически для всех образцов максимум измеренного усилия не изменяется в зависимости от обработки поверхности образцов. Аномалии были замечены на образцах с 1 масс. % диоксида, где и наблюдались максимальные изменения геометрии образцов по СЭМ фото.



А – временная форма; Б – восстановленная форма

Рисунок 77 – Изменение формы образца ПЛА/1Д в камере СЭМ [147]

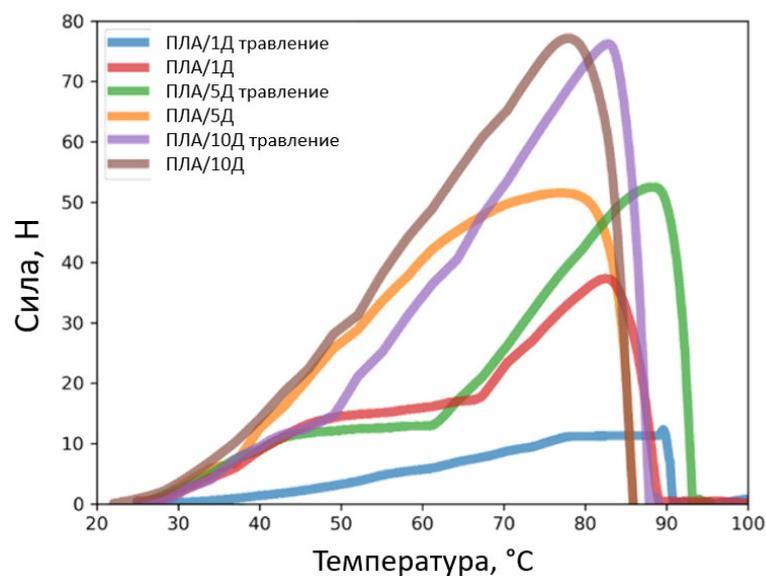


Рисунок 78 – Зависимости измеренных усилий от температуры для композиционных материалов ПЛА/Д [147]

Также стоит обратить внимание на тот факт, что во всех случаях у травленных образцов пик нагрузки смещен вправо. Вероятно, это связано с уменьшенным за счет травления количеством аморфной фазы в образце.

6.3 Исследование эволюции структуры трехкомпонентной системы ПЛА/ПКЛ/Д в процессе реализации ЭПФ

Для оценки корреляции степени восстановления от деформации в фиксированной форме была подготовлена серия образцов в виде пластин на растяжение. Для композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Диопсид были определены деформации в 50, 100 и 150%, рисунок 79. Было показано, что степень восстановления начинает снижаться при деформации в 150% и достигает 95%. При меньшем растяжении 50 и 100% восстановление происходило практически полностью.

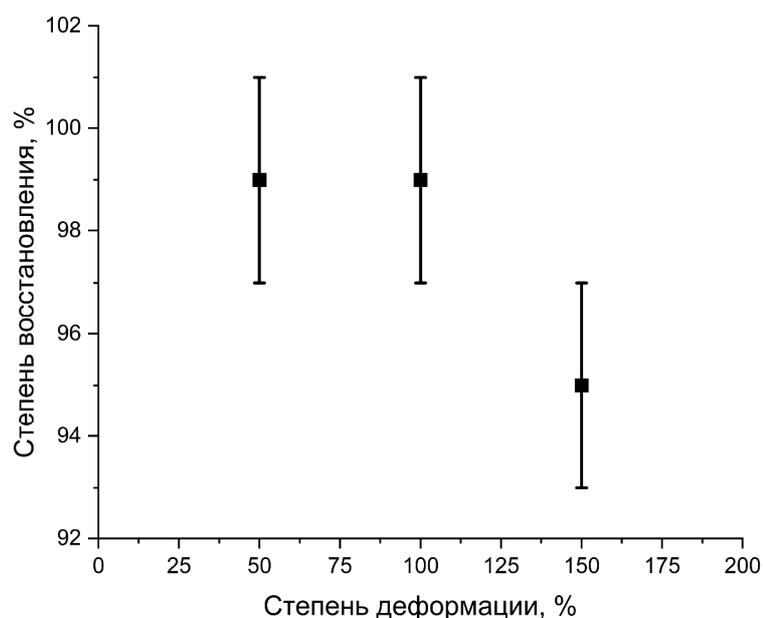


Рисунок 79 – Корреляция степени восстановления формы от растягивающей деформации композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д [147]

Указанные ранее значения деформации, которые были достигнуты в вязко-эластичном состоянии, приводят к различной степени изменения структуры при фиксации временной формы. Структура трехкомпонентного композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д была изучена методом СЭМ, рисунок 80. На микрофотографиях с большим увеличением можно заметить направленные вдоль оси растяжения мелкие кавитационные борозды. Причем при 50% деформации они практически незаметны, но хорошо видны при больших деформациях. На микрофотографиях с меньшим увеличением наблюдаются крейзы и трещины перпендикулярные оси растяжения. Несмотря на то, что процесс крейзинга характерен для деформированного состояния любой степени, при 150 % он выражен более ярко. Кроме того, при наибольшей деформации на поверхности наблюдаются вытянутые вдоль оси растяжения борозды. Вероятно, именно они являются визуальной составляющей пластической деформации, которая не восстанавливается при активации эффекта памяти формы. При этом для композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д дефекты и рельеф поверхности выражены значительно в меньшей степени, чем для ПЛА/Д, что является следствием пластифицирующего действия ПКЛ.

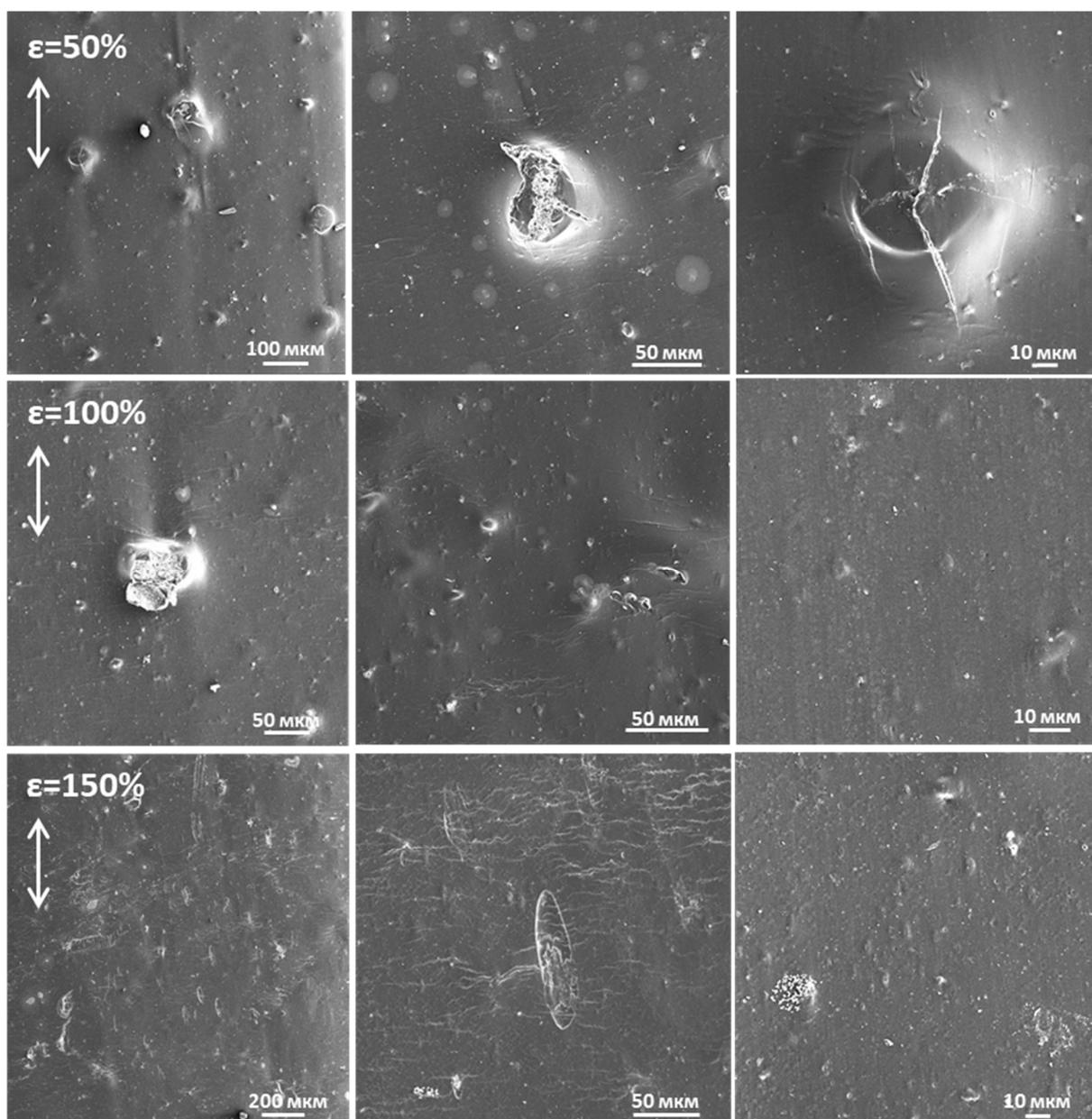


Рисунок 80 – Микрофотографии СЭМ поверхности композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д при различных степенях растягивающей деформации в вязкоупругом состоянии [147]

На рисунке 81 представлены микрофотографии поверхности композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д в восстановленной форме. Следует отметить, что только в случае деформации 150 % на поверхности наблюдаются полосы схлопывания структуры. В остальных случаях видимых изменений при восстановлении формы не происходило, что также может являться эффектом пластификации матрицы ПЛА.

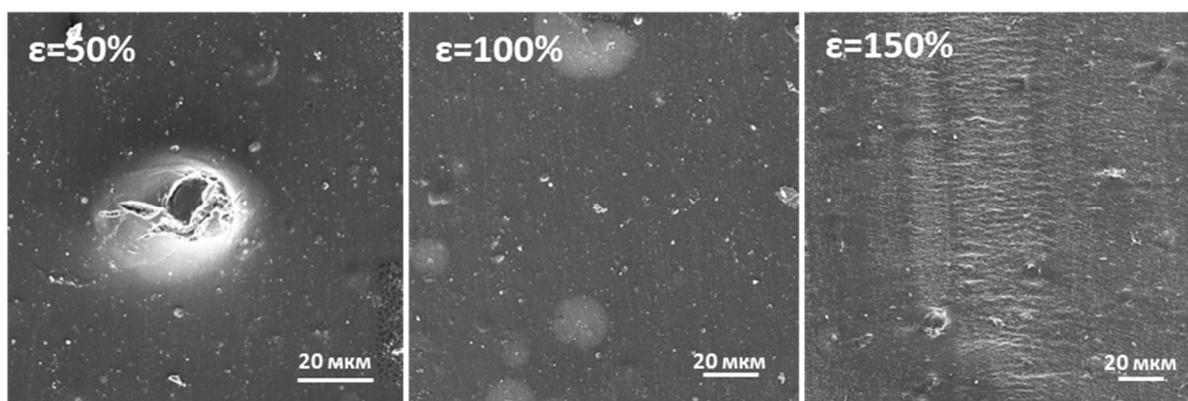


Рисунок 81 – Микрофотографии СЭМ поверхности композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д в восстановленной форме при различных степенях растягивающей деформации в вязко-эластичном состоянии [147]

Для изучения изменений структуры при активации ЭПФ были получены кривые ДСК для трехкомпонентных композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д в первоначальной, временной и восстановленной форме, рисунок 82. Нагрев полимера в процессе фиксации временной формы приводит к перекристаллизации ПКЛ. Образованная кристаллическая фаза ПКЛ, вероятно, характеризуется более мелкими кристаллитами за счет приложенной деформации, так как наблюдается раздвоение пика плавления ПКЛ, один из которых соответствует $60,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с исходной формой ($66,8\text{ }^{\circ}\text{C}$). При восстановлении формы снова происходит внутренняя деформация и пики снова перераспределяются путем преобладания пика плавления при $61,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Также для временной и восстановленной формы характерно смещение пика холодной кристаллизации в сторону более низких температур. Разница в температуре пика холодной кристаллизации составляет приблизительно $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и достигает наименьших значений во временной форме. В то же время пик плавления ПЛА во временной форме и при восстановлении формы значительно не изменяются, а также характеризуются экзотермическим пиком перед плавлением, свидетельствующим о наличии α' фазы ПЛА. Были рассчитаны изменения степени кристалличности ПЛА в трехкомпонентной системе (таблица 14). Результаты показали, что во временной форме степень кристалличности повышается до 19% , а при восстановлении снижается до 16% . Такое поведение может говорить о вкладе пластификатора в подвижность молекулярной структуры полимерной матрицы, так как больший вклад вносит именно упорядочивание молекул при растяжении во временной форме, а не кристаллизация при повышении температуры. Это подтверждается последующим снижением степени кристалличности при восстановлении формы.

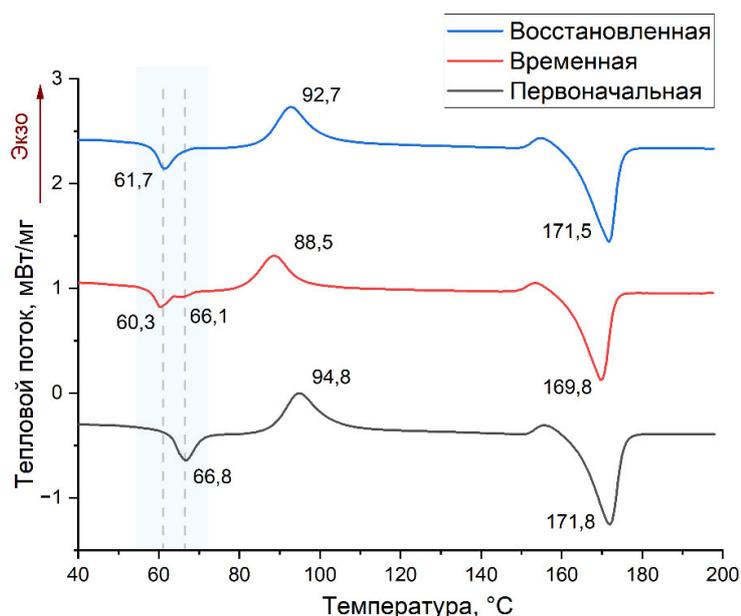


Рисунок 82 – ДСК кривые для композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д в первоначальной, временной и восстановленной форме [147]

Таблица 14 – Степень кристалличности композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д в первоначальной, временной и восстановленной форме

Этап цикла ЭПФ	Первоначальная форма	Временная форма	Восстановленная форма
Степень кристалличности, %	12	19	16

Дифрактограммы преимущественно аморфных композиционных материалов характеризуются гало в диапазоне $2\theta = 10-30^\circ$ (рисунок 83). Пики, соответствующие углам $32,0^\circ$, $34,7^\circ$, $35,9^\circ$, $39,1^\circ$, $40,8^\circ$, $41,5^\circ$ и $45,7^\circ$ соответствуют диопсиду. Как было описано ранее, наиболее распространенными рефlekсами кристаллизованного ПЛА являются $2\theta = 14,2$ (004)/(103), $17,2$ (010), $19,4$ (110)/(200), и $22,0$ (203)/(113). Эти пики характеризуют наиболее предпочтительную кристаллическую α -форму. На дифрактограмме пик ПЛА (110/200) наблюдается при 19° только в восстановленной форме, что может свидетельствовать об увеличении степени кристалличности ПЛА в системе.

Наблюдаемый пик при угле приблизительно 25° может быть связан с образованием β -фазы ПЛА [150], но более вероятно он характеризует ПКЛ (200). Пик немного уменьшается во временной форме, и почти исчезает в восстановленной. Эти данные хорошо согласуются с ДСК кривыми и подтверждают теорию о перекристаллизации ПКЛ в более мелкие кристаллиты, которые уже более сложно обнаружить с помощью дифрактометрии.

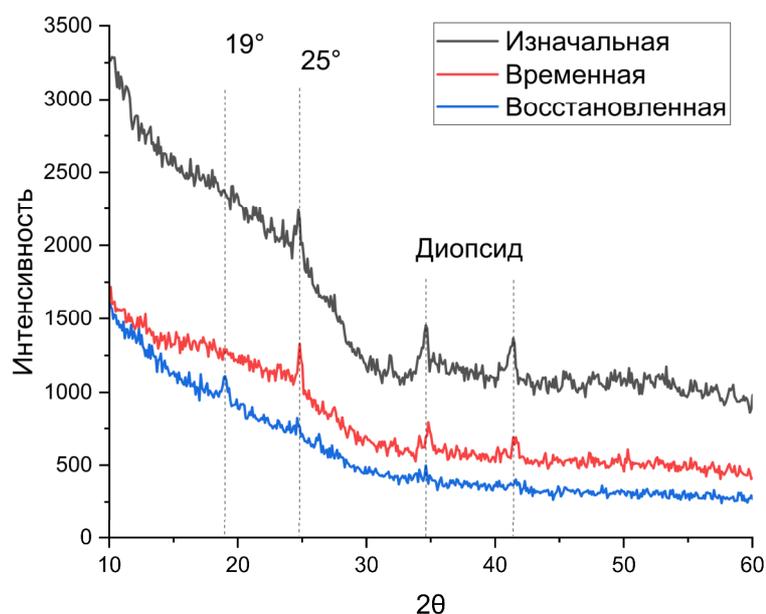


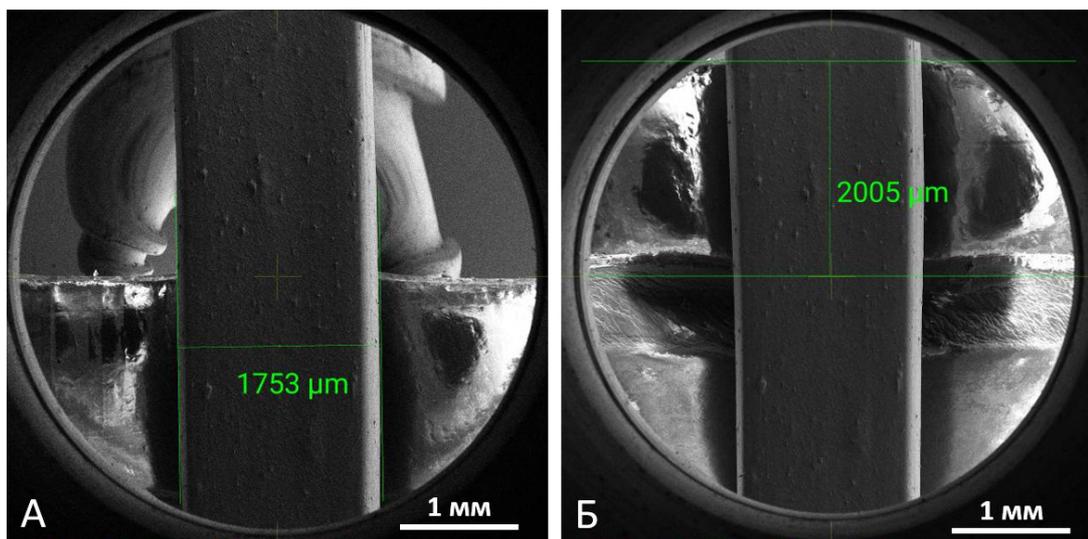
Рисунок 83 – Дифрактограммы композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д в первоначальной, временной и восстановленной форме [147]

6.4 Исследование структурных изменений *operando* в камере СЭМ в композиционных материалах ПЛА/ПКЛ/Д

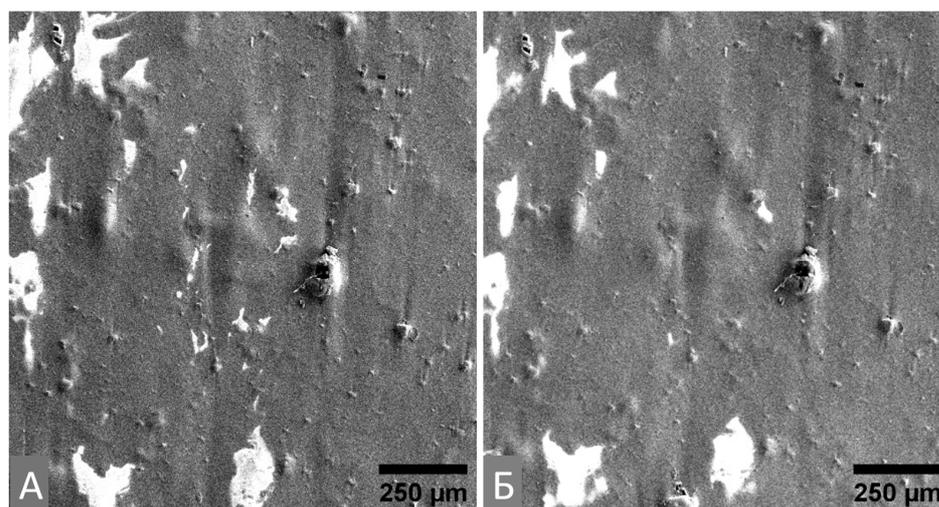
С помощью устройства SMMer v1.0 были проведены *operando* исследования структуры композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д на микромасштабе при ступенчатом нагреве до активации ЭПФ внутри камеры СЭМ.

Результаты макроструктуры до и после активации ЭПФ для композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д показаны на рисунке 84. При активации ЭПФ внутри камеры СЭМ удалось зафиксировать увеличение ширины пластины на 3,4% и уменьшение длины на 5,58%.

Параллельно с изображениями макроструктуры были прослежены микроструктурные особенности материала до и после активации ЭПФ, которые показаны на рисунке 85. Трехкомпонентная система ПЛА/ПКЛ/Д демонстрирует большое количество поверхностных дефектов до активации ЭПФ, и небольшое сглаживание поверхности и смещение контрольных точек после ее активации.



А – временная форма; Б – восстановленная форма
 Рисунок 84 – СЭМ-изображения изменений геометрических параметров материала ПЛА/ПКЛ/Д до и после нагрева [147]



А – временная форма; Б – восстановленная форма
 Рисунок 85 – Микроструктура поверхности композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д до и после активации эффекта памяти формы [147]

На рисунке 86 изображены карты распределения главных компонент деформаций, полученные с помощью анализа СЭМ изображений методом корреляции цифровых изображений. Композиционный материал ПЛА/ПКЛ/Д показывает преимущественно градиентное распределение деформации по ширине (ϵ_{xx}) и длине (ϵ_{yy}), где верхняя часть образца испытывает большее растяжение. Сдвиговые деформации (ϵ_{xy}) имеют смешанный характер, с чередующимися областями положительных и отрицательных значений, что указывает на умеренную неоднородность напряжений.

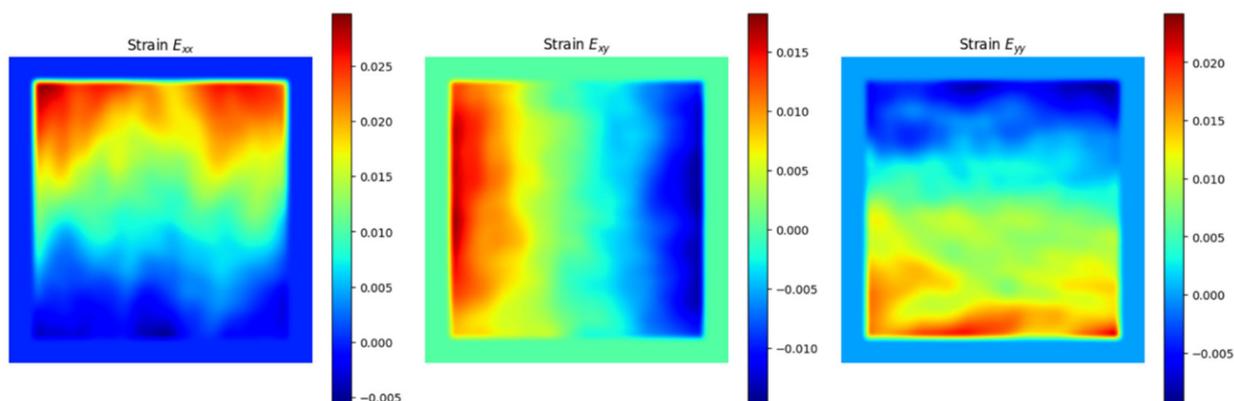


Рисунок 86 – Карты распределения деформаций для ПЛА/ПКЛ/Д при активации эффекта памяти формы [147]

6.5 Физическая модель эволюции структуры в процессе реализации ЭПФ в объемных аморфных полимерных материалах на примере ПЛА

На основе экспериментальных данных была построена физическая модель эволюции структуры в процессе реализации ЭПФ в объемных аморфных полимерных материалах на примере ПЛА, рисунок 87.

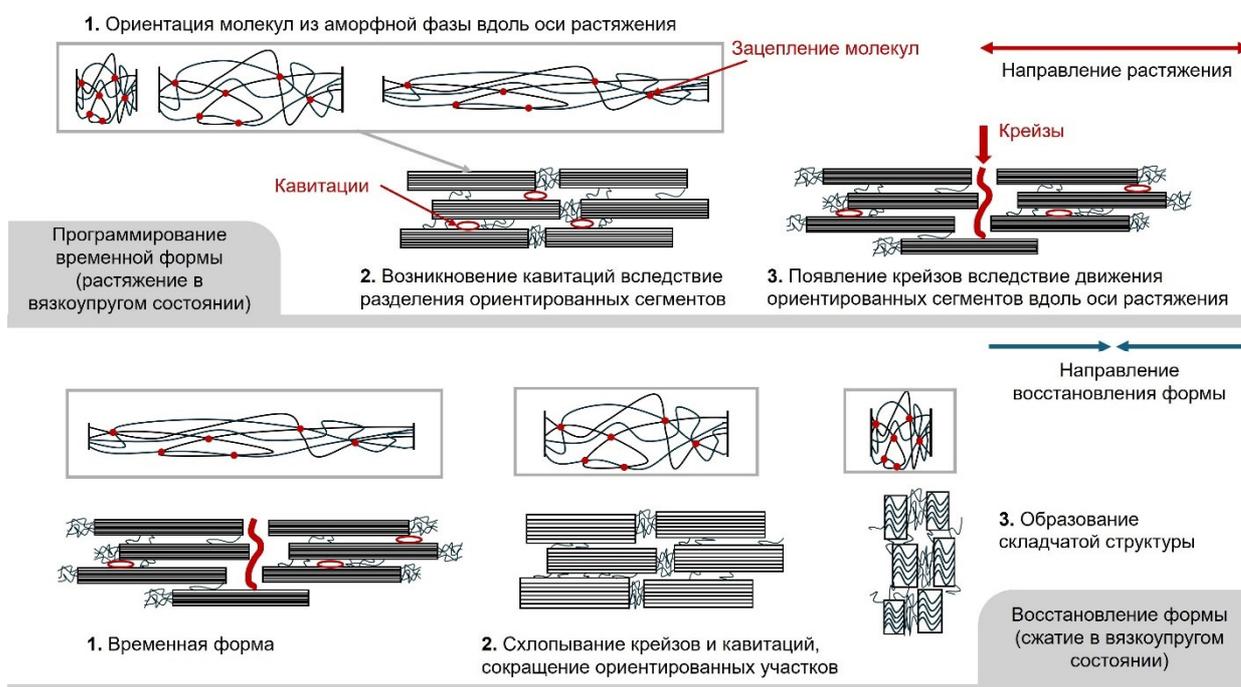


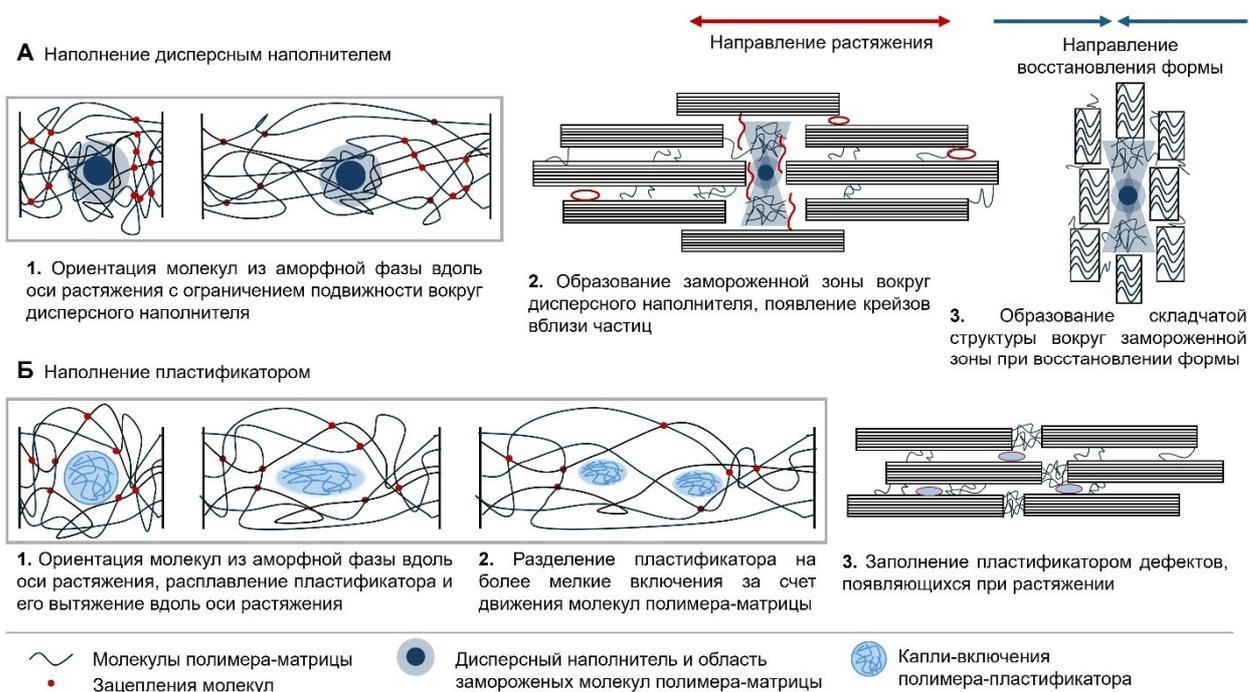
Рисунок 87 – Физическая модель эволюции структуры в процессе реализации ЭПФ в объемах аморфных полимерных материалах

На этапе программирования временной формы модель демонстрирует ориентационные процессы молекулярных цепей при одноосном растяжении в вязкоупругом состоянии с сохранением наблюдаемых в аморфных материалах физических

узлов – молекулярных зацеплений. Растяжение в состоянии вязкоупругости приводит к формированию ориентированных ламеллярных сегментов, которые при дальнейшем растяжении двигаются относительно друг друга. При смещении этих сегментов в структуре образуются кавитации – полости, хорошо наблюдаемые при изучении микрофотографий композиционных материалов ПЛА/Д во временной форме. Кроме того, в модели отражен механизм образования крейзов между ламеллярными сегментами.

Этап восстановления формы, согласно модели, предполагает движение ламеллярных сегментов в стремлении заполнить образованные дефекты структуры, а также дальнейшее сокращение ламеллярных сегментов с образованием складчатой структуры. Возникновение складчатой структуры обусловлено локальным возвращением сегментов к аморфной структуре при сохранении их относительного расположения. Такое модельное представление эволюции структуры хорошо согласуется с исследованиями, приведенными ранее в данном разделе.

На рисунке 88 представлена физическая модель, описывающая механизмы образования дефектов структуры при внедрении в аморфную полимерную матрицу дисперсного наполнителя с низким сродством и несмешивающегося полимера пластификатора.



А – Введение дисперсного наполнителя; Б – Введение несмешивающегося полимера-пластификатора

Рисунок 88 – Физическая модель эволюции структуры в процессе реализации ЭПФ в объемных аморфных полимерных материалах, наполненных дисперсным наполнителем и несмешивающимся полимером-пластификатором

При введении дисперсного наполнителя образуется замороженная зона, в которой молекулы не подвергаются или мало подвергаются ориентации и растяжению. Важно отметить, что в данной модели был рассмотрен наполнитель в виде твердых сферических частиц с низким сродством с матрицей. Это обеспечивает замораживание небольшого объема молекул на поверхности частиц. При растяжении материала в вязкоупругом состоянии область ограниченной подвижности вокруг частиц расширяется перпендикулярно оси растяжения и становится концентратором напряжений, способствующим появлению крейзов в этих областях. Центральные ламеллярные сегменты, находящиеся ближе всего к наполнителю подвержены ориентации и растяжению в большей степени, так как с одной из сторон их подвижность относительно друг друга ограничена дисперсным наполнителем. При восстановлении формы вокруг области с ограниченной подвижностью молекул образуется складчатая структура, как и в случае, представленном в чистом аморфном полимере.

Введение несмешивающегося с полимерной матрицей полимера-пластификатора изображено сферическими включениями. При переходе в вязкоупругое состояние полимера-матрицы включения пластификатора расплавляются и придают большую подвижность молекулам вокруг них. При одноосном растяжении молекулы пластификатора вытягиваются и движутся вместе с молекулами полимера-матрицы. В процессе сегментарного движения включения пластификатора разделяются на включения меньшего диаметра. Кроме того, в модели отражено, что пластификатор заполняет возникающие дефекты (кавитации и крейзы) в микромасштабе за счет своей высокой подвижности.

Все описанные в моделях процессы сопоставимы и подтверждаются экспериментальными данными, полученными ранее в данной главе. Также модели могут использоваться при изучении процессов вязкоупругой деформации других термопластичных полимеров и наполнителей, схожих по сродству и свойствам с представленными.

Для предсказания степени кристалличности материала в процессе его ориентационной деформации было выведено уравнение по аналогии с уравнением кристаллизации Колмогорова-Аврами [174,175]:

$$1 - v_c(t) = e^{-kt^n}, \quad (12)$$

где v_c – доля кристаллической фазы;

t – время кристаллизации;

k – коэффициент кристаллизации, зависящий от внешних параметров;

n – коэффициент, зависящий от типа кристаллической структуры ($n = 2$ для фибриллярной структуры, $n = 3$ для ламеллярной структуры и $n = 4$ для сферолитной структуры).

В исходном уравнении используется зависимость степени кристалличности от времени, а процесс кристаллизации происходит в материале, где нет упорядоченных областей. То есть в начальный момент времени, когда $t = 0$, степень кристалличности согласно уравнению тоже равна 0. Однако в данной работе рассматривается процесс изменения степени кристалличности при растяжении и ориентационном упорядочивании при деформации, то есть кристаллизация приобретает динамический характер и может быть описана изменёнными уравнениями [176, 177]. Так как в начальный момент времени эта система характеризуется наличием кристаллических областей, то необходимо адаптировать уравнение с целью учета степени кристалличности полимера.

Поскольку в данном процессе степень кристалличности является функцией деформации, тогда как в уравнении Колмогорова-Аврами процесс кристаллизации описывается временной зависимостью, то необходимо произвести замену переменных k и n на аналогичные k' и m , имеющие другую размерность. Новые константы являются безразмерными величинами. Коэффициент m аналогичен показателю Аврами в классической теории. Таким образом, в классической модели кристаллизация зависит от времени и температуры, а в аналогичной кристаллизация зависит от скорости деформации и температуры:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^p, \quad (13)$$

Где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации кристаллизации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

$\frac{d\varepsilon}{dt}$ – скорость деформации;

p – эмпирический показатель, учитывающий влияние скорости деформации.

$$t^n = \varepsilon^m, \quad (14)$$

где ε – степень деформации.

При переходе к новым переменным уравнение примет вид:

$$\chi = 1 - e^{-k'\varepsilon^m}, \quad (15)$$

где χ – степень кристалличности.

Также в данной модели следует принять поправку на ненулевую исходную кристалличность. Так как в соответствии с моделью степень кристалличности полимерной системы при деформации как во временной, так и восстановленной формах является суммой начальной кристалличности системы и ее приращения при деформации, то в дальнейшем она выражается величиной χ' :

$$\chi' = \chi_0 + \chi, \quad (16)$$

где χ_0 – степень кристалличности недеформированного материала.

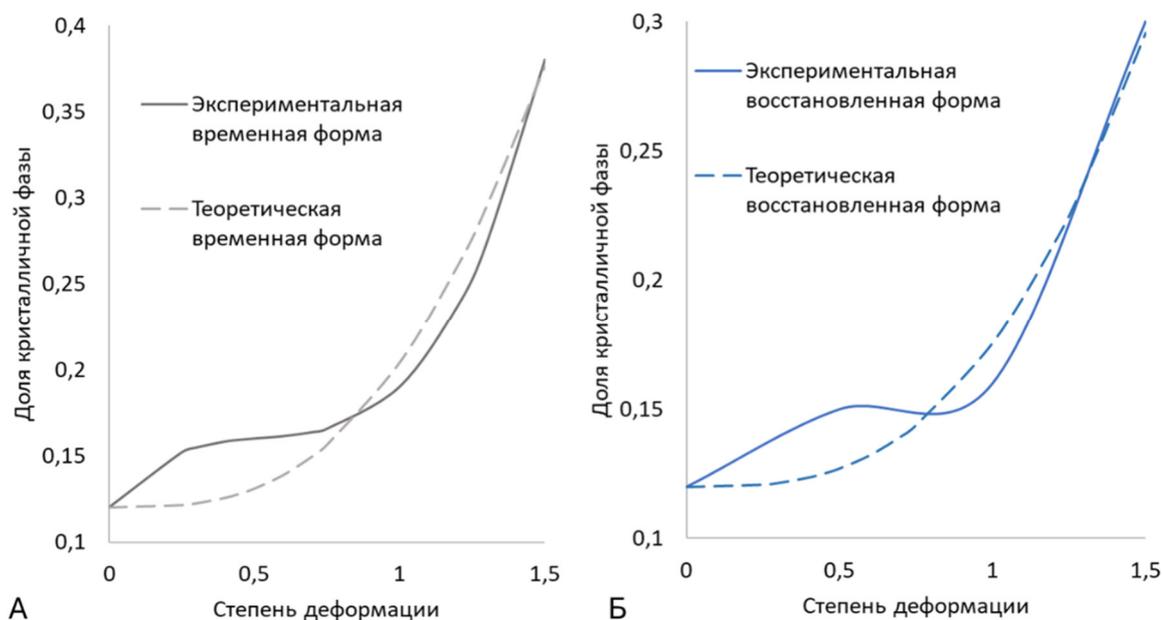
В результате предложена модель, описывающая зависимость степени кристалличности от деформации при растяжении во временную и восстановлении формы:

$$\chi' = \chi_0 + 1 - e^{-k'\varepsilon^m}, \quad (17)$$

Имея экспериментальные данные степени кристалличности материалов, деформированных в различной степени, можно оценить значения параметров k' и m . Для этого было использовано программное обеспечение Excel со встроенным поиском решения. Были рассмотрены деформации 0, 50, 100 и 150 %, при которых с использованием модели были рассчитаны значения степени кристалличности. Для оценки параметров была рассчитана разница между экспериментальным и смоделированным значениями. Значения считались оптимальными, когда сумма квадратов разностей была минимальной. Было принято, что значение константы m может являться дробной величиной, что лучше описывает сложный процесс кристаллизации. Так как искомые параметры характеризуют тип зародышеобразования и морфологию растущих кристаллов были введены следующие допущения, а именно $2 \leq m \leq 3$, так как $m=2$, будет соответствовать утверждению о росте фибриллярной структуры, а $m=3$ – ламеллярной. Промежуточное значение может быть получено при объединении двух процессов.

В результате расчета были получены значения констант k' и m для обеих форм. На рисунке 89 представлены смоделированные и экспериментальные кривые, описывающие зависимость доли кристаллической фазы от степени деформации. При сравнении

экспериментальных и смоделированных данных можно сделать вывод о хорошей сходимости кривых, значение коэффициента детерминации R^2 для временной и восстановленной форм составило 0,9885 и 0,9808 соответственно. Оцененные параметры для обеих форм представлены в Таблице 15.



А – Временная форма; Б – Восстановленная форма

Рисунок 89 – Сравнение экспериментальных и смоделированных зависимостей доли кристаллической фазы от степени деформации

Таблица 15 – Параметры уравнения зависимости доли кристалличности в зависимости от степени деформации для временной и восстановленной формы

	Временная форма	Восстановленная форма
$k', []$	0,08775	0,05725
$m, []$	3	3

Значение коэффициента m согласно теоретическому расчету равно 3. Это целое число, которое в оригинальном уравнении Колмогорова-Аврами соответствует ламеллярной кристаллизации, что хорошо сходится с результатами исследования морфологии и физической моделью. При этом важно понимать, что применение данного расчета для временной формы несет прямой смысл, так как именно за счет растяжения и ориентации ламеллярных структур достигается и фиксируется временная форма. При этом для восстановленной формы это не прямой показатель, так как это этап, следующий за временной формой, где движущей силой является не внешнее приложение напряжений, а

релаксация напряжений, сокращение ориентированных ламелей и приведение к складчатой структуры.

Стремление всех кривых к единому значению при нулевой деформации говорит о невозможности существования как временной, так и восстановленной формы. Это исходит из необходимости деформирования образца для перехода в другие состояния, следовательно и структура, и степень кристалличности в этой точке будут соответствовать исходному состоянию полимера.

Наибольшее отклонение экспериментальных кривых от теоретических происходит на первых этапах деформации, что может быть связано с тем, что при небольших деформациях большой вклад вносят компоненты композиционного материала, такие как дисперсные включения и пластификатор, при дальнейшей ориентации их влиянием можно пренебречь, так как основными процессами будут именно деформационно-ориентационные. Таким образом, эти процессы определяют пороговую деформацию ε_c , меньше которой $\varepsilon < \varepsilon_c$ деформация недостаточна для ориентации молекулярных сегментов, а выше которой $\varepsilon > \varepsilon_c$ начинается быстрая ориентация. Для временной и восстановленной формы эти значения составили 80 и 75 % соответственно.

Для определения предела предсказательной способности разработанной модели необходимо проведение механических испытаний до полного разрушения материала. В таком случае будет определена максимальная деформация для рассматриваемой системы, так как увеличение степени кристалличности в ходе деформации приводит одновременно к упрочнению и охрупчиванию материала. Также важным моментом является факт, что этот предел существует только для временной формы и применяется как граничное значение для восстановленной.

6.6 Эволюция структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO

Временная форма электроформованных скаффолдов предполагает отличающийся механизм деформации в вязкоупругом состоянии. В объемных материалах растяжение сразу достигается за счет подвижности молекул и их сегментов относительно друг друга. В случае рассмотрения электроформованных скаффолдов первоначальное растяжение достигается за счет вытягивания волокон относительно друг друга, а затем уже натяжение наиболее выровненных из них. На рисунке 90 представлены изображения морфологии волокнистых скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO различных составов.

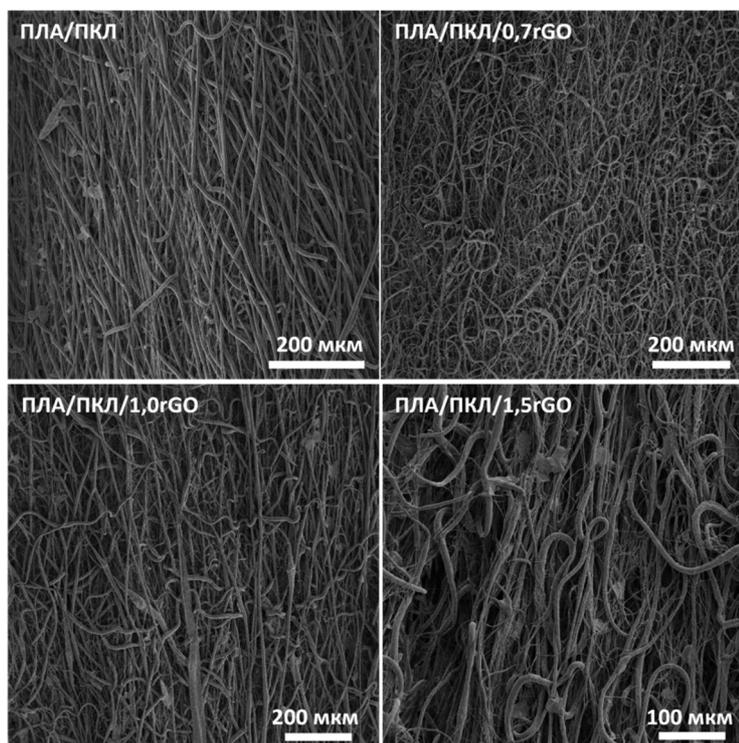
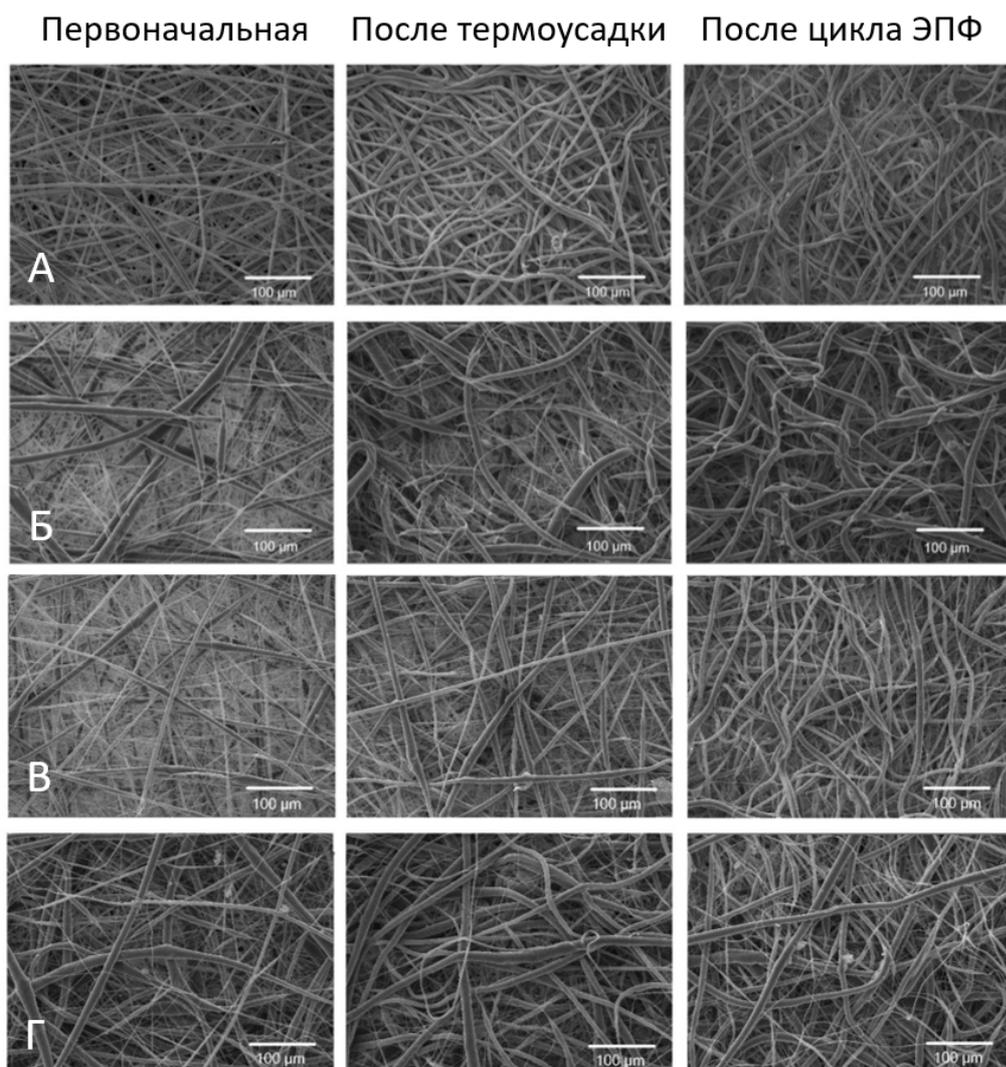


Рисунок 90 – Морфология электроформованных скаффолдов композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO во временной форме

Для всех материалов ось растяжения была вертикальной, поэтому на микрофотографиях наблюдается выравнивание волокон в вертикальном направлении. При этом можно отметить, что для скаффолда ПЛА/ПКЛ, имеющего более узкое распределение диаметров волокон вытяжение волокон происходит более равномерно, что, вероятно, связано с меньшей хаотичностью и запутанностью волокон. Кроме того, при большом разбросе диаметров волокон тонкие волокна наиболее подвержены разрыву при вытяжении.

Для разработанных электроформованных материалов были исследованы морфологические изменения после термоусадки и активации эффекта памяти формы. Микрофотографии, полученные методом СЭМ, представлены на рисунках 91. При нагреве волокнистых скаффолдов наблюдалось ослабление напряжений, возникавших при процессе электроформования, волокна сжимались, утолщались и выглядели более плотными и менее натянутыми. После активации цикла ЭПФ происходит небольшая деформация волокон, характеризующаяся резким уменьшением их диаметра, что наиболее отчетливо наблюдается для скаффолдов ПЛА/ПКЛ и ПЛА/ПКЛ/1,5rGO.

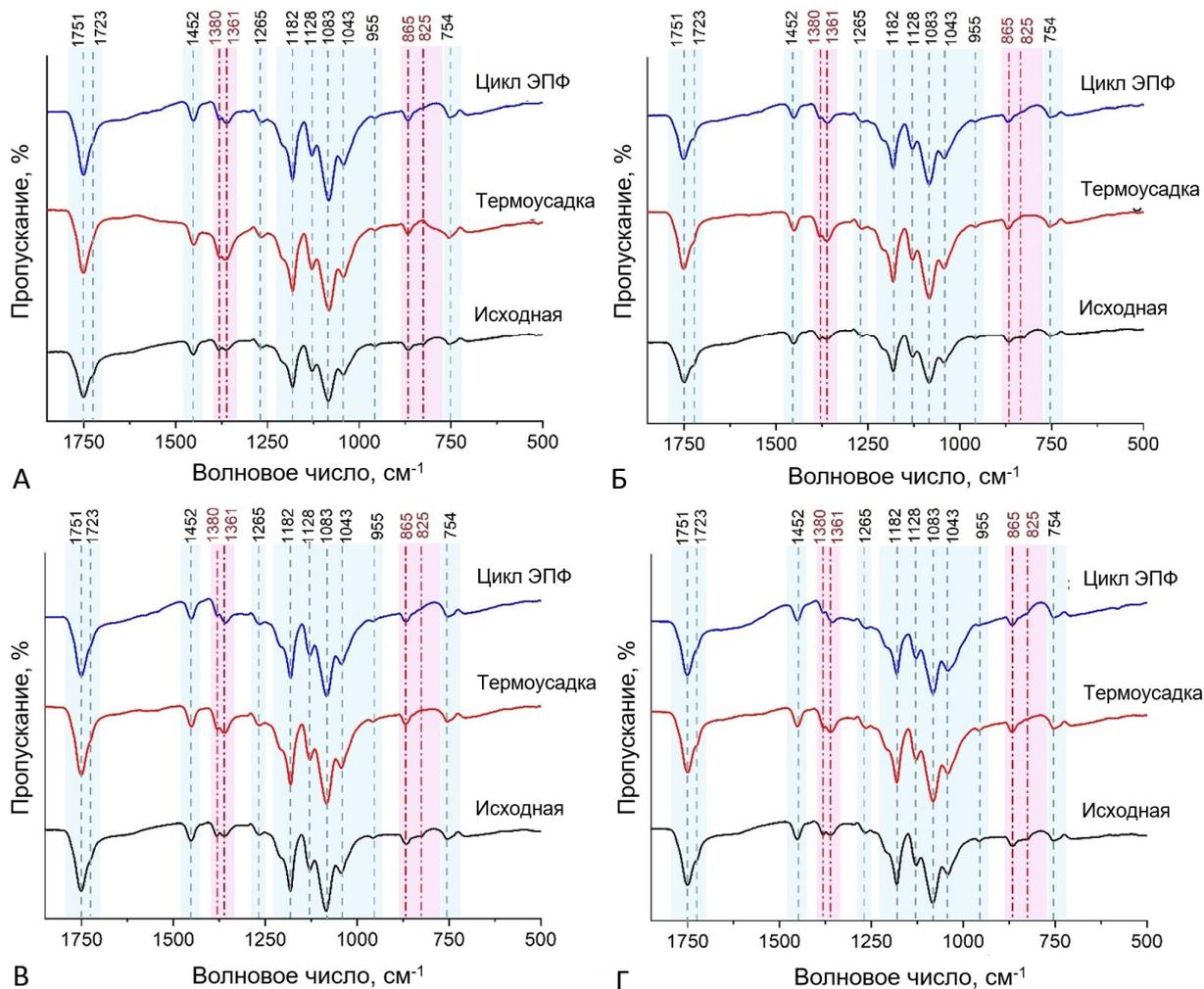


А – ПЛА/ПКЛ; Б – ПЛА/ПКЛ/0,7rGO; В – ПЛА/ПКЛ/1,0rGO; Г – ПЛА/ПКЛ/1,5rGO
 Рисунок 91 – Морфология электроформованных скаффолдах композиционных материалов ПЛА-ПКЛ-rGO после термоусадки и цикла ЭПФ

Методом ИК-спектроскопии были оценены изменения молекулярной структуры электроформованных материалов системы ПЛА/ПКЛ/rGO, рисунок 92. ИК-спектры скаффолдов после первого нагрева и цикла ЭПФ имели лишь едва заметные изменения, в то время как основные линии химических связей не менялись. Однако даже при небольших изменениях можно проследить некоторые особенности.

Из ранних исследований известно, что полоса 955 см^{-1} соответствует аморфной фазе ПЛА, тогда как полоса 921 см^{-1} является характерным пиком α -кристаллов [178, 179]. По мере увеличения кристалличности ПЛА полоса при 955 см^{-1} уменьшается, а 921 см^{-1} растет [180]. В этом исследовании полоса в 921 см^{-1} отсутствует, а полоса в 955 см^{-1} не изменила своей интенсивности. Характерная полоса кристалла β -ПЛА при 908 см^{-1} также отсутствовала в исследованных спектрах [181], что указывает на то, что β -ПЛА не

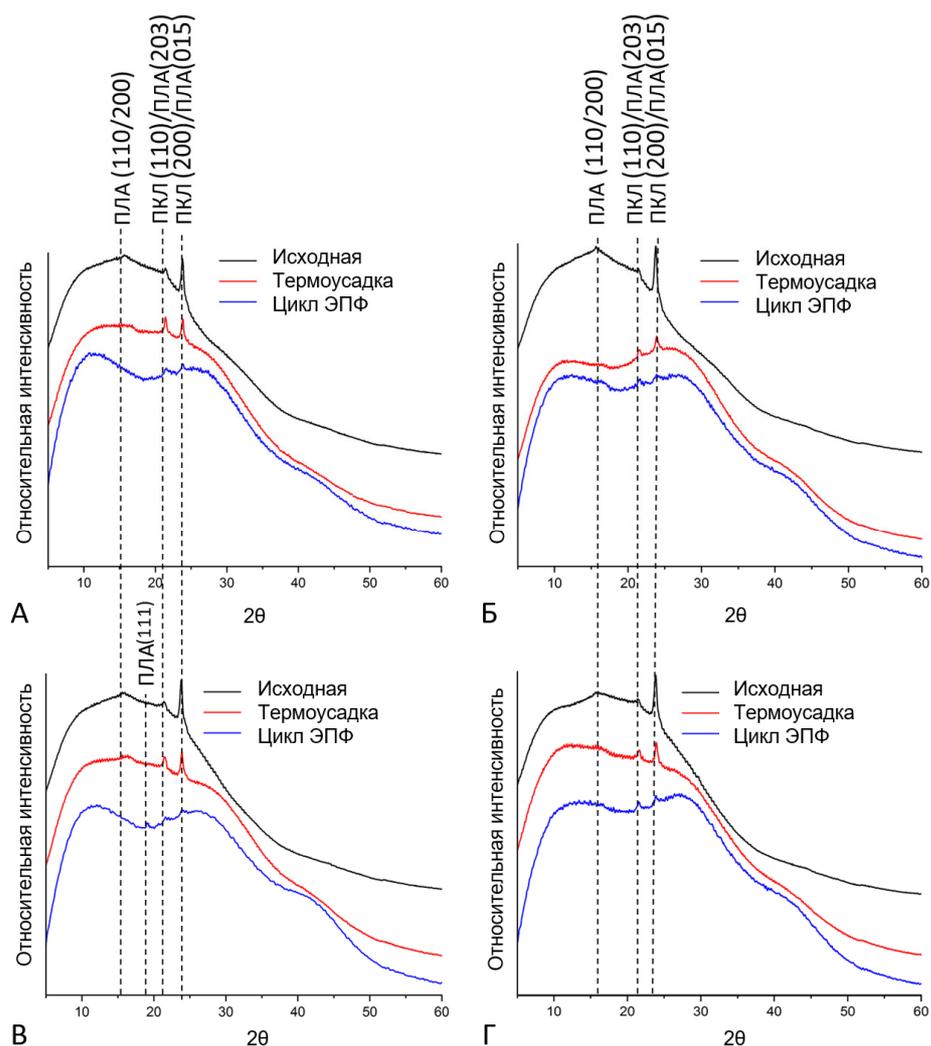
образовывался в скаффолдах при усадке и активации ЭПФ [182]. Это может быть объяснено незначительной степенью кристалличности разработанных материалов.



А – ПЛА/ПКЛ; Б – ПЛА/ПКЛ/0,7rGO; В – ПЛА/ПКЛ/1,0rGO; Г – ПЛА/ПКЛ/1,5rGO
 Рисунок 92 – ИК-спектры электроформованных скаффолдов композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO после термоусадки и цикла ЭПФ [157]

Одним из изменений при активации ЭПФ является пик при 825 см^{-1} , который связан с аморфной фазой [183]. Эта полоса характерна только для скаффолдов с исходной формой. При первом же нагревании и активации ЭПФ этот пик исчезает, что указывает на перекристаллизацию полимерной матрицы. Эта особенность была отмечена для образцов каждой композиции. Другими изменениями, явно наблюдаемыми в ИК-спектрах скаффолдов после активации ЭПФ, как и ранее, было перераспределение интенсивности пиков при 1361 и 1380 см^{-1} , что соответствует изгибу и растяжению связей -CH_3 для ПЛА [184]. При первом нагреве, то есть усадке, интенсивность этих колебаний увеличилась, и преобладающим стал изгиб. После того же цикла это максимальное соотношение сохранялось.

Изменение кристаллической фазы материалов ПЛА/ПКЛ/rGO было исследовано методом РФА, результаты представлены на рисунке 93.

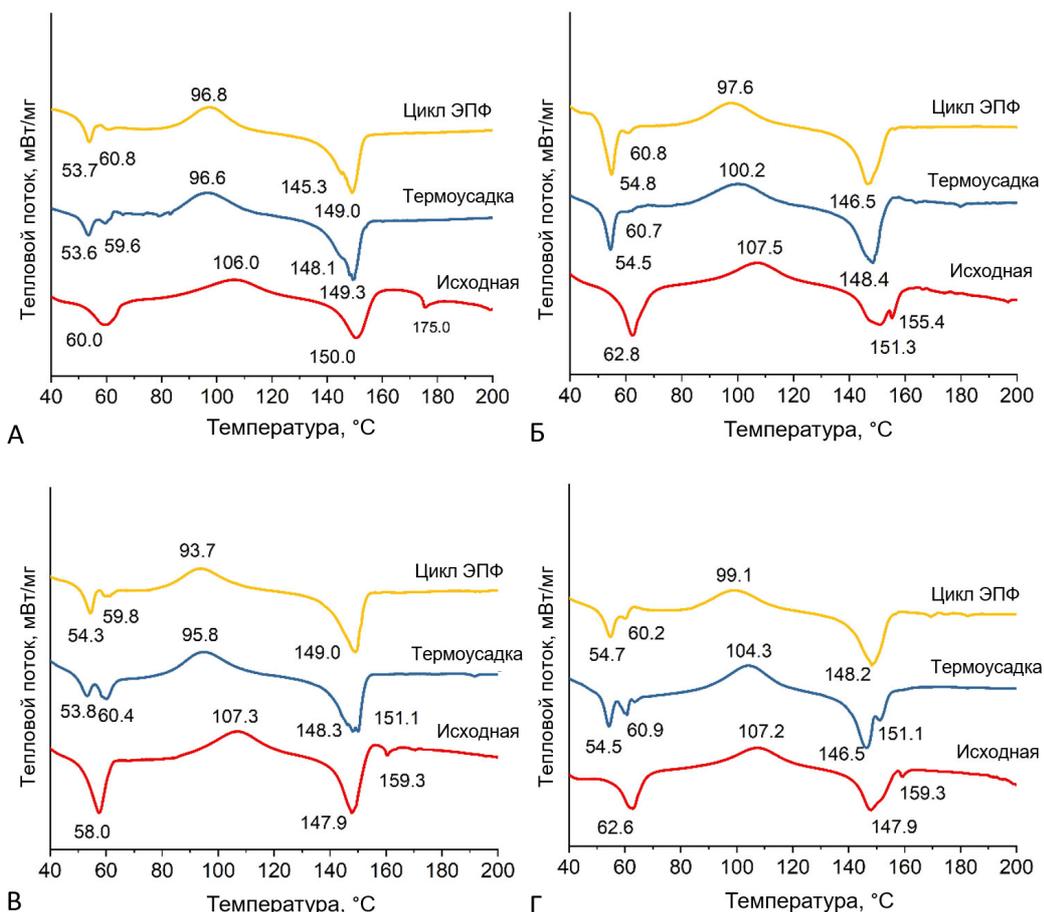


А – ПЛА/ПКЛ; Б – ПЛА/ПКЛ/0,7rGO; В – ПЛА/ПКЛ/1,0rGO; Г – ПЛА/ПКЛ/1,5rGO
Рисунок 93 – Дифрактограммы электроформованных скаффолдов композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO после термоусадки и цикла ЭПФ [157]

Дифрактограммы продемонстрировали отсутствие значительных пиков, соответствующих ПЛА, для всех скаффолдов после цикла ЭПФ. В то же время, как и ранее наблюдалось гало в диапазоне 2θ от 10° до 26° , связано с аморфной или нанокристаллической структурой. Хорошо известно, что наноструктурированные материалы демонстрируют дифракционные картины рентгеновских лучей с широкими пиками из-за рассеяния на нанокристаллах [185]. Наблюдаемый на гало пик при $2\theta = 24^\circ$ может быть связан с β -фазой ПЛА. Согласно теории, дифрактометр может обнаруживать кристаллиты размером до нескольких нм [186], однако не всегда позволяет определить количество кристаллической фазы в случае полимерных структур из-за их относительно низкой степени кристаллической упорядоченности и высокого содержания аморфной фазы.

Кроме того, мелкие кристаллиты (≈ 100 А) и отсутствие кристаллической систематичности, вызванные связями между полимерными цепями в аморфной и кристаллической областях, приводят к уширению отражения.

Также для изучения изменений в структуре при активации ЭПФ были получены кривые ДСК для образцов после термоусадки и цикла ЭПФ (рисунок 94).



А – ПЛА/ПКЛ; Б – ПЛА/ПКЛ/0,7rGO; В – ПЛА/ПКЛ/1,0rGO; Г – ПЛА/ПКЛ/1,5rGO
Рисунок 94 – ДСК кривые электроформованных скаффолдах композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO после термоусадки и цикла ЭПФ [157]

Как видно из представленных графиков, термообработка приводит к перекристаллизации ПКЛ в скаффолдах. Образовавшаяся кристаллическая фаза ПКЛ, вероятно, характеризуется более мелкими кристаллитами и плавится при несколько более низких температурах 53–54 °С по сравнению с исходными материалами. Скаффолды ПЛА/ПКЛ и ПЛА/ПКЛ/rGO характеризуются смещением пика холодной кристаллизации в сторону более низких температур во время нагрева и после реализации цикла ЭПФ. Разница в температуре пика холодной кристаллизации для материалов в исходной форме и после цикла ЭПФ составляет приблизительно 10 °С. После активации ЭПФ пик плавления ПЛА также изменился. Небольшие высокотемпературные пики, связанные с первоначальной

формой, исчезли после нагрева, что указывало на рекристаллизацию ПЛА. В то же время основной пик плавления становится несколько более выраженным и смещается на 1-2 градуса в сторону более низких температур, что может свидетельствовать об увеличении кристалличности полимера.

Были рассчитаны изменения степени кристалличности ПЛА в волокнистых материалах (таблица 16). Результаты показали, что нагрев и последующее проведение цикла ЭПФ приводят к повышению степени кристалличности матрицы ПЛА. Наибольшая степень кристалличности (10%) была выявлена у каркасов с высоким содержанием (1,0 и 1,5 масс. %) rGO.

Таблица 16 – Значения степени кристалличности, рассчитанные для электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO в исходном состоянии, после нагрева и цикла ЭПФ

Содержание rGO (масс. %)	$\chi, \%$		
	Первоначальная форма	Нагрев / Термоусадка	Цикл ЭПФ
0	0	7	7
0.7	4	8	8
1	6	7	10
1.5	5	7	10

6.7 Выводы по шестой главе

1. Была визуализирована и исследована эволюция структуры композиционного материала ПЛА/Диопсид в процессе реализации ЭПФ. Она характеризовалась яркими процессами крейзинга и кавитации, ориентацией ламеллярных структур и повышением кристалличности во временной форме, а также разрушением этой структуры и еще большим повышением степени кристалличности в восстановленной форме.

2. Были проведены термомеханические испытания композиционных материалов ПЛА/Диопсид в камере СЭМ с одновременным получением изображений до и после нагрева, а также снятием зависимости возникших усилий при активации ЭПФ при нагреве. При нагреве отмечается небольшое сокращение образцов, при этом на микрофотографиях можно наблюдать сглаживание структуры и небольшое смещение реперных точек. Анализ измеренных усилий во время активации ЭПФ при нагреве показал, что максимум усилия растет прямо пропорционально концентрации наполнителя.

3. Изучение структуры при активации ЭПФ композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д показало изменения на кривых ДСК. Для системы ПЛА/ПКЛ/Д во время фиксации временной формы характерна перекристаллизация ПКЛ с образованием более маленьких кристаллитов. Также за цикл ЭПФ было отмечено увеличение кристалличности ПЛА. Визуализация процесса показала изменения структуры, однако, с меньшим образованием крейзов и полостей за счет пластификации полимерной матрицы.

4. Были проведены исследования структуры композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д с использованием устройства SMMer v1.0. Были построены карты распределения главных компонент деформаций методом корреляции цифровых изображений. Выявлено, что композиционный материал показывает преимущественно градиентное распределение деформации по длине и ширине. Сдвиговые деформации имеют смешанный характер, с чередующимися областями положительных и отрицательных значений, что указывает на умеренную неоднородность напряжений.

5. На основе экспериментальных была построена физическая модель эволюции структуры данных объемных композиционных материалов на основе аморфного полимера в процессе реализации ЭПФ на примере ПЛА. Модель демонстрирует ориентационные процессы молекулярных цепей при одноосном растяжении в вязкоупругом состоянии, а также механизмы образования дефектов структуры во временной форме, возникающих при фрагментации и движении ориентированных ламеллярных сегментов.

6. С помощью микроскопии было продемонстрировано изменение структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO и показано, что при нагреве и после цикла ЭПФ ослаблялись напряжения в волокнах и происходило их сгущивание и небольшое увеличение диаметра. РФА, ДСК и ИК-спектроскопия также выявили превращение полукристаллической структуры ПЛА в квазиаморфную после нагрева и цикла ЭПФ, а также перекристаллизацию пластификатора ПКЛ с появлением более мелких кристаллитов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Предложена физическая модель эволюции структуры объемных композиционных материалов на основе аморфного полимера в процессе реализации ЭПФ на примере ПЛА. Модель демонстрирует ориентационные процессы молекулярных цепей при одноосном растяжении в вязкоупругом состоянии, а также механизмы образования дефектов структуры во временной форме, возникающих при фрагментации и движении ориентированных ламеллярных сегментов. Также предложена модель, описывающая зависимость степени кристалличности от деформации при растяжении во временную и восстановленную формы.

2. Определена взаимосвязь между типом надмолекулярной структуры композиционных материалов ПЛА/Д и показателями степени восстановления формы. Оптимальной структурой является аморфно-ламеллярная структура. Была показана зависимость кристалличности полимерной матрицы от количества частиц диоксида и показано, что они являются зародышеобразующими агентами, приводящими к увеличению кристалличности полимерной матрицы. Увеличение количества диоксида до 5 масс. % приводит к увеличению восстанавливающих напряжений до 5 МПа, повышает модуль накопления энергии в стеклованном состоянии в два раза, способствует достижению состояния резиноподобности при меньших температурах, а также повышает энергетический барьер перехода в вязкоупругое состояние.

3. Определена взаимосвязь параметров эффекта памяти формы от количества полимера с низкой температурой плавления ПКЛ в матрице ПЛА. Метод экструзии показал более равномерное распределение наполнителя в сравнении с методом литья из раствора, что привело к более высоким показателям восстановления формы. Было показано, что при добавлении ПКЛ в матрицу ПЛА увеличивается модуль упругости в застеклованном состоянии, а температура начала процесса стеклования снижается до 55 °С. Добавление 5 и 10 масс. % ПКЛ снижает реактивные напряжения до 3,9 и 3,5 МПа соответственно. Дальнейшее увеличение количества ПКЛ приводит к ещё большему снижению реактивных напряжений.

4. Был определен состав трёхкомпонентной системы, позволяющий достигнуть сниженной температуры начала активации ЭПФ до 52 °С, с сохранением степени восстановления формы на уровне 90 % и определением реактивных напряжений в 4,5 МПа. Таким образом происходит компенсация пластифицирующего эффекта ПКЛ и эффекта проявления узлов жесткой фазы вокруг включений диоксида. Оптимальное количество диоксида составляет 5 масс. %, а ПКЛ – 10 масс. %.

5. Продемонстрированы изменения структуры в процессе реализации ЭПФ в объемных композиционных материалах. При программировании временной формы, структура ПЛА/Д характеризовалась яркими процессами крейзинга и кавитациями, ориентацией ламеллярных структур и повышением кристалличности. При восстановлении формы было показано образование складчатой структуры. Трехкомпонентная система ПЛА/ПКЛ/Д показала менее выраженные изменения структуры за счет пластификации полимерной матрицы. Для системы характерна перекристаллизация ПКЛ с образованием более маленьких включений.

6. Были разработаны электроформованные скаффолды с содержанием 0,7, 1,0 и 1,5 масс. % функционального наполнителя rGO на основе пластифицированного ПЛА. Было продемонстрировано, что наполнитель rGO служит центрами кристаллизации полимера и, за счет чего значительно повышаются механические свойства и реактивные напряжения. Было показано, что rGO влияет на активацию ЭПФ благодаря своим высоким теплопроводным свойствам, он способствовал размягчению полимерной матрицы, что приводило к процессам релаксации перед восстановлением. При реализации ЭПФ в электроформованных скаффолдах было показано, что при фиксации временной формы больший вклад вносит выравнивание волокон, а только потом их растяжение. Также процессы перекристаллизации, характерные для объемных материалов, характерны для эволюции структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy M. S. B. et al. A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds //Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 7. – С. 1105.
2. Kong X. et al. Polyethylene glycol as a promising synthetic material for repair of spinal cord injury //Neural Regeneration Research. – 2017. – Т. 12. – №. 6. – С. 1003-1008.
3. Bolívar-Monsalve E. J. et al. Engineering bioactive synthetic polymers for biomedical applications: A review with emphasis on tissue engineering and controlled release //Materials Advances. – 2021. – Т. 2. – №. 14. – С. 4447-4478.
4. Wei G., Ma P. X. Polymeric biomaterials for tissue engineering //Tissue engineering using ceramics and polymers. – Woodhead Publishing, 2014. – С. 35-66.
5. Mir M. et al. Synthetic polymeric biomaterials for wound healing: a review //Progress in biomaterials. – 2018. – Т. 7. – С. 1-21.
6. Jiménez A., Peltzer M., Ruseckaite R. (ed.). Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications. – Royal Society of Chemistry, 2015. – Т. 12.
7. Jamshidian M. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies //Comprehensive reviews in food science and food safety. – 2010. – V. 9. – №. 5. – P. 552-571.
8. Farah S., Anderson D. G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review //Advanced drug delivery reviews. – 2016. – V. 107. – P. 367-392.
9. DeStefano V., Khan S., Tabada A. Applications of PLA in modern medicine //Engineered Regeneration. – 2020. – V. 1. – P. 76-87.
10. Pourhajrezaei S. et al. Bioactive polymers: A comprehensive review on bone grafting biomaterials //International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – С. 134615.
11. Tajbakhsh S., Hajiali F. A comprehensive study on the fabrication and properties of biocomposites of poly (lactic acid)/ceramics for bone tissue engineering //Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Т. 70. – С. 897-912.
12. Hench L. L. et al. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials //Journal of biomedical materials research. – 1971. – Т. 5. – №. 6. – С. 117–141.
13. Hench L. L., Paschall H. A. Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle //Journal of biomedical materials research. – 1973. – Т. 7. – №. 3. – С. 25–42.

14. Habibovic P., de Groot K. Osteoinductive biomaterials—properties and relevance in bone repair //Journal of tissue engineering and regenerative medicine. – 2007. – T. 1. – №. 1. – C. 25–32.
15. Pang S. et al. High performing additively manufactured bone scaffolds based on copper substituted diopside //Materials & Design. – 2022. – T. 215. – C. 110480.
16. Srinath P., Abdul Azeem P., Venugopal Reddy K. Review on calcium silicate-based bioceramics in bone tissue engineering //International journal of applied ceramic technology. – 2020. – T. 17. – №. 5. – C. 2450–2464.
17. Zadehnajar P. et al. Recent advances on akermanite calcium-silicate ceramic for biomedical applications //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2021. – T. 18. – №. 6. – C. 1901–1920.
18. Nonami T., Tsutsumi S. Study of diopside ceramics for biomaterials // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1999. – T. 10. – №. 8. – C. 475-479.
19. Lin K. et al. Study of the mechanical property and in vitro biocompatibility of CaSiO₃ ceramics // Ceramics International. – 2005. – T. 31. – №. 2. – C. 323-326.
20. Collin M. S. et al. Solution combustion synthesis of functional diopside, akermanite, and merwinite bioceramics: Excellent biomineralization, mechanical strength, and antibacterial ability //Materials Today Communications. – 2021. – T. 27. – C. 102365.
21. Wu C., Chang J. Degradation, bioactivity, and cytocompatibility of diopside, akermanite, and bredigite ceramics //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials. – 2007. – T. 83. – №. 1. – C. 153–160.
22. Gao X. et al. Progress in electrospun composite nanofibers: composition, performance and applications for tissue engineering //Journal of Materials Chemistry B. – 2019. – T. 7. – №. 45. – C. 7075–7089.
23. Movahedi M. et al. Potential of novel electrospun core-shell structured polyurethane/starch (hyaluronic acid) nanofibers for skin tissue engineering: In vitro and in vivo evaluation //International journal of biological macromolecules. – 2020. – T. 146. – C. 627-637.
24. Tebyetekerwa M., Ramakrishna S. What is next for electrospinning? //Matter. – 2020. – T. 2. – №. 2. – C. 279–283.
25. Dziemidowicz K. et al. Electrospinning for healthcare: Recent advancements //Journal of Materials Chemistry B. – 2021. – T. 9. – №. 4. – C. 939–951.
26. Rahmati M. et al. Electrospinning for tissue engineering applications //Progress in Materials Science. – 2021. – T. 117. – C. 100721.

27. Lodish H. et al. Collagen: the fibrous proteins of the matrix // *Molecular cell biology*. – 2000. – T. 4. – C. 145-154.
28. Qi Y. et al. Electrospun hybrid nanofibrous meshes with adjustable performance for potential use in soft tissue engineering // *Textile Research Journal*. – 2022. – T. 92. – №. 9-10. – C. 1537–1549.
29. Wu S. et al. Tri-layered and gel-like nanofibrous scaffolds with anisotropic features for engineering heart valve leaflets // *Advanced healthcare materials*. – 2022. – T. 11. – №. 10. – C. 2200053.
30. Wu S. et al. Combining electrospinning with hot drawing process to fabricate high performance poly (L-lactic acid) nanofiber yarns for advanced nanostructured bio-textiles // *Biofabrication*. – 2021. – T. 13. – №. 4. – C. 045018.
31. Liu J. et al. Developing high strength poly (L-lactic acid) nanofiber yarns for biomedical textile materials: A comparative study of novel nanofiber yarns and traditional microfiber yarns // *Materials Letters*. – 2021. – T. 300. – C. 130229.
32. Luraghi A., Peri F., Moroni L. Electrospinning for drug delivery applications: A review // *Journal of Controlled release*. – 2021. – T. 334. – C. 463-484.
33. Wei L. et al. Large-scale and rapid preparation of nanofibrous meshes and their application for drug-loaded multilayer mucoadhesive patch fabrication for mouth ulcer treatment // *ACS applied materials & interfaces*. – 2019. – T. 11. – №. 32. – C. 28740–28751.
34. Xie J. et al. “Aligned-to-random” nanofiber scaffolds for mimicking the structure of the tendon-to-bone insertion site // *Nanoscale*. – 2010. – T. 2. – №. 6. – C. 923–926.
35. Meng Q. et al. Recent advances of electrospun nanofiber-enhanced hydrogel composite scaffolds in tissue engineering // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2024. – T. 123. – C. 112-127.
36. Savencu I. et al. Review of advances in polymeric wound dressing films // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – T. 168. – C. 105059.
37. Li T., Sun M., Wu S. State-of-the-art review of electrospun gelatin-based nanofiber dressings for wound healing applications // *Nanomaterials*. – 2022. – T. 12. – №. 5. – C. 784.
38. Zhu M. et al. Chondroinductive/chondroconductive peptides and their-functionalized biomaterials for cartilage tissue engineering // *Bioactive materials*. – 2022. – T. 9. – C. 221-238.
39. Huang J. et al. Advanced nanocomposite hydrogels for cartilage tissue engineering // *Gels*. – 2022. – T. 8. – №. 2. – C. 138.

40. Hao Z. et al. Supramolecular peptide nanofiber hydrogels for bone tissue engineering: from multihierarchical fabrications to comprehensive applications //Advanced Science. – 2022. – T. 9. – №. 11. – C. 2103820.
41. Wang H. et al. Biomimetic mineralized hydroxyapatite nanofiber-incorporated methacrylated gelatin hydrogel with improved mechanical and osteoinductive performances for bone regeneration //International Journal of Nanomedicine. – 2022. – C. 1511-1529.
42. Rinoldi C. et al. Mechanical and biochemical stimulation of 3D multilayered scaffolds for tendon tissue engineering //ACS biomaterials science & engineering. – 2019. – T. 5. – №. 6. – C. 2953–2964.
43. Xue W. et al. Anisotropic scaffolds for peripheral nerve and spinal cord regeneration // Bioactive materials. – 2021. – T. 6. – №. 11. – C. 4141-4160.
44. Song Y. H. et al. Recent advances in nanotherapeutic strategies for spinal cord injury repair //Advanced drug delivery reviews. – 2019. – T. 148. – C. 38-59.
45. Zizhou R., Wang X., Houshyar S. Review of polymeric biomimetic small-diameter vascular grafts to tackle intimal hyperplasia //ACS omega. – 2022. – T. 7. – №. 26. – C. 22125–22148.
46. Mayoral I. et al. Tissue engineered in-vitro vascular patch fabrication using hybrid 3D printing and electrospinning //Materials Today Bio. – 2022. – T. 14. – C. 100252.
47. Lim L. T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly (lactic acid) //Progress in polymer science. – 2008. – V. 33. – №. 8. – P. 820-852.
48. Perepelkin K. E. Polylactide fibres: Fabrication, properties, use, prospects. A review //Fibre Chemistry. – 2002. – V. 34. – №. 2. – P. 85-100.
49. Harris A. M., Lee E. C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity // Journal of applied polymer science. – 2008. – V. 107. – №. 4. – P. 2246-2255.
50. Raquez J. M. Polylactide (PLA)-based nanocomposites // Progress in Polymer Science. – 2013. – V. 38. – №. 10-11. – P. 1504-1542.
51. Mukherjee T., Kao N. PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review // Journal of Polymers and the Environment. – 2011. – V. 19. – №. 3. – P. 714.
52. Casalini T. A perspective on polylactic acid-based polymers use for nanoparticles synthesis and applications //Frontiers in bioengineering and biotechnology. – 2019. – V. 7. – P. 259.
53. Braun B., Dorgan J. R., Knauss D. M. Reactively compatibilized cellulosic polylactide microcomposites // Journal of Polymers and the Environment. – 2006. – V. 14. – №. 1. – P. 49-58.

54. Lee B. H. Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – №. 15-16. – P. 2573-2579.
55. Ganster J. Polylactic Acid: Tailored PLA Materials with Biobased Fibers // *Kunststoffe International-Online Magazine for Plastics*. – 2011. – V. 101. – №. 12. – P. 46.
56. Rhim J. W. Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting // *Journal of applied polymer science*. – 2006. – V. 101. – №. 6. – P. 3736-3742.
57. Yang B. et al. Ring opening precipitation polymerization for preparing polylactide particles with tunable size and porous structure and their application as chiral material // *Polymer*. – 2017. – T. 127. – C. 214-219.
58. Li F. J. et al. Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2015. – T. 26. – №. 5. – C. 465–475.
59. Jalali A., Huneault M. A., Elkoun S. Effect of molecular weight on the nucleation efficiency of poly (lactic acid) crystalline phases // *Journal of Polymer Research*. – 2017. – T. 24. – C. 1-11.
60. Zhao X. et al. Crystallization behaviors regulations and mechanical performances enhancement approaches of polylactic acid (PLA) biodegradable materials modified by organic nucleating agents // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – T. 233. – C. 123581.
61. Yang Z. T. et al. Preparation of super-toughened Poly (L-lactide) composites under elongational flow: A strategy for balancing stiffness and ductility // *Composites Science and Technology*. – 2021. – T. 208. – C. 108758.
62. Sun D. et al. Highly toughened biodegradable poly (L-lactic acid) composites with heat resistance and mechanical-damage-healing ability by adding poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) and carbon nanofibers // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – T. 424. – C. 130558.
63. Zhang H. et al. Achieving all-polylactide fibers with significantly enhanced heat resistance and tensile strength via in situ formation of nanofibrilized stereocomplex polylactide // *Polymer*. – 2019. – T. 166. – C. 13-20.
64. Gong Z. et al. A super-toughened poly (lactic acid)-based thermoplastic vulcanizate through incorporating modified SiO₂ nanoparticles // *Composites Science and Technology*. – 2022. – T. 226. – C. 109558.

65. Li S. et al. The improved foaming behavior of PLA caused by the enhanced rheology properties and crystallization behavior via synergistic effect of carbon nanotubes and graphene //Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – T. 139. – №. 13. – C. 51874.
66. Aouat T. et al. Morphological, mechanical, and thermal characterization of poly (lactic acid)/cellulose multifilament fibers prepared by melt spinning //Advances in Polymer Technology. – 2018. – T. 37. – №. 4. – C. 1193-1205.
67. Razavi M., Wang S. Q. Why is crystalline poly (lactic acid) brittle at room temperature? //Macromolecules. – 2019. – T. 52. – №. 14. – C. 5429-5441.
68. Ma B. et al. Effect of poly (lactic acid) crystallization on its mechanical and heat resistance performances //Polymer. – 2021. – T. 212. – C. 123280.
69. Zhang Z., Hatzikiriakos S. G. Flow-induced crystallization of polylactides //Journal of Rheology. – 2022. – T. 66. – №. 2. – C. 257-273.
70. Shim E., Pourdeyhimi B., Shiffler D. Process–structure–property relationship of melt spun poly (lactic acid) fibers produced in the spunbond process //Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – T. 133. – №. 47.
71. Huang W. et al. Facile and efficient formation of stereocomplex polylactide fibers drawn at low temperatures //Polymer. – 2022. – T. 246. – C. 124743.
72. Li P. et al. Fully biodegradable polylactide foams with ultrahigh expansion ratio and heat resistance for green packaging //International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – T. 183. – C. 222-234.
73. Crist B., Schultz J. M. Polymer spherulites: A critical review //Progress in Polymer Science. – 2016. – T. 56. – C. 1-63.
74. Lv T. et al. Thermal dynamics affected formation and dislocation of PDLA morphology //Polymer. – 2020. – T. 192. – C. 122318.
75. Shao J. et al. The morphology and spherulite growth of PLA stereocomplex in linear and branched PLLA/PDLA blends: effects of molecular weight and structure //CrystEngComm. – 2016. – T. 18. – №. 2. – C. 274-282.
76. Wang H. F. et al. Handedness of twisted lamella in banded spherulite of chiral polylactides and their blends //Macromolecules. – 2017. – T. 50. – №. 14. – C. 5466-5475.
77. Xu J. et al. Organization of twisting lamellar crystals in birefringent banded polymer spherulites: a mini-review //Crystals. – 2017. – T. 7. – №. 8. – C. 241.
78. Safandowska M., Rozanski A. Ring-banded spherulites in polylactide and its blends //Polymer Testing. – 2021. – T. 100. – C. 107230.

79. Masutani K., Kimura Y. PLA Synthesis and Polymerization //Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications. RSC polymer chemistry series. – 2015. – №. 12.
80. Sun L. et al. Stimulus-responsive shape memory materials: a review //Materials & Design. – 2012. – T. 33. – C. 577-640.
81. Huang W. M. et al. Shape memory materials //Materials today. – 2010. – T. 13. – №. 7-8. – C. 54-61.
82. Melly S. K. et al. Active composites based on shape memory polymers: overview, fabrication methods, applications, and future prospects //Journal of Materials Science. – 2020. – T. 55. – C. 10975-11051.
83. Pilate F. et al. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world //European Polymer Journal. – 2016. – T. 80. – C. 268-294.
84. Vernon L. B., Vernon H. M. Producing molded articles such as dentures from thermoplastic synthetic resins //US Pat. – 1941. – T. 2234993.
85. Rainer W. C. et al. Heat-shrinkable polyethylene //US Pat. – 1964. – T. 3144398.
86. Leng J. et al. Shape-memory polymers—a class of novel smart materials //MRS bulletin. – 2009. – T. 34. – №. 11. – C. 848-855.
87. Thakur S., Hu J. Polyurethane: a shape memory polymer (SMP) //Aspects of polyurethanes. – 2017. – C. 53-71.
88. Khalid M. Y. et al. 4D printing of shape memory polymer composites: A review on fabrication techniques, applications, and future perspectives //Journal of Manufacturing Processes. – 2022. – T. 81. – C. 759-797.
89. Wei W. et al. Recent advances and perspectives of shape memory polymer fibers //European Polymer Journal. – 2022. – T. 175. – C. 111385.
90. Balk M. et al. Recent advances in degradable lactide-based shape-memory polymers //Advanced drug delivery reviews. – 2016. – T. 107. – C. 136-152.
91. Lendlein A., Kelch S. Shape-memory polymers //Angewandte Chemie International Edition. – 2002. – T. 41. – №. 12. – C. 2034-2057.
92. Leng J. et al. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications //Progress in Materials Science. – 2011. – T. 56. – №. 7. – C. 1077-1135.
93. Salaris V. et al. Shape-memory materials via electrospinning: A review //Polymers. – 2022. – T. 14. – №. 5. – C. 995.
94. Singhal P. et al. Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications //Acta biomaterialia. – 2014. – T. 10. – №. 1. – C. 67-76.

95. Liaqat S. et al. Ethical Issues and Use of Animal Models in Dentistry-A Systematic Review: Animal studies, Ethical issues, Dentistry, Artificial Intelligence //Pakistan BioMedical Journal. – 2022. – C. 362-367.
96. Lu X., Cai W., Zhao L. C. Study on the shape memory behavior of poly (L-lactide) //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2005. – T. 475. – C. 2399-2402.
97. Wong Y. S., Venkatraman S. S. Recovery as a measure of oriented crystalline structure in poly (L-lactide) used as shape memory polymer //Acta Materialia. – 2010. – T. 58. – №. 1. – C. 49-58.
98. Petisco-Ferrero S. et al. The relevance of molecular weight in the design of amorphous biodegradable polymers with optimized shape memory effect //Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2016. – T. 61. – C. 541-553.
99. Jing Z. et al. Biocompatible polyurethanes with thermally-induced shape memory properties derived from three-arm branched poly (ϵ -caprolactone-co- γ -butyrolactone)-b-poly (lactide) block copolymers //European Polymer Journal. – 2024. – T. 206. – C. 112753.
100. Hashimoto K., Kurokawa N., Hotta A. Controlling the switching temperature of biodegradable shape memory polymers composed of stereocomplex polylactide/poly (D, L-lactide-co- ϵ -caprolactone) blends //Polymer. – 2021. – T. 233. – C. 124190.
101. Dogan S. K. et al. Thermally induced shape memory behavior, enzymatic degradation and biocompatibility of PLA/TPU blends:“Effects of compatibilization” //Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2017. – T. 71. – C. 349-361.
102. Peponi L. et al. Thermally-activated shape memory effect on biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blend reinforced with hydroxyapatite //Polymer degradation and stability. – 2018. – T. 151. – C. 36-51.
103. Gallos A. et al. Blending ferulic acid derivatives and polylactic acid into biobased and transparent elastomeric materials with shape memory properties //Biomacromolecules. – 2021. – T. 22. – №. 4. – C. 1568-1578.
104. Hu X. L. et al. In vitro degradation behavior of shape memory PLLA-TMC random copolymers //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – T. 615. – C. 126220.
105. Navarro-Baena I. et al. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior //Polymer degradation and stability. – 2016. – T. 132. – C. 97-108.
106. Molina B. G. et al. Thermally-induced shape memory behavior of polylactic acid/polycaprolactone blends //European Polymer Journal. – 2023. – T. 196. – C. 112230.

107. Wang Y. et al. Photoresponsive triple shape memory polymers with a self-healing function based on poly (lactic acid)/polycaprolactone blends //Polymer Testing. – 2023. – T. 120. – C. 107966.
108. Ding Y. et al. Improvement of the mechanical and shape memory properties in polylactide/polyethylene glycol blends by reactive graphene oxide //International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – T. 253. – C. 127346.
109. Yilmaz M., Pekdemir M. E., Öner E. Ö. Evaluation of Pb doped Poly (lactic acid)(PLA)/Poly (ethylene glycol)(PEG) blend composites regarding physicochemical and radiation shielding properties //Radiation Physics and Chemistry. – 2023. – T. 202. – C. 110509.
110. Song M. et al. Compatibilised and toughened of PLA/PCL blends via modified-chitosan linking amorphous regions: 4D printing and shape memory processes //Polymer Testing. – 2023. – T. 125. – C. 108105.
111. Venkatesan J., Kim S. K. Nano-hydroxyapatite composite biomaterials for bone tissue engineering—a review //Journal of biomedical nanotechnology. – 2014. – T. 10. – №. 10. – C. 3124-3140.
112. Senatov F. S. et al. Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds //Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2016. – T. 57. – C. 139-148.
113. Dong K. et al. Electro-induced shape memory effect of 4D printed auxetic composite using PLA/TPU/CNT filament embedded synergistically with continuous carbon fiber: A theoretical & experimental analysis //Composites Part B: Engineering. – 2021. – T. 220. – C. 108994.
114. Fong M. O. et al. Multifunctional Roles of Iron Oxide Nanoparticles in a Reversible Shape-Memory Composite //Advanced Functional Materials. – 2024. – C. 2418409.
115. Zimina A. et al. Impact of CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties and Shape Memory Effect of Polylactide //Journal of Composites Science. – 2024. – T. 8. – №. 2. – C. 48.
116. Liu S. et al. Preparation and characterization of aspirin-loaded polylactic acid/graphene oxide biomimetic nanofibrous scaffolds //Polymer. – 2020. – T. 211. – C. 123093.
117. Song X. et al. Properties of poly (lactic acid)/walnut shell/hydroxyapatite composites prepared with fused deposition modeling //Scientific Reports. – 2022. – T. 12. – №. 1. – C. 11563.
118. Ricci A. et al. Graphene-oxide-enriched biomaterials: a focus on osteo and chondroinductive properties and immunomodulation //Materials. – 2022. – T. 15. – №. 6. – C. 2229.

119. Souza I. E. P. et al. Short review on the use of graphene as a biomaterial–PROSPECTS, and CHALLENGES in Brazil //Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – T. 19. – C. 2410-2430.
120. Belaid H. et al. Development of new biocompatible 3D printed graphene oxide-based scaffolds //Materials Science and Engineering: C. – 2020. – T. 110. – C. 110595.
121. Nanjundappa V. S. et al. Efficient strategies to produce Graphene and functionalized graphene materials: A review //Applied Surface Science Advances. – 2023. – T. 14. – C. 100386.
122. Ahmed A. et al. Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2023. – T. 165. – C. 107373.
123. Medeiros F. S. et al. Reduced graphene oxide as an adhesion enhancer of fusion-bonded epoxy coatings //Progress in Organic Coatings. – 2022. – T. 171. – C. 107057.
124. Yücer S., Sarac B., Ciftci F. Tissue Engineering and Biosensing Applications of Carbon-Based Nanomaterials //Biomedical Engineering Advances. – 2025. – C. 100145.
125. Liu D. et al. Graphite oxide-driven miscibility in PVDF/PMMA blends: Assessment through dynamic rheology method //European Polymer Journal. – 2017. – T. 96. – C. 232-247.
126. Guo W. et al. 3D printed TPMS structural PLA/GO scaffold: Process parameter optimization, porous structure, mechanical and biological properties //Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2023. – T. 142. – C. 105848.
127. Kang Y. et al. Crystallization, rheology behavior, and antibacterial application of graphene oxide-graft-poly (L-lactide)/poly (L-lactide) nanocomposites //Applied Surface Science. – 2018. – T. 451. – C. 315-324.
128. Rejali A., Ebrahimian-Hosseiniabadi M., Kharazi A. Z. Polyglycerol Sebacate/polycaprolactone/reduced graphene oxide composite scaffold for myocardial tissue engineering //Heliyon. – 2024. – T. 10. – №. 19.
129. Bil M. et al. Design and in vitro evaluation of electrospun shape memory polyurethanes for self-fitting tissue engineering grafts and drug delivery systems //Materials Science and Engineering: C. – 2020. – T. 110. – C. 110675.
130. Seo H. J. et al. Energy harvesting and storage using highly durable Biomass-Based artificial muscle fibers via shape memory effect //Chemical Engineering Journal. – 2025. – T. 504. – C. 158850.
131. Leonés A. et al. Shape memory effect on electrospun PLA-based fibers tailoring their thermal response //European Polymer Journal. – 2019. – T. 117. – C. 217-226.

132. Choudhary R. et al. Designing of porous PMMA/diopside bone cement for non-load bearing applications //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2020. – Т. 8. – №. 3. – С. 862-872.
133. Shanin M.M., Olley R.H., Blisset M.J. Refinement of etching techniques to reveal lamellar profiles in polyethylene banded spherulites. // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, – 1999. – Т. 37. – С. 2279-2286.
134. Gholami R. et al. Development of a laser induced graphene (LIG) and polylactic acid (PLA) shape memory polymer composite with simultaneous multi-stimuli response and deformation self-sensing characteristics //Nanoscale Advances. – 2024. – Т. 6. – №. 19. – С. 4865-4876.
135. Liu Y. et al. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites // Mechanics of Materials. – 2004. – Т. 36. – №. 10. – С. 929-940.
136. Wei Z. G., Sandstroröm R., Miyazaki S. Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems: Part I Shape-memory materials // Journal of materials science. – 1998. – Т. 33. – №. 15. – С. 3743-3762.
137. Отчет о НИОКР, грант РФФ 21-73-20205: «Исследование operando эволюции структурных элементов в композитных и гибридных полимер-матричных материалах в процессе развития эффекта памяти формы», 2023.
138. Chen D., Zhen W. Performance, interfacial compatibility testing and rheonaut technology analysis for simultaneous rheology and FTIR of poly (lactic acid)/modified saponite nanocomposites //Polymer Testing. – 2021. – Т. 100. – С. 107232.
139. Bulygina I. N. et al. In vitro evaluation of doxorubicin release from diopside particles on MG-63 and HF spheroids as a 3D model of tumor and healthy tissues //Toxicology in Vitro. – 2024. – Т. 98. – С. 105830.
140. Kovaleva P. et al. Realization of the shape memory effect in a composite material PLA/Diopside with different supramolecular structures // Polymer. – 2024. – Т. 315. – С. 127831.
141. Goff J. P. Invited review: Mineral absorption mechanisms, mineral interactions that affect acid–base and antioxidant status, and diet considerations to improve mineral status //Journal of dairy science. – 2018. – Т. 101. – №. 4. – С. 2763-2813.
142. Gong X. et al. Investigating the crystallization behavior of poly (lactic acid) using CdSe/ZnS quantum dots as heterogeneous nucleating agents //Composites Part B: Engineering. – 2016. – Т. 91. – С. 103-110.
143. Chai H. et al. The fabrication of polylactide/cellulose nanocomposites with enhanced crystallization and mechanical properties //International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Т. 155. – С. 1578-1588.

144. Wang J. et al. Cross-linking degree modulation of 4D printed continuous fiber reinforced thermosetting shape memory polymer composites with superior load bearing and shape memory effects //Materials Today Chemistry. – 2023. – Т. 34. – С. 101790.
145. Xu J., Song J. Thermal responsive shape memory polymers for biomedical applications //Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges. – 2011. – С. 125-142.
146. Molavi F. K. et al. Nanocomposites based on poly (L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone) blends with triple-shape memory behavior: effect of the incorporation of graphene nanoplatelets (GNPs) //Composites Science and Technology. – 2017. – Т. 151. – С. 219-227.
147. Отчет о НИОКР, грант РФФ 21-73-20205: «Исследование operando эволюции структурных элементов в композитных и гибридных полимер-матричных материалах в процессе развития эффекта памяти формы», 2024.
148. Navarro-Baena I. et al. Crystallization behavior of diblock copolymers based on PCL and PLLA biopolymers //Applied Crystallography. – 2014. – Т. 47. – №. 6. – С. 1948-1957.
149. Zhukova P. A. et al. Polymer composite materials based on polylactide with a shape memory effect for “self-fitting” bone implants //Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 14. – С. 2367.
150. Huang Y. et al. Fabrication of melt-spun fibers from irradiation modified biocompatible PLA/PCL blends //European Polymer Journal. – 2022. – Т. 162. – С. 110895
151. Xie X. et al. Electrospinning nanofiber scaffolds for soft and hard tissue regeneration //Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Т. 59. – С. 243-261.
152. Mohammadalizadeh Z., Bahremandi-Toloue E., Karbasi S. Recent advances in modification strategies of pre-and post-electrospinning of nanofiber scaffolds in tissue engineering //Reactive and Functional Polymers. – 2022. – Т. 172. – С. 105202.
153. Wang E. et al. Effect of graphene oxide-carbon nanotube hybrid filler on the mechanical property and thermal response speed of shape memory epoxy composites //Composites Science and Technology. – 2019. – Т. 169. – С. 209-216.
154. Raslan A. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide-based scaffolds in regenerative medicine //International journal of pharmaceutics. – 2020. – Т. 580. – С. 119226.
155. Liu R. et al. Electrical stimulation mediated the neurite outgrowth of PC-12 cells on the conductive polylactic acid/reduced graphene oxide/polypyrrole composite nanofibers //Applied Surface Science. – 2021. – Т. 560. – С. 149965.
156. Sharma A. et al. Modified graphene oxide nanoplates reinforced 3D printed multifunctional scaffold for bone tissue engineering // Biomaterials Advances. – 2022. – Т. 134. – С. 112587.

157. Kovaleva P. A. et al. Shape memory effect in hybrid polylactide-based polymer scaffolds functionalized with reduced graphene oxide for tissue engineering //European Polymer Journal. – 2022. – T. 181. – C. 111694.
158. Imani F. et al. PLA electrospun nanofibers modified with polypyrrole-grafted gelatin as bioactive electroconductive scaffold //Polymer. – 2021. – T. 218. – C. 123487.
159. Shuai C. et al. Accelerated degradation of HAP/PLLA bone scaffold by PGA blending facilitates bioactivity and osteoconductivity //Bioactive Materials. – 2021. – T. 6. – №. 2. – C. 490-502.
160. Elzubair A. et al. The physical characterization of a thermoplastic polymer for endodontic obturation //Journal of dentistry. – 2006. – T. 34. – №. 10. – C. 784-789.
161. Singla R., Mehta R. Preparation and characterization of polylactic acid-based biodegradable blends processed under microwave radiation //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2012. – T. 51. – №. 10. – C. 1014-1017.
162. Yuniarto K. et al. Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend //AIP conference proceedings. – AIP Publishing, 2016. – T. 1725. – №. 1.
163. Cuiffo M. A. et al. Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure //Applied Sciences. – 2017. – T. 7. – №. 6. – C. 579.
164. Sharma N. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application //Macromolecular symposia. – 2017. – T. 376. – №. 1. – C. 1700006.
165. Marei N. H. et al. Mesenchymal stem cells growth and proliferation enhancement using PLA vs PCL based nanofibrous scaffolds //International journal of biological macromolecules. – 2016. – T. 93. – C. 9-19.
166. Feng P. et al. Hydroxyapatite nanoparticles in situ grown on carbon nanotube as a reinforcement for poly (ϵ -caprolactone) bone scaffold //Materials Today Advances. – 2022. – T. 15. – C. 100272.
167. Gupta B. et al. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication //Scientific reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 45030.
168. Hu X., Xu H. S., Li Z. M. Morphology and Properties of Poly (l-Lactide)(PLLA) Filled with Hollow Glass Beads //Macromolecular Materials and Engineering. – 2007. – T. 292. – №. 5. – C. 646-654.
169. Sonseca A. et al. Electrospinning of biodegradable polylactide/hydroxyapatite nanofibers: Study on the morphology, crystallinity structure and thermal stability //Polymer degradation and stability. – 2012. – T. 97. – №. 10. – C. 2052-2059.

170. Wang C. et al. Correlation between processing parameters and microstructure of electrospun poly (D, L-lactic acid) nanofibers //Polymer. – 2009. – T. 50. – №. 25. – C. 6100-6110.
171. Liu L. et al. Effects of hard and soft components on the structure formation, crystallization behavior and mechanical properties of electrospun poly (L-lactic acid) nanofibers //Polymer. – 2013. – T. 54. – №. 19. – C. 5250-5256.
172. Maurya M. R. et al. Engineering PLA-MXene nanocomposite with balanced mechanical properties for enhanced shape memory effect //Journal of Polymer Research. – 2024. – T. 31. – №. 11. – C. 1-10.
173. Chen H. et al. Shear yielding and crazing in dry and wet amorphous PLA at body temperature //Polymer. – 2023. – T. 289. – C. 126477.
174. Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory //The Journal of chemical physics. – 1939. – T. 7. – №. 12. – C. 1103-1112.
175. Sun Y., Mishnaevsky Jr L. Healable polymer blends: Computational analysis of damage and healing mechanisms //International Journal of Mechanical Sciences. – 2025. – T. 287. – C. 109938.
176. Jonas J. J. et al. The Avrami kinetics of dynamic recrystallization //Acta materialia. – 2009. – T. 57. – №. 9. – C. 2748-2756.
177. Souza P. M. et al. An analysis of the forgeability of Ti-10V-2Fe-3Al β titanium alloy using a combined Estrin Mecking and Avrami material constitutive model //International Journal of Mechanical Sciences. – 2022. – T. 216. – C. 106975.
178. Kang S. et al. A spectroscopic analysis of poly (lactic acid) structure //Macromolecules. – 2001. – T. 34. – №. 13. – C. 4542-4548.
179. Mijović J., Sy J. W. Molecular dynamics during crystallization of poly (L-lactic acid) as studied by broad-band dielectric relaxation spectroscopy //Macromolecules. – 2002. – T. 35. – №. 16. – C. 6370-6376.
180. Meaurio E., López-Rodríguez N., Sarasua J. R. Infrared spectrum of poly (L-lactide): Application to crystallinity studies //Macromolecules. – 2006. – T. 39. – №. 26. – C. 9291-9301.
181. Branciforti M. C. et al. Characterization of nano-structured poly (D, L-lactic acid) nonwoven mats obtained from different solutions by electrospinning //Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2009. – T. 48. – №. 6. – C. 1222-1240.
182. Ribeiro C. et al. Tailoring the morphology and crystallinity of poly (L-lactide acid) electrospun membranes //Science and Technology of Advanced Materials. – 2011. – T. 12. – №. 1. – C. 015001.

183. Lebedev S. M. Manufacturing poly (lactic acid)/metal composites and their characterization //The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – T. 102. – C. 3213-3216.
184. Díez-Pascual A. M. Antimicrobial polymer-based materials for food packaging applications //Polymers. – 2020. – T. 12. – №. 4. – C. 731.
185. Rodríguez-García M. E. et al. Effect of the crystal size on the X-ray diffraction patterns of isolated starches //Preprint. Corpus ID. – 2018. – T. 119495259.
186. Murthy N. S. X-ray Diffraction from Polymers //Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing. – 2016. – C. 14-36.

Общество с ограниченной ответственностью
«Ветеринарный онкологический научный центр»
(ООО «ВОНЦ»)
115522 Москва Каширское шоссе, 24 строение 10
ИНН 9724012487 КПП 772401001
Тел: +7 495 989 11 41
bio@biocontrol.ru

АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертации Ковалевой Полины Александровны «Реализация эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе полилактида для применения в тканевой инженерии»

Настоящий акт подтверждает использование результатов кандидатской диссертации Ковалевой Полины Александровны «Реализация эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе полилактида для применения в тканевой инженерии», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в работе ООО «ВОНЦ».

Полученные результаты используются в процессе проведения учебных занятий слушателям курсов повышения квалификации, проводимых Школой постдипломного образования им. В.Н. Митина, а также при чтении лекций ветеринарным врачам по различным направлениям ветеринарной медицины. По результатам указанной диссертационной работы разрабатываются прототипы медицинских изделий из биоактивного композиционного материала на основе полилактида, перспективных для применения для ортопедии и хирургии мелких домашних животных.

Главный врач, к.б.н.



Корнюшенков Е.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Директор института

Биомедицинской инженерии

НИТУ МИСИС

Ф.С. Сенатов

«23» апреля 2025 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Ковалевой П. А. в учебный процесс в институте Биомедицинской инженерии

Настоящий Акт составлен в том, что в учебном процессе в институте Биомедицинской инженерии НИТУ МИСИС применяются результаты диссертационной работы Ковалевой П. А. на тему «Реализация эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе полилактида для применения в тканевой инженерии», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по направлению 1.3.8 «Физика конденсированного состояния».

В частности, при подготовке магистров по направлениям 15.04.01 Технологические машины и оборудование профиль «Биомедицинская инженерия и биофабрикация» и 19.04.01 Биотехнология профиль «Нейроинженерия и тераностика» используются теоретические и экспериментальные основы исследования полимерных материалов с эффектом памяти формы для проведения учебного модуля «Биоматериаловедение»; по направлению 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов профиль «Биоматериаловедение» используются теоретические модели и экспериментальные данные о реализации эффекта памяти формы в полимерных материалах для проведения учебного модуля «Полимерные материалы медицинского назначения».

Заместитель директора
института БиоИнж
по учебной работе



С.В. Подгорная