

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

На правах рукописи

Черемных Анна Игоревна

Надмолекулярная организация и термомеханические свойства магнитоактивируемых
композиционных материалов с эффектом памяти формы на основе полилактида для
биомедицинских применений

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 – 2026

Содержание

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
Введение	6
Глава 1 Аналитический обзор литературы	13
1.1 Полимеры с памятью формы.....	13
1.1.1 Структура и механизм действия ППФ	15
1.1.2 Модели ЭПФ в полимерах.....	18
1.1.2.1 Модели вязкоупругого поведения ППФ	18
1.1.2.2 Модели фазовых переходов.....	19
1.1.2.3 Новые конститутивные модели.....	22
1.2 Роль надмолекулярной структуры в реализации ЭПФ	23
1.2.1 Методы исследования надмолекулярной структуры полимеров	28
1.3 Полилактид как материал с ЭПФ.....	33
1.3.1 Механические свойства ПЛА	35
1.3.2 Физические свойства ПЛА	36
1.3.3 Химические свойства ПЛА.....	37
1.3.4 Кристаллическая структура ПЛА	37
1.4 Композиционные материалы на основе ПЛА	38
1.4.1 Полимерные наполнители	39
1.4.2 Металлические наполнители.....	39
1.4.3 Керамические наполнители	40
1.4.4 Наночастицы	41
1.5 Получение композиционных материалов на основе ПЛА	42
1.6 Применение композиционных материалов на основе ПЛА в медицине	44
1.7 Постановка задач работы.....	46
Глава 2 Материалы и методы исследования.....	48
2.1 Объекты и материалы	48
2.1.1 Термоактивируемая фаза	48
2.1.2 Активирующая жесткая фаза	48
2.2 Методы получения композиционных материалов	48
2.2.1 Литье из раствора	49
2.2.2 Экструзия	50
2.3 Методы исследования	51
2.3.1 Исследование структуры материалов.....	51

2.3.1.1 Определение тепловых свойств	52
2.3.1.2 Исследование морфологии и надмолекулярной структуры	52
2.3.1.3 Исследование кристаллической структуры	53
2.3.2 Исследование параметров ЭПФ.....	54
2.3.2.1 Оценка степени восстановления формы методом «U-shape» теста.....	54
2.3.2.2 Исследование термомеханических свойств и параметров активации ЭПФ	55
2.3.2.2.1 Анализ вязкоупругого поведения и энергии активации ЭПФ	55
2.3.2.2.2 Измерение параметров ЭПФ	56
2.4 Исследование поведения материалов в ВЧПМП	56
2.5 Исследование аспектов биосовместимости <i>in vitro</i>	58
Глава 3 Изучение роли условий кристаллизации и стеклования на ЭПФ в композиционных материалах ПЛА/ФК	63
3.1 Анализ теплофизических характеристик методом дифференциальной сканирующей калориметрии	63
3.2 Определение параметров ЭПФ при использовании «U-shape» теста и динамического механического анализа	67
3.2.1 «U-shape» тест для расчета коэффициента восстановления формы.....	67
3.2.2 Динамический механический анализ для определения реактивных напряжений ...	71
3.2.3 Оценка кажущейся энергии активации ЭПФ	72
3.3 Исследование надмолекулярной структуры ПЛА с различным содержанием ФК методом СЭМ.....	78
Выводы по главе 3	84
Глава 4 Исследование изменений в надмолекулярной структуре композиционных материалов в процессе реализации ЭПФ	85
Выводы по главе 4	91
Глава 5 Влияние пластификатора на параметры ЭПФ	92
5.1 Исследование надмолекулярной структуры и тепловых характеристик композиционных материалов ПЛА/ПЭГ	92
5.2 Определение параметров ЭПФ композиционных материалов ПЛА/ПЭГ	98
5.3 Исследование надмолекулярной структуры и термомеханических характеристик трехкомпонентных композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК.....	102
5.4 Исследования структуры трехкомпонентной системы ПЛА/ПЭГ/ФК на разных этапах реализации ЭПФ в зависимости от механической деформации и температуры	109
5.5 Пространство структурных состояний и иерархия надмолекулярной организации в композиционных материалах на основе ПЛА	117

5.6 Подбор оптимального состава трехкомпонентного композиционного материала методом корреляционного анализа, линейной и полиномиальной регрессии	121
Выходы по Главе 5	123
Глава 6 Функциональные свойства и биосовместимость композиционных материалов ПЛА/ФК.....	126
6.1 Реализация ЭПФ в композиционных материалах при воздействии ВЧПМП	126
6.2 Исследование аспектов биосовместимости материалов <i>in vitro</i>	129
6.2.1 Оценка цитотоксичности НЧ ФК.....	129
6.2.2 Анализ гемолитической активности НЧ ФК	130
6.2.3 Оценка цитотоксичности образцов ПЛА/ФК	131
6.2.4 Анализ гемотоксичности образцов ПЛА/ФК	132
Выходы по Главе 6	133
Заключение.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ А	151
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	152

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ	—	Атомно-силовая микроскопия
ВЧПМП	—	Высокочастотное переменное магнитное поле
ГАП	—	Гидроксиапатит
ДМА	—	Динамический механический анализ
ДСК	—	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ММСК	—	Мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки
НЧ	—	Наночастицы
ПАВ	—	Поверхностно-активное вещество
ПГБ	—	Полигидроксибутират
ПКЛ	—	Поликапролактон
ПЛА	—	Полилактид
ПО	—	Программное обеспечение
ПОМ	—	Поляризационная оптическая микроскопия
ПП	—	Полипропилен
ППФ	—	Полимеры с памятью формы
ПУ	—	Полиуретан
ПЭ	—	Полиэтилен
ПЭГ	—	Полиэтиленгликоль
ПЭМ	—	Просвечивающая электронная микроскопия
РФА	—	Рентгенофазовый анализ
СЭМ	—	Сканирующая электронная микроскопия
УНТ	—	Углеродные нанотрубки
ФК	—	Феррит кобальта, CoFe_2O_4
ЭПФ	—	Эффект памяти формы
DPBS	—	Dulbecco's phosphate buffered saline, фосфатно-солевой буфер Дульбекко
FDM	—	Fused deposition modelling, метод послойного наплавления материала
LDH	—	Lactate dehydrogenase, лактатдегидрогеназа
MTS	—	(3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2Н-тетразолиум)
PBS	—	Phosphate buffered saline, фосфатно-солевой буфер

Введение

В современной биомедицинской инженерии разработка имплантационных систем на основе полимеров занимает ведущее положение. Выбор полимерных материалов для клинического применения обоснован их уникальными характеристиками и функциональными преимуществами. В отличие от большинства металлических материалов, широко применяющихся в медицине, ряд полимеров обладает способностью к контролируемой биорезорбции, что исключает необходимость повторных операций по удалению. Кроме того, полимерные системы предоставляют более широкие возможности для направленной модификации поверхности и объемных свойств, позволяя тонко настраивать их механические, физико-химические свойства и биоактивность под конкретные задачи регенеративной медицины.

В фокусе современных исследований находятся полимеры с эффектом памяти формы. Эффект памяти формы (ЭПФ) представляет собой функциональную особенность материалов, заключающуюся в возможности под влиянием внешних стимулов (температуры, магнитного поля и пр.) восстановления исходной конфигурации после ее временного изменения. В биомедицинской инженерии, при разработке устройств для малоинвазивной хирургии, нашли применение полимеры с памятью формы (ППФ). В сравнении с металлическими сплавами с памятью формы, обладающими сопоставимыми свойствами и более высокими восстанавливающими напряжениями, ППФ характеризуются более высоким показателем обратимой деформации, что минимизирует их повреждающее воздействие на биологические структуры. Среди множества видов ППФ – поликарбонат, полиэтилены, полиуретаны и полиакрилаты, – особое место занимает полилактид (ПЛА). Именно он стал золотым стандартом для биомедицинских применений благодаря уникальному сочетанию биосовместимости, биоразлагаемости, возможности регулирования механических характеристик, а также простотой переработки и модификации различными методами.

Для медицинского применения ПЛА важна оптимизация его термоактивации. ЭПФ в ПЛА обусловлен его способностью к термо-индуцированному переходу из стеклообразного в высокоэластичное состояние: кристаллическая фаза фиксирует форму, а аморфная – обеспечивает восстановление. Хотя нагрев выше температуры стеклования T_g ($\sim 55\text{--}60^\circ\text{C}$) активирует ЭПФ, такой температурный режим неприемлем для клинического использования из-за риска повреждения окружающих тканей.

Наиболее перспективным решением данной проблемы является косвенный нагрев с помощью магнитного поля, достигаемый путем введения магнитных наночастиц в

полимерную матрицу. Этот метод обеспечивает локальный и контролируемый нагрев материала имплантата, что особенно важно для эндоскопических и эндоваскулярных устройств, таких как клипсы для мягких тканей или стенты для кровеносных сосудов. Для дистанционной активации ЭПФ в ПЛА магнитным полем могут использоваться различные магнитные наночастицы, включая оксиды железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ферриты никеля (NiFe_2O_4) и кобальта (CoFe_2O_4). Наибольшую эффективность демонстрируют наночастицы феррита кобальта (НЧ ФК) благодаря их высокому магнитному моменту, биосовместимости и стабильности в полимерной матрице.

Однако даже при использовании косвенного нагрева магнитным полем высокая исходная температура активации ПЛА остается проблемой. Для безопасного применения в организме (при $\sim 37^\circ\text{C}$) необходимо снижение T_g , которое достигается введением пластификаторов – таких как полиэтиленгликоль (ПЭГ), поликапролактон (ПКЛ) или цитратные эфиры. Эти добавки увеличивают подвижность полимерных цепей, снижая T_g до $35\text{--}45^\circ\text{C}$. Пластификация также позволяет настраивать температуру восстановления формы под конкретные медицинские требования.

Однако для широкого внедрения этих перспективных материалов требуется решение ряда фундаментальных задач. В частности, остаются недостаточно изученными структурные изменения на надмолекулярном уровне, сопровождающие реализацию ЭПФ, а также их взаимосвязь с функциональными характеристиками материала. Отсутствие систематических данных о влиянии состава, методов обработки и условий активации на параметры ЭПФ (степень восстановления формы, скорость срабатывания, реактивных напряжений) существенно ограничивает возможности целенаправленного проектирования медицинских устройств с заданными свойствами.

Настоящее исследование направлено на комплексное изучение структурно-функциональных взаимосвязей в композиционных материалах на основе ПЛА, модифицированных полиэтиленгликолем и наночастицами феррита кобальта. Особое внимание уделяется анализу эволюции надмолекулярной структуры при реализации ЭПФ и разработке подходов к управлению функциональными характеристиками материала. Полученные результаты позволят создать научную основу для разработки нового поколения биомедицинских имплантируемых устройств с программируемыми свойствами, что в перспективе может существенно сократить сроки реабилитации пациентов и улучшить клинические исходы оперативных вмешательств.

Соответствие данного исследования современным научным приоритетам подтверждается его выполнением в рамках грантов Российского Научного Фонда (РНФ):

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

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

Целью диссертационного исследования является выявление взаимосвязи в процессах формирования и трансформации надмолекулярной структуры в композиционных материалах на основе полилактида, наночастиц феррита кобальта и полиэтиленгликоля при реализации эффекта памяти формы для разработки научных основ управления их функциональными свойствами в биомедицинских целях.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка подхода к дистанционной активации эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе полилактида под воздействием высокочастотного переменного магнитного поля, включая оценку скорости нагрева и степени восстановления формы;
2. Установление закономерностей управления надмолекулярной организацией и степенью кристалличности полимерных композиционных материалов при их формировании для максимизации реактивных напряжений, проявляемых при восстановлении ими первоначальной формы;
3. Изучение комплексного влияния условий получения и состава композиционного материала на организацию надмолекулярной структуры полилактида, степень кристалличности и параметры эффекта памяти формы;
4. Выявление закономерностей перестройки надмолекулярной структуры композиционных материалов в ходе термомеханических циклов, связанных с ЭПФ;
5. Проведение *in vitro* исследований для оценки цитосовместимости материалов и возможности их применения для создания биомедицинских устройств.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующих результатах:

– впервые установлены закономерности формирования надмолекулярной структуры, степени кристалличности и параметров эффекта памяти формы (температура активации, реактивные напряжения, степень восстановления) в зависимости от метода получения

(литъе из раствора/экструзия) и соотношения компонентов композиционных материалов ПЛА/ФК и ПЛА/ПЭГ/ФК;

- на основе выявленных закономерностей впервые построена структурная диаграмма (пространство состояний) в координатах «концентрация наполнителя – степень кристалличности», которая позволяет выделить области существования различных типов надмолекулярной структуры и связать их с параметрами эффекта памяти формы, что служит инструментом для целенаправленного проектирования материалов;
- продемонстрирована возможность дистанционной активации эффекта памяти формы в композиционном материале на основе полилактида под воздействием высокочастотного переменного магнитного поля за счет нагревания наночастиц феррита кобальта;
- разработаны критерии оптимизации состава для медицинских применений: определены пороговые концентрации НЧ ФК (5–7 масс. %) для баланса «скорость нагрева–биосовместимость»; методом корреляционного анализа, линейной и полиномиальной регрессии установлены пределы пластификации ПЭГ (8–12 масс. %) для сохранения механических свойств.

Практическая значимость работы. Разработанные композиционные материалы демонстрируют высокий потенциал для изготовления самопозиционирующихся медицинских устройств, таких как самофиксирующиеся ортопедические имплантаты и регулируемые фиксаторы биологических тканей. Введение нанодисперсного феррита кобальта в матрицу полилактида обеспечивает возможность дистанционного управления эффектом памяти формы под действием высокочастотного переменного магнитного поля, что потенциально позволяет снижать инвазивность хирургических вмешательств. Лабораторные исследования *in vitro* подтвердили отсутствие выраженного токсического действия на клетки и минимальный гемолитический эффект. Экспериментально доказана способность композиционного материала (на примере кольцевидной клипсы) восстанавливать первоначальную конфигурацию в присутствии тканей тонкого кишечника лабораторных животных, что подтверждает реализуемость предложенного подхода в прикладных биомедицинских системах.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между методом получения, структурными особенностями и функциональными характеристиками разработанных композиционных материалов. В работе детально изучены корреляции между составом композиционных материалов, методами их получения

и ключевыми параметрами эффекта памяти формы, включая величину реактивных напряжений, степень восстановления первоначальной формы и кажущуюся энергию активации. Особое внимание уделено анализу трансформаций надмолекулярной структуры материалов: в зависимости от применяемого способа получения и компонентного состава, и в ходе термомеханических воздействий, сопровождающих реализацию эффекта памяти формы. Полученные результаты вносят значительный вклад в фундаментальное понимание структурно-функциональных зависимостей в полимерных системах с памятью формы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Введение наночастиц феррита кобальта в матрицу полилактида обеспечивает дистанционную активацию эффекта памяти формы в высокочастотном переменном магнитном поле, что также подтверждено *in vitro* на модели кишечника мыши;
2. Установленные закономерности изменения структурных характеристик и параметров эффекта памяти формы в зависимости от состава и методов формирования композиционных материалов на основе ПЛА/ФК и ПЛА/ПЭГ/ФК легли в основу построения диаграммы структурных состояний, которая позволяет целенаправленно подбирать состав и термомеханические параметры материалов для достижения заданных свойств;
3. Пластификация ПЛА полиэтиленгликолем снижает температуру активации эффекта памяти формы, тогда как совместное введение ПЭГ и наночастиц феррита кобальта компенсирует падение реактивных напряжений. Показано, что при содержании ПЭГ около 10 масс. % и НЧ ФК около 5 масс. % формируется трёхкомпонентная система ПЛА/ПЭГ/ФК с температурой активации эффекта памяти формы порядка 47 °С и реактивными напряжениями порядка 3,4 МПа при степени восстановления формы до 91 %;
4. При реализации эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе ПЛА/ФК установлены различные процессы структурной перестройки, зависящие от надмолекулярной организации: в преимущественно аморфных экструдированных материалах преобладают процессы кавитации и вязкоупругой деформации аморфной фазы, тогда как в литых материалах со сферолитной структурой доминирует крейзинг в окрестности границ кристаллитов. Показано, что при восстановлении формы происходит «схлопывание» дефектов с частичным сохранением ориентационной упорядоченности макромолекул, что обеспечивает высокую обратимость деформации.

Степень достоверности

Экспериментальные исследования выполнялись с применением современных аналитических методов и высокоточного измерительного оборудования. Достоверность полученных результатов обеспечивалась соблюдением международных стандартов испытаний и многократными измерениями, гарантирующими репрезентативность данных.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на отечественных и международных семинарах и конференциях: Международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития», 26–29 октября 2021 г., Москва, Россия; Онлайн семинар «Biomedical materials: current opportunities, challenges and future perspectives», 13–14 декабря 2021 г., НИТУ МИСИС – БТУ, Москва, Россия; «Smart Composites International School 2022», 14–20 августа 2022 г., Калининград, Россия; V Национальный конгресс по регенеративной медицине, 23–25 ноября 2022 г., Москва, Россия; XII Конгресс молодых ученых ИТМО, 03–06 апреля 2023 г., Санкт-Петербург, Россия; III Международная научно-практическая конференция «Фундаментальная наука для практической медицины. Аддитивные технологии, современные материалы и физические методы в медицине: инновации», 06–09 сентября 2023 г., п. Эльбрус, Россия; Всероссийская научная конференция с международным участием «Биохимия человека 2024», 17–19 октября 2024 г., Москва, Россия; VI Национальный конгресс по регенеративной медицине, 13–15 ноября 2022 г., Санкт-Петербург, Россия; конференция «Материалы будущих технологий», приуроченная к Форуму будущих технологий «Новые материалы и химия», 18–19 февраля 2025 г., Москва, Россия; Международная конференция «Биоматериалы: от исследований к практике» (BioMATs 2025), 22–25 сентября 2025 г., Москва, Россия.

Публикации

Основные результаты исследования опубликованы в 7 публикациях в журналах, индексируемых международными базами Web of Science и Scopus, 2 публикациях в рецензируемых изданиях ВАК и РИНЦ, а также 8 докладах материалов конференций. Дополнительно представлены 3 статьи в изданиях, включенных в Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Личный вклад автора

Выводы и научные данные, представленные в данном исследовании, были получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором проведена

самостоятельная работа по подбору и анализу научных источников, включая отечественные и зарубежные публикации по рассматриваемой проблематике. В рамках проведенных изысканий исследователь занимался формулированием целей, подбором методик, планированием и выполнением экспериментов, связанных с разработкой технологии производства полимерных композиционных материалов, изучением их структуры, термических и прочностных характеристик, а также анализом эффекта памяти формы и его количественных показателей. Черемных А.И. лично занималась обработкой экспериментальных данных, их осмыслением, а также подготовкой публикаций. Постановка задач исследования, анализ экспериментальных данных, а также обсуждение выводов и основных положений исследования проводились в ходе совместной работы с научным руководителем Сенатовым Ф.С.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность коллективам Научно-исследовательского центра композиционных материалов, Научно-образовательной лаборатории тканевой инженерии и регенеративной медицины и Лаборатории ускоренных частиц Университета МИСИС за экспертную помощь и содействие, оказанные в процессе проведения данной работы, а также Никитину Алексею Андреевичу, к.х.н., младшему научному сотруднику лаборатории «Биомедицинские наноматериалы» Университета МИСИС, за предоставление магнитных наночастиц феррита кобальта и помощь в реализации экспериментов по нагреву образцов в магнитном поле.

Структура и объем работы. Текст диссертации изложен на 152 страницах. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованных источников, состоящего из 193 наименований. В работе содержится 13 таблиц и 74 рисунка.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Полимеры с памятью формы

Полимеры с памятью формы (ППФ) относятся к категории интеллектуальных материалов и характеризуются возможностью обратимой смены конфигурации – от временно заданной к первоначальной – при приложении внешних стимулов (тепло, свет, электрическое или магнитное поле и т.д.). [1–3]. Ключевыми достоинствами ППФ являются низкая себестоимость производства [4], высокая степень деформации [5] и возможность точной настройки свойств [6]. В отличие от металлических материалов с памятью формы, ППФ обладают уникальными свойствами, обусловленными принципиально иным механизмом реализации ЭПФ, основанным на энтропийных процессах в полимерной сетке [7]. Кроме того, путем направленного химического синтеза и подбора состава композиционных материалов на основе ППФ можно в широких пределах варьировать механические характеристики и температурный отклик, а также реализовывать чувствительность к различным внешним стимулам (свет, магнитное поле, влажность) [8]. Несмотря на то, что металлические сплавы с памятью формы, такие как никелид титана, превосходят полимерные аналоги по величине реактивных напряжений, долговечности и стабильности работы в условиях многократных циклов нагружения, ППФ незаменимы в приложениях, где требуются большая деформация (сотни процентов), биоразлагаемость, низкая плотность материала или отклик на нетепловые стимулы (магнитное поле, свет, влажность), что открывает возможности для создания малоинвазивных биомедицинских имплантатов и мягких роботов [9]. Особый интерес представляют биомедицинские ППФ на основе ПЛА [10], поликарбоната (ПКЛ) [11] и полиуретана (ПУ) [12,13], активно изучаемые в последние десятилетия [14]. Благодаря эффекту памяти формы медицинские имплантаты (стенты, каркасы) могут временно уменьшаться в размерах для малоинвазивной доставки с последующим восстановлением заданной формы *in situ*, что открывает перспективы для персонализированной медицины [15]. На микроуровне изменения надмолекулярной структуры ППФ способны модулировать клеточное поведение, предлагая новые подходы в тканевой инженерии [16].

Для расширения функциональности ППФ могут быть модифицированы химическими и физическими методами, а также преобразованы в полимерные композиционные материалы с памятью формы (ПКПФ) путем введения наполнителей – волокон, наночастиц и других дисперсных материалов [17–19]. Такие композиционные материалы находят применение в аэрокосмической [20], биомедицине [21] и

электронике [22]. Включение функциональных наполнителей (например, углеродных нанотрубок (УНТ), частиц Fe₃O₄ или наностержней золота придает ПКПФ новые свойства, такие как электропроводность, магнитный отклик, управляемость светом [23,24] и т. д.

Современные технологии обработки ППФ значительно расширяют возможности их применения. 4D-печать позволяет создавать сложные 3D-структуры, способные изменять конфигурацию во времени, что открывает перспективы для быстрого и экономичного производства адаптивных систем [25,26]. Электроспиннингование используется для получения пористых волокон с ЭПФ, обладающих высокой удельной поверхностью, гибкостью и быстрым откликом [27]. Дополнительные функциональные возможности обеспечиваются за счет микро- иnanoструктурирования поверхностей ППФ, что важно для разработки интеллектуальных устройств [28].

Благодаря сочетанию с различными технологическими подходами, ППФ и композиционные материалы на их основе обладают большим потенциалом для применения в различных инновационных областях [29,30]. На Рисунке 1.1 схематично представлены области применения ППФ, которые условно можно разделить по масштабу воздействия. В макроскопическом масштабе эти материалы находят применение в разработке сосудистых стентов с температурно-активируемым механизмом развертывания, хирургических нитей с программируемыми механическими свойствами, ортопедических имплантатов с возможностью малоинвазивной установки, а также интеллектуальных раневых покрытий, способных адаптироваться к изменению объема поврежденных тканей. На микро- и наноуровне перспективные разработки сосредоточены на создании динамических клеточных субстратов с управляемой топографией поверхности, микропористых матриксов с программируемой архитектурой для тканевой инженерии, наносистем доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением и биомиметических поверхностей с регулируемыми адгезионными свойствами для управления клеточным поведением. [31]

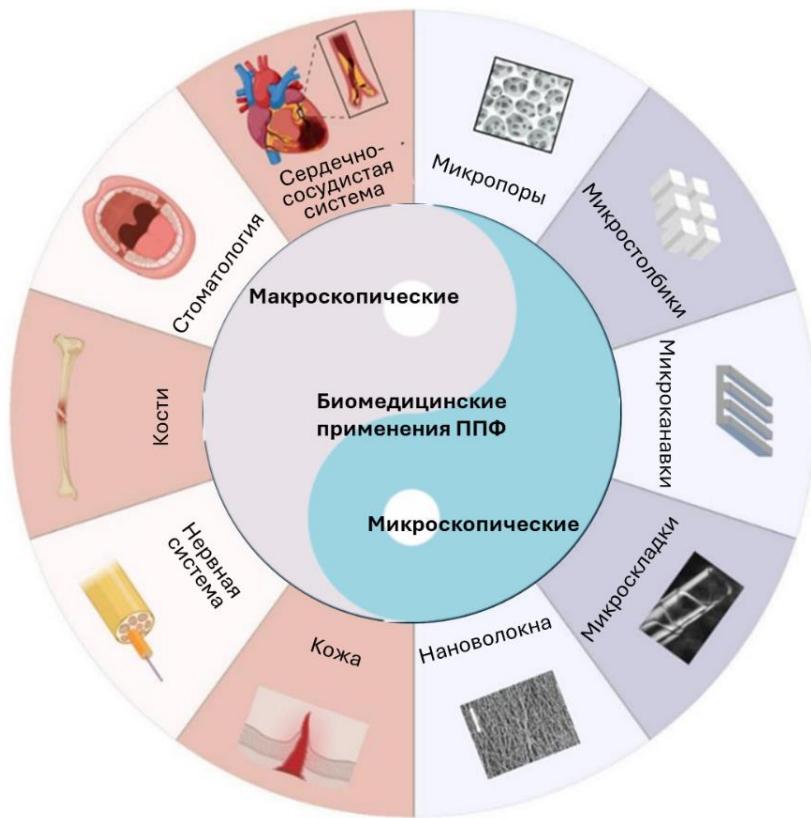


Рисунок 1.1 – Биомедицинские применения ППФ [31]

1.1.1 Структура и механизм действия ППФ

Термоактивируемые ППФ обладают способностью к переходам между временной и постоянной конфигурациями [32]. Формирование временной формы достигается путем механической деформации исходной структуры при температурах, превышающих температуру перехода (T_{trans}) – плавления (T_m) или стеклования (T_g), с последующей фиксацией посредством химической сшивки, кристаллизации или надмолекулярных взаимодействий при сохранении деформированного состояния [33,34]. После снятия механического напряжения ППФ фиксирует деформированное состояние, сохраняя его до активации внешним стимулом, который запускает процесс восстановления первоначальной геометрии – реализацию ЭПФ, что иллюстрируется на Рисунке 1.2 [35].

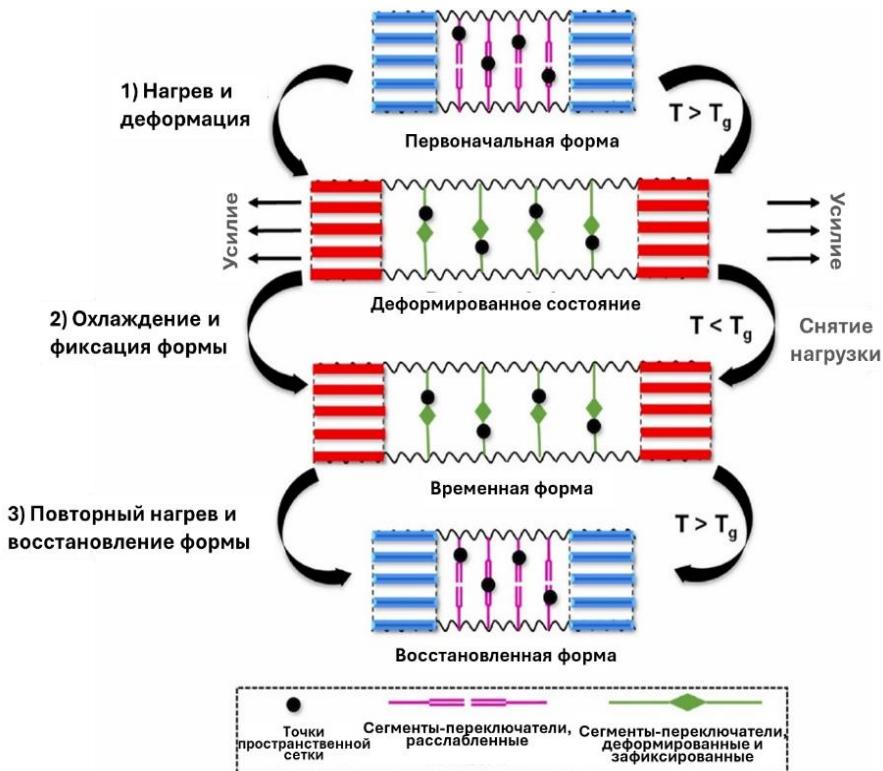


Рисунок 1.2 – Схематичное представление процесса реализации ЭПФ в термоактивируемых полимерных материалах [35]

Молекулярный механизм ЭПФ обусловлен двухфазной структурой материала, включающей мягкую активируемую (реверсивную) фазу, ответственную за обратимую деформацию при переходе через T_{trans} , и жесткую стационарную фазу, обеспечивающую фиксацию первоначальной и временной формы [36]. На молекулярном уровне архитектура данных систем образована двумя ключевыми элементами: стабильными узлами пространственной сетки (netpoints), формирующими постоянную конфигурацию, и динамическими молекулярными переключателями (switches), обеспечивающими фиксацию временной формы. T_{trans} играет ключевую роль в этом процессе, определяя температурный диапазон, в котором становится возможной упругая деформация сети и последующая фиксация временной формы при охлаждении ниже этого значения [37]. Формирование и стабильность полимерной архитектуры обеспечиваются сетевыми узлами («топологическими препятствиями»), представляющими собой самозацепления макромолекул. Данные структурные элементы могут возникать благодаря физическим взаимодействиям (межмолекулярные силы, фазовое разделение) или образовываться за счет химических связей (обратимые ковалентные взаимодействия). [38,39]

Классификация полимеров с памятью формы включает односторонние системы с необратимым возвратом к исходной форме, а также двусторонние и многофункциональные материалы, способные к программируемым обратимым переходам между различными

конфигурациями [40]. Количественная оценка эффекта памяти формы осуществляется через коэффициент фиксации формы (R_f), характеризующий способность сохранять временную конфигурацию, и коэффициент восстановления (R_r), отражающий эффективность возврата к исходному состоянию [34]. Эти параметры критически зависят от молекулярной архитектуры полимера, в частности от плотности сшивок и природы сегментов, ответственных за фазовые переходы. В частности, их можно рассчитать следующим образом:

$$R_f = (\varepsilon / \varepsilon_{load}) \cdot 100\% , \quad (1.1)$$

$$R_r = (\varepsilon - \varepsilon_{rec} / \varepsilon) \cdot 100\% , \quad (1.2)$$

где ε_{load} , ε и ε_{rec} – деформация после приложения внешнего напряжения, деформация, зафиксированная после программирования формы, и остаточная деформация после восстановления формы соответственно.

Термоактивируемые полимеры с памятью формы демонстрируют трехстадийный процесс восстановления исходной конфигурации. На первом этапе образец нагревается выше температуры стеклования (или плавления) и подвергается механической деформации под внешней нагрузкой. Последующее охлаждение ниже T_g при сохранении приложенного напряжения позволяет материалу «запомнить» временную форму. Финальная стадия предполагает повторный нагрев, инициирующий возврат к исходной геометрии за счет энтропийной упругости полимерной сети. [41]

Согласно современным представлениям, молекулярные переключатели и сетевые узлы могут быть организованы в четыре основных типа структурных элементов: 1) переключающие сегменты, соединяющие сетевые узлы; 2) боковые цепи, выполняющие функцию переключающих сегментов; 3) молекулярные переключатели, способные к обратимому ковалентному связыванию; и 4) триблочные структуры, связывающие сетевые узлы [42]. Ковалентная сшивка полимерной сети осуществляется через переключающие домены, которые одновременно выполняют функцию сетевых узлов. Ключевым для ЭПФ является наличие как минимум двух типов доменов: сшивок, задающих постоянную форму, и переключающих сегментов, отвечающих за временную форму. Фазовое состояние материала (однофазное или двухфазное) и его основные тепловые характеристики – температура перехода (T_{trans}), температура стеклования (T_g) и температура плавления (T_m), задаются природой и соотношением этих структурных доменов. Структурная организация

таких сетей может быть дополнительно усложнена за счет введения боковых цепей, способных либо к смешению, либо к фазовому разделению, что создает предпосылки для формирования многофазных переключающих сегментов [43]. Особый интерес представляют функциональные группы (например, фотообратимые), которые могут участвовать в молекулярном переключении за счет образования и разрыва ковалентных связей под действием соответствующих внешних стимулов. Многофазная морфология также может быть реализована посредством различных сегментных структур, как в случае триблочных сополимеров, где отдельные блоки могут функционировать как независимые переключающие домены [44].

1.1.2 Модели ЭПФ в полимерах

Для обеспечения теоретической базы прикладных исследований важны конститутивные (от прилагательного «конститутивный» – составляющий основу, определяющий сущностные свойства системы) модели для ППФ. В настоящее время создан и экспериментально подтвержден ряд конститутивных моделей, описывающих механическое поведение ППФ в различных условиях. С помощью существующих конститутивных моделей возможно прогнозирование процессов распределения механических напряжений и деформаций в стационарных и нестационарных температурных состояниях, а также процессы моделировать процессы фиксации и восстановления формы при отсутствии внешних нагрузок и в условиях механического ограничения.

Современные конститутивные теории ППФ условно разделяются на два направления. Первое основано на классической вязкоупругой теории и фокусируется на построении феноменологических макромоделей, характеризующих механические свойства материала на разных температурных стадиях. Второе направление базируется на теории фазовых переходов и рассматривает мезоскопические механизмы, связанные с процессами «кристаллизации» и «плавления» в структуре полимера.

1.1.2.1 Модели вязкоупругого поведения ППФ

На Рисунке 1.3 представлена модель вязкоупругости Тобуши для описания термодинамических циклов ППФ, разработанная на основе модифицированной линейной вязкоупругой модели с добавлением элемента внутреннего трения скольжения для учета необратимой деформации при ползучести [45]. Данная модель, предполагающая

независимость теплового расширения от механического поведения, легла в основу большинства современных термодинамических и реологических уравнений состояния ППФ и применяется преимущественно для анализа малых деформаций.

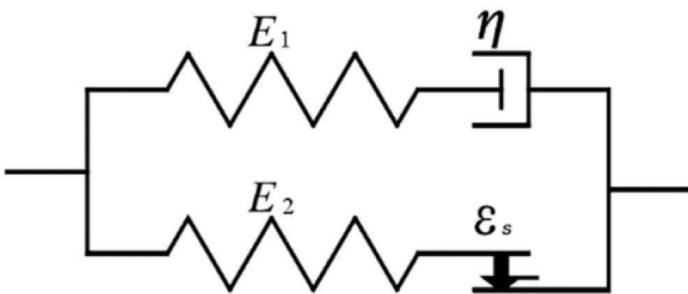


Рисунок 1.3 – Четырехэлементная модель вязкоупругости ППФ [45]

Современные исследования направлены на разработку точных вязкоупругих моделей, описывающих поведение ППФ в циклах памяти формы. Группа Нгуена [46] объединила модифицированную модель вязкого течения Эйринга с нелинейной моделью структурной релаксации Адама-Гиббса, создав конститутивную модель для аморфных ППФ. Чжоу и соавт. [47,48] расширили уравнения Тобуши [45] для трехмерных образцов, а Го и др. [49] разработали модель, точно описывающую термомеханические превращения при нагреве/охлаждении. Особый интерес представляет модель Ленга [50] для композиционных материалов на основе ППФ, армированных короткими волокнами, сочетающая вязкоупругий и гиперупругий элементы с модифицированной моделью Эйринга, показавшая хорошее соответствие экспериментальным данным.

Несмотря на наглядность описания релаксационных процессов, вязкоупругие модели имеют существенное ограничение - они не объясняют механизмы накопления и высвобождения деформации, что снижает их прогностическую способность.

1.1.2.2 Модели фазовых переходов

Микромеханическое моделирование на основе теории фазовых переходов широко применяется для описания ППФ, состоящих из «замороженной» и «активной» фаз. В Таблице 1.1 приведены уравнения для объемной доли «замороженной фазы» – важного параметра теории фазового перехода.

Таблица 1.1 – Выражения объемной доли замороженной фазы

Автор	Уравнение
Лю [51]	$\varphi(T) = 1 - \frac{1}{1 + c_f(T_h - T)^n}$
Ли [52]	$\varphi(T, \dot{T}) = 1 - \int_{r_c(T)}^{\infty} p(r) dr \times \left\{ 1 - \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta H_a(T)}{k_B T} \right) \right]^{\frac{\Delta t}{\tau_0}} \right\}$
Гилормини [53]	$\varphi(T) = \left[1 - \left(\frac{T - T_{min}}{T_{max} - T_{min}} \right)^m \right]^n$
Ленг [47]	$\varphi(T) = \int_{T_s}^T \frac{1}{S\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{T - T_s}{2S^2} \right) dT$
Ким [54]	$\varphi_{sfo} = \varphi_{sf} - \int_t \frac{d\varphi_{sa}}{dt} dt$

В выражениях для объемной доли замороженной фазы φ используются следующие обозначения:

- $\varphi(T), \varphi_{sf}, \varphi_{sfo}, \varphi_{sa}$ – объемная доля замороженной (стеклообразной) фазы, конечное, начальное и текущее значения соответствующих долей;
- T – текущая температура;
- \dot{T} – скорость изменения температуры;
- T_h – характерная температура начала (или окончания) замораживания подвижной фазы (температура перегрева/охлаждения, задаваемая автором модели);
- T_{min}, T_{max} – минимальная и максимальная температуры интервала фазового перехода;
- T_s – средняя (характерная) температура распределения температур замораживания;
- c_f – эмпирический коэффициент, характеризующий чувствительность объемной доли замороженной фазы к изменению температуры;
- m, n – безразмерные показатели степени (подгоняемые параметры, определяющие форму зависимости $\varphi(T)$);
- S – параметр разброса (стандартное отклонение) в функциях распределения температур замораживания;
- r – характерный размер (радиус) домена / области, в которой происходит замораживание подвижной фазы;
- $r_c(T)$ – критический размер домена при температуре T , начиная с которого возможен переход в замороженное состояние;

- $p(r)$ – функция распределения размеров доменов (вероятность встретить домен с размером r);
- $\Delta H_a(T)$ – эффективная энергия активации, зависящая от температуры;
- k_B – постоянная Больцмана;
- Δt – шаг (интервал) времени в численном описании процесса;
- τ_0 – характерное (предэкспоненциальное) время релаксации;
- t – время;
- $\frac{d\varphi_{sa}}{dt}$ – скорость изменения объемной доли активной/замораживающейся фазы.

Кратко охарактеризуем физический смысл приведённых в Таблице 1.1 выражений. Формула Лю описывает рост объемной доли замороженной фазы при охлаждении с помощью простой степенной функции от разности температур, где параметры c_f и n определяют крутизну перехода. Формула Ли учитывает распределение размеров доменов и вероятностный характер активации замораживания через интеграл по функции распределения $p(r)$ и экспоненциальный закон с энергией активации $\Delta H_a(T)$. Формула Гилормини задаёт $\varphi(T)$ в виде сглаженной степенной функции от нормированной температуры в интервале $[T_{min}, T_{max}]$, что позволяет гибко подгонять форму кривой фазового перехода. Формула Ленга описывает $\varphi(T)$ как интеграл от функции Гаусса по температуре, то есть предполагает нормальное распределение температур замораживания с параметрами T_s и S . Формула Кима задаёт скоростную эволюцию долей фаз, связывая конечную долю замороженной фазы φ_{sf0} с исходной φ_{sf} и интегралом от скорости изменения доли активной фазы $\frac{d\varphi_{sa}}{dt}$ по времени.

Процессы накопления и высвобождения деформации объясняются обратимыми превращениями между этими фазами. Как показано на Рисунке 1.4, Лю и др. [51] разработали термодинамическую конститутивную модель для трехмерных малых деформаций ППФ, основанную на теории фазовых переходов молекулярных цепей. В данной модели объемные доли фаз представлены как функции температуры, что упрощает классическую вязкоупругую задачу. При фиксации формы происходит переход молекулярных цепей из «активной» в «замороженную» фазу с накоплением деформации, тогда как при нагреве в фазе восстановления наблюдается обратный переход с высвобождением деформации и возвратом к исходной форме.

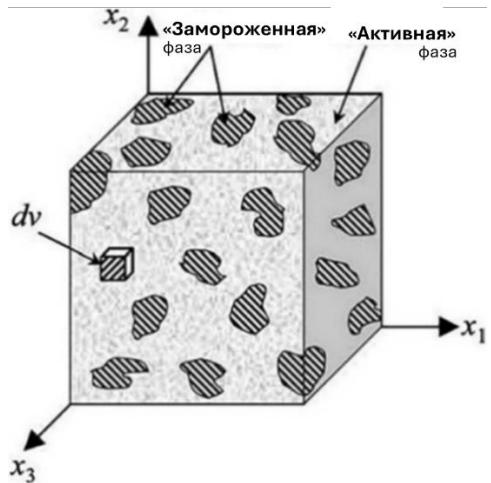


Рисунок 1.4 – Схематичная изображение модели фазовых переходов [51]

Современные исследования направлены на введение новых концепций для создания более точных моделей. Например, модель Ли и др. [52] использует концепцию «замороженной фракции» в сочетании с теорией полимерной кристаллизации для анализа вязкоупругих свойств ППФ при температуре перехода. Альтернативный подход Вестбрука и др. [55] основан на энергетическом методе и разделении ППФ на кристаллическую и аморфную фазы, что позволяет описывать как простые, так и множественные эффекты памяти формы. Гилормини и соавт. [53] рассматривали ППФ как композиционный материал из стеклообразной и резиноподобной фаз, установив зависимость тензора жесткости и накопленной деформации от температуры. Аналогично, Ленг с коллегами [47] разработали две различные конститутивные модели для стеклообразной и резиноподобной фаз, чьи объемные доли изменяются с температурой.

Теория фазовых переходов успешно объясняет механизмы накопления деформации, но не учитывает временные и вязкоупругие эффекты из-за ограничений термоупругой теории. Перспективным направлением является разработка гибридных моделей, сочетающих преимущества как фазовых, так и вязкоупругих подходов.

1.1.2.3 Новые конститутивные модели

Современные конститутивные модели ППФ интегрируют подходы теории фазовых переходов и вязкоупругости, устранив ограничения каждого из методов. Ю и соавторы [56] разработали параллельную модель с тремя состояниями: равновесным, стеклообразным и высокоэластичным. Модель, представленная на Рисунке 1.5, включает гиперупругую пружину для равновесного поведения и $m+n$ нелинейных элементов Максвелла (m – для стеклообразного состояния, n – для высокоэластичного), где каждый i -ый элемент

характеризуется модулем упругости E_i и временем релаксации τ_i . Такой подход обеспечивает точное прогнозирование термомеханических свойств и восстановления формы при различных нагрузках.

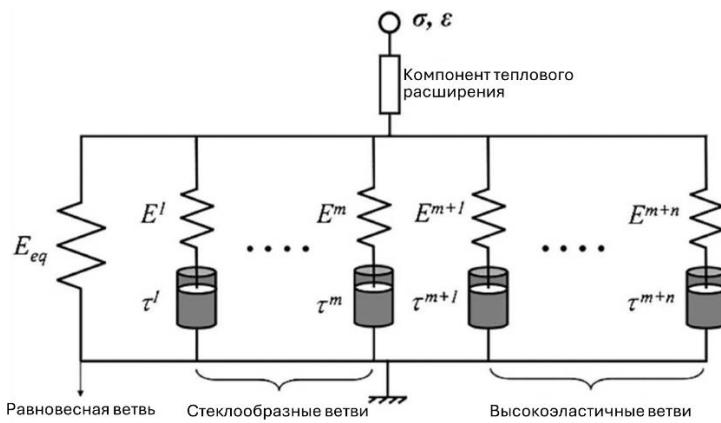


Рисунок 1.5 – Одномерная схема параллельной модели демпфера [56]

Дальнейшее развитие получили трехмерные модели. Чжан и др. [57] создали изотропную модель, учитывающую упругие объемные деформации и реологические свойства в соответствии с одномерной моделью Тобуши [58]. Для полиуретанов с памятью формы Ким [54] предложил феноменологическую модель с вязкоупругой жесткой фазой и двумя сверхэластичными мягкими фазами (замороженной и активной). Ленг [59] объединил классическую вязкоупругую теорию с двухфазной деформационной, создав гибридное уравнение для анализа термомеханического поведения ППФ при температурных воздействиях. Эти разработки демонстрируют прогресс в создании комплексных моделей, сочетающих микроструктурные и макроскопические подходы.

1.2 Роль надмолекулярной структуры в реализации ЭПФ

Надмолекулярная структура полимеров, то есть организация молекул за пределами одной полимерной цепи, играет решающую роль в реализации эффекта памяти формы (ЭПФ). В частности, расположение макромолекул и их взаимодействия внутри структуры, кристаллические области и физические сшивки определяют, как полимер может деформироваться во временную форму и затем восстанавливать свою исходную форму под действием внешнего воздействия [60]. В зависимости от степени упорядоченности макромолекул элементы надмолекулярной структуры могут быть кристаллическими, то есть формировать «жесткую» фазу, либо аморфными или частично кристаллическими – формировать «мягкую» фазу. «Жесткая» фаза, обычно состоящая из упорядоченных

сегментов полимерных цепей, выступает в качестве «постоянного» элемента материала, она определяет первоначальную форму материала. «Мягкая» фаза, состоящая из неупорядоченных участков макромолекул, отвечает за сохранение временной формы и её восстановление. Эта фаза часто более подвижна и легко деформируется. По сути, надмолекулярная структура полимера обеспечивает основу для хранения и высвобождения механической энергии, обеспечивая эффект памяти формы. [61] Размер и распределение этих доменов можно контролировать, регулируя химический состав и условия обработки.

Полукристаллические полимеры могут кристаллизоваться в различные надмолекулярные структуры, такие как ламели [62], сферолиты [63], шиш-кебаб [64], фибриллярные кристаллы [65], транскристаллиты [66,67] и др., как показано на Рисунке 1.6.

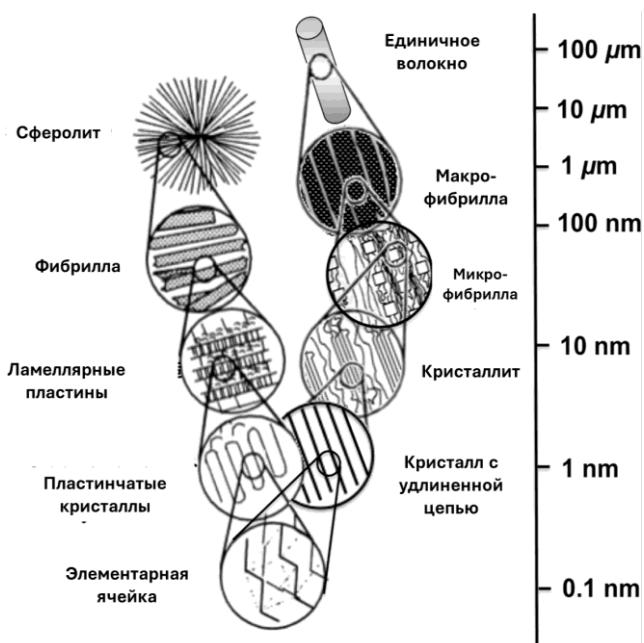


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение иерархических структур в полукристаллических полимерах [68]

Фибриллярные структуры формируются при одноосной ориентации полимерных цепей во время обработки, например, методами электроспиннинга или экструзии. Эти анизотропные кристаллические области действуют как «жесткие сегменты», которые стабилизируют постоянную форму, в то время как аморфные области служат «переключающими сегментами» для фиксации временной формы. Фибриллярный кристалл (фибрилла) является структурной единицей со свойствами материала, которые смешены преимущественно вдоль линейного размера или оси симметрии [69]. Формирование нанофибриллярных структур с высокой плотностью и структурной целостностью может обеспечить повышение прочности, пластичности и ударной вязкости ПЛА [70]. Механизм

упрочнения в нанофибрillярном ПЛА показан на Рисунке 1.7. Отожжённый ПЛА частично расплавляли и подвергали интенсивным сдвиговым деформациям в двухшнековом экструдере при относительно низких температурах, после чего подвергали высокоскоростному растяжению для ориентации ламелей и цепей ПЛА с последующим быстрым охлаждением. Кристаллические структуры и ламели, присутствующие в структуре отожженного ПЛА, под действием сдвиговой деформации ориентируются в потоке при растяжении, что приводит к образованию нанофибрill (самонанофибрillяции), состоящих из ориентированных участков цепей и ламелей.

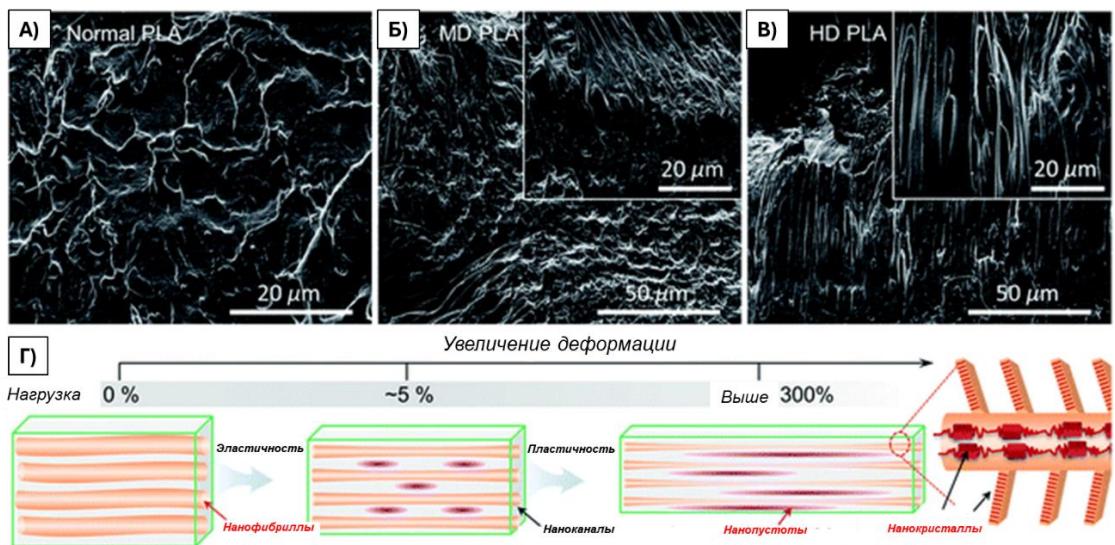


Рисунок 1.7 – А-В) СЭМ-изображения поверхностей излома после разрыва при растяжении, показывающие большое количество областей резиноподобной пластической деформации в нанофибрillярном ПЛА; Г) Схематическая иллюстрация, объясняющая механизм эластичности и пластичности самонанофибрillярного ПЛА. Ориентированные цепи и нанокристаллы внутри выровненных нанофибрill отвечают за высокое упругое сопротивление, в то время как большое количество деформации компенсируется ростом нанопустот, аморфизацией нанокристаллов и выравниванием цепей [70]

Ламели – это пластинчатые кристаллические домены, образующиеся при медленном охлаждении или изотермической кристаллизации. Их толщина и форма определяют температуру плавления (T_m) и кинетику восстановления формы. Кристаллизация гибких длинноцепочечных полимеров, таких как ПЛА, часто приводит к образованию ламеллярной структуры, состоящей из фаз со складчатой и аморфной упаковкой цепей [71], причем ламеллярные кристаллы могут перестраиваться в более стабильные формы с увеличенной толщиной за счет процессов перекристаллизации из расплава или скольжения цепей при отжиге [72], однако в случае ПЛА динамика утолщения ламелей остается недостаточно изученной, несмотря на ее ключевую роль в формировании конечной

морфологии материала. ПЛА – биополимер с полукристаллической структурой, который может образовывать различные кристаллические модификации, включая α' , α , β , γ и α'' , в зависимости от условий кристаллизации (температуры, сдвигового течения, растяжения, воздействия растворителей и др.) [73], причем наиболее распространными при кристаллизации из расплава являются α' -, α - и β -формы, где кристаллы α' и α имеют 10₃-спиральную конформацию, но α' -форма отличается менее упорядоченной структурой, тогда как β -форма характеризуется 3₁-спиральной упаковкой и формируется при высокотемпературном растяжении или сдвиге под давлением [74], при этом считается, что β -кристаллы способны повышать ударную вязкость L-ПЛА благодаря их дефектной структуре и ориентационной упаковке [75]. Давление играет ключевую роль в процессах переработки полимеров (литье, экструзия, прессование) и может влиять на формирование ламеллярной структуры ПЛА, поскольку при давлениях, близких к модулю объемной упругости (порядка $\sim 10^9$ Па), возможно изменение кристаллической структуры, включая деформацию ламелей, их взаимное смещение и переориентацию, что, в свою очередь, может приводить к вытягиванию аморфных цепей, связанных с кристаллическими областями, и способствовать образованию предшественников с вытянутыми цепями и регулярной ламеллярной упаковкой при последующей кристаллизации, как показано на Рисунке 1.8. [73].

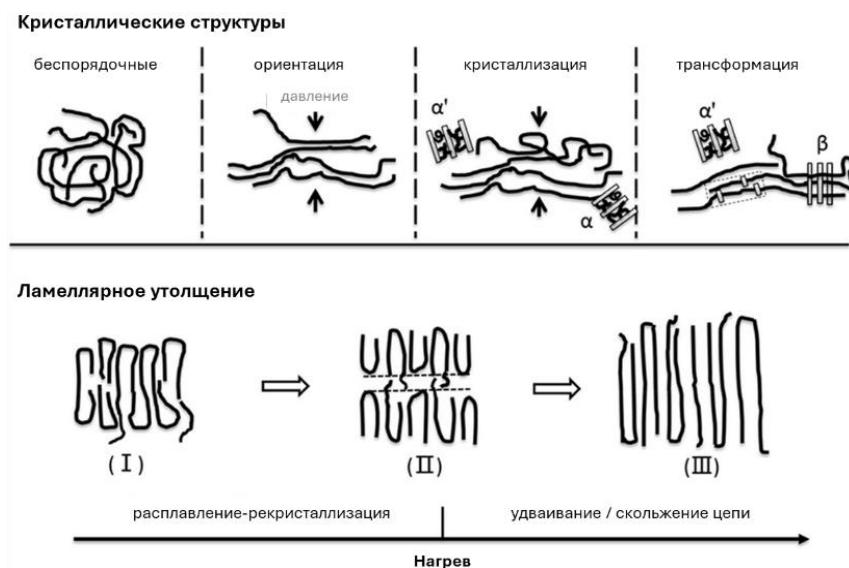


Рисунок 1.8 – Кристаллические структуры ПЛА, полученные под высоким давлением, и процесс двухслойного утолщения при нагревании [73]

Сферолиты – это сферические полукристаллические структуры, часто встречающиеся в полимерах. Они состоят из радиально расположенных кристаллических пластин, ответвляющихся от центрального ядра, что придает им характерный внешний вид.

[76] Эти структуры образуются при кристаллизации ПЛА из расплава или раствора, и их размер и распределение могут существенно влиять на свойства полимера. В поляризованном свете сферолиты часто имеют узор в виде мальтийского креста, обусловленный ориентацией кристаллических пластин. [77] Присутствие пластификаторов, других полимеров или наночастиц может повлиять на образование сферолитов. Например, пластификаторы могут способствовать росту сферолитов, а некоторые наночастицы могут выступать в качестве зародышеобразователей, влияя на количество и размер сферолитов [78]. Сферолитная структура ПЛА существенно влияет на его механические свойства. Сферолиты могут повышать жёсткость и твёрдость материала, но также могут способствовать его хрупкости, что также отражается и на возможностях фиксирования временной и возвращения первоначальной форм при реализации ЭПФ. Особый интерес представляют полосчатые сферолиты с периодически чередующейся морфологией светлых и темных полос, формирование которых объясняется двумя основными моделями: скручиванием ламелей (из-за дислокаций или анизотропных напряжений) и ритмическим ростом кристаллов (обусловленным дефицитом материала на фронте кристаллизации).

Рост кристаллов определяется соотношением между скоростью роста V_c и коэффициентом диффузии V_d , а полосчатые сферолиты могут образовываться только при $V_c > V_d$ [79]. При низкой V_c и высокой V_d молекулярные цепи могут достаточно адаптироваться для формирования регулярной структуры пластин. Пластины могут расти радиально от центра, избегая резкого изменения направления роста пластин, распределяя давление во всех направлениях, тем самым образуя обычные сферолиты без кольца. В этом случае сферолиты изотропны, и специфичность термического поведения исчезает. [80] Скорость роста сферолитов как функция температуры кристаллизации показана на Рисунке 1.9.

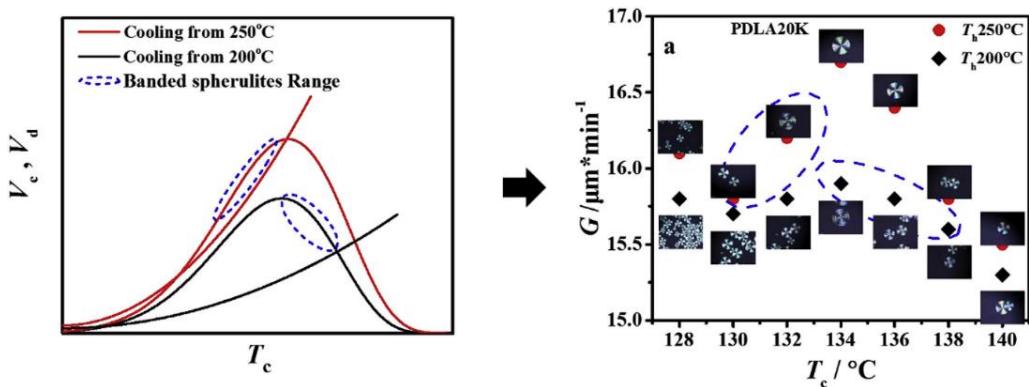


Рисунок 1.9 – Зависимость скорости роста сферолитов ПЛА (V_c) и диффузии (V_d) от температуры кристаллизации (T_c) при охлаждении от 250 °C до 200 °C. Пунктиром обозначены температурные диапазоны формирования полосчатых сферолитов [80]

1.2.1 Методы исследования надмолекулярной структуры полимеров

Для всестороннего анализа надмолекулярной организации полимерных систем, включающей фибриллярные, ламеллярные и сферолитные структурные элементы, применяется комплекс взаимодополняющих экспериментальных подходов. Исследование морфологических особенностей осуществляется методами микроскопии (оптической и электронной), в то время как дифракционные методики (рентгеноструктурный анализ и нейтронное рассеяние) предоставляют информацию о кристалличности и упорядоченности структуры. Термические свойства, включая температурную стабильность и релаксационные характеристики, изучаются методами термического анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, термический и динамический механический анализ). Дополнительные сведения о поверхностной морфологии и молекулярной организации получают с помощью атомно-силовой микроскопии и различных спектроскопических методик. Совокупность данных подходов позволяет охарактеризовать ключевые аспекты надмолекулярной структуры – от пространственной организации и размерных параметров до термомеханических свойств. Далее рассмотрим каждый метод подробнее.

Метод поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) широко применяется для изучения сферолитовых и других анизотропных структур в полимерах благодаря их способности к двойному лучепреломлению. Этот метод позволяет не только визуализировать форму и размеры сферолитов, но и анализировать их внутреннюю текстуру, ориентацию кристаллических областей, а также кинетику кристаллизации. Термооптическая микроскопия (ТОМ), являющаяся модификацией ПОМ, дополнена нагревательным столиком, что дает возможность исследовать температурно-зависимые

процессы, такие как плавление, кристаллизация и реорганизация надмолекулярных структур в реальном времени. Оба метода обладают относительно низким разрешением (~ 1 мкм), но остаются ценными инструментами для быстрой и наглядной оценки морфологии полимерных материалов. [81] Скорость зародышеобразования и роста сферолитов определяют путем прямых измерений: количество образующихся сферолитов анализируют для оценки скорости зародышеобразования, а изменение их размеров позволяет рассчитать скорость роста. На рисунке 1.10 представлены результаты такого анализа для процесса изотермической кристаллизации полиэтиленадипината (РЕА) при комнатной температуре. [82]

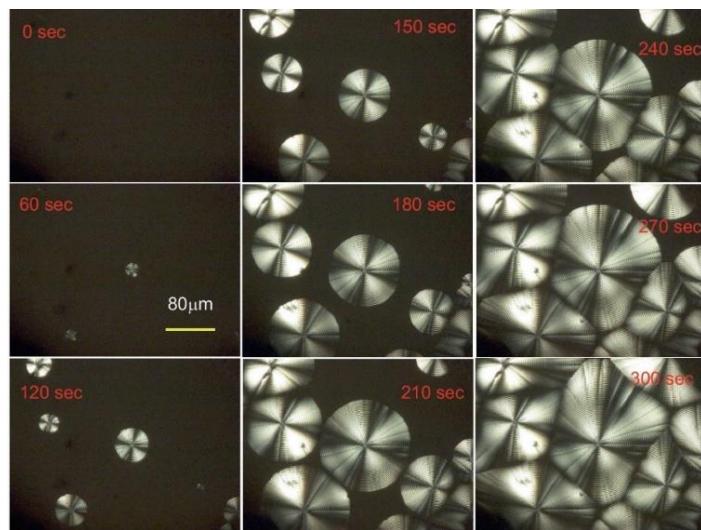


Рисунок 1.10 – Зависимость роста сферолитов РЕА от времени при комнатной температуре, наблюдаемая с помощью поляризованного оптического микроскопа [82]

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) представляет собой незаменимый инструмент для детального исследования топографии поверхности и морфологии полимерных материалов наnano- и микрометровом уровнях. Метод обеспечивает высокое пространственное разрешение (до 1 нм в современных полевых эмиссионных микроскопах) и позволяет визуализировать характерные надмолекулярные структуры, включая кристаллические ламели толщиной 10–50 нм, фибриллярные образования диаметром 20–200 нм, а также сложные сферолитовые агрегаты размером 0,1–100 мкм. Для анализа непроводящих полимерных образцов применяют напыление тонких проводящих покрытий (Au, Pt, C) или используют режим низкого вакуума [83].

Особый интерес представляет комбинация СЭМ с фокусированным ионным пучком (FIB-SEM), которая позволяет не только исследовать поверхностную морфологию, но и проводить послойное сечение образца с нанометровым разрешением для трехмерной

реконструкции внутренней структуры. Этот подход особенно эффективен для изучения пространственного распределения ламеллярных структур в объеме полимерного материала. Современные методики, такие как крио-СЭМ и *in situ* СЭМ, открывают новые возможности для исследования динамики структурных изменений полимеров в различных условиях. В исследовании физики полимеров СЭМ часто применяется, когда надмолекулярные структуры больше не наблюдаются с помощью световой микроскопии. На изображениях СЭМ, представленных на Рисунке 1.11, помимо сферолитных структур, можно также изучать пластинчатую структуру – ламели. На поверхности протравленных образцов легко наблюдаются дискретные сферолиты и границы между ними. [84]

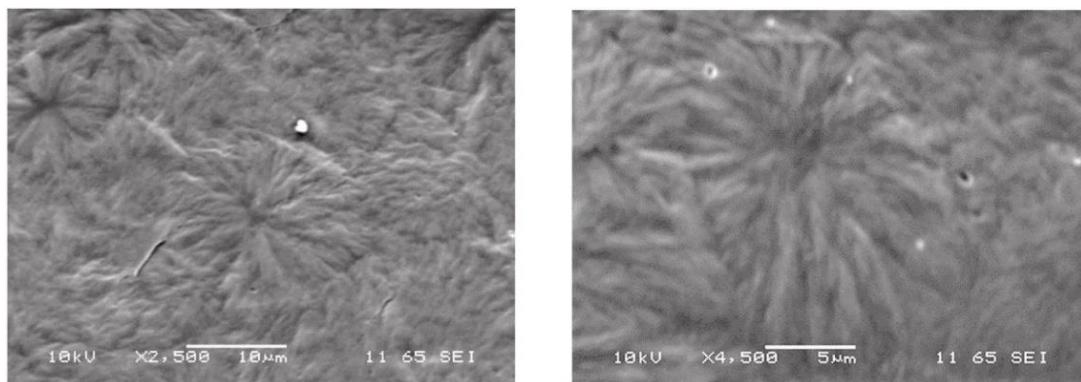


Рисунок 1.11 – СЭМ-изображение сферолитной и пластинчатой ламеллярной структуры образцов чистого полипропилена [84]

Атомно-силовая микроскопия (ACM) обеспечивает возможность исследования морфологии полимерных поверхностей с латеральным разрешением до 0,5 нм и вертикальным до 0,1 нм, позволяя детально визуализировать как отдельные кристаллические ламели толщиной 5–30 нм, так и сложную топографию сферолитов. В отличие от электронной микроскопии, ACM позволяет изучать непроводящие образцы без специальной подготовки в условиях окружающей среды. Особую ценность представляет возможность *in situ* наблюдения динамики кристаллизации в реальном времени, что позволяет фиксировать ключевые процессы: скручивание и ветвление ламелей, образование надмолекулярных структур, а также механизмы роста сферолитов с временным разрешением до нескольких секунд. [85] На рисунке 1.12 показаны увеличенные изображения ACM определенных областей дендритного сферолита HMW-PLLA/PVPh (70/30, w/w), который был кристаллизован при $T_c = 120^\circ\text{C}$. Изображение ПОМ того же образца вставлено в качестве вставки рисунка, чтобы можно было оценить картины двойного лучепреломления.

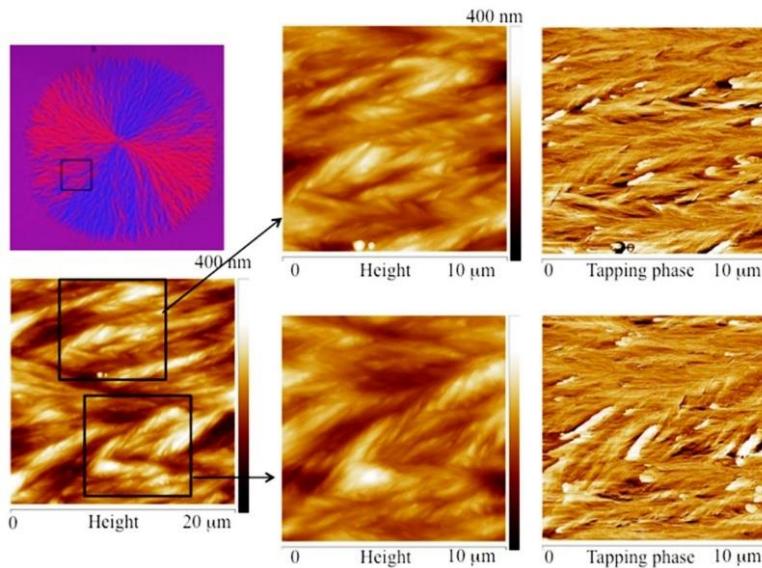


Рисунок 1.12 – Изображения, полученные с помощью ПОМ и АСМ, для дендритного сферолита HMW-PLLA/PVPh [85]

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) используется для анализа тонких образцов, предоставляя информацию о внутренней надмолекулярной организации полимерных материалов на нанометровом уровне. Особенно информативными являются современные модификации метода, такие как крио-просвечивающая электронная микроскопия (крио-ПЭМ), которая позволяет изучать нативные структуры в условиях, максимально приближенных к естественным. Этот подход обеспечивает высококонтрастную визуализацию кристаллических ламелей толщиной 5–30 нм, включая их пространственную ориентацию, степень упорядоченности и дефекты упаковки. При исследовании сферолитов ПЭМ позволяет анализировать радиальную организацию ламеллярных структур, их ветвление и взаимное расположение в трехмерном пространстве. Для достижения оптимальных результатов требуются ультратонкие срезы образцов (обычно 50–100 нм), которые могут быть получены с помощью крио-ультрамикротомии или ионной обработки. Преимущество крио-ПЭМ заключается в возможности изучения структур без артефактов, связанных с дегидратацией или химической фиксацией, что особенно важно для термолабильных и аморфно-кристаллических полимерных систем. На Рисунке 1.13 представлены изображения фибриллярных и пластинчатых структур, полученные при помощи крио-ПЭМ. Дополнительные аналитические возможности, такие как электронная дифракция и энергодисперсионная спектроскопия, позволяют коррелировать морфологические особенности с кристаллографическими параметрами и химическим составом исследуемых областей [86,87].

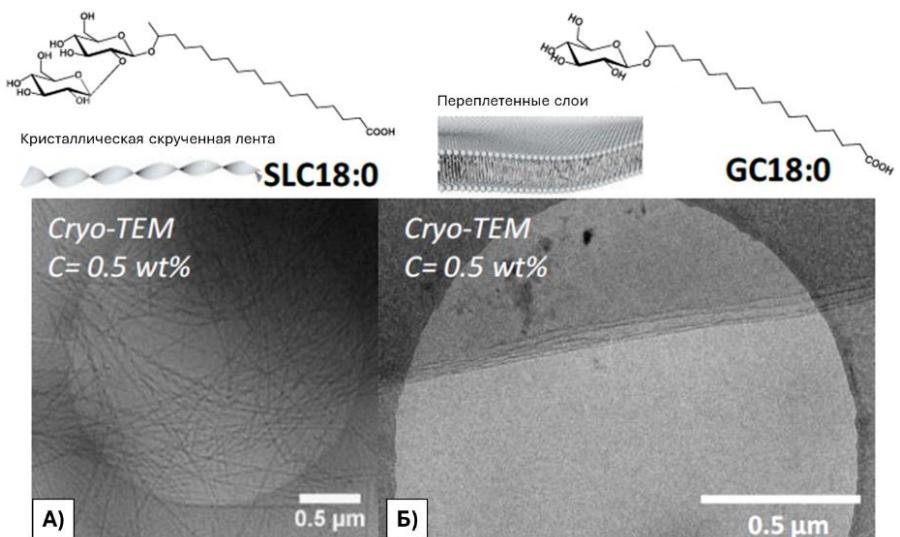


Рисунок 1.13 – Крио-ПЭМ-изображения типичных а) фибриллярных и б) пластинчатых структур SLC18:0 и GC18:0 [88]

Методы рассеяния рентгеновских лучей и нейtronов предоставляют комплексную информацию о надмолекулярной организации полимерных материалов на различных структурных уровнях. Малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS) благодаря своей чувствительности к нанометровым флуктуациям плотности особенно эффективно для характеристики ламеллярных структур и определения межламеллярных расстояний в полукристаллических полимерах, что позволяет анализировать особенности их надмолекулярной упаковки. Широкоугольное рентгеновское рассеяние (WAXS), работающее в области больших углов, дает возможность определять кристаллографические параметры, степень кристалличности и ориентационные характеристики кристаллических областей, формируя тем самым представление об атомном уровне организации материала. [89] Малоугловое нейтронное рассеяние (SANS), обладающее уникальной возможностью варьирования контраста за счет изотопного замещения, позволяет изучать пространственное распределение различных компонентов в сложных полимерных системах, включая анализ внутренней структуры сферолитов и других надмолекулярных образований [90]. Сочетание этих взаимодополняющих методов рассеяния обеспечивает всестороннюю характеристику полимерных материалов – от атомного строения до наноразмерной морфологии, что особенно ценно при исследовании сложных гетерофазных систем.

Термоаналитические методы играют ключевую роль в исследовании надмолекулярной организации полимерных систем, предоставляя важную информацию о их фазовых переходах и термической стабильности. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет количественно оценивать тепловые эффекты,

сопровождающие структурные превращения в полимерах, такие как стеклование, плавление и кристаллизация, которые напрямую связаны с особенностями надмолекулярной упаковки [91]. Анализ формы и положения эндотермических пиков на ДСК-кривых дает возможность определять степень кристалличности, совершенство кристаллических областей и кинетические параметры фазовых переходов. Термогравиметрический анализ (ТГА), регистрирующий изменение массы образца в зависимости от температуры, предоставляет ценную информацию о термической стабильности материала и процессах его термической деградации, которые могут существенно зависеть от надмолекулярной структуры полимера [91].

Спектроскопические методы дополняют термоаналитические исследования, обеспечивая детальную информацию о молекулярном уровне организации полимерных систем. Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (ИКФС) позволяет идентифицировать функциональные группы и анализировать межмолекулярные взаимодействия, которые определяют формирование надмолекулярных структур, а также оценивать степень кристалличности по изменению интенсивности характерных полос поглощения. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) предоставляет уникальные данные о молекулярной динамике, конформации полимерных цепей и характере межмолекулярных взаимодействий, что имеет принципиальное значение для понимания закономерностей образования и стабильности надмолекулярных ансамблей. Сочетание твердотельного ЯМР высокого разрешения с методами релаксационной спектроскопии позволяет исследовать молекулярную подвижность в различных структурных областях полимерного материала [82,92].

Комбинация всех вышеперечисленных методов позволит получить полное представление о надмолекулярной структуре полимеров и ее влиянии на механические, физико-химические и функциональные свойства.

1.3 Полилактид как материал с ЭПФ

ПЛА впервые был синтезирован Уоллесом Карозерсом в 1932 году, и представляет собой алифатический полиэфир. Данный полимер является биосовместимым, биорезорбируемым, а также одобрен для медицинских применений [93], благодаря чему является перспективным материалом для 4D-печати биомедицинских изделий [94,95]. В физиологических условиях ПЛА способен метаболизироваться до углекислого газа и воды, причем скорость биорезорбции может варьироваться в широких пределах от нескольких месяцев до нескольких лет за счет регулирования молекулярной массы, степени

криSTALLичности и условий деградации [96]. Такие уникальные характеристики открывают широкие возможности для создания временных имплантатов и тканеинженерных конструкций с программируемым сроком службы. Коллективом Центра композиционных материалов Университета МИСИС с 2014 года были опубликованы основополагающие работы по созданию и исследованию материалов на основе полилактида с эффектом памяти формы для костной регенерации. В частности, были разработаны и исследованы пористые скаффолды с управляемой архитектурой и программируемой кинетикой биодеградации. [97–100] Также в основных работах автора доказана биосовместимость и остекондуктивность *in vitro* композиционных материалов на основе ПЛА [101–104]. В серии собственных исследований автора, посвященных разработке и комплексному изучению магниточувствительных композиционных материалов для 4D-печати, была экспериментально доказана возможность дистанционного управления ЭПФ таких материалов за счет введения магнитных наночастиц феррита кобальта в матрицу ПЛА, что открывает перспективы для создания «умных» имплантируемых устройств. Совокупность полученных результатов формирует комплексную научную основу для разработки персонализированных имплантатов с программируемыми функциональными свойствами для регенеративной медицины.

ПЛА синтезируется исключительно на основе молочной кислоты (МК), известной под систематическими названиями 2-гидроксипропановой и α -гидроксипропановой кислоты. Производство данного мономера осуществляется как химическими, так и ферментативными методами. Важной особенностью молочной кислоты является её хиральность – наличие двух оптически активных энантиомеров L(+) и D(-) форм, пространственная конфигурация которых представлена на Рисунке 1.14. [105].

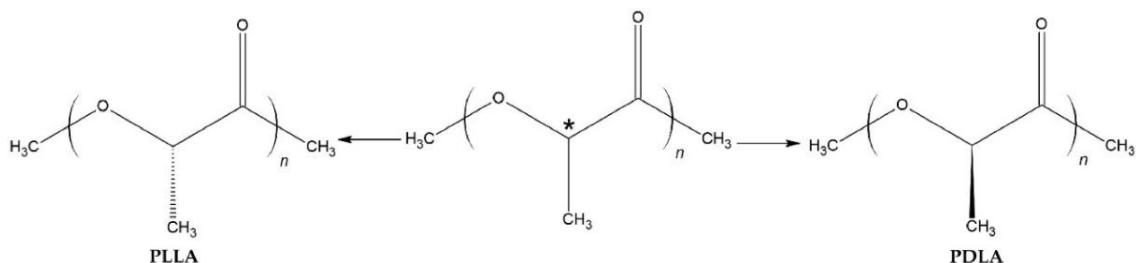


Рисунок 1.14 – Хиральная молекула ПЛА [105]

ПЛА как полукристаллический полимер демонстрирует выраженный эффект памяти формы, обусловленный наличием кристаллических и аморфных областей, выполняющих функции жесткой стационарной и мягкой деформируемой фаз соответственно [106]. Особенности молекулярной структуры, включая различные изомерные формы (L-ПЛА, D-

ПЛА и аморфный L,D-ПЛА), определяют различия в физико-химических характеристиках. L,D-ПЛА не способен к кристаллизации из-за нерегулярного строения цепей, L-ПЛА и D-ПЛА проявляют типичные свойства полукристаллических полимеров. Важно отметить, что температура плавления ПЛА может регулироваться изменением соотношения L-ПЛА/D-ПЛА, что открывает возможности для создания функциональных материалов с памятью формы с заданными характеристиками [107].

L-ПЛА, в отличие от изомера D-ПЛА, демонстрирует более высокую кристалличность и химическую стабильность, что обеспечивает предсказуемую и деградацию в физиологических условиях [108,109]. Важнейшее преимущество L-ПЛА заключается в том, что при его распаде образуется исключительно L-молочная кислота – естественный метаболит человеческого организма, тогда как D-ПЛА продуцирует потенциально токсичный D-изомер [110].

1.3.1 Механические свойства ПЛА

Механические свойства ПЛА сильно зависят от молекулярной массы и степени кристалличности [111]. Важную роль играет также стереохимическая конфигурация молекулярной структуры полимерной цепи. Поскольку мономеры лактида обладают хиральностью, механические характеристики можно регулировать путем вариаций полимеризации D-лактида, L-лактида, L,D-лактида или мезо-лактида. Молекулярная масса может быть изменена за счет введения функциональных групп в полимерную цепь [112]. Это позволяет целенаправленно модифицировать структуру ПЛА для достижения заданных свойств.

Механические характеристики полукристаллического ПЛА превосходят показатели аморфной модификации. К числу ключевых параметров относятся модуль упругости при растяжении ~3 ГПа, прочность на растяжение 50–70 МПа, модуль упругости при изгибе ~5 ГПа и прочность на изгиб до 100 МПа. ПЛА является биополимером, сочетающим высокую прочность и жесткость. Дополнительные свойства материала приведены в Таблице 1.2 [106].

Таблица 1.2 – Физические и механические свойства ПЛА [106]

Свойство	Значение
Плотность (ρ), г/см ³	1,24 – 1,30
Предел прочности, МПа	15,5 – 150,0
Модуль упругости, Гпа	2,70 – 4,14
Предельная деформация, %	3 – 10
Удельная деформация при растяжении, Н·м/г	40,0 – 66,8
Удельный модуль упругости при растяжении, кН·г	2,23 – 3,85
Температура стеклования, °C	55 – 65
Температура плавления, °C	170 – 200

Однако при разработке изделий из ПЛА следует учитывать и ограничения, связанные с недостаточными значениями некоторых его механических свойств. Низкая ударная вязкость материала приводит к хрупкому разрушению при деформациях менее 10 % преждевременному разрушению при высоких нагрузках, сопровождающихся пластической деформацией, что ограничивает применение ПЛА без пластифицирующих добавок в ортопедии для изготовления фиксирующих пластин и винтов.

1.3.2 Физические свойства ПЛА

(ПЛА) относится к классу термопластов, что обеспечивает возможность целенаправленного изменения его морфологии посредством термической обработки [113]. В отличие от реактопластов, ПЛА характеризуется полукристаллической структурой с температурой стеклования в интервале 55–65 °C и температурой плавления 170–200 °C, что непосредственно определяет такие параметры, как плотность, реологические характеристики и теплоемкость. На физико-механические свойства материала существенное влияние оказывают молекулярная масса, химическое строение, стереохимическая чистота и степень кристалличности.

Механические свойства ПЛА поддаются целенаправленной корректировке с использованием различных подходов. В частности, степень кристалличности полимера оказывает непосредственное влияние на такие ключевые параметры, как твердость, модуль упругости, прочностные характеристики при растяжении и температура плавления. Полукристаллический ПЛА модифицируют пластификаторами, снижающими T_g и T_m [114]. Эффективны смеси с полиэтиленом (ПЭ) [115], полипропиленом (ПП) [116], хитином [117], поликапролактоном (ПКЛ) [118] и другими полимерами, а также стереокомплексы sc-L-ПЛА/D-ПЛА [119], улучшающие термическую стабильность. Гидрофильность повышают сополимеризацией с полиэтиленгликолем (ПЭГ) [120].

Биорезорбция ПЛА зависит от гидрофильности, молекулярной массы, кристалличности и геометрии изделия. Полукристаллический L-ПЛА разрушается медленнее аморфного L,D-ПЛА благодаря устойчивости кристаллических областей к гидролизу. Скорость деградации возрастает при добавлении кислот, пластификаторов или после стерилизации облучением, вызывающим разрыв цепей. Важную роль играют pH среды, механические нагрузки и технология обработки. [121]

ПЛА растворим в хлороформе, диоксане и дихлоруксусной кислоте, но не растворяется в воде и спиртах [122].

1.3.3 Химические свойства ПЛА

ПЛА образуется из оптически активного мономера – молочной кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), существующей в двух хиральных формах (L- и D-изомерах), что определяет стереоизомерные модификации полимера. Резорбция ПЛА происходит посредством гидролиза полимерной цепи, скорость которого зависит от молекулярной массы, степени кристалличности, морфологии материала и интенсивности диффузии воды. Автокаталитическая деградация инициируется концевыми карбоксильными группами макромолекул. Благодаря сравнительно низкой скорости гидролиза ПЛА может сохраняться *in vivo* в течение 3–5 лет, при этом деградация ускоряется при повышении температуры и кислотности среды [123].

Гидрофобность ПЛА ограничивает его взаимодействие с белками и клетками, снижая способность полимерных каркасов стимулировать клеточную пролиферацию [124]. Данное свойство также может провоцировать воспалительную реакцию окружающих тканей. Химическая инертность ПЛА затрудняет проведение модификаций, включая введение боковых групп, объемные преобразования и поверхностные функционализации, что сужает возможности целенаправленного изменения его свойств. Эти особенности необходимо учитывать при разработке биомедицинских материалов на основе ПЛА.

1.3.4 Кристаллическая структура ПЛА

Степень кристалличности ПЛА существенно зависит от условий синтеза и обработки материала. В исходном состоянии ПЛА представляет собой преимущественно аморфный термопласт, что обусловлено наличием разветвленных связей между полимерными цепями. Оптимальные характеристики достигаются при синтезе сополимера, содержащего как L-, так и D-стереоизомеры. При этом кристаллические свойства материала

в основном определяются L-конфигурацией, тогда как содержание D-изомера свыше 10% по массе приводит к полной аморфизации полимера [125].

Наиболее распространенной кристаллической модификацией ПЛА является α -форма, характеризующаяся псевдоорторомбической упаковкой макромолекул, закрученных в спираль 3₍₁₀₎. Данная структура формируется при температурах ниже 100 °C, тогда как в диапазоне 100–120 °C образуется α' -модификация с менее плотной упаковкой волокон, что проявляется в снижении модуля упругости и барьерных свойств. Дифференциальная сканирующая калориметрия выявляет экзотермический эффект перехода α' -формы в α -модификацию перед точкой плавления [126].

В процессе механической вытяжки в условиях повышенных температур формируется β -кристаллическая модификация, характеризующаяся геликоидальной конфигурацией 3₍₁₎ и тригональной упаковкой молекул. В сравнении с α -фазой данная модификация обладает пониженной термической стабильностью, что проявляется в снижении температуры плавления на 10 °C, а также уменьшением объема элементарной ячейки с 1,92 до 0,84 г/см³ при неизменной плотности материала. Наблюдаемые различия в стерических параметрах между α - и β -формами обусловливают образование термодинамически менее стабильных кристаллических продуктов [126].

1.4 Композиционные материалы на основе ПЛА

ПЛА демонстрирует высокий коэффициент фиксации формы благодаря значительному модулю упругости в стеклообразном и эластичном состояниях. Однако присущая материалу хрупкость существенно ограничивает его функциональные характеристики, связанные с ЭПФ. При комнатной температуре образцы ПЛА склонны к хрупкому разрушению под действием растягивающих напряжений, а процессы деформации и восстановления формы возможны только при нагреве до температуры стеклования ($T_g \approx 60$ °C) или выше, что может вызывать повреждение клеточных структур при использовании в биомедицинских целях [96]. Кроме того, низкая адгезия клеток, биологическая инертность, медленная скорость деградации и высокая кислотность продуктов распада ограничивают его использование при разработке материалов и изделий биомедицинского назначения. В связи с этим целесообразно модифицировать ПЛА функциональными наполнителями, включая полимеры, металлы, керамику и различные наночастицы, что позволяет улучшить механические, термические и биологические свойства материала. Классификация композиционных материалов на основе ПЛА по типу наполнителей представлена на Рисунке 1.15

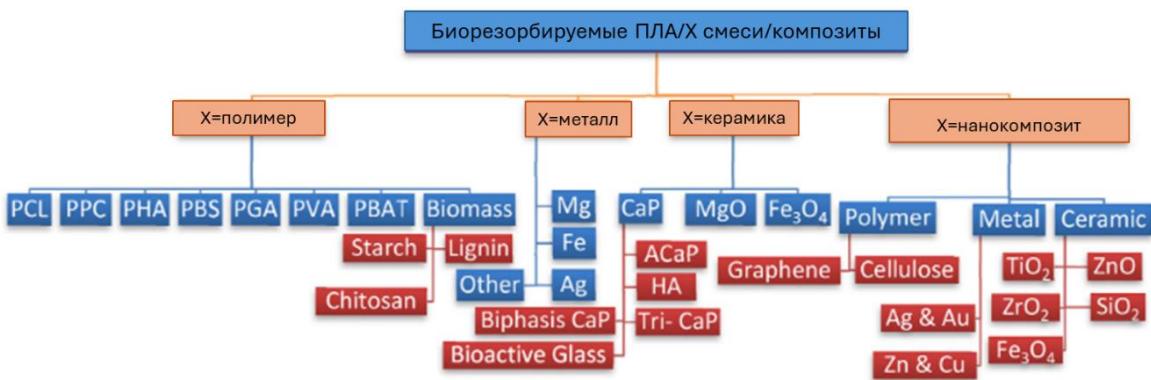


Рисунок 1.15 – Композиционные материалы и смеси на основе ПЛА

1.4.1 Полимерные наполнители

Смеси ПЛА с другими биополимерами, такими как поликапролактон (ПКЛ), полибутиленадипат-ко-терефталат, полипропиленкарбонат (ППК), полиэтиленгликоль (ПЭГ) широко исследуются для применения в тканевой инженерии и системах доставки лекарств. Например, смесь ПЛА/ПКЛ (80/20) демонстрирует повышенную ударную вязкость и гибкость по сравнению с чистым ПЛА, что делает её пригодной для создания сосудистых стентов и каркасов для регенерации хрящевой ткани [127,128]. Добавление компатибилизаторов – компонентов, улучшающих совместимость полимеров, таких как лизин триизоцианат, позволяет улучшить межфазную адгезию и механические свойства композиционного материала [120,129].

ППК, обладая схожей с ПЛА химической структурой, улучшает ударную прочность и гибкость композиционных материалов. Однако его частичная несовместимость с ПЛА требует введения компатибилизаторов, таких как графен или полиэтиленгликоль, для стабилизации морфологии и скорости деградации [130].

ПЭГ – гидрофильный биосовместимый биорезорбируемый полимер, добавляют в матрицу ПЛА для уменьшения межмолекулярных сил и повышения гибкости молекулярных цепей. Кроме того, включение ПЭГ в ПЛА позволяет регулировать гибкость цепей ПЛА и снижать его T_g , а также улучшать его механические свойства и регулировать биорезорбцию, сохраняя при этом хорошую биосовместимость [120].

1.4.2 Металлические наполнители

Металлические добавки, включая магний (Mg), железо (Fe) и серебро (Ag), применяются для модификации полилактида с целью повышения его механических

характеристик и обеспечения дополнительных функциональных свойств, таких как рентгеноконтрастность и антимикробная активность.

Биосовместимость и способность к биодеградации делают магний перспективным материалом при создании костных имплантатов на основе полилактида. Однако высокая скорость коррозии металла в физиологических средах требует применения защитных покрытий, таких как MgO или MgF₂. Подобные покрытия не только замедляют процесс разрушения имплантата, но и нейтрализуют кислые продукты распада полимерной матрицы. [131].

Железо, обладающее высокой прочностью, используется в сочетании с ПЛА для создания рассасывающихся стентов. Композиционные материалы ПЛА/Fe демонстрируют полную деградацию в течение 12 месяцев, что подтверждено *in vivo* исследованиями [132].

Серебро, известное своими антимикробными свойствами, добавляется в ПЛА для создания ранозаживляющих материалов. Например, нановолокна ПЛА/Ag с диаметром 6,9 мм показали высокую эффективность против *Escherichia coli*, что делает их перспективными для применения в качестве раневых покрытий [133].

1.4.3 Керамические наполнители

Керамические материалы, такие как гидроксиапатит (ГАП), трикальцийфосфат (ТКФ) и биостекла, улучшают остеокондуктивность и механическую прочность ПЛА.

Гидроксиапатит, являющийся минеральной составляющей костной ткани, часто используется для создания композиционных материалов ПЛА/ГАП. Например, покрытие частиц ГАП фосфоновой кислотой и последующее в матрицу ПЛА улучшают межфазную адгезию и повышают прочность композиционного материала материала [134]. Такие материалы применяются в стоматологии и ортопедии, в том числе для создания имплантатов с контролируемым высвобождением лекарств.

Трикальцийфосфат (β -ТКФ) ускоряет деградацию ПЛА и способствует регенерации кости. Исследования *in vivo* показали, что имплантаты из ПЛА/ β -ТКФ полностью замещаются новой костной тканью в течение 38 месяцев [135].

Биоактивные кальций-фосфатные стекла, также известные как G5, повышают гидрофильность ПЛА и ускоряют его деградацию. Пористые каркасы ПЛА/G5, изготовленные методом 3D-печати, демонстрируют хорошую остеогенную дифференцировку клеток и ангиогенез [136].

1.4.4 Наночастицы

Наночастицы используются для придания ПЛА дополнительных свойств, таких как антибактериальная активность, электропроводность или способность к направленной доставке лекарств.

Например, нанокристаллы целлюлозы (CNC) улучшают механические свойства ПЛА, а их функционализация серебром (Ag) придает материалу антимикробные свойства [137]. Наночастицы графена повышают электропроводность композиционных материалов, что важно для создания биосенсоров [138].

Наночастицы оксида цинка (ZnO) и диоксида титана (TiO_2) обладают антибактериальным действием и ускоряют заживление ран. Например, композиционные материалы ПЛА/ ZnO с содержанием 2 масс. % показали высокую способность к дифференцировке клеток C2C12, что делает их перспективными для регенерации мышц [139].

Добавление пьезоэлектрических наночастиц, таких как титанат бария ($BaTiO_3$) или оксид цинка (ZnO), в матрицу ПЛА позволяет создать биосовместимые материалы с уникальными пьезоэлектрическими свойствами. В исследовании [140] изучались скраффолды из композиционного материала на основе ПЛА, ПКЛ, ГАП и $BaTiO_3$, изготовленные методом 3D-печати. Добавление $BaTiO_3$ значительно увеличило пьезоэлектрический коэффициент (d_{33}) композиционного материала. Образцы с $BaTiO_3$ демонстрировали значения d_{33} , близкие к показателям человеческой кости.

Добавление магнитных, например, наночастиц оксида железа, или электропроводящих (одностенные углеродные нанотрубки) частиц в матрицу ПЛА позволяет создавать композиционные материалы с ЭПФ, активируемым дистанционно – магнитным полем или электрическим стимулом. Магнитные частицы обеспечивают нагрев под действием переменного магнитного поля, вызывая фазовый переход и восстановление формы. В исследовании [141] представлена разработка магнитоактивируемых полимерных композиционных материалов с ЭПФ на основе полилактида, полиметилметакрилата (ПММА) и наночастиц магнетита (Fe_3O_4), изготовленных методом 3D-печати. Добавление наночастиц магнетита (10–15 масс. %) позволило реализовать дистанционную активацию эффекта памяти формы под воздействием переменного магнитного поля частотой 100 кГц.

1.5 Получение композиционных материалов на основе ПЛА

Наряду с выбором типа наполнителей, ключевое значение имеет метод их введения в матрицу. Существует несколько отработанных методов получения композиционных материалов на основе ПЛА, которые по-разному влияют на структурные и механические свойства получаемых композиционных материалов.

Композиционные материалы на основе ПЛА получают преимущественно с использованием следующих методов: *in situ* полимеризация, литье из раствора, смешивание в расплаве, электроспиннинг и аддитивное производство. Эти технологические подходы обеспечивают эффективное введение добавок в полимерную матрицу с целью модификации её свойств. На Рисунке 1.16 представлена схематичная классификация указанных методов.

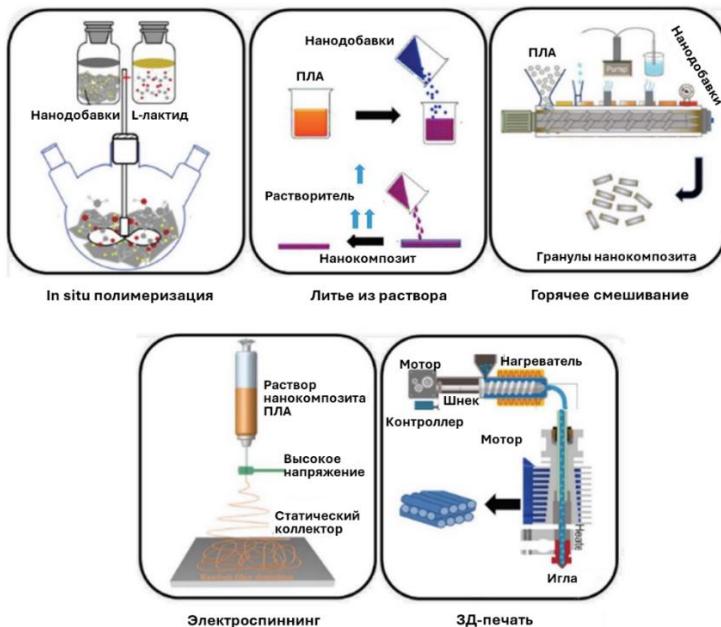


Рисунок 1.16 – Методы, применяемые для получения композиционных материалов на основе ПЛА [142]

In situ полимеризация занимает особое место среди методов получения композиционных материалов на основе ПЛА благодаря возможности обеспечивать гомогенное распределение наполнителей в полимерной матрице. В данном процессе частицы вводятся в мономер или низкомолекулярные олигомеры ПЛА до инициирования реакции полимеризации, что позволяет добиться равномерного распределения наполнителя по мере роста полимерных цепей. Такой подход способствует образованию ковалентных связей между частицами и матрицей ПЛА, что приводит к значительному улучшению

механических, термических и барьерных характеристик материала. Важным преимуществом метода является возможность эксфолиации наночастиц и предотвращения их агломерации даже при относительно высоких концентрациях наполнителя, что обеспечивает оптимальное расстояние между частицами [142].

Литье из раствора представляет собой широко распространенный метод получения композиционных материалов на основе ПЛА, особенно при производстве пленок и покрытий. Данная технология предполагает растворение ПЛА в подходящем растворителе, содержащем диспергированный наполнитель, с последующим удалением растворителя и формированием пленки композиционного материала с равномерно распределенным наполнителем. Основными преимуществами метода являются простота исполнения и возможность точного контроля распределения наполнителя, что делает его особенно подходящим для задач, требующих производства тонких пленок с заданными свойствами. Однако необходимость использования органических растворителей создает риск загрязнения полимера и существенно ограничивает масштабируемость процесса [143].

Процесс получения композиционных материалов на основе ПЛА методом смешивания в расплаве заключается в нагреве полимера выше температуры плавления и введении наполнителя под действием сдвиговых напряжений. Данная технология является особенно целесообразной при крупносерийном производстве, так как не требует использования растворителей, что снижает экологическую нагрузку и себестоимость продукции, и совместима со стандартным промышленным оборудованием, таким как двухшnekовые экструдеры, литьевые машины и экструзионные установки. Несмотря на преимущества, высокие температуры и сдвиговые напряжения, характерные для смешивания в расплаве, могут вызывать термическую деградацию ПЛА, что потенциально ухудшает его механические характеристики [144].

Электроспиннинг представляет собой высокоэффективную технологию получения волокон диаметром от нанометрового до субмикронного диапазона из ПЛА с включениями частиц наполнителя. Такие волокна обладают значительными преимуществами для применения в текстильной промышленности, производстве медицинских изделий и пищевой упаковки. Метод основан на воздействии электрического поля на полимерный раствор, что приводит к формированию тонких непрерывных волокон по мере испарения растворителя. Электроспиннинг позволяет создавать многофункциональные волокнистые материалы, обладающие большим отношением поверхности к объему и повышенной гибкостью по сравнению с микроволокнами, получаемыми электроспиннингом из расплава [145].

Аддитивное производство, в частности метод экструзии материала, приобретает все большую популярность как перспективная технология создания изделий из композиционных материалов на основе ПЛА. Метод экструзии позволяет осуществлять 3D-печать композиционных материалов сложной геометрии послойным нанесением с минимальными материальными потерями. Этот метод обеспечивает возможность варьирования формы и размеров изделий, открывая широкие перспективы для биомедицинских применений, электроники и автомобилестроения [146].

Таким образом, каждый из методов получения композиционных материалов имеет характерные особенности, которые необходимо учитывать при выборе технологии. *In situ* полимеризация обеспечивает наилучшее распределение наполнителя и межфазное взаимодействие, однако требует сложных химических процессов, длительного времени синтеза и может оставлять остаточные катализаторы, влияющие на биосовместимость. Смешивание в расплаве отличается высокой масштабируемостью и отсутствием необходимости в использовании растворителей, но высокая вязкость ПЛА и сильные взаимодействия между частицами наполнителя могут ухудшать его распределение и приводить к существенному ухудшению механических свойств. Литье из раствора позволяет достичь хорошего распределения наполнителя в контролируемых условиях, но имеет ограниченную масштабируемость и связанные с использованием растворителей проблемы. Электроспиннинг обеспечивает прецизионный контроль морфологии нановолокон для биомедицинских применений, однако отличается низкой производительностью и может требовать дополнительной обработки для достижения однородности структуры. Аддитивное производство подразумевает персонализацию и быстрое прототипирования, но также и проблемами равномерного введения наполнителей и поддержания реологической стабильности печатаемого материала. Эти нюансы подчеркивают важность выбора метода получения в соответствии с требованиями к конечным характеристикам получаемых материалов и изделий и масштабируемости для конкретного применения.

1.6 Применение композиционных материалов на основе ПЛА в медицине

В клинической практике биосовместимые и нетоксичные материалы на основе ПЛА повышают безопасность медицинских вмешательств и минимизируют негативный ответ тканей организма, а их способность к биорезорбции исключает необходимость повторных хирургических операций по удалению имплантатов.

Современные достижения в области тканевой инженерии позволили создать медицинские изделия из ПЛА с улучшенными структурными и биологическими характеристиками на микро- и макроуровнях. Как показано на Рисунке 1.17, изделия из композиционных материалов на основе ПЛА применимы в следующих областях биомедицинской инженерии: системы доставки лекарственных средств, ортопедия, регенеративная медицина, а также хирургические инструменты и медицинские устройства. [147]

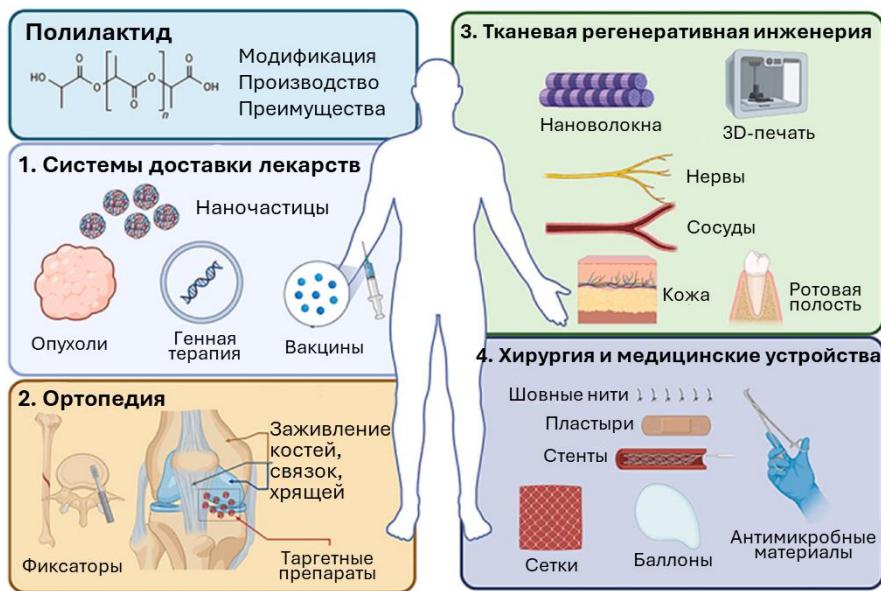


Рисунок 1.17 – Сфера биомедицинских применений изделий из композиционных материалов на основе ПЛА [147]

Ким и др. разработали нановолокнистые скаффолды ПЛА/ГАП методом электроспиннинга для регенерации костной ткани [148]. Добавление ГАП улучшило механическую прочность и остеокондуктивность, а гидроксистеариновая кислота способствовала равномерному распределению наночастиц ГАП в матрице ПЛА. Полученные скаффолды способствовали пролиферации клеток костной ткани, что делает их пригодными для инженерии костной ткани.

Рапач-Кмита и др. создали композиционные материалы на основе ПЛА с наночастицами монтмориллонита (ММТ), обладающие антибактериальными свойствами и контролируемым высвобождением лекарств [149]. Пленки ПЛА/ММТ, полученные методом литья из раствора, демонстрировали зоны ингибирования бактерий и пролонгированное высвобождение антибиотиков, что делает их пригодными для временных имплантатов. Однако ускоренная деградация из-за слабого взаимодействия полимер-нанонаполнитель ограничивает их долгосрочное применение.

Исследование Инджорхор и др. показало, что композиционные материалы на основе ПЛА и полигидроксиалканоатов (ПГБ) с наночастицами ГАП обладают гибкостью и остеокондуктивностью [150]. Электроспиннинг этих материалов позволил создать волокнистые каркасы, способствующие регенерации кости. Остеокондуктивность оценивали *in vitro* и *in vivo* (микро-КТ, гистология) [151,152].

Для ортопедических имплантатов изучались композиционные материалы на основе ПЛА с гидроксиапатитом, наночастицами, получаемыми из, яичной скорлупы и частицами магния, покрытыми диоксидом титана ($TiO_2@Mg$), улучшающие механические свойства и гидрофильность [153]. Однако быстрое разложение магния и агломерация TiO_2 остаются проблемами. Ли и др. разработали скаффолды ПЛА/ММТ с двойной пористостью, ускоряющие регенерацию кости, а покрытия Zn/МАО/ПЛА-ГАП (7:3) показали улучшенную адгезию и рост остеобластов [154].

В лечении ран эффективны нановолокна ПЛА/ZnO с транексамовой кислотой, демонстрирующие антибактериальную активность и ускоренное заживление [155]. Для доставки противоопухолевых препаратов изучались системы на основе ПЛА и многостенных углеродных нанотрубок, высвобождающие доксорубицин под действием NIR-излучения [156], и ПЛА/нано- TiO_2 , повышающие накопление лекарств в клетках лейкемии [157].

Добавление многостенных углеродных нанотрубок в матрицу ПЛА улучшила механические и термические свойства при 3D-печати изделий из этого композиционного материала, что важно для биоэлектроники [158].

Биорезорбируемые коронарные стенты на основе ПЛА представляют перспективную альтернативу традиционным металлическим конструкциям, устраняя проблемы тромбогенности и неполного раскрытия. Для улучшения механических свойств в состав ПЛА вводят функционализированные нанонаполнители типа LA- Ta_2O_5 и LA-ГАП, которые повышают прочность на растяжение, модуль упругости и обеспечивают равномерное распределение наночастиц. Конечно-элементное моделирование подтверждает, что уменьшение толщины стенок стента сохраняет его радиальную жесткость, однако требуются дополнительные исследования долговременной стабильности и усталостной прочности конструкции [159].

1.7 Постановка задач работы

Проведенный анализ литературных данных выявил ряд ключевых аспектов, требующих изучения в рамках настоящего исследования. Современные работы

демонстрируют значительный потенциал композиционных материалов на основе полилактида с эффектом памяти формы для биомедицинских применений, однако остаются нерешенными важные вопросы, касающиеся оптимизации их состава, структуры и функциональных характеристик.

Особый научный интерес представляет разработка композиционных материалов на основе полилактида со сниженной температурой активации эффекта памяти формы и возможностью дистанционной стимуляции, которые могут обеспечить уникальные термомеханические свойства. При этом отсутствуют систематические данные о влиянии соотношения компонентов на кристаллизационное поведение ПЛА и формирование надмолекулярной структуры. Перспективным направлением является разработка магниточувствительных композиционных материалов, где нагрев и, как следствие, активация эффекта памяти формы, происходит при воздействии магнитного поля. Критически важными для практического применения становятся вопросы оптимизации составов композиционных материалов и достижения контролируемой скорости нагрева.

Настоящая работа направлена на решение этих актуальных научных задач с использованием современных физико-химических методов исследования. Полученные результаты позволяют установить закономерности формирования структуры и термомеханических свойств композиционных материалов на основе полилактида, разработать научно обоснованные подходы к программированию их функциональных характеристик, оценить перспективы практического применения таких материалов в медицинских устройствах.

Экспериментальная часть исследования последовательно охватывает все вышеперечисленные аспекты, обеспечивая комплексный подход к разработке новых функциональных материалов на основе полилактида.

Глава 2 Материалы и методы исследования

2.1 Объекты и материалы

2.1.1 Термоактивируемая фаза

В данной работе в качестве полимерной основы, выполняющей роль термоактивируемой фазы, применялся полилактид марки Ingeo 4032D (NatureWorks LLC, США) в гранулированной форме с молекулярной массой 110 кг/моль. Для пластификации системы использовался полиэтиленгликоль (ПЭГ 4000) производства Sigma-Aldrich Company LLC (США) в виде хлопьев с молекулярной массой 4 кг/моль.

2.1.2 Активирующая жесткая фаза

В качестве активатора ЭПФ были использованы наночастицы феррита кобальта (CoFe_2O_4 , НЧ ФК), находящиеся в диапазоне размеров 10–150 нм. НЧ ФК синтезированы с применением методик термического разложения и соосаждения металлоксодержащих прекурсоров лаборатории «Биомедицинские наноматериалы» Университета МИСИС. Методика термического разложения позволяет получать НЧ (ФК-т), обладающие агрегативной стабильностью в неполярных органических растворителях, тогда как НЧ, получаемые методом соосаждения (ФК-с), стабильны в водных средах без необходимости дополнительной функционализации их поверхности органическими лигандами. Агрегативная стабильность НЧ в различных средах необходима для равномерного распределения НЧ в формируемых на последующих этапах работы композиционных материалах. В реакциях термического разложения, в отличие от соосаждения, получаемые НЧ являются монодисперсными и обладают ярко выраженной кубической морфологией. Все полученные образцы НЧ являлись ферромагнетиками.

2.2 Методы получения композиционных материалов

Технология изготовления изделий из полилактида и композиционных материалов на его основе существенно влияет на формирование надмолекулярной структуры полимера, что непосредственно сказывается на конечных свойствах материала. Для установления корреляции между структурными параметрами и функциональными характеристиками, включая термомеханические свойства и параметры ЭПФ, в работе проведено исследование

условий кристаллизации и надмолекулярной организации полимерной матрицы композиционных материалов, полученных различными методами (литье из раствора и экструзия).

Изменение степени кристалличности представляет ключевую задачу для управления свойствами полимерных материалов. Наиболее доступным и эффективным способом увеличения кристалличности служит термический отжиг. В рамках настоящего исследования для модификации структуры полилактида и разработанных на его основе композиционных материалов применялся изотермический отжиг при температуре 130 °C, превышающей температуру холодной кристаллизации ($T_{x.k.}$) ПЛА. Процесс проводился в воздушной среде в течение 30 минут – временного интервала, обеспечивающего оптимальную скорость кристаллизации и завершения её основной стадии согласно литературным данным [160]. Увеличение доли кристаллических областей, выступающих в роли жесткой фазы, оказывает непосредственное влияние на параметры ЭПФ.

Помимо этого, в исследовании анализировалось воздействие пластификатора – полиэтиленгликоля – на параметры активации ЭПФ. С этой целью были изготовлены серии образцов методами литья из раствора и экструзии с варьируемым содержанием полимерных компонентов. Концентрация ПЭГ в исследуемых образцах составляла 0, 1, 5 и 10 масс. %.

2.2.1 Литье из раствора

Для получения образцов на основе ПЛА и ПЛА/ПЭГ методом литья из раствора гранулы полимера растворяли в дихлорметане (CH_2Cl_2 , ООО «ПКФ Галреахим») в соотношении 15 мл растворителя на 1 г полимера. После полного растворения гранул ПЛА раствор выливали в стеклянную чашку Петри, накрывали перфорированной фольгой, после полного испарения растворителя образовывалась пленка.

Для приготовления образцов на основе ПЛА (и ПЛА/ПЭГ) и феррита кобальта методом литья из раствора использовали наночастицы ФК-т, синтезированные методом термического разложения с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) для обеспечения агрегативной стабильности НЧ в неполярных органических средах. Коллоидный раствор НЧ в дихлорметане с концентрацией 9 мг/мл разбавляли тем же растворителем до такой концентрации, чтобы при последующем добавлении ПЛА (или ПЛА/ПЭГ) на 1 г полимера приходилось 15 мл дихлорметана. После добавления ПЛА (или ПЛА/ПЭГ) раствор перемешивали при помощи магнитной мешалки до полного растворения полимера в растворителе и выливали в чашку Петри, сушка производилась при

комнатной температуре под вытяжкой. После испарения растворителя получалась пленка из композиционного материала на основе ПЛА с равномерным распределением НЧ ФК-т. Массовая доля НЧ ФК-т в образцах составляла 0, 1, 5 и 10 масс. %. [161] Схема получения образцов представлена на Рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема получения образцов композиционных материалов методом литья из раствора

2.2.2 Экструзия

Для получения образцов методом экструзии использовали двухшнековый микроКомпаундер HAAKE MiniLab II Micro Compounder (Thermo Fisher Scientific, США). Массовая доля ПЭГ в полимерной матрице составляла 0, 1, 5 и 10 масс. %, массовая доля частиц наполнителя в композиционных материалах также 0, 1, 5 и 10 масс. %.

Камера экструдера разогревалась до 180 °C. Предварительно высушенный при 80 °C в течение 2 часов ПЛА в гранулах постепенно помещался в камеру экструдера с вращающимися шнеками (37 об/мин.) поочередно с НЧ ФК-с и/или ПЭГ в необходимом массовом соотношении. После полной загрузки компонентов в камеру экструдера производилось перемешивание смеси в течение 20 минут. Полученная смесь под давлением выходила из камеры через формующее отверстие и, остывая на воздухе, накручивалась на формующий коллектор (металлическую бобину). При прохождении расплава через отверстие без фильтры получали филамент композиционного материала с плоским сечением шириной 3–4 мм и толщиной 1 мм; с фильтрой – филамент с круглым сечением диаметром (1,75±0,20) мм. [161] Схема получения образцов представлена на Рисунке 2.2.

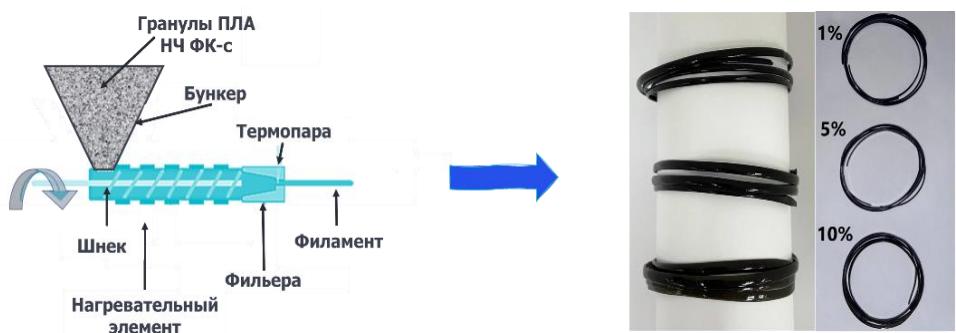


Рисунок 2.2 – Схема получения образцов композиционных материалов методом экструзии

2.3 Методы исследования

2.3.1 Исследование структуры материалов

Сущность эффекта памяти формы в полимерах заключается в их способности возвращаться к исходной конфигурации после снятия внешней нагрузки, преодолевая метастабильное деформированное состояние. Поскольку реализация ЭПФ обусловлена сегментальной подвижностью макромолекул при достижении температуры активации, его характеристики критически зависят от структурных особенностей материала. Структура термоактивируемого полимера с ЭПФ предполагает наличие двух фаз: жесткой (стабилизирующей исходную форму) и мягкой (обеспечивающей энтропийную упругость при деформировании), что отражено в литературных источниках [162,163]. Кристаллические области материала могут выступать в качестве так называемых «узлов» в полимерной матрице, отвечающих за восстановление первоначальной формы. Следует отметить, что повышение степени кристалличности обладает двойственным влиянием: с одной стороны, оно способно увеличивать реактивные напряжения и усиливать эффективность восстановления формы, а с другой – чрезмерная кристаллизация может подавлять молекулярную подвижность неупорядоченных цепей и, как следствие, препятствовать реализации ЭПФ.

Получение композиционных материалов различными методами приводит к образованию различной структуры за счет разных условий кристаллизации. При экструдировании происходит быстрое охлаждение расплавленного полимера на воздухе, образуется преимущественно аморфная структура. При получении композиционных материалов методом литья из раствора кристаллизация происходит гораздо медленнее за счет испарения растворителя, при этом стеклянная посуда выступает в качестве подложки, что способствует кристаллизации полимерной матрицы.

2.3.1.1 Определение тепловых свойств

Для анализа температурных переходов и количественной оценки степени кристалличности композиционных материалов применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC 204 F1 (Netzsch, Германия). Исследование проводили в соответствии со следующим температурным профилем: первичный нагрев от 30 до 210 °C со скоростью 10 °C/мин, изотермическая выдержка при 210 °C в течение 10 минут, последующее охлаждение до 30 °C с аналогичной скоростью 10 °C/мин. Расчет степени кристалличности для различных серий образцов выполняли по стандартной методике с использованием уравнения (2.1):

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}} - \Delta H_{\text{x.k.}}}{\Delta H_{\text{пл}}^{100} \cdot \omega}, \quad (2.1)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – экспериментальная энталпия плавления полимера, определяемая интегрированием соответствующего эндотермического пика на термограмме ДСК; $\Delta H_{\text{x.k.}}$ – экспериментальная энталпия холодной кристаллизации, соответствующая площади экзотермического пика на кривой ДСК; $\Delta H_{\text{пл}}^{100}$ – теоретическая энталпия плавления для 100% кристаллического полилактида, принятая равной 93 Дж/г [164]; ω – массовая доля ПЛА в композиционном материале.

2.3.1.2 Исследование морфологии и надмолекулярной структуры

Исследование морфологии и изучение надмолекулярной организации композиционных материалов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для лучшей визуализации микроструктуры проводили химическое травление образцов в течение 24 часов в реакционной смеси, содержащей серную (H_2SO_4) и ортофосфорную (H_3PO_4) кислоты с добавлением перманганата калия ($KMnO_4$). Последующая обработка включала помещение образцов в 30 % раствор пероксида водорода (H_2O_2) с последующей промывкой дистиллированной водой. [165].

Визуализация микро- и надмолекулярной структуры исследуемых образцов осуществлялась с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 (Tescan Group, Брно, Чехия). Регистрация микрофотографий производилась в режиме детектирования вторичных электронов при следующих рабочих параметрах: ускоряющее напряжение – 5 кВ, ток электронного пучка – 150 пА, рабочее расстояние – 5 мм,

разрешение получаемых изображений – 2048×2048 пикселей, время накопления сигнала – 120 с.

При исследовании надмолекулярной структуры образцов на разных этапах реализации эффекта памяти формы изображения сканирующей электронной микроскопии в высоком вакууме получены на СЭМ Helios G4 PFIB UXe (TLD with unicolor monochromator – сканирующая электронная микроскопия с использованием внутриколонального детектора и монохроматора) при ускоряющих напряжениях 1–2 кВ.

Анализ элементов надмолекулярной организации, включая сферолитные образования, выполняли методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на приборе Altami Poland 3 (ООО «Альтами», Россия). Регистрация изображений проводилась с применением цифровой камеры ADF PRO20, обеспечивающей разрешение 19,8 мегапикселей. Применение поляризационной микроскопии позволило получить детальную информацию о пространственном распределении фаз и структурных элементов в композиционных материалах, что способствовало комплексному изучению их микроструктурных характеристик.

2.3.1.3 Исследование кристаллической структуры

Для идентификации кристаллических фаз в композиционных материалах проводили рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре DRON (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) в монохроматическом излучении CoK α ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Сканирование осуществлялось в диапазоне углов 2θ от 10° до 90° , с шагом $0,1^\circ$. Анализ дифрактограмм позволил установить зависимость степени кристалличности от способа получения, постобработки (отжига выше $T_{x.k.}$) и реализации ЭПФ. Проведено сравнительное сопоставление данных РФА с результатами расчетов степени кристалличности, полученными методом ДСК. Количественную оценку кристалличности по данным РФА выполняли с использованием уравнения (2.2):

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2.2)$$

где A_c – площадь под пиками кристаллических фаз; A_a – площадь под пиками аморфных фаз.

2.3.2 Исследование параметров ЭПФ

2.3.2.1 Оценка степени восстановления формы методом «U-shape» теста

Первоначальная оценка эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе полилактида, модифицированных ПЭГ и НЧ ФК в различных концентрациях, проводилась с использованием «U-shape» теста. Образцы размером 5×20 мм подвергались нагреву до 70 °С (выше температуры перехода в вязкоупругое состояние) с последующей пластической деформацией в U-образную конфигурацию. При сохранении механической нагрузки проводилось охлаждение образцов для фиксации временной формы. Цикл восстановления завершался нагревом для возвращения к исходной форме. Регистрация визуальных данных процесса включала фотографическую фиксацию трех ключевых состояний: первоначального, деформированного и восстановленного (Рисунок 2.3).

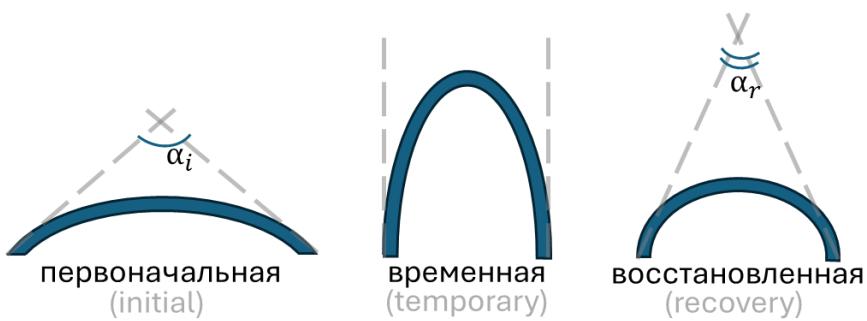


Рисунок 2.3 – Схематическое представление эксперимента по определению степени восстановления формы при помощи «U-shape» теста

Степень восстановления количественно определялась по отношению углов, образованных касательными к краям образца, согласно формуле (2.3):

$$k_R = \frac{\alpha_r}{\alpha_i} \quad (2.3)$$

где α_r – угол между касательными к краям образца в восстановленной форме; α_i – угол между касательными к краям образца в первоначальной форме.

2.3.2.2 Исследование термомеханических свойств и параметров активации ЭПФ

2.3.2.2.1 Анализ вязкоупругого поведения и энергии активации ЭПФ

Анализ термомеханического поведения и характеристик активации эффекта памяти формы выполняли на приборе динамического механического анализа DMA Q800 (TA Instruments, США). Температурные зависимости модуля накопления, модуля потерь и тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) регистрировали в режиме двухточечного изгиба. Испытания проводили в температурном интервале 26–80 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин. Амплитуда деформации колебаний поддерживалась на уровне 0,1 % при частотах 3, 5, 7 и 10 Гц.

Метод DMA позволил оценить модуль накопления (G') и модуль потерь (G'') энергии при изменении температуры. Модуль накопления G' количественно характеризует упругую составляющую деформации, отражая долю энергии, сохраняемой и возвращаемой материалом в течение цикла нагружения. Модуль потерь G'' служит показателем вязкостных свойств, определяя энергию, рассеиваемую в виде тепла за один цикл деформирования. Хотя абсолютные значения G' и G'' не позволяют точно установить температуры стеклования и активации ЭПФ, их температурные зависимости обеспечивают необходимую информацию для интерпретации релаксационных переходов в композиционном материале при тепловом воздействии.

Более точную характеристику энергетического состояния системы, включая определение температуры стеклования и энергии активации, обеспечивает анализ не абсолютных значений модулей, а угла сдвига фаз. Количественной мерой данного параметра служит тангенс угла механических потерь ($\tan \delta$), определяемый соотношением модуля потерь и модуля накопления (2.4)

:

$$\tan \delta = G''/G' \quad (2.4)$$

Кривая температурной зависимости тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) характеризуется наличием пика, положение и форма которого определяются релаксационными и термическими характеристиками материала. Для определения кажущейся энергии активации ЭПФ были зарегистрированы температурные профили $\tan \delta$ на частотах 3, 5, 7 и 10 Гц. Учитывая, что максимум каждой кривой соответствует

температуре перехода в вязкоупругое состояние и соотносится с активацией эффекта памяти формы, был применен метод графического расчета с использованием уравнения Аррениуса (2.5):

$$\ln f = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

где f – частота, Гц; A – предэкспоненциальный коэффициент; E_a – кажущаяся энергия активации ЭПФ, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

Значение энергии активации рассчитывается по угловому коэффициенту линейной зависимости, аппроксимирующей экспериментальные точки.

2.3.2.2.2 Измерение параметров ЭПФ

Исследование эффекта памяти формы методом ДМА выполняли на образцах размерами $1-2 \times 30$ мм, предварительно деформированных при температуре, превышающей температуру стеклования. Исследование параметров ЭПФ, включая реактивные напряжения, величину обратимой деформации и температуру активации, проводили в двух экспериментальных режимах.

В первом режиме предварительно растянутые образцы закрепляли в захватах прибора с различной кинематикой: один захват оставался неподвижным, второй мог свободно перемещаться. При нагреве происходило восстановление исходной геометрии образца, сопровождавшееся его укорочением, которое регистрировалось датчиком перемещения.

Второй режим был направлен на измерение реактивных напряжений. Образцы фиксировали между двумя жестко закрепленными захватами, что исключало возможность изменения их длины. В процессе нагрева в системе возникали механические напряжения, обусловленные стремлением материала к восстановлению первоначальной формы, значения которых фиксировались силоизмерительным датчиком.

2.4 Исследование поведения материалов в ВЧПМП

С целью исследования активации ЭПФ в магнитном поле были изготовлены параллелепипеды размером $10 \times 6 \times 12$ мм методом 3D-печати. Форма и метод обусловлены необходимостью использования объемного образца с высокоповторяемыми

геометрическими характеристиками. Построение трехмерных моделей экспериментальных образцов выполнялось в среде SolidWorks 2021 (Dassault Systèmes, Франция) с последующей конвертацией в управляющий G-код через программу PrusaSlicer 2.6.1 (Prusa Research, Чехия). Изготовление образцов осуществлялось методом послойного наплавления (FDM) на 3D-принтере BiZon Prusa i3 Steel PRO (3 DiY, Россия) со следующими технологическими параметрами: температура экструдера – 180 °C, температура платформы – 60 °C, диаметр сопла – 0,6 мм, высота слоя – 0,3 мм, скорость печати – 5 мм/с, заполнение – 100 % с линейным паттерном.

Для оценки возможности дистанционной активации ЭПФ в высокочастотном переменном магнитном поле проводились эксперименты с образцами композиционных материалов (1, 5, 10 масс. %, n = 5), предварительно деформированными на 20 % по высоте. Образцы помещали в кювету генератора высокочастотного переменного магнитного поля TOR UltraHT (ООО «Наноматериалы», Россия), где осуществлялся нагрев при амплитуде магнитного поля $H = 9,6 \text{ kA} \cdot \text{м}^{-1}$ и частоте $f = 261 \text{ кГц}$.

Температурный отклик образцов регистрировали с помощью тепловизора Seek Thermal (США) с погрешностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ и одновременной видеофиксацией процесса. На рисунке 2.4 представлены стоп-кадры нагрева композиционного материала ПЛА/5 % ФК, демонстрирующие динамику нагрева. Кривые скорости нагрева получены путем записи температурных показателей с секундным интервалом после включения магнитного поля.

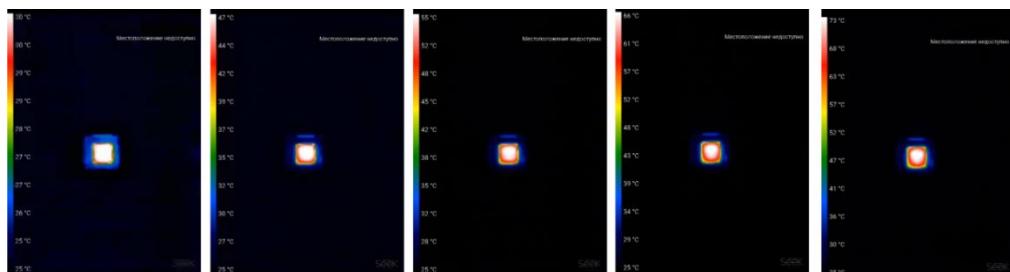


Рисунок 2.4 – Нагрев образца ПЛА 5 % ФК в магнитном поле

Высоту образцов до деформации, после деформации и после восстановления в магнитном поле измеряли штангенциркулем. Степень восстановления формы образцов рассчитывали, как отношение высоты после восстановления к высоте до деформации.

Возможность восстановления формы изделия из разработанного композиционного материала для оценки его потенциального биомедицинского применения была исследована на модели тонкого кишечника мыши. Напечатанные на 3D-принтере клипсы из ПЛА/ФК 5 масс. % в форме не полностью замкнутого кольца были предварительно деформированы, а тонкая кишка была помещена в центр клипсы. Предлагаемая модель

была спроектирована с учетом размеров и формы тонкой кишки: внешний и внутренний диаметры составляли 6 и 1 мм соответственно, а высота – 2 мм. Система была помещена в кювету генератора ВЧПМП (амплитуда магнитного поля $H = 9,6 \text{ кA}\cdot\text{м}^{-1}$ и частота $f = 261 \text{ кГц}$). Эксперимент регистрировался с помощью тепловизора Seek, образцы до и после воздействия магнитного поля были зафиксированы с помощью камеры.

2.5 Исследование аспектов биосовместимости *in vitro*

Оценка биосовместимости компонентов и конечных материалов проводилась для верификации их потенциальной применимости в биомедицине, что является одной из целей данной работы. В ходе оценки цитотоксичности наночастиц определяли количество живых клеток mAD-MSC (мезенхимальные стромальные клетки, выделенные из жировой ткани мыши) при взаимодействии с наночастицами феррита кобальта (CoFe_2O_4 , ФК-с) в различных концентрациях при помощи MTS-реагента [3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2Н-тетразолия] (Promega), который является хорошо растворимым в воде и ростовой среде клеток соединением относительно МТТ-теста, при проведении которого необходимо растворять образующиеся кристаллы формазана в диметилсульфоксида (ДМСО). Стандартный протокол исследования состоял из следующих стадий: 4 000 клеток mAD-MSC сажали в лунки 96-луночного планшета в ростовой среде на основе ДМЕМ/Ф12 с 10 % FBS, 2 mM L-глутамина, 100 ед./мл пенициллина, 100 ед./мл стрептомицина. После 24 ч инкубации при 37°C , 5 % CO_2 ростовую среду заменяли на среду с исследуемыми веществами в заданных концентрациях и инкубировали в течение 24 ч ($n = 3$ на каждую концентрацию). Концентрацию феррита кобальта брали из расчета концентрации самого железа в образце. В качестве контроля использовали клетки, в ростовую среду которых не добавляли никаких веществ. После заменяли ростовую среду с препаратами на среду с MTS-реагентом (в соотношение 5:1), инкубировали 4 ч и измеряли значения оптической плотности в лунках при 490 нм на микропланшетном спектрофотометре Thermo Scientific Multiskan GO (Thermo Fisher Scientific, США). Количество живых клеток в каждой лунке вычисляли по формуле:

$$N = \frac{A_{\text{п}} - A_6}{A_{\text{к}} - A_6} \cdot 100 \%, \quad (2.6)$$

где A_l – оптическая плотность в исследуемой лунке, A_k – оптическая плотность в контроле, A_b – оптическая плотность бланка (пустые лунки, в которые добавляли ростовую среду и MTS-реагент в используемых соотношениях) и N – % живых клеток.

Гистограммы строили при помощи GraphPad Prism8 (GraphPad Software, Inc., США).

Для подтверждения получаемых данных проводили тест по определению процента погибших относительно контроля клеток. Для этого также высевали 4000 клеток mAD-MSC в лунки 96-луночного планшета в ростовой среде на основе ДМЕМ/Ф12 с 10 % FBS, 2 мМ L-глутамина, 100 ед./мл пенициллина, 100 ед./мл стрептомицина. После 24 ч инкубации при 37 °C, 5 % CO₂ ростовую среду заменяли на среду с исследуемыми веществами в заданных концентрациях и инкубировали в течение 24 ч (3 повтора на каждую концентрацию). Концентрацию кобальтового феррита брали из расчета концентрации самого Fe в образце. В качестве контроля использовали клетки, в ростовую среду которых не добавляли никаких веществ. После 24 часов инкубации тест проводили в соответствии с протоколом используемого набора от Sigma Aldrich. Набор содержал следующие реагенты:

- Substrate Mixture, 5 виал, лиофилизат;
- Assay Buffer, 5 x 600 мкл;
- Lysis Buffer, 12 мл;
- Stop Solution, 60 мл;
- LDH Positive Control, 30 мкл.

В teste существует ряд контролей: максимальный уровень LDH (3 лунки с контрольными клетками, где добавляли 10 мкл Lysis Buffer в течение 45 мин при 37 °C), значение спонтанного уровня LDH (3 лунки с контрольными клетками, где добавляли 10 мкл воды), положительный контроль (был приготовлен из 1 мкл LDH Positive Control и 1 мл PBS, содержащего 1 % FBS) и 2 бланка: уровень определяется в ростовой среде без FBS и в среде ростовой с FBS. Substrate Mixture растворяли в 11,4 мл дистиллированной воды, смешивали с 600 мкл Assay Buffer. В новый 96-луночный переносили по 50 мкл ростовой среды из каждой исследуемой лунки и контролей, также в соседние лунки добавляли по 50 мкл смеси для положительного контроля и обоих видов бланка. Затем, в каждую лунку вносили по 50 мкл смеси из Substrate Mixture и Assay Buffer и инкубировали в течение 30 мин при комнатной температуре. После этого в каждую лунку вносили 50 мкл Stop Solution и измеряли оптические плотности при 490 и 680 нм. Для дальнейших расчетов значения оптических плотностей при 680 нм были вычтены из значений оптических плотностей при 490 нм. Число погибших клеток рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{A_l - A_c}{A_m - A_c} \cdot 100 \%, \quad (2.7)$$

где A_l – оптическая плотность в исследуемой лунке, A_m – оптическая плотность в контроле максимального уровня LDH, A_c – оптическая плотность спонтанного уровня LDH и N – % живых клеток.

Типичный вид экспериментов по цитотоксичности представлен на Рисунке 6.1.

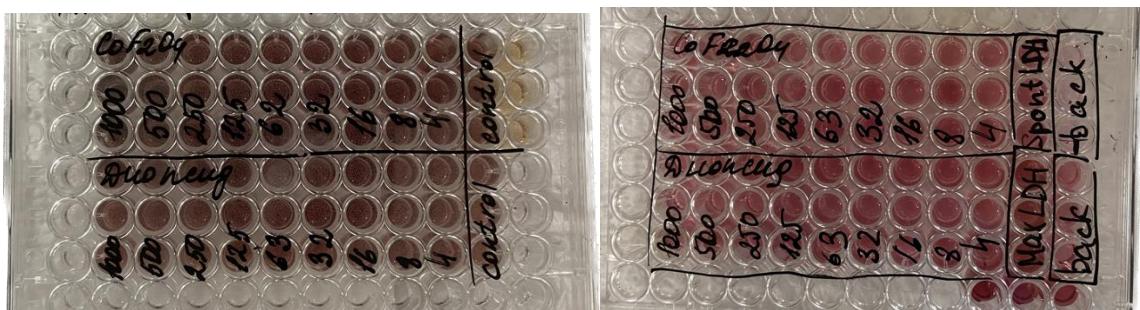


Рисунок 6.1 – Репрезентативные изображения 96-лучочных планшетов с тестами на цитотоксичность (слева – MTS-тест, справа – LDH-тест) в диапазоне концентраций от 31,25 до 1000 мкг/мл через перед съемкой оптических плотностей [166]

Для оценки цитотоксичности композиционных материалов использовали мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки (ММСК), изолированные из адипозной ткани мыши. Клеточные культуры поддерживали в среде DMEM (Панэко, кат.№ С420) с добавлением 2 mM L-глутамина (Панэко, кат.№ Ф032), антибиотической смеси (100 Ед/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина, Панэко, кат.№ А065) и 1× раствора амфотерицина В (Biosera, кат.№ LM-A4109), обогащенной 10% (по объему) эмбриональной бычьей сыворотки (Gibco, кат.№ 16000-044). Инкубацию проводили в стандартных условиях: 37°C при 5% CO₂. Для пассирования клеточного монослоя использовали комбинацию раствора Версена (Панэко, кат.№ Р080) с 0,25% трипсин-ЭДТА (Gibco, кат.№ 25200-114).

Оценку цитотоксичности проводили после подготовки экстрактов биоматериалов в среде для культивирования клеток в соответствии с ГОСТ ИСО 10993-5. Образцы инкубировали в питательной среде при 37°C в течение 24 ч для получения вытяжек. Анализ клеточной жизнеспособности выполняли с использованием резазуринового теста (Sigma, кат. № R7017).

Клеточную суспензию с плотностью 5×10³ клеток на лунку вносили в 96-луночный планшет по 100 мкл в каждую лунку. Первичную инкубацию проводили в течение 24 ч при 37 °C в атмосфере с 5 % CO₂ для адгезии и распластывания клеток. После удаления

культуральной среды в опытные лунки вносили по 100 мкл подготовленных вытяжек, в контрольные – аналогичный объем свежей среды.

Далее следовала экспозиция с исследуемыми материалами в течение 24 и 72 ч в аналогичных условиях инкубирования. По истечении каждого временного интервала среду заменяли на 100 мкл 0,1 % раствора резазурина в питательной среде. Планшеты инкубировали при 37 °C с 5 % CO₂, отслеживая визуальную трансформацию окраски реагента в контрольных лунках от синей к розовой.

После визуальной детекции цветового перехода флуоресценцию регистрировали на планшетном ридере Varioskan LUX (Thermo Fisher Scientific, США) при длине волны возбуждения 555 нм и испускания 580 нм. Для коррекции фоновой флуоресценции использовали лунки со средой без клеток.

В ходе экспериментов по определению гемолитической активности были исследованы следующие концентрации НЧ ФК: 31,25; 125; 250; 500 и 1000 мкг/мл. В качестве негативного контроля использовали DPBS (500 мкл), а положительного – дистиллированную воду (500 мкл). Кроме того, в качестве контролей были использованы растворы частиц в DPBS, к которым не добавляли эритроциты. Полученные растворы инкубировали при 25 °C при постоянном перемешивании в течение необходимого времени (10 мин или 24 ч), а затем центрифугировали 5 мин при 900 g. Образцы, инкубировавшиеся с НЧ ФК, дополнительно помещали на магнит, чтобы осадить наночастицы. Затем надосадочную жидкость переносили в лунки 96-луночного планшета по 100 мкл. Поглощение растворов измеряли при длине волны 540 нм с использованием спектрофотометра Thermo Scientific Multiskan GO.

Для оценки гемолитической активности композиционных материалов готовили их вытяжки путем 24-часовой инкубации их в фосфатно-буферном растворе при 37 °C.

10%-ную эритроцитарную взвесь получали из цельной крови мышей линии Balb/c, которую промывали от остатков плазмы фосфатно-солевым буфером (PBS) путем центрифugирования при 2000 об/мин в течение 10 минут. Для получения 10 % взвеси эритроцитов 1 мл осадка клеток смешивали с 9 мл PBS. Затем разводили 10% эритроцитарную взвесь в полученных экстрактах материалов в соотношении 1:10 (50 мкл взвеси: 500 мкл вытяжки). В качестве отрицательного контроля (без гемолиза) использовали PBS, в качестве положительного контроля (100% гемолиз) использовали стерильную дистиллированную воду в тех же объемах. Образцы инкубировали в течение 24 часов при 37 °C в увлажненной атмосфере с 5 % CO₂. Затем растворы центрифугировали в течение 10 мин при 2000 об/мин, надосадочную жидкость использовали в трех технических повторах для измерения оптической плотности с помощью

мультифункционального планшетного анализатора Varioskan LUX (Thermo Fisher Scientific, США). Длина волны измерения составляла 492 нм.

Для исследований *in vitro*, представленных в данной работе, был использован биоматериал лабораторных мышей (самки Balb/c в возрасте 8 недель, массой 20 г). Все процедуры, включая выделение клеток и исследование реализации ЭПФ на тонком кишечнике мышей, были проведены с одобрения Локального этического комитета ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина». Работа проводилась в соответствии с протоколом Этического комитета (решение 2021–17 от 5 октября 2021 г.). Протокол разработан в соответствии с Решением Европейской экономической комиссии № 81 «Об утверждении правил надлежащей лабораторной практики Евразийского экономического союза в сфере обращения лекарственных средств» от 3 ноября 2016 г. и Директивой 2010/63/ЕС Европейского парламента и Европейского совета от 22 сентября 2010 г. «О защите животных, используемых в лабораторных исследованиях».

Глава 3 Изучение роли условий кристаллизации и стеклования на ЭПФ в композиционных материалах ПЛА/ФК

Полученные различными методами образцы ПЛА и ПЛА/ФК демонстрируют значительные различия в степени кристалличности и надмолекулярной организации, что обусловлено различиями в кинетике и термодинамике процессов кристаллизации.

При экструзионном формировании полимер подвергается плавлению с последующим быстрым охлаждением на воздухе, что приводит к формированию преимущественно аморфной структуры. Это связано с высокой скоростью охлаждения, которая ограничивает подвижность макромолекул и препятствует их упорядоченной упаковке в кристаллические домены.

При литье из раствора кристаллизация протекает в более равновесных условиях благодаря постепенному испарению растворителя с поверхности стеклянной подложки. Более медленная кинетика процесса позволяет макромолекулам реорганизовываться в более упорядоченные закристаллизованные зоны, что приводит к увеличению степени кристалличности материала.

Для целенаправленного увеличения доли кристаллических областей, выполняющих функцию жесткой фазы в полимерной матрице, образцы подвергались изотермическому отжигу при 130 °С в течение 30 минут. Данный температурный режим выбран исходя из того, что он превышает температуру холодной кристаллизации ПЛА, но остается ниже температуры плавления, что обеспечивает достаточную сегментальную подвижность цепей для реорганизации без деструкции материала.

Результаты, описанные в данной главе, детально изложены в отчетах о НИР в рамках гранта РНФ № 21-73-20205 [166,167].

3.1 Анализ теплофизических характеристик методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Для изучения влияния НЧ ФК и метода получения композиционного материала на степень кристалличности и температуры фазовых переходов было исследовано 16 образцов на основе ПЛА с содержанием 0, 1, 5 и 10 масс. % НЧ ФК. Каждый из составов был получен и обработан 4 различными способами: экструзией, экструзией с последующим отжигом, литьем из раствора, литьем из раствора с последующим отжигом. В Таблице 3.1 представлены результаты расчета степени кристалличности по результатам ДСК для каждого из образцов.

Таблица 3.1 – Результаты расчета степени кристалличности композиционных материалов системы ПЛА/феррит кобальта с варьируемым содержанием наполнителя, полученных разными методами

Массовая доля наполнителя, %	0	1	5	10
Экструзия	1,6	7,6	8,1	27,0
Экструзия + отжиг	54,5	52,9	53,7	58,3
Литье из раствора	40,6	17,2	33,9	39,5
Литье из раствора + отжиг	41,4	44,0	50,5	62,7

Как видно из рассчитанных значений, экструдированные образцы имеют более низкие значения степени кристалличности, чем образцы, полученные методом литья из раствора, что связано с разной скоростью кристаллизации: в процессе экструзии кристаллизация при резком охлаждении происходит быстрее, чем в процессе испарения растворителя.

На Рисунке 3.1 представлены кривые ДСК для композиционных материалов, полученных различными методами.

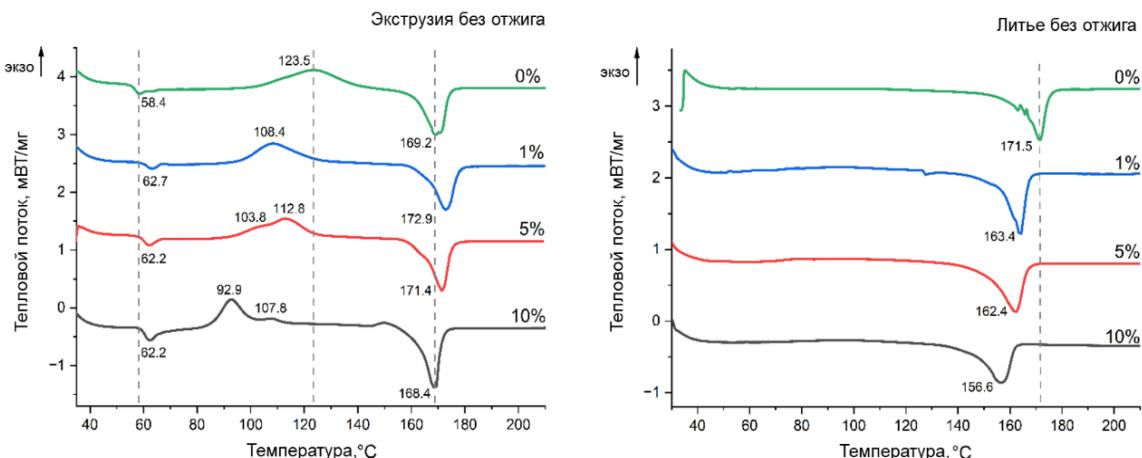


Рисунок 3.1 – Кривые ДСК для композиционных материалов на основе ПЛА с различным содержанием феррита кобальта, полученных различными методами [167]

Было замечено, что температура стеклования T_g экструдированных образцов увеличилась с 58,4 °C для чистого ПЛА до 62,2 °C и 62,7 °C при добавлении ФК-с. Это увеличение может быть обусловлено ограничением подвижности полимерных цепей при добавлении наполнителя в полимерную матрицу. Значения температуры кристаллизации (T_{cc}) сместились в сторону более низких значений, что, вероятно, связано с индуцированием образования пластинчатых кристаллических элементов – ламеллярных структур, в процессе охлаждения, что отражено на рисунке 3.12 (глава 3, раздел 3.3). Кроме того, на кривых для композиционных материалов с 5 и 10 масс. % НЧ ФК-с обнаруживается второй пик холодной кристаллизации. Явление холодной кристаллизации характерно для

аморфных и полукристаллических полимеров при нагреве выше T_g , однако двойной пик холодной кристаллизации наблюдается на кривых ДСК нечасто. Его появление может указывать на разделённую кинетику кристаллизации в межламеллярных и межсферолитовых аморфных областях, лимитируемую различными факторами. Межламеллярные аморфные области, состоящие из петель и концов цепей, кристаллизуются при более низкой температуре благодаря их исходной частичной упорядоченности. В условиях высокого переохлаждения (кристаллизация из стеклообразного состояния), когда процесс лимитируется скоростью зародышеобразования, формируется больше кристаллических структур именно в этих областях. Напротив, в условиях низкого переохлаждения (кристаллизация из расплава), когда кинетика процесса определяется в основном скоростью диффузии макромолекул и их способностью к перестройке, преимущественно развиваются межсферолитовые аморфные области [168]. Добавление НЧ ФК-с оказало выраженный эффект гетерогенного зародышеобразования и значительно усилило кристаллизацию цепей ПЛА. Кроме того, согласно расчету по уравнению (2.1), степень кристалличности ПЛА составляет всего 1,6 %. В композиционных материалах степень кристалличности значительно возрастает до 27,0 %, при содержании НЧ ФК-с 10 масс. %. ПЛА имеет низкую кристалличность расплава из-за жестких цепей, и большинство цепей ПЛА реорганизуются во время теплового цикла [169].

На кривых ДСК для композиционных материалов ПЛА/НЧ ФК-т, полученных методом литья из раствора, не обнаруживаются пики, соответствующие стеклованию и холодной кристаллизации. Данные материалы демонстрируют относительно высокую степень кристалличности. Наблюдается прямая зависимость между концентрацией наночастиц феррита кобальта в полимерной матрице и степенью кристалличности полилактида, при этом наибольшее значение данного параметра зафиксировано для ненаполненного ПЛА. Для образца из ПЛА без наполнителя, полученного методом литья из раствора, степень кристалличности составляет 40,6 %. При введении в полимерную матрицу 1 масс. % феррита кобальта степень кристалличности снижается до 17,2 %, а при увеличении количества НЧ ФК-т до 10 % масс. степень кристалличности возрастает до 39,5 %. Влияние НЧ ФК-т на поведение кристаллизации ПЛА проявляется в основном в двух аспектах. С одной стороны, во время кристаллизации ПЛА наночастицы занимают определенное пространство в его структуре, тем самым препятствуя движению молекул и перестройке молекулярной цепи ПЛА, что приводит к снижению степени кристалличности пленок ПЛА. С другой стороны, увеличение массовой доли НЧ в матрице ПЛА оказывает

эффект гетерогенного зародышеобразования, что может повысить температуру кристаллизации и кристалличность ПЛА [170].

На Рисунке 3.2 представлены кривые ДСК композиционных материалов, полученных различными методами с последующим отжигом выше $T_{x.k.}$. Кривые, полученные для отожженных материалов, имеют вид, близкий к высококристалличному композиционному материалу, полученному методом литья из раствора – перегибы в области стеклования и пики холодной кристаллизации отсутствуют.

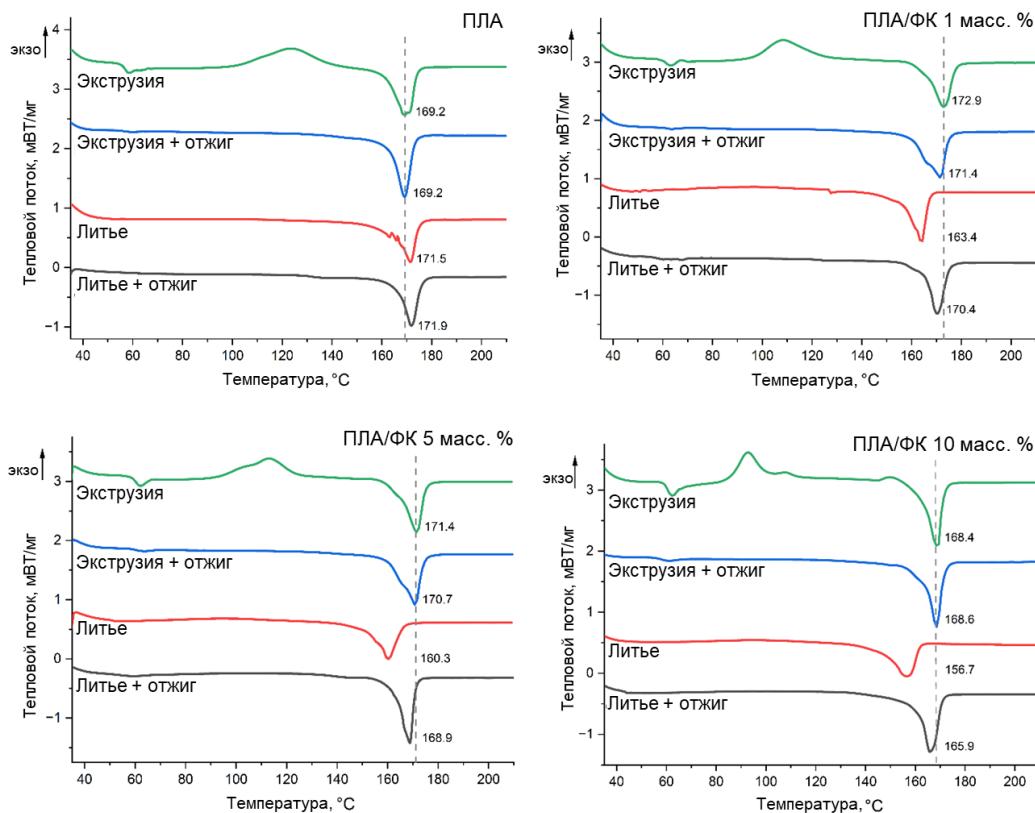


Рисунок 3.2 – Кривые ДСК для композиционных материалов на основе ПЛА с различным содержанием феррита кобальта, полученных различными методами с последующей термической обработкой [167]

Расчет степени кристалличности показал, что отжиг выше $T_{x.k.}$ значительно влияет на степень кристалличности всех типов материалов. Можно заметить специфическую зависимость изменения степени кристалличности от массовой доли частиц наполнителя в полимерной матрице. Наиболее высокая степень кристалличности наблюдается у отожженных композиционных материалов с содержанием 10 масс. % феррита кобальта – 58,3 % для экструдированного материала и 62,7 % для материала, полученного методом литья из раствора.

3.2 Определение параметров ЭПФ при использовании «U-shape» теста и динамического механического анализа

3.2.1 «U-shape» тест для расчета коэффициента восстановления формы

Изображения, полученные после «U-shape» теста образцов ПЛА/феррит кобальта, представлены на Рисунках 3.3–3.6.

На Рисунке 3.3 представлены результаты тестирования ЭПФ для экструдированных композиционных материалов ПЛА/ФК-с. Эксперимент демонстрирует, что все исследуемые образцы, независимо от концентрации наполнителя, успешно деформируются, фиксируют временную и восстанавливают исходную форму со степенью восстановления выше 88%. Процесс восстановления протекал быстро, за исключением материала с содержанием 10 масс. % НЧ ФК-с, который показал неполное восстановления формы при сохранении способности к фиксации временного состояния. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен интенсификацией процессов кристаллизации при повышенном содержании наполнителя даже при температуре 70°C, что приводит к снижению степени восстановления.

Экструзия

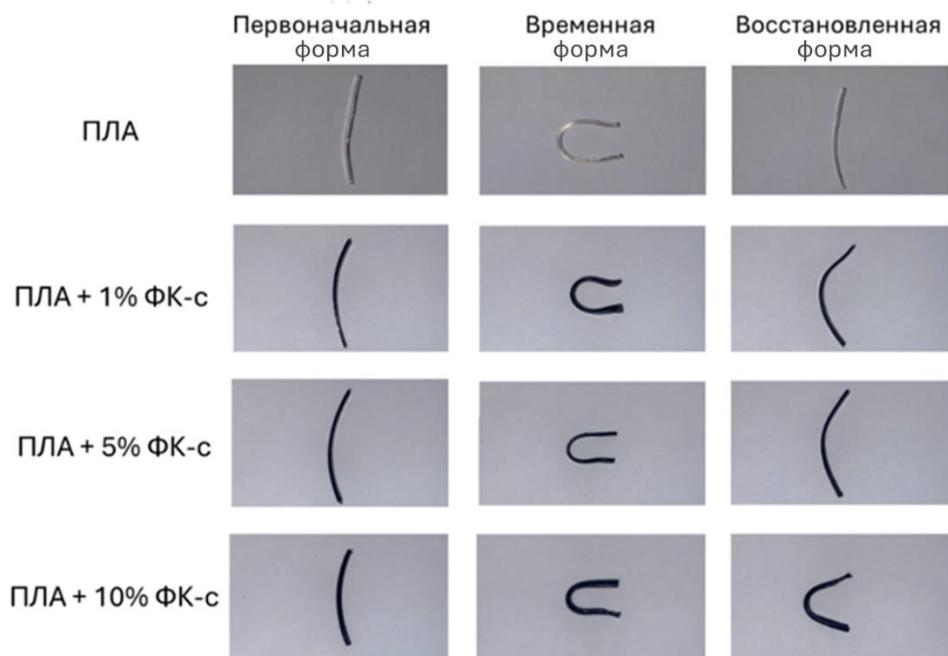


Рисунок 3.3 – Исследование ЭПФ экструдированного композиционного материала ПЛА/ФК-с с помощью «U-shape» теста [167]

При последующем отжиге выше $T_{x.k.}$ экструдированных образцов с ферритом кобальта материал стал хрупким и не поддавался деформации, ломался. Изображения сломанных при проведении теста образцов представлены на Рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Исследование ЭПФ экструдированного и отожженного композиционного материала ПЛА/ФК-с с помощью U-shape теста [167]

Образцы композиционного материала ПЛА/феррит кобальта, полученные методом литья из раствора до и после отжига, очень хрупкие. Образцы, полученные данным методом, удалось исследовать при помощи U-shape теста (Рисунки 3.5, 3.6), однако, при пробоподготовке для исследования методом ДМА образцы ломались.

Литье

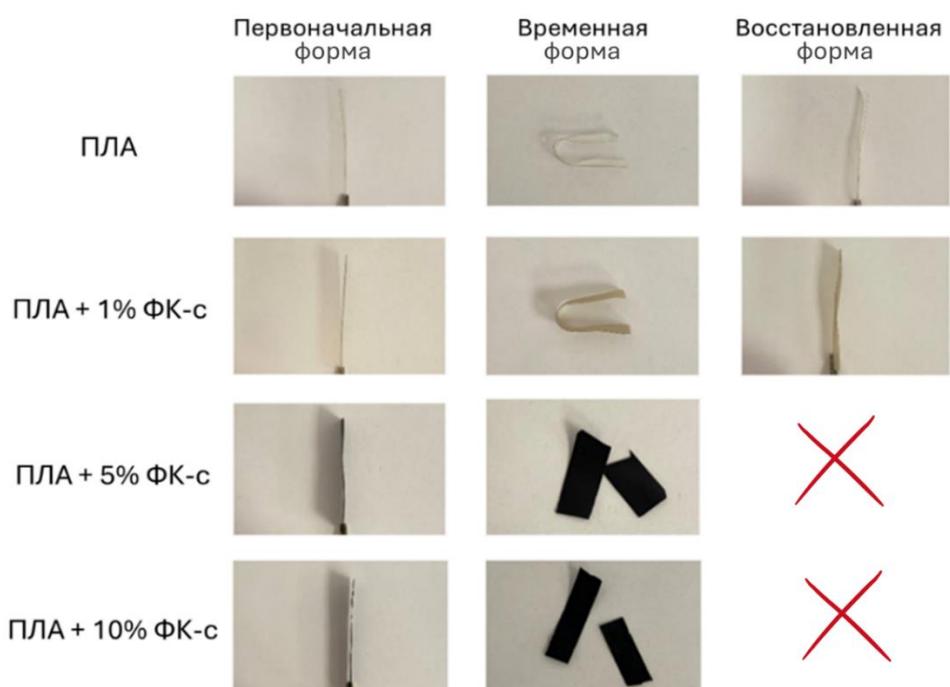


Рисунок 3.5 – Исследование ЭПФ композиционного материала ПЛА/ФК-т, полученного методом литья из раствора, с помощью «U-shape» теста [167]

Образцы чистого ПЛА и ПЛА/ФК с массовой долей НЧ ФК-т 1 масс. %, полученные методом литья из раствора, продемонстрировали хорошую фиксацию временной формы и быстрое и практически полное восстановление первоначальной формы. Образцы с массовой долей НЧ ФК-т 5 масс. % и 10 масс. % в процессе деформации ломались.

Литье + отжиг

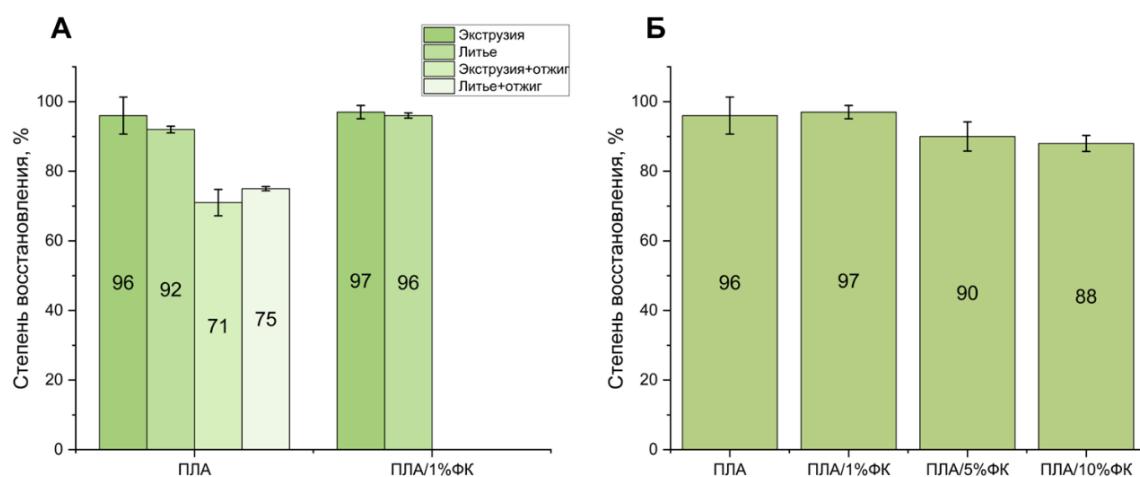


Рисунок 3.6 – Исследование ЭПФ композиционного материала ПЛА/ФК-т, полученного методом литья из раствора, после отжига выше $T_{x.k.}$ с помощью «U-shape» теста [167]

Образцы ПЛА и ПЛА/ФК-т (1 масс. %), полученные методом литья из раствора, после отжига выше $T_{x.k.}$ деформировались и сохраняли временную форму гораздо хуже, чем образцы без отжига. После восстановления формы на образце чистого ПЛА остался залом, а образец ПЛА/ФК-с (1 масс. %) восстановил форму практически полностью. Образцы с массовой долей НЧ ФК-т 5 % и 10 % в процессе деформации ломались.

На рисунке 3.7 показана гистограмма, построенная исходя из результатов оценки фотографий при проведении U-shape теста и расчета согласно уравнению (2.3). Из гистограммы на рисунке 3.7А видно, что отжиг негативно влияет на способность образцов восстанавливать форму вне зависимости от метода их получения. Степень восстановления формы после отжига как для экструдированных, так и для литых образцов снизилась на 20–25 %. Это связано с тем, что изотермический отжиг создает оптимальные условия для кристаллизации ПЛА, потому что постоянная температура выше T_g обеспечивает достаточную подвижность цепей для перестройки в кристаллическую решетку, а

длительная выдержка позволяет зародышам кристаллов вырасти до стабильных размеров. Для образцов композиционных материалов оценить степень восстановления формы не удалось ввиду их хрупкости. На рисунке 3.7Б представлены гистограммы, построенные согласно результатам оценки степени восстановления формы при проведении U-shape теста для экструдированных образцов ПЛА и НЧ ФК-с (1, 5 и 10 масс. %). Можно отметить, что при добавлении 1 масс. % НЧ ФК-с в матрицу ПЛА коэффициент восстановления формы находится примерно на таком же уровне, как и для чистого ПЛА, однако при увеличении массовой доли НЧ ФК-с значение коэффициента падает. Вероятной причиной наблюдаемого явления служит возрастание доли кристаллической фазы, ограничивающей сегментальную подвижность макромолекул, которая является необходимым условием для восстановления формы. Полученные данные согласуются с установленными представлениями о механизме эффекта памяти формы [36].



Значение степени восстановления формы для образцов ПЛА и ПЛА/ФК 1 масс. %, полученных различными методами (А) и образцов ПЛА и ПЛА/ФК (1, 5 и 10 масс. %), полученных методом экструзии (Б)

Рисунок 3.7 – Значения степени восстановления формы, рассчитанные при проведении «U-shape» теста [167]

Способность к восстановлению формы композиционных материалов ПЛА/ФК существенно зависит от метода получения материала, содержания наполнителя и термообработки. Лучше всего фиксируют и восстанавливают форму неотожженные экструдированные образцы с низким (1 масс. %) содержанием наполнителя, тогда как увеличение его концентрации и отжиг выше $T_{x.k}$ приводят к росту кристалличности и хрупкости материала. Полученные результаты позволяют целенаправленно регулировать свойства композиционных материалов для практического применения.

3.2.2 Динамический механический анализ для определения реактивных напряжений

Анализ методом ДСК и последующий «U-shape» тест показали, что переход в вязкоупругое состояние характерен исключительно для аморфного полилактида, полученного экструзией без последующей термической обработки. При механическом нагружении остальных образцов наблюдалось либо образование шейки как признак необратимой деформации, либо полное разрушение материала. Указанные обстоятельства обусловили необходимость исследования влияния концентрации наполнителя на параметры ЭПФ экструдированных композиционных материалов системы ПЛА/ФК-с.

Температурные зависимости величин напряжений, возникающих в материале при восстановлении формы, приведены на Рисунке 3.8. На кривой наблюдается спад напряжений в область отрицательных значений, отражающий релаксационные процессы при нагреве. После достижения определенной температурной значения напряжений демонстрируют резкий рост. Для количественной оценки реактивных напряжений определяли разность между минимальным значением после релаксации и последующим максимумом.

Согласно данным Таблицы 3.2, значительных изменений в величине реактивных напряжений не зафиксировано: их значения увеличились с 3,1 МПа для ненаполненного ПЛА до 3,6 МПа для композиционного материала ПЛА/ФК-с (10 масс. %). Рост концентрации наполнителя сопровождается увеличением реактивных напряжений, что, вероятно, обусловлено возрастанием доли жесткой кристаллической фазы в полимерной матрице.

Температура начала активации ЭПФ, соответствующая точке резкого роста напряжений, также не претерпела существенных изменений: при введении 1 и 5 масс. % НЧ ФК-с данный показатель возрастает с 53,7 °C (чистый ПЛА) до 54,1 °C, тогда как при 10 масс. % наполнителя снижается до 52,8 °C.

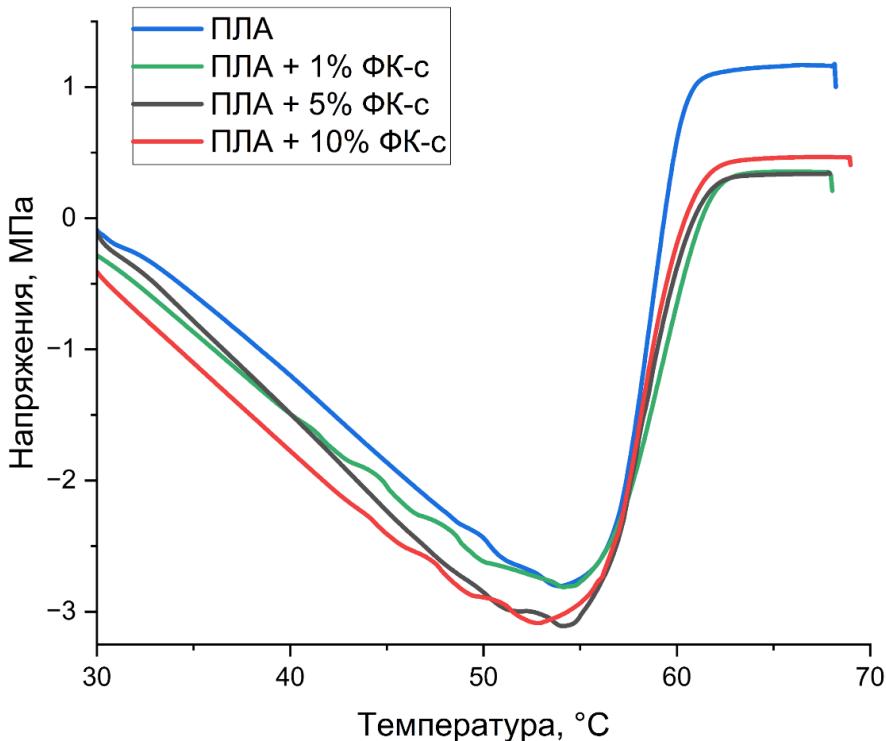


Рисунок 3.8 – Изменение значений напряжений, возникающих в экструдированном ПЛА и композиционных материалах ПЛА/ФК-с при восстановлении формы [167,171]

Таблица 3.2 – Изменение реактивных напряжений и температуры начала активации ЭПФ композиционных материалов ПЛА/феррит кобальта

Содержание феррита кобальта, % масс.	0	1	5	10
Величина реактивных напряжений, МПа	3,1	3,2	3,5	3,6
Температура начала активации ЭПФ, °C	53,7	54,1	54,1	52,8

3.2.3 Оценка кажущейся энергии активации ЭПФ

Методом ДМА определены модуль накопления (G') и модуль потерь (G'') как функции температуры. Модуль накопления G' количественно характеризует упругую составляющую поведения материала, отражая долю механической энергии, которая накапливается и возвращается в течение цикла деформирования. Модуль потерь G'' служит показателем вязкостных свойств, определяя энергию, рассеиваемую в виде тепла за один цикл нагружения.

На Рисунке 3.9 представлены кривые модуля накопления энергии для экструдированных образцов чистого ПЛА и композиционных материалов на основе ПЛА и НЧ ФК-с (1 и 5 % масс.). Образец с содержанием частиц ФК-с 10 масс. % продемонстрировал хорошее поведение при исследовании восстанавливающих напряжений, но из-за повышенной для экструдированного материала степени

кристалличности ломался при индентировании при низких температурах, что не позволило провести полноценный анализ изменения структуры при нагреве.

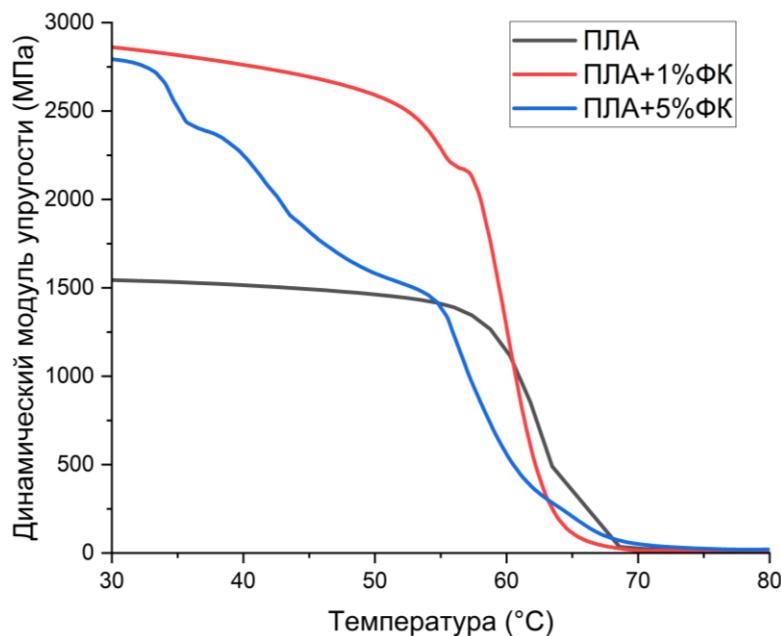


Рисунок 3.9 – Графики динамического модуля упругости при частоте 3 Гц для композиционных материалов на основе ПЛА с ферритом кобальта [167]

Анализ кривой модуля накопления энергии для чистого ПЛА (Рисунок 3.9) позволяет выделить несколько характерных термомеханических областей. Плато стекловидности, соответствующее низкотемпературному режиму, в котором наблюдаются исключительно валентные и деформационные колебания макромолекул без сегментальной подвижности. Область стеклования, проявляющаяся в виде отчетливого перегиба на кривой в температурном диапазоне 55–60 °C, что связано с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние. Зона кожеподобной упругости, прилегающая к температуре стеклования, где материал сохраняет упругие свойства, но приобретает повышенную гибкость вследствие активизации ограниченного сегментального движения в полимерной цепи. Плато резиноподобности, формирующееся выше 68 °C и характеризующееся развитой высокоэластической деформацией.

Введение наночастиц ФК-с в матрицу полилактида приводит к значительному повышению модуля накопления энергии – его значение возрастает почти вдвое, что свидетельствует об усилении упругих свойств композиционного материала. Дополнительно на кривой наблюдается новая область, формирующаяся сразу после перехода материала в вязкоупругое состояние. Возникновение данного эффекта, по-видимому, связано с развитием межкристаллитной деформации вследствие повышения

степени кристалличности под влиянием наполнителя. Параллельно наблюдается рост интенсивности пика модуля потерь с одновременным смещением его положения в область более низких температур.

На Рисунке 3.10 пик на кривой модуля потерь соответствует максимальному энергорассеянию в полимерной системе, которое наблюдается при совпадении полупериода приложенного воздействия с характерным временем релаксации материала. Для ненаполненного ПЛА данное состояние достигается при 63 °C, что соответствует переходу в кожеподобное состояние.

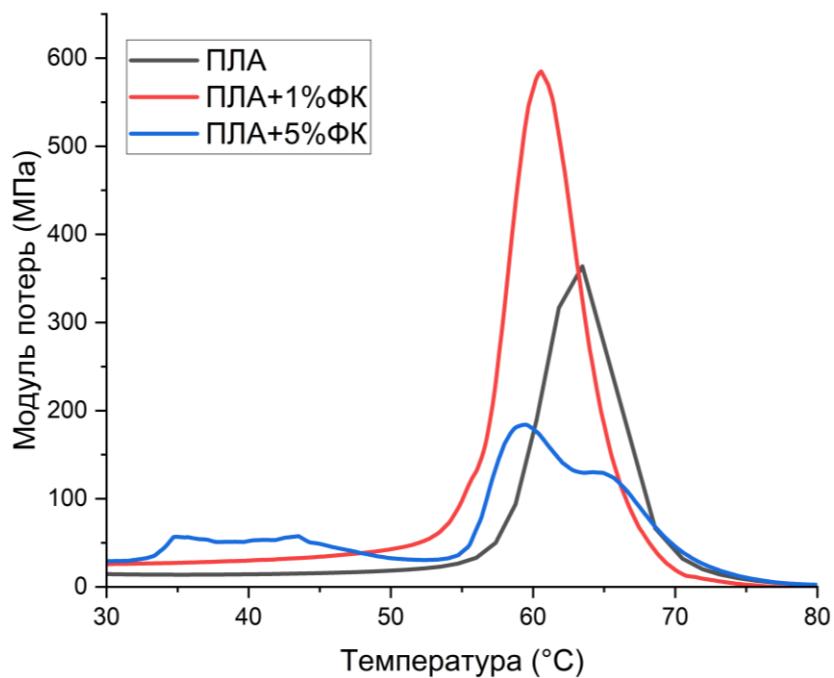


Рисунок 3.10 – Графики модуля потерь энергии при частоте 3 Гц для композиционных материалов на основе ПЛА с ферритом кобальта [167]

Введение наночастиц ФК-с в полимерную матрицу приводит к практически двукратному возрастанию модуля потерь (G''), что указывает на усиление упругих свойств композиционного материала. На деформационной кривой регистрируется дополнительная область, формирующаяся непосредственно после перехода в высокоэластичное состояние. Данное явление, вероятно, обусловлено межкристаллитной деформацией, возникающей вследствие повышения степени кристалличности под действием наполнителя [172]. Интенсивность пика модуля потерь возрастает при одновременном смещении его положения в область более низких температур.

Особый интерес представляет композиционный материал ПЛА/ФК 5 масс. %, поскольку его модуль накопления демонстрирует неоднозначную зависимость. В области 55–60 °C наблюдается переход в вязкоупругое состояние полимера. Однако этому переходу

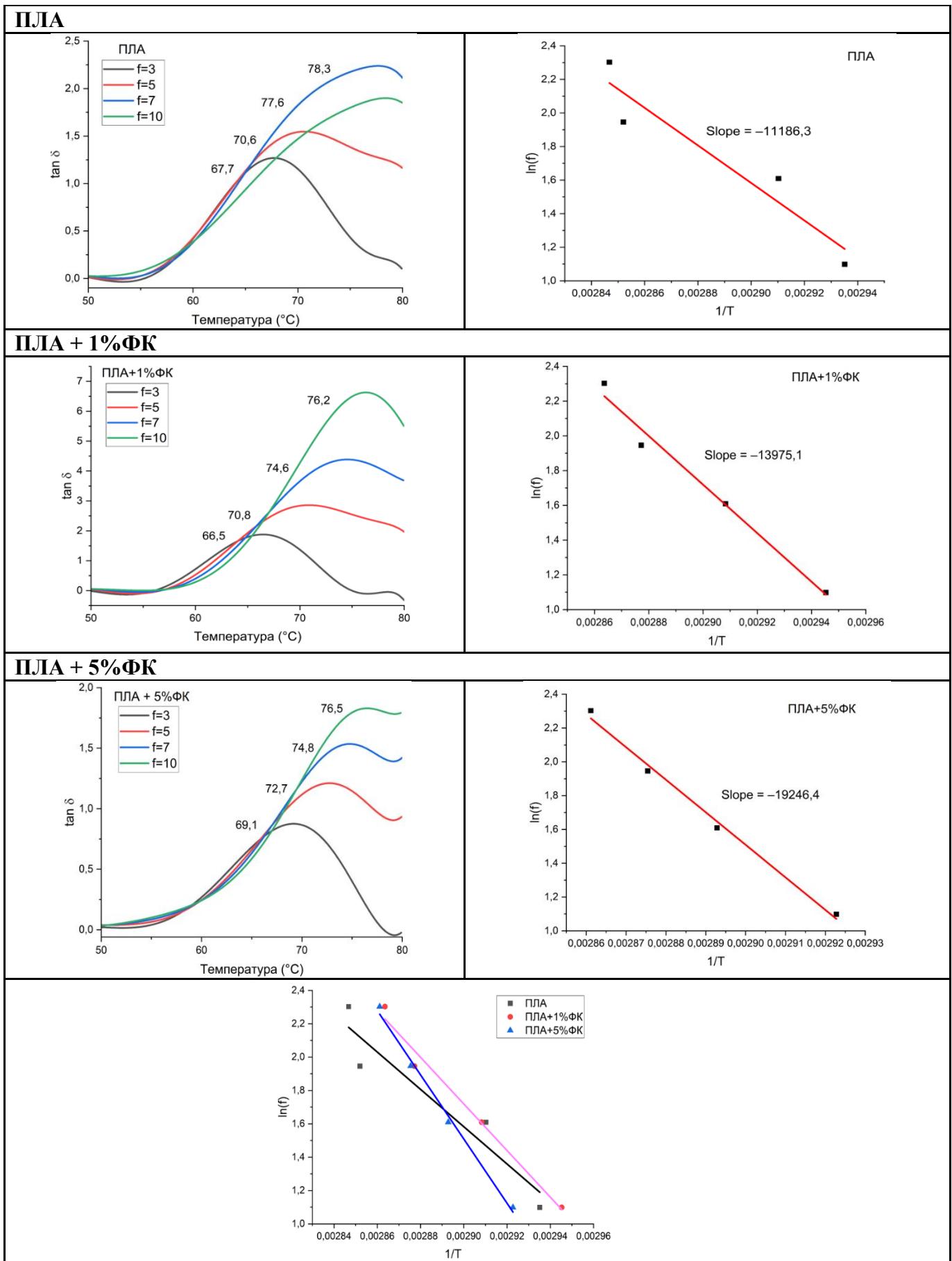
предшествуют два перегиба в области 30–40 °С. Такое раннее снижение динамического модуля упругости может быть обусловлено локальной релаксацией напряжений, возникших при получении композиционного полимерного материала, и связанными с этим движениями цепей полимера. Это предположение подтверждается разрушением композиционного материала с большим содержанием частиц.

Для более точной оценки энергетического состояния системы, определения температуры стеклования и расчета энергии активации ключевое значение имеет не абсолютное значение модулей, а фазовый сдвиг между приложенным напряжением и откликом материала. Его тангенс, известный как тангенс угла механических потерь ($\tan \delta$), рассчитывается как отношение модуля потерь к модулю накопления согласно уравнению (2.4).

Кривая тангенса угла потерь ($\tan \delta$) отражает релаксационные свойства материала, демонстрируя пик, соответствующий переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В стеклообразной области (до пика) преобладает упругая деформация с минимальными потерями энергии, так как сегменты макромолекул фиксированы. После пика, в высокоэластической области, подвижность сегментов снижает внутреннее трение, что также приводит к малым значениям $\tan \delta$. Максимум потерь наблюдается в переходной вязкоупругой зоне, где механическая энергия расходуется как на необратимую деформацию, так и на релаксационные процессы. Положение пика, обычно соответствующее температуре стеклования, зависит от частоты нагружения, что свидетельствует о температурно-частотной природе этого перехода. Для определения кажущейся энергии активации ЭПФ были получены температурные зависимости тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) при частотах 3, 5, 7 и 10 Гц. Анализ положения максимумов полученных кривых проводили с применением уравнения Аррениуса (2.5), что обеспечило установление корреляции между температурными параметрами релаксационного перехода и кажущейся энергией активации эффекта памяти формы.

Линия тренда, построенная из полученных точек, задает прямую линию, наклон которой равен отрицательной кажущейся энергии активации E_a , деленной на универсальную газовую постоянную R . Сдвиг $\tan \delta$ и линия аппроксимации максимумов для различных композиционных материалов представлены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Графики кривой сдвига $\tan \delta$ и линии аппроксимации максимумов для различных композиционных материалов [167]



Энергия активации стеклования отражает энергетический барьер, необходимый для преодоления молекулярными структурами материала в процессе релаксационных переходов, включающих α - и β -релаксации. При этом β -переход связан с подвижностью малых сегментов полимерных цепей, тогда как α -переход, соответствующий стеклованию, обусловлен кооперативным движением крупных сегментов и соседних макромолекул. Полученные значения данной энергии могут рассматриваться как энергия активации эффекта памяти формы. Расчетные величины кажущейся энергии активации для экструдированных образцов ПЛА и ПЛА/ФК приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Расчёт кажущейся энергии активации стеклования с помощью ДМА для экструдированных образцов ПЛА и ПЛА/ФК [167]

f , Гц	T, °C	$\ln(f)$, []	$1/T$, K ⁻¹	$\ln(f)/(1/T)$, []	Достоверность аппроксимации	E_a , Дж/моль
ПЛА						
3	67,7	1,09861	0,00294	-11186	0,906	93 000
5	70,6	1,60944	0,00291			
7	77,6	1,94591	0,00285			
10	78,3	2,30259	0,00285			
ПЛА + 1% феррита кобальта						
3	66,5	1,09861	0,00295	-13975	0,982	116 188
5	70,8	1,60944	0,00291			
7	74,6	1,94591	0,00288			
10	76,2	2,30259	0,00286			
ПЛА + 5% феррита кобальта						
3	69,1	1,09861	0,00292	-19246	0,993	160 011
5	72,7	1,60944	0,00289			
7	74,8	1,94591	0,00288			
10	76,5	2,30259	0,00286			

Полученные результаты свидетельствуют о возрастании значений кажущейся энергии активации в системе ПЛА/ФК-с с ростом концентрации дисперсной фазы. Установленная зависимость отражает необходимость преодоления повышенного энергетического барьера для запуска релаксационных процессов, обеспечивающих переход материала в термодинамически равновесное состояние с максимальной энтропией и минимальной внутренней энергией, что соответствует физическому механизму эффекта памяти формы [173,174]. Вероятной причиной наблюдаемого явления служит стерическое ограничение сегментальной подвижности макромолекул полимера наночастицами наполнителя.

3.3 Исследование надмолекулярной структуры ПЛА с различным содержанием ФК методом СЭМ

В процессе экструзии расплав полимера наматывался на металлическую бобину, вследствие чего охлаждение материала происходило неравномерно. В зоне соприкосновения расплава с бобиной материал охлаждался быстрее с образованием преимущественно неупорядоченной аморфной структуры, в отличие от зоны контакта расплава с воздухом, где расплав охлаждался медленнее с образованием более упорядоченной структурой. Таким образом, на надмолекулярном уровне структура филаментов получалась неоднородной. На Рисунке 3.11 представлены микрофотографии экструдированных образцов с массовой долей НЧ ФК-с 1, 5 и 10 % в зоне соприкосновения с бобиной. Заметен ярко выраженный микрорельеф, появившийся, вероятно, после вытравливания аморфных частей. Однако на снимках невозможно выявить кристаллиты или какие-либо другие, более сложные элементы надмолекулярной структуры.

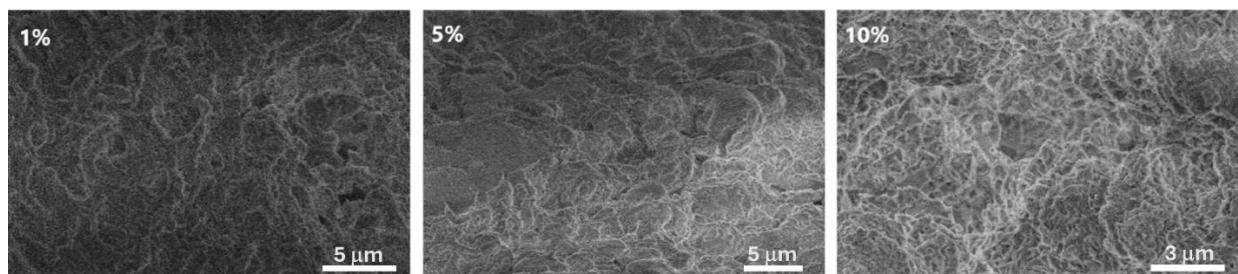


Рисунок 3.11 – Микрофотографии экструдированных образцов с массовой долей НЧ ФК-с 1, 5 и 10 масс. % в зоне соприкосновения расплава с бобиной [167]

На микрофотографиях, полученных в зоне контакта расплава с воздухом (Рисунок 3.12), можно увидеть некую направленность элементов структуры, которая, вероятно, образовалась при вытяжке расплава и намотке на бобину. На микрофотографиях образцов с массовой долей ФК-с 5 и 10 масс. % заметна хорошо различимая слабоупорядоченная ламеллярная структура со сферолитным ориентированием ламелей. Толщины ламелей составляют от 100 до 250 нм.

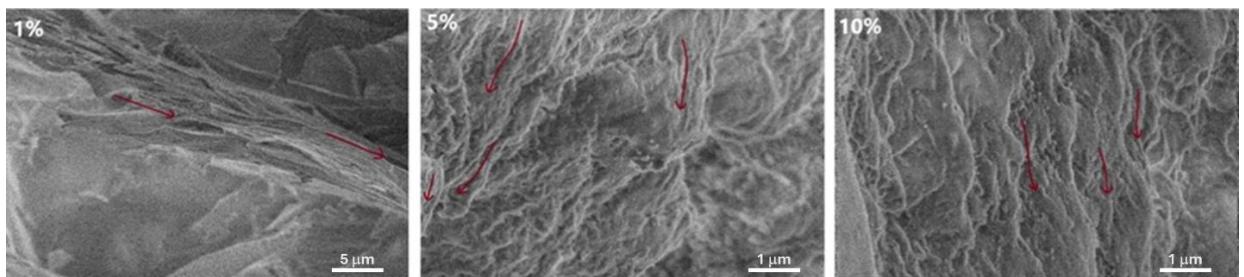


Рисунок 3.12 – Микрофотографии экструдированных образцов с массовой долей НЧ ФК-с 1, 5 и 10 масс. % в зоне контакта расплава с воздухом [167]

После отжига выше $T_{x.k.}$ образца композиционного материала на основе ПЛА с массовой долей НЧ ФК-с 1 масс. %, полученного методом экструзии, степень кристалличности образца возросла с 7,6 % (не отожжённый) до 52,9 %. Вследствие такого сильного увеличения доли жесткой (кристаллической) фазы материал сильно сопротивляется деформации – образцу такого материала невозможно придать временную форму. При этом на микрофотографиях данного образца можно заметить изменения в надмолекулярной структуре (Рисунок 3.13). При перекристаллизации распределение направленных областей (ламелей с характерными толщинами ламелей порядка 200 нм) по объему образца становится более равномерным, при этом появляются зоны зарождения сферолитов – зоны схождения ламелей. Из-за плотной аморфной фазы объект ориентирования в центре сферолита различить нельзя, несмотря на однозначность определения местоположения центра. Такое более равномерное перераспределение структурных элементов значительно затрудняет фиксацию временной формы и восстановление первоначальной. Степень кристалличности образца возросла до 52,9 %, что мало отличается от степени кристалличности для образца с массовой долей наполнителя 10 %. Однако структуры, напоминающие сферолиты, выражены на микрофотографиях более явно (Рисунок 3.14).

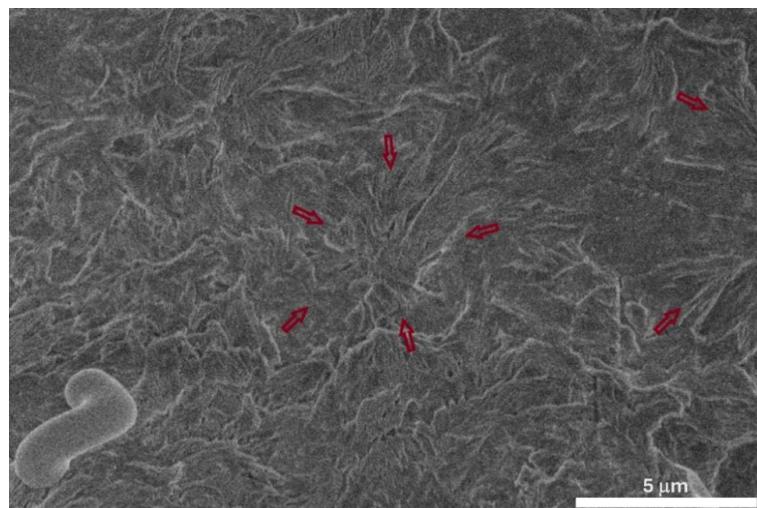


Рисунок 3.13 – Надмолекулярная структура композиционного материала ПЛА/ФК-с (1 масс. %), полученного методом экструзии, после отжига [167]

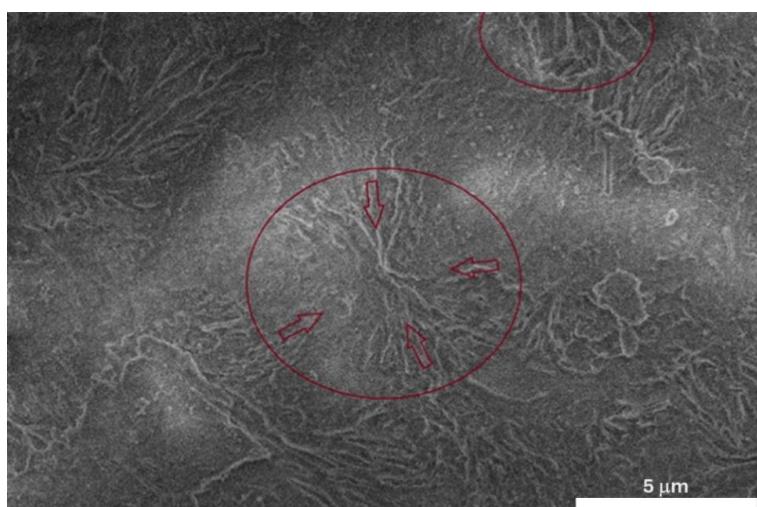


Рисунок 3.14 – Надмолекулярная структура композиционного материала ПЛА/ФК-с (10 масс. %), полученного методом экструзии, после отжига [167]

Образцы, изготовленные литьем из раствора, демонстрируют более высокую степень кристалличности по сравнению с экструдированными аналогами даже без проведения изотермического отжига выше $T_{х.к.}$. На Рисунке 3.15 показана микроструктура композиционного материала ПЛА с 1 масс. % НЧ ФК-т, степень кристалличности которого достигает 17 %. Как и в случае экструдированных образцов без последующего отжига, микроструктуру этого материала можно описать как хаотичную, без какой-либо направленности или упорядоченности ее элементов (слабо выраженная сферолитная надмолекулярная структура и неупорядоченная ламеллярная структура). Из-за плотной аморфной фазы оценить толщины ламелей нельзя, сама же аморфная фаза преобладает по всему образцу.

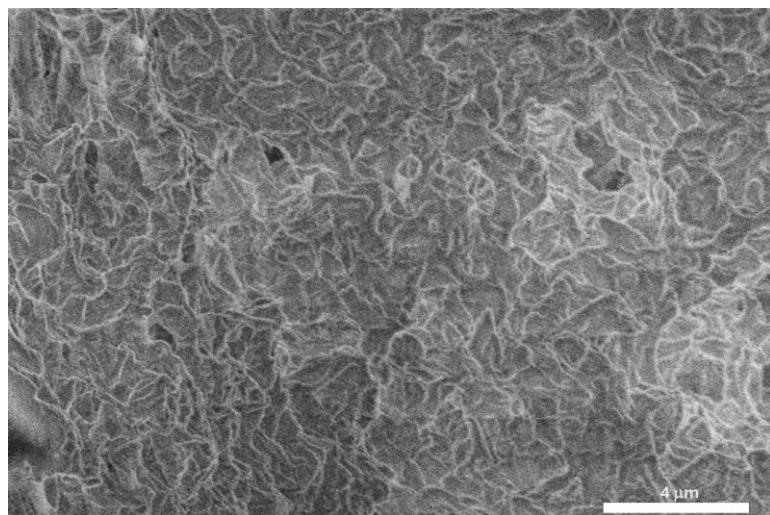


Рисунок 3.15 – Микрофотографии образца, полученного методом литья из раствора, с массовой долей НЧ ФК-т 1 масс. % без последующего отжига [167]

Изотермический отжиг приводит к повышению хрупкости материала и увеличению степени кристалличности до 44 %. На микрофотографиях (Рисунок 3.16) наблюдается сформированная сферолитная структура композиционного материала на основе ПЛА с 1 масс. % НЧ ФК-т, полученного литьем из раствора с последующей термической обработкой. Виден крупный сферолит диаметром приблизительно 20 мкм, имеющий центральное ядро, от которого радиально расходятся ламели. При изучении ЭПФ методом «U-shape» теста данные образцы продемонстрировали эффективную фиксацию временной формы и последующее полное восстановление исходной геометрии.

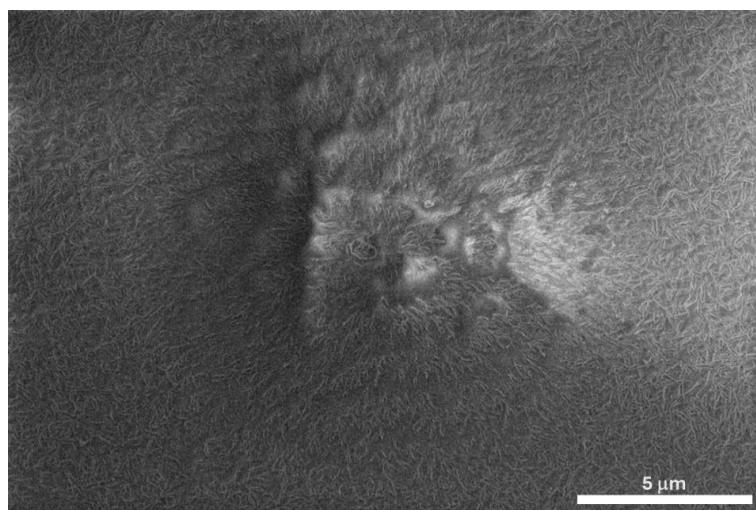


Рисунок 3.16 – Сферолит, элемент надмолекулярной структуры образца, полученного методом литья из раствора, с массовой долей НЧ ФК-т 1 % с последующим отжигом [167]

Образцы материала ПЛА/ФК-т (5 масс. %), полученные методом литья из раствора, даже без последующего отжига характеризуются высокой степенью кристалличности –

39,9 %. Оценить ЭПФ для образцов материала такого типа не удалось ни при помощи U-shape теста, ни методом DMA ввиду их хрупкости. Надмолекулярная структура такого материала характеризуется большим количеством сферолитов диаметром порядка 30 мкм (Рисунок 3.17).

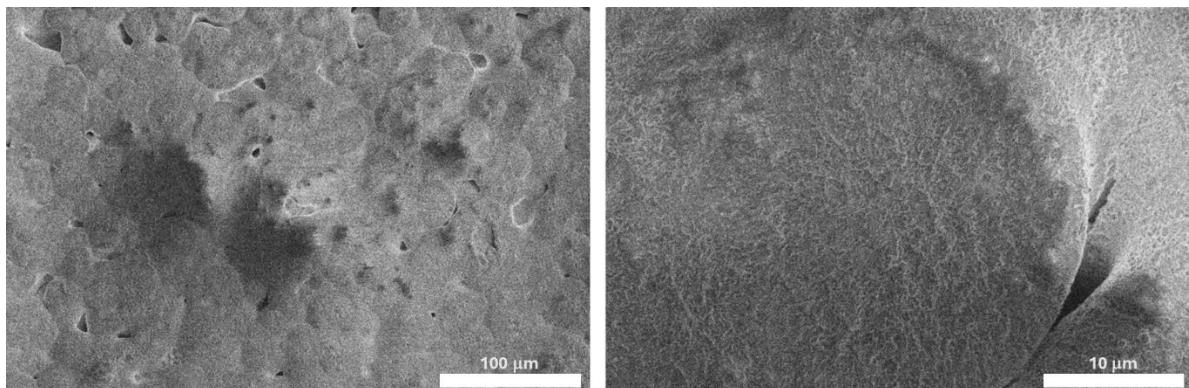


Рисунок 3.17 –Надмолекулярная структура в виде сферолитов образца, полученного методом литья из раствора, с массовой долей НЧ ФК-т 5 % без последующего отжига [167]

Надмолекулярная структура материала образцов ПЛА/ФК-1 (10 масс. %) (Рисунок 3.18) также характеризуется большим количеством сферолитов, размеры которых достигают от 30 до 60 мкм. Центрами зарождения и образования таких сферолитов могут быть как частицы феррита кобальта и их агломераты, так и дефекты, например трещины.

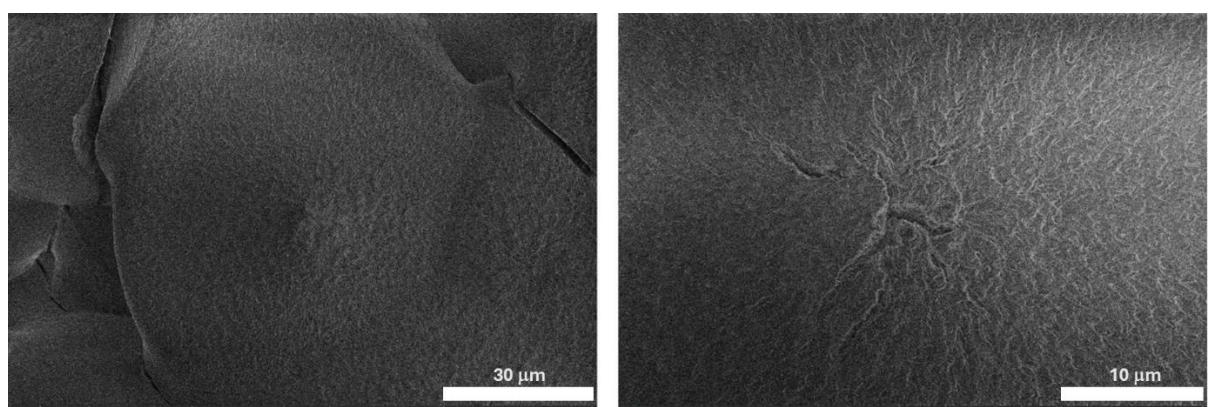


Рисунок 3.18 – Надмолекулярная структура в виде сферолитов образца, полученного методом литья из раствора, с массовой долей НЧ ФК-1 10 % без последующего отжига [167]

По результатам ЭДС-картирования отмечено, что наполнитель в литых образцах распределен более равномерно (Рисунок 3.19), чем в экструдированных образцах, где обнаруживаются агломераты НЧ ФК-с размером менее 3 мкм (Рисунок 3.20).

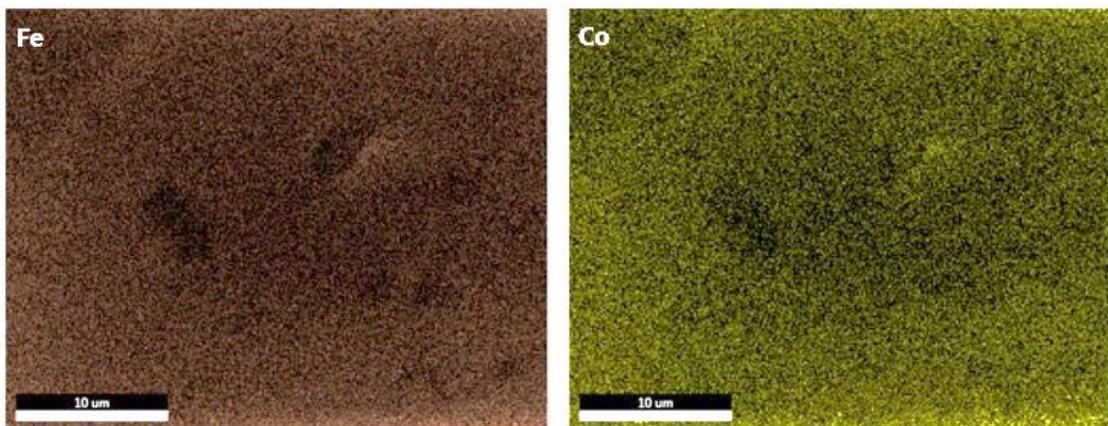


Рисунок 3.19 – Изображение ЭДС-картирования с распределением элементов (Fe, Co) наполнителя в образце ПЛА с 10 масс. % НЧ ФК, полученном методом литья из раствора [167]

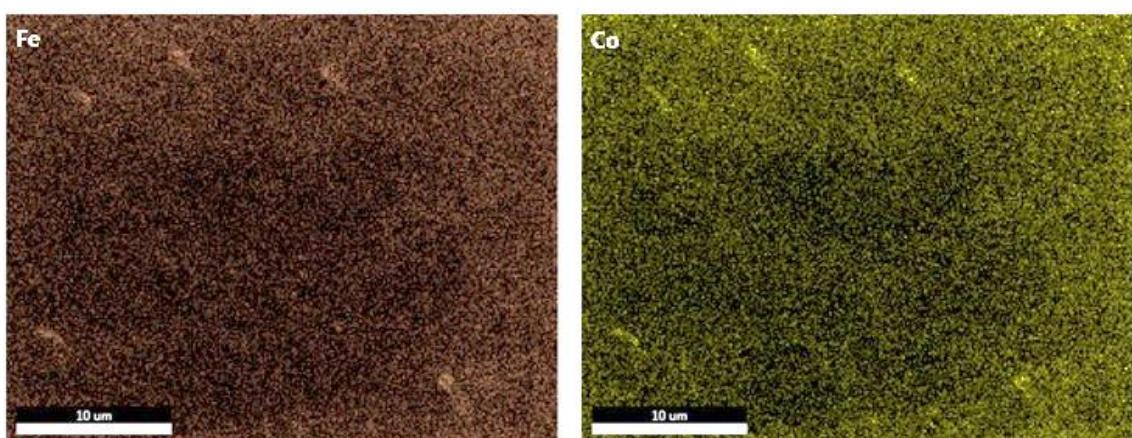


Рисунок 3.20 – Изображение ЭДС-картирования с распределением элементов (Fe, Co) наполнителя в образце ПЛА с 10 масс. % НЧ ФК, полученном методом экструзии [167]

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют прямую взаимосвязь между методом получения, термообработкой, формируемой надмолекулярной структурой и параметрами ЭПФ. Метод экструзии с последующим быстрым охлаждением приводит к образованию преимущественно аморфной структуры с неупорядоченными ламелями, что обеспечивает высокую степень восстановления формы. Напротив, литье из раствора и, в особенности, последующий изотермический отжиг способствуют формированию высокоクリSTALLИЧЕСКОЙ сферолитной структуры, увеличивая жесткость и хрупкость материала, что негативно сказывается на его способности к фиксации и восстановлению временной формы. Следовательно, целенаправленное варьирование условий получения и термической обработки позволяет регулировать морфологию и степень кристалличности композиционных материалов ПЛА/ФК, что является ключевым фактором для управления их функциональными свойствами, в частности эффектом памяти формы.

Выводы по главе 3

Проведенный комплекс исследований позволил установить закономерности влияния способа получения, термообработки и содержания НЧ ФК на надмолекулярную организацию и функциональные свойства композиционных материалов на основе полилактида и феррита кобальта.

Установлено определяющее влияние условий кристаллизации на надмолекулярную структуру. Экструзия с быстрым охлаждением приводит к формированию преимущественно аморфной структуры со степенью кристалличности 1,6–27,0 % и участками неупорядоченных ламеллярных структур. Тогда как литье из раствора с медленным испарением растворителя обеспечивает условия для формирования хорошо развитой сферолитной структуры со степенью кристалличности 17,2–62,7%.

Выявлена двойственная роль наночастиц НЧ ФК в процессе кристаллизации ПЛА. С одной стороны, НЧ выступают центрами гетерогенной кристаллизации, что подтверждается значительным ростом степени кристалличности экструдированных образцов и формированием крупных сферолитов в литых пленках. С другой стороны, они ограничивают сегментальную подвижность макромолекул, что проявляется в повышении температуры стеклования и увеличении кажущейся энергии активации ЭПФ с 93 кДж/моль для чистого ПЛА до 160 кДж/моль для композиционного материала с 5 масс. % НЧ ФК.

Наибольший потенциал для применения в системах с магнитоактивируемым ЭПФ показали экструдированные композиционные материалы с содержанием ФК до 5 масс. %, не подвергавшиеся отжигу выше $T_{x.k.}$. В то же время высококристаллические литье образцы могут быть перспективны для задач, требующих повышенной механической прочности.

Глава 4 Исследование изменений в надмолекулярной структуре композиционных материалов в процессе реализации ЭПФ

Надмолекулярная организация является ключевым фактором, определяющим макроскопические проявления ЭПФ, такие как величина обратимых деформаций и реактивные напряжения. Например, степень кристалличности и ориентация ламелей напрямую влияют на способность материала к изменению и восстановлению формы. Для этого была изучена надмолекулярная структура образцов композиционного материала на основе полилактида с добавлением 1 масс. % НЧ ФК, полученных методами экструзии и литья из раствора. Данный состав был выбран исходя из результатов исследований, представленных в Главе 3 данной диссертационной работы – визуализации его структуры и высокой способности восстанавливать форму при использовании различных методов переработки. Результаты, описанные в данной главе, детально изложены в отчете о НИР в рамках гранта РНФ № 21–73–20205 [167].

Анализ трансформации надмолекулярной структуры проводили для трёх состояний материала, соответствующих ключевым стадиям реализации ЭПФ: первоначальной, временной и восстановленной. Фиксация временной формы осуществлялась по методике подготовки образцов для ДМА: пластины размером $30 \times 5 \times 1$ мм нагревали в водной среде до 70 °C (превышающей температуру перехода в высокоэластичное состояние), деформировали растяжением на 100 % от начальной длины и охлаждали в напряжённом состоянии. Восстановление формы достигалось путём повторного погружения образцов в нагретую воду.

Результаты оценки степени кристалличности в композиционном материале ПЛА/ФК 1 масс. % методами ДСК и РФА приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Степень кристалличности композиционного материала ПЛА/1 масс. % ФК, полученного разными методами в различных состояниях [167]

	Первоначальная форма		Временная форма		Восстановленная форма		Отжиг	
	ДСК	РФА	ДСК	РФА	ДСК	РФА	ДСК	РФА
Экструзия	7,6	7,2	8,8	9,5	3,7	7,8	52,8	57,6
Литье из раствора	17,2	28,0	31,7	37,9	30,5	33,5	44,0	51,6

Исследования методами ДСК и РФА показали, что для композиционного материала ПЛА/ФК (1 масс. %) основной образующейся при кристаллизации фазой

являются α -кристаллы полилактида с малой долей β -фазы, что подтверждается результатами ДСК, Рисунок 4.1 – двойной пик плавления с максимумами в районе 160 и 170 °C, а также наличием пика при 17,6 ° на рентгенограмме. Кривые ДСК для композиционных материалов показали, что экструдированный материал характеризуется аморфной структурой, поскольку на кривой имеется перегиб при 63 °C, характеризующий переход в вязкоупругое состояние, и пик холодной кристаллизации в области 110–120 °C (рисунок 4.1) [126]. Те же данные подтверждают дифрактограммы образца в виде аморфного гало. Степень кристалличности для аморфного материала составила 7,6 и 7,2 %, рассчитанные методами ДСК и РФА соответственно (таблица 4.1), что также подтверждает их высокую сходимость. В целом все рассчитанные двумя независимыми методами величины степени кристалличности демонстрируют удовлетворительную сходимость, что подтверждает корректность полученных данных и указывает на формирование в большинстве образцов полноценной кристаллической фазы, одинаково регистрируемой как по тепловым, так и по структурным характеристикам. Однако для экструдированных образцов в восстановленной форме наблюдается существенное расхождение в значениях – 3,7 % по ДСК против 7,8 % по РФА. Данный факт может свидетельствовать о том, что в процессе реализации ЭПФ в материале формируются преимущественно мелкие и/или дефектные кристаллические области, обладающие достаточной пространственной упорядоченностью для детектирования методом РФА, но не имеющие четкой температуры плавления и поэтому слабо проявляющиеся в исследовании методом ДСК.

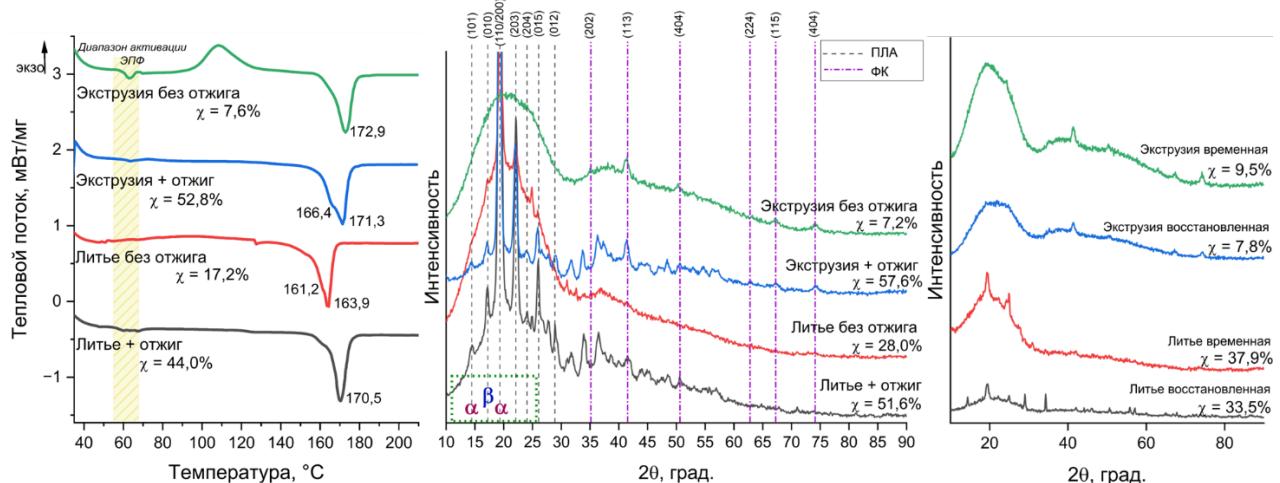
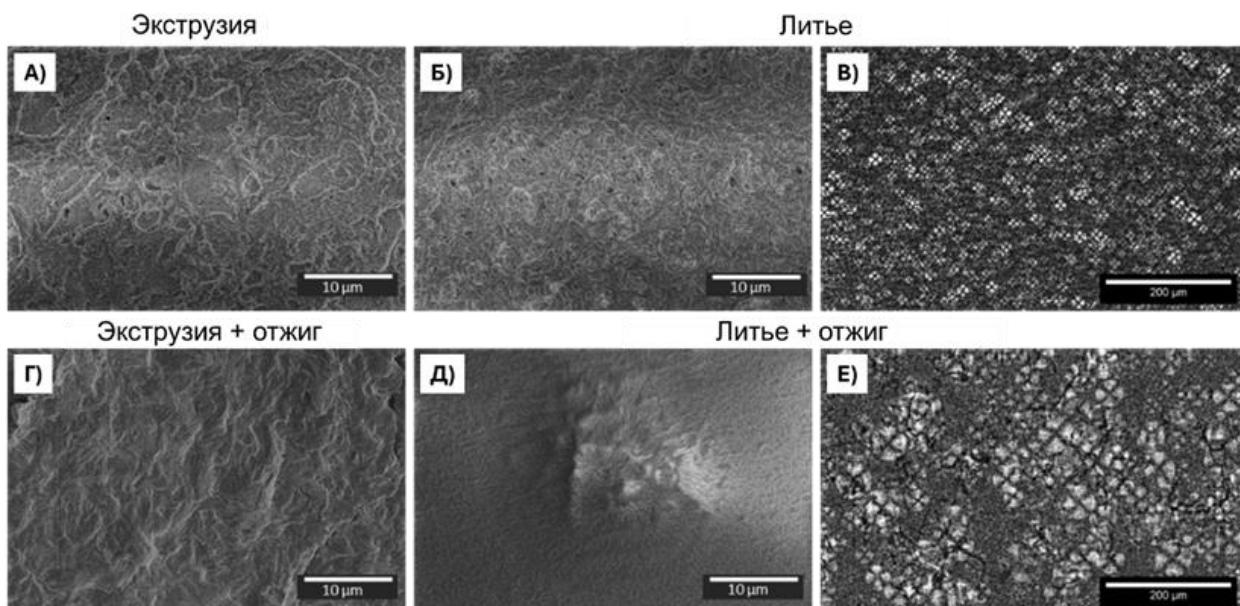


Рисунок 4.1 – Кривые ДСК и дифрактограммы композиционных материалов ПЛА/феррит кобальта (1 масс. %), полученных различными методами [161,167]

После отжига экструдированного материала выше $T_{\text{х.к.}}$ не наблюдается пика холодной кристаллизации, что указывает на упорядочение молекулярных цепей и

образование кристаллической фазы. Степень кристалличности экструдированного материала после отжига составила 52,9 и 51,6 % при исследовании методами ДСК и РФА соответственно. Рентгеновский анализ показал образование α -фазы. Это изменение структуры выражается в наблюдении более упорядоченной структуры на микрофотографии.

В Главе 3 было показано, что для материалов, полученных методом литья из раствора, характерен другой тип надмолекулярной структуры. Из рентгенограмм на Рисунке 4.1 видно, что перед отжигом на дифрактограмме присутствует аморфное гало, перекрываемое пиками α -фазы, что четко говорит о присутствии кристаллической фазы, но также указывает на ее низкую долю (17,2 и 20,8 % при расчете методами ДСК и РФА, соответственно). При визуализации структуры методом СЭМ четко идентифицируемых элементов надмолекулярной структуры не наблюдается (Рисунок 4.2А,Б). В связи с этим был дополнительно использован метод поляризационной оптической микроскопии для визуализации. Этот метод позволил увидеть кристаллические области, представляющие собой радиальные сферолиты со средним размером 20 мкм (Рисунок 4.2В). После отжига степень кристалличности увеличивается до 44,0 % при расчете с использованием кривых ДСК и 51,6 % по дифракционной картине. В то же время более явные сферолиты уже можно наблюдать с помощью СЭМ, а поляризационная микроскопия показывает увеличение размера сферолитов примерно до 100 микрон (рисунок 4.2Г-Е).



А) экструзия; Б-В) литье из раствора; Г) экструзия с отжигом выше $T_{x.k.}$; Д-Е) литье из раствора с отжигом выше $T_{x.k.}$.

Рисунок 4.2 –Микрофотографии надмолекулярной структуры композиционного материала ПЛА/ФК 1 масс. %, полученные различными методами [161,167]

На основании ранее полученных результатов «U-shape» теста и DMA исследований для изучения изменений надмолекулярной структуры при реализации эффекта памяти формы были выбраны композиционные материалы, полученные методом экструзии и литья из раствора без отжига, структура которых представлена на рисунках 4.3 и 4.4 соответственно.

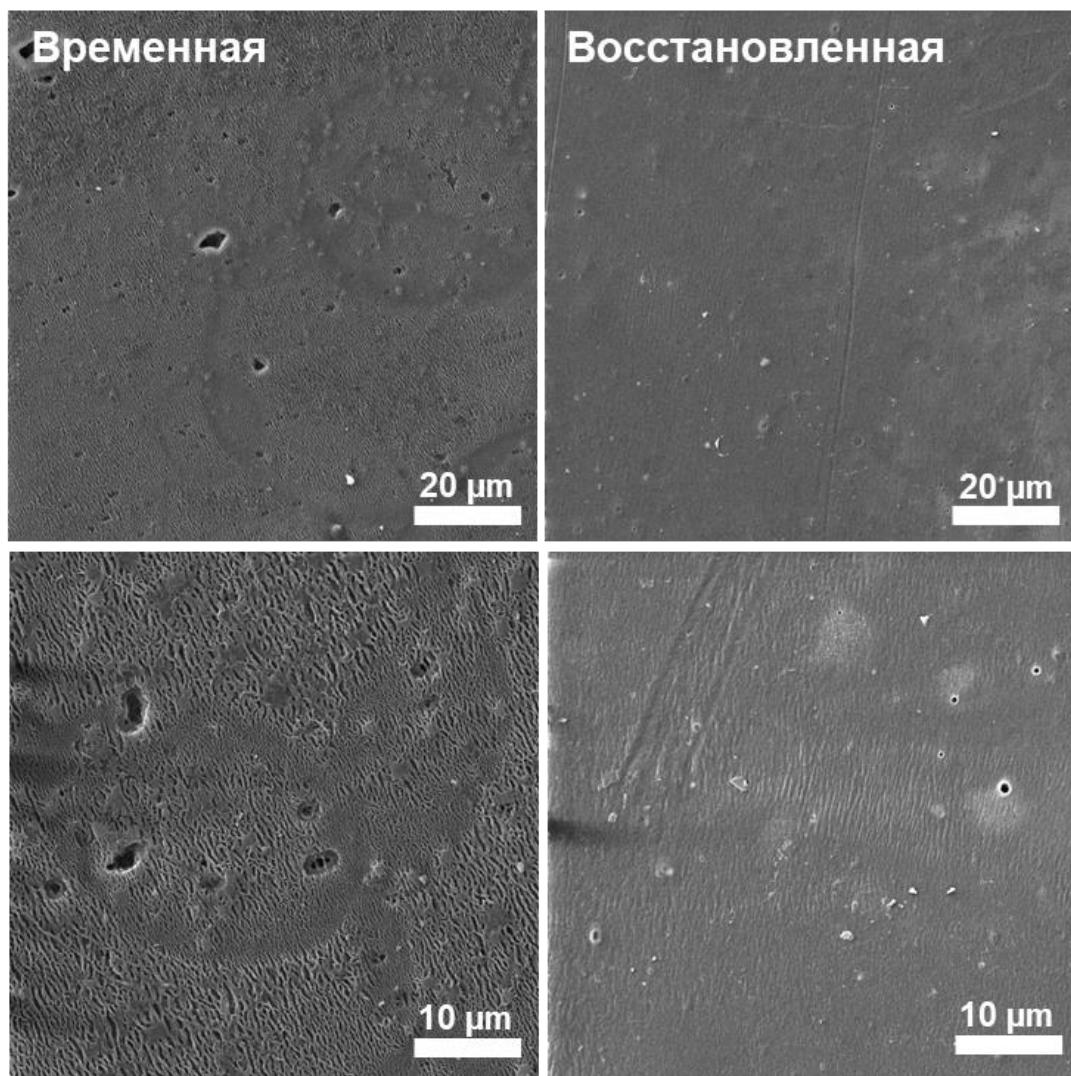


Рисунок 4.3 – Надмолекулярная структура экструдированного композиционного материала ПЛА/ФК 1 масс. % во временной и восстановленной форме [161,167]

Временная форма представляет собой материал, растянутый в нагретом вязкоупругом состоянии и охлажденный при сохранении нагрузки. Как показывают микрофотографии надмолекулярной структуры, при такой деформации происходят процессы кавитации и крейзинга. Процесс кавитации представляет собой образование полостей в структуре при деформации, что более характерно для экструдированного аморфного материала. Крейзинг же визуально представляет собой «растрескивание»

материала. Основной его причиной является структурная неоднородность полимера и значительная разница в механических свойствах аморфной и кристаллической фаз [175].

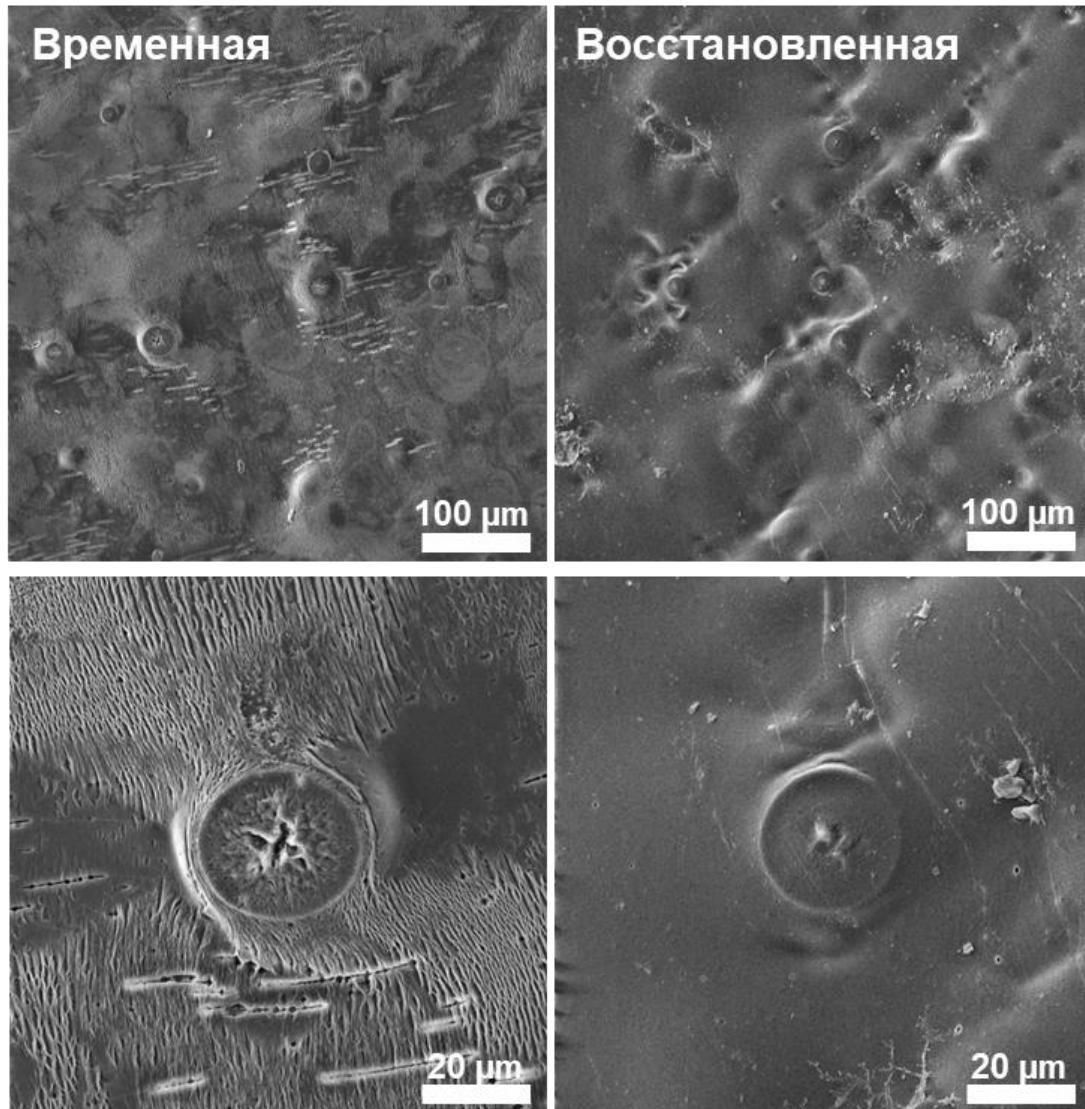


Рисунок 4.4 – Надмолекулярная структура литого композиционного материала ПЛА/ФК 1 масс. % во временной и восстанавливаемой форме [161,167]

Деформация композиционного материала в вязкоупругом состоянии обусловлена сочетанием упругого отклика аморфной фазы и подвижности незакристаллизованных макромолекулярных цепей, тогда как кристаллическая фаза, обладая ограниченной упругостью, подвергается вынужденной деформации, приводящей к переориентации сегментов и их частичному разрушению. В процессе вынужденной упругой деформации в области вершины трещины формируются ориентированные фибриллярные структуры, наблюдаемые как в экструдированных, так и в литьих образцах. В литьих материалах сферолиты, выступая структурными неоднородностями, инициируют образование крейзов – радиально расходящихся микротрещин, ориентированных вдоль оси

деформации, а вблизи сферолитов выявляются поперечные полосы – зоны зарождения вторичных крейзов. Для экструдированных образцов характерна более выраженная исходная ориентация макромолекул, что может затруднить визуализацию вершин крейзов методами оптической микроскопии, однако при использовании СЭМ фибриллярная морфология в зоне разрушения обнаруживается. Процессы деформации и разрушения зависят от скорости нагружения, температуры (вблизи T_g аморфной фазы) и степени кристалличности материала.

Дифрактограммы, представленные на рисунке 4.5 показали увеличение степени кристалличности во временной форме. Эти данные хорошо согласуются с упорядочением структуры при крейзинге.

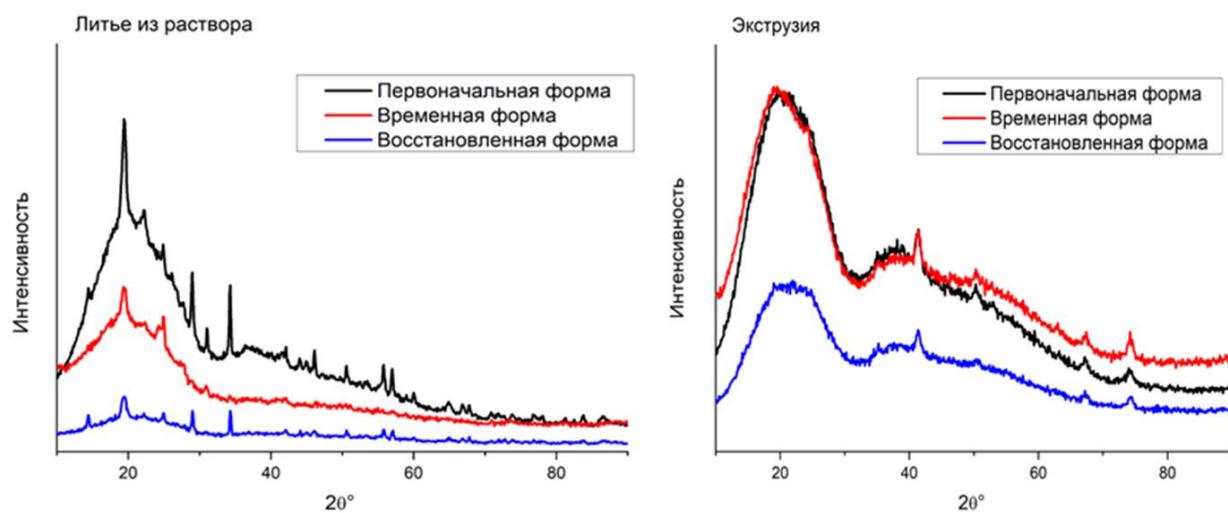


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы композиционного материала ПЛА/ФК 1 масс. % в первоначальной, временной и восстанавливаемой форме [156]

Такая конфигурация материала обладает большой площадью поверхности и, соответственно, высокой поверхностной энергией, а также внутренними напряжениями, возникшими при деформации. В связи с этим при нагреве и переходе в вязкоупругое состояние система стремится снизить эти параметры путем релаксации и восстановления формы. Следовательно, когда форма восстанавливается, трещины «схлопываются» (схлопываются), сохраняя ориентированную структуру, которая наблюдается на микрофотографиях на рисунках 4.3 и 4.4. Уменьшение аморфного гало на дифрактограмме для восстановленных образцов говорит о том, что такая деформация при температуре и ее последующая релаксация приводит систему к более кристалличной структуре.

Выводы по главе 4

Проведенные исследования структурных изменений в композиционных материалах на основе полилактида с наночастицами феррита кобальта в процессе реализации эффекта памяти формы позволили установить ключевые закономерности взаимосвязи между надмолекулярной организацией и механизмами деформации и восстановления формы. Комплексный анализ с использованием методов ДСК, РФА, СЭМ и поляризационной микроскопии выявил существенные различия в поведении материалов, полученных экструзией и литьем из раствора, что обусловлено особенностями их структурной организации.

Установлено, что механизмы деформации в вязкоупругом состоянии определяются соотношением аморфной и кристаллической фаз. В экструдированных образцах с преобладающей аморфной структурой (7,6 % кристалличности) доминируют процессы кавитации, тогда как в литых материалах с развитой сферолитной морфологией (17,2 % кристалличности) наблюдается крейзинг, инициируемый структурными неоднородностями. Важным результатом является обнаружение увеличения степени кристалличности при формировании временной формы (до 9,5 % для экструдированных и 37,9 % для литых образцов), что свидетельствует о структурной перестройке в процессе деформации.

Особый интерес представляет выявленный механизм «схлопывания» структурных дефектов при восстановлении формы, сопровождающийся частичным сохранением ориентационной упорядоченности макромолекул. Показано, что цикл «деформация–восстановление» приводит к увеличению степени кристалличности материала, что подтверждается как данными РФА, так и результатами микроскопических исследований.

Глава 5 Влияние пластификатора на параметры ЭПФ

Применение композиционных материалов с ЭПФ на основе ПЛА в тканевой инженерии ограничивается относительно высокой температурой активации ЭПФ (60–70 °C), превышающей физиологически допустимый диапазон. Для создания биосовместимых имплантируемых конструкций требуется снижение температуры восстановления формы, достигаемое модификацией состава материала пластифицирующими компонентами [176]. Механизм снижения температуры активации в данном случае связан с межмолекулярными взаимодействиями в или протеканием релаксационных процессов в различных компонентах полимер-полимерной системы. Подобная модификация может индуцировать дополнительные фазовые переходы в новых температурных областях. В данной работе в качестве мягкого пластифицирующего сегмента полимерной матрицы был использован полиэтиленгликоль (ПЭГ, PEG).

ПЭГ – гидрофильный, биосовместимый полимер, который используется во многих областях – от промышленности, в том числе пищевой, до биомедицины. При разной молекулярной массе ПЭГ может находиться в разных агрегатных состояниях. Так, при $M_r < 300$ г/моль ПЭГ представляет собой вязкую жидкость, при M_r от 300 до 2000 г/моль – воскообразное вещество, при $M_r > 2000$ г/моль – кристаллический термопластичный полимер. Как и ПЛА, ПЭГ также растворим в хлороформе и дихлорметане. Таким образом, можно получать гомогенные смеси ПЛА/ПЭГ методами литья из раствора и экструзии. Микровключения ПЭГ в матрице ПЛА оказывают пластифицирующий эффект, а также влияют на структурные, физико-химические свойства и параметры эффекта памяти формы. [177,178] Стоит отметить, что молекулы ПЭГ с более низкой молекулярной массой легче внедряются в молекулярную матрицу ПЛА и, таким образом, оказывают лучшее пластифицирующее действие на ПЛА.

Результаты, описанные в данной главе, детально изложены в отчете о НИР в рамках гранта РНФ № 21–73–20205 [179].

5.1 Исследование надмолекулярной структуры и тепловых характеристик композиционных материалов ПЛА/ПЭГ

На Рисунке 5.1 представлены микрофотографии квазихрупкого скола материала на основе ПЛА с содержанием ПЭГ 10 масс. %, полученного методом литья из раствора. Результаты микроскопии свидетельствуют о фазовом разделении системы: ПЭГ не растворяется в матрице ПЛА, а формирует отдельные округлые микровключения. При этом

наблюдается четкая зависимость – чем выше массовая доля ПЭГ в композиции, тем крупнее образуемые им конгломераты. Так, на рисунках 5.1А–В видны поры сферической формы размером 1–2 мкм, оставшиеся после вымывания включений ПЭГ при пробоподготовке образцов, а на рисунках 5.1Г–Е размер таких пор увеличивается до 4–5 мкм. Увеличение размера включений, вероятно, связано с коалесценцией (слиянием) капель ПЭГ.

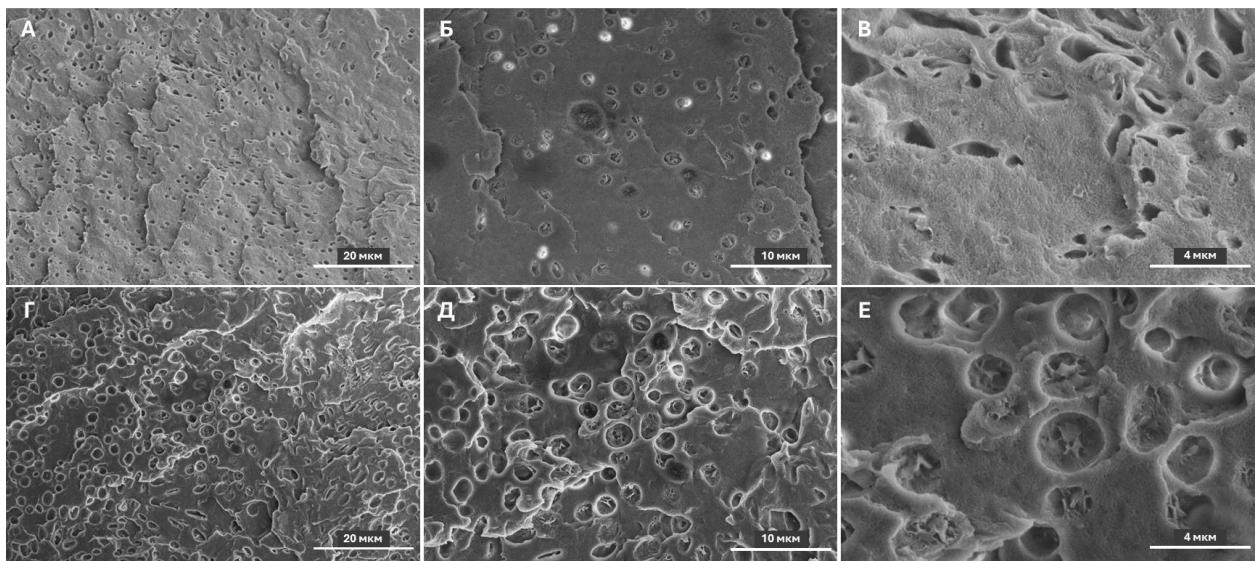


Рисунок 5.1 – Микрофотографии квазихрупкого скола композиционного материала на основе ПЛА, полученного методом литья из раствора, с содержанием ПЭГ:
А-В) 10 масс. %; Г-Е) 15 масс. % [179]

На рисунках 5.2 и 5.3 представлены микрофотографии протравленной поверхности образцов на основе ПЛА, полученных методом литья из раствора, с 10 и 15 масс. % ПЭГ соответственно. В надмолекулярной структуре материала ПЛА/ПЭГ 10 масс. % (рисунок 5.2) присутствуют сферолиты, размер которых находится в диапазоне от 15 до 20 мкм. На границах сферолитов выявлены крейзы длиной 8–12 мкм, образование которых связано с локальными напряжениями на границе кристаллических и аморфных областей полукристаллического ПЛА. При увеличении содержания ПЭГ до 15 масс. % сферолитная структура не формируется; вместо этого наблюдается неупорядоченная пористая морфология с полостями 4–6 мкм, что соответствует областям фазового разделения ПЛА/ПЭГ. Кроме того, на рисунках 5.3А и 5.3Е можно видеть упорядоченные элементы надмолекулярной структуры ПЛА в виде фибрилл, которые сформировались в процессе кристаллизации при испарении растворителя. Важно отметить, что при концентрации ПЭГ 15 масс. % в структуре не визуализируются сферолиты, так как микровключения ПЭГ становятся больше и оказывают больше пластифицирующий эффект, чем зародышеобразующий.

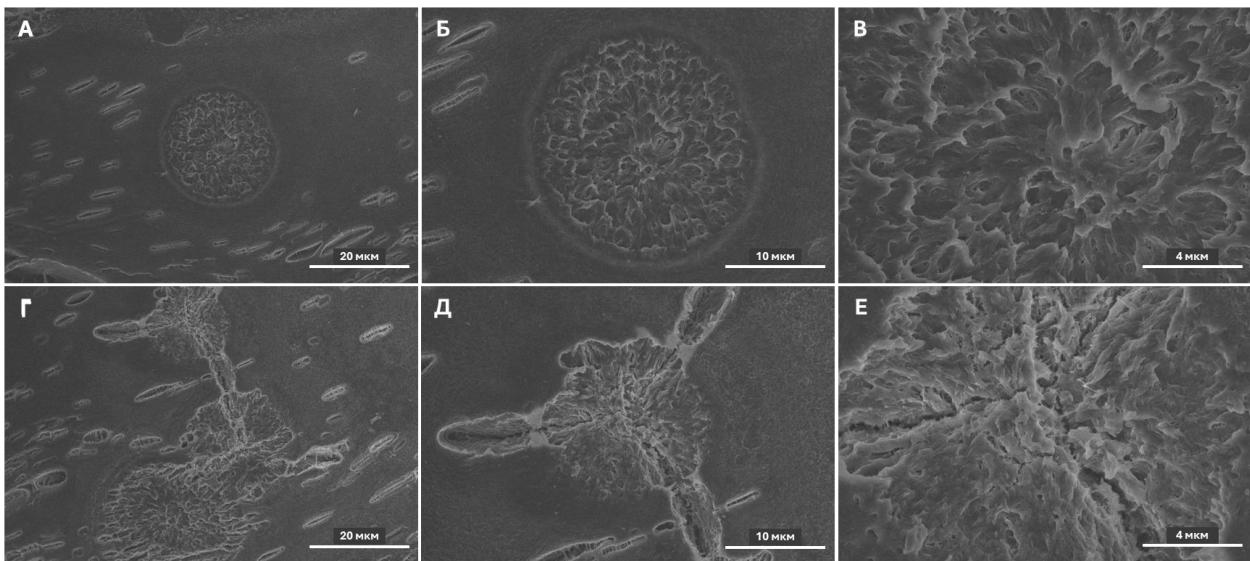


Рисунок 5.2 – Микрофотографии структуры протравленного композиционного материала на основе ПЛА с содержанием 10 масс. % ПЭГ, полученного методом литья из раствора [179]

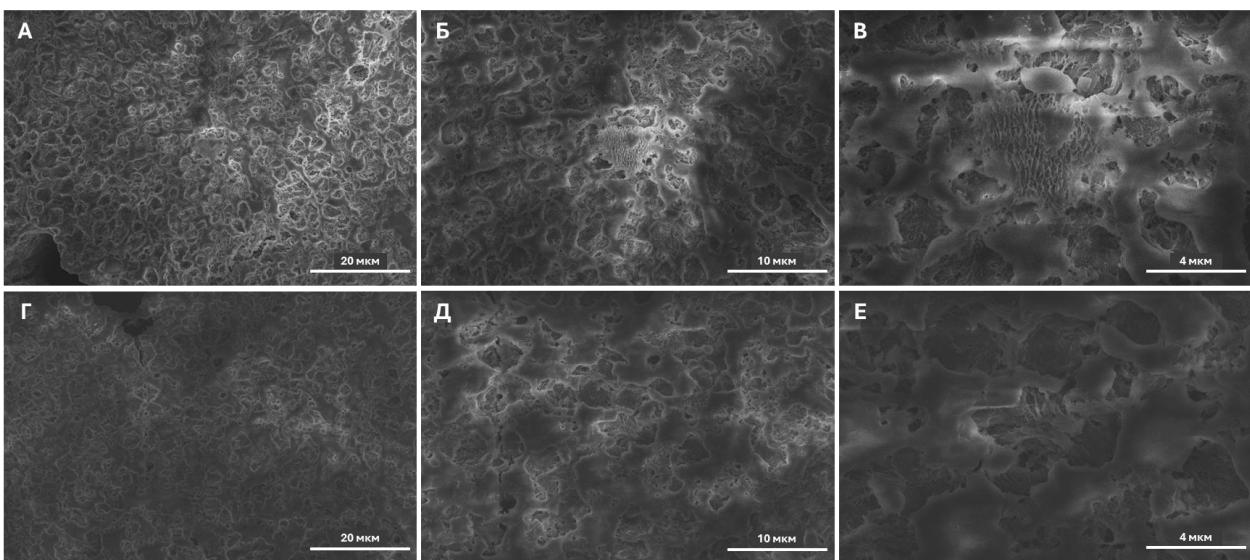


Рисунок 5.3 – Микрофотографии структуры протравленного композиционного материала на основе ПЛА с содержанием 15 масс. % ПЭГ, полученного методом литья из раствора [179]

Кривые ДСК композиционных полимер-полимерных материалов ПЛА/ПЭГ, полученных методом литья из раствора, представлены на рисунке 5.4. Тепловое поведение литых материалов ПЛА/ПЭГ не отличается от поведения ПЛА, и характеризуется отсутствием пиков стеклования и холодной кристаллизации, что обусловлено медленной кристаллизацией при испарении растворителя и возникновением большого количества кристаллических областей. Однако стоит отметить, что температура плавления снизилась с 171,7 °C для ПЛА до 169,8 °C для ПЛА/ПЭГ 85/15. Это объясняется тем, что присутствие

молекулы ПЭГ между цепями ПЛА преобразует прочные гомогенные связи ПЛА-ПЛА в гетерогенные связи ПЛА-ПЭГ, что приводит к более легкому «скольжению» цепей молекул ПЛА, тем самым снижается температура плавления [180]. Также при концентрациях ПЭГ 10 и 15 масс. % появляются небольшие перегибы при температурах 58,6 °С и 53,9 °С соответственно, что может отражать плавление ПЭГ, а также стеклование пластифицированного ПЛА.

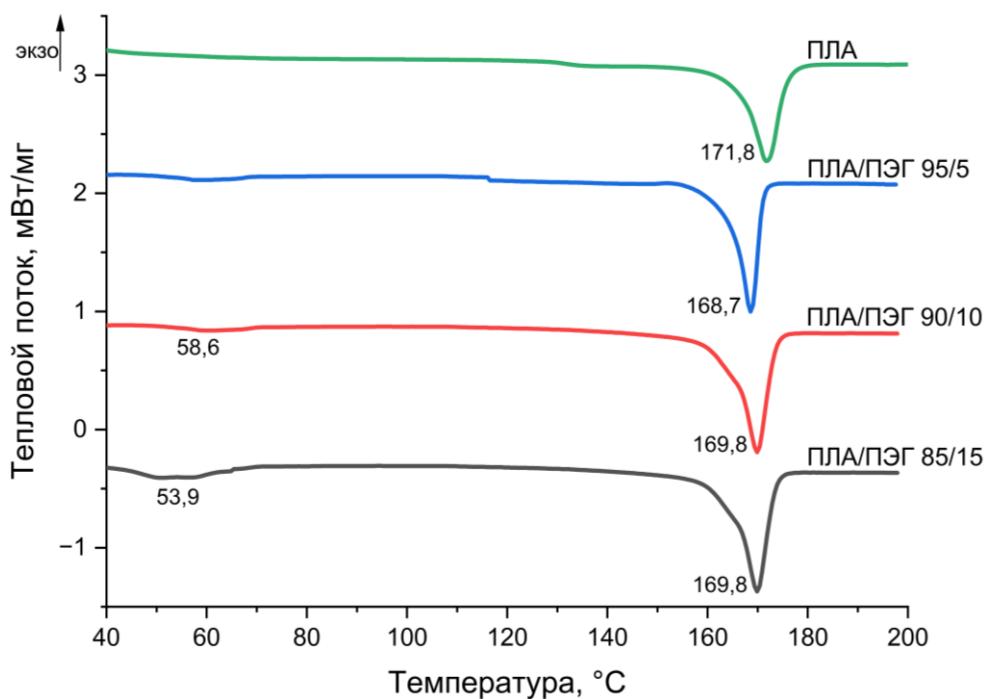


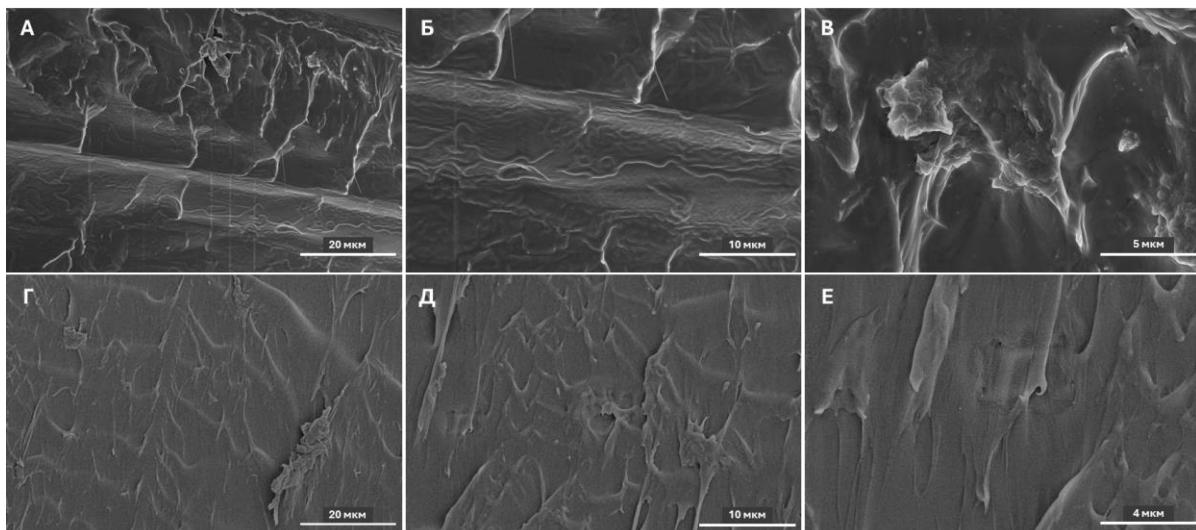
Рисунок 5.4 – Кривые ДСК материалов ПЛА/ПЭГ, полученных методом литья из раствора [179]

В таблице 5.1 представлены значения степени кристалличности полимер-полимерных композиционных материалов ПЛА/ПЭГ, полученных методом литья из раствора и экструзии. Значение степени кристалличности литого материала увеличилось с 40,3 % до 43,7 % при добавлении 5 % масс. ПЭГ, так как его мелкие включения в матрице ПЛА выступали в качестве зародышеобразователей и центров кристаллизации, увеличивая скорость кристаллизации. Однако с дальнейшим увеличением концентрации ПЭГ оказывал уже пластифицирующее действие, и значение степени кристалличности уменьшилось до 36,1 % при концентрации ПЭГ 15 масс. % ПЭГ. Более высокое содержание ПЭГ может препятствовать процессу кристаллизации, разрушая цепи ПЛА, что, в свою очередь, приводит к снижению кристалличности [181].

Таблица 5.1 – Рассчитанные значения степени кристалличности композиционных материалов ПЛА/ПЭГ [179]

Композиционный материал	ПЛА	ПЛА/ПЭГ 95/5	ПЛА/ПЭГ 90/10	ПЛА/ПЭГ 85/15
Литье из раствора	40,6	44,2	38,9	36,1
Экструзия	1,6	16,8	17,2	12,8

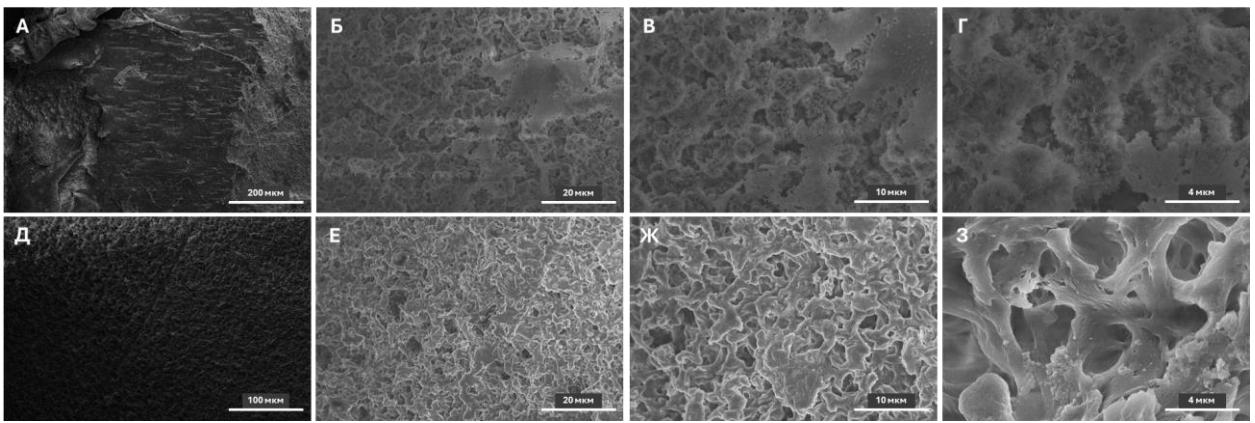
На рисунке 5.5 представлены микрофотографии квазихрупких сколов материалов на основе ПЛА с содержанием ПЭГ масс. 10 и 15 %, полученных методом экструзии. Можно отметить, что характер скола ПЛА/ПЭГ 10 масс. % (рисунок 5.5А–5.5В) более хрупкий и шероховатый, чем ПЛА/ПЭГ 15 масс. % (рисунок 5.5Г–5.5Е), так как увеличение количества ПЭГ провоцирует появление признаков пластического течения, что связано с увеличением подвижности макромолекул ПЛА под действием пластифицирующего эффекта ПЭГ. Кроме того, морфология скола ПЛА/ПЭГ выглядит более однородной, что, возможно, связано с лучшей смешиваемостью ПЛА и ПЭГ при высокой температуре.



А–В) 10 масс. %; Г–Е) 15 масс. %

Рисунок 5.5 – Микрофотографии квазихрупкого скола композиционного материала на основе ПЛА, полученного методом экструзии, с различным содержанием ПЭГ [179]

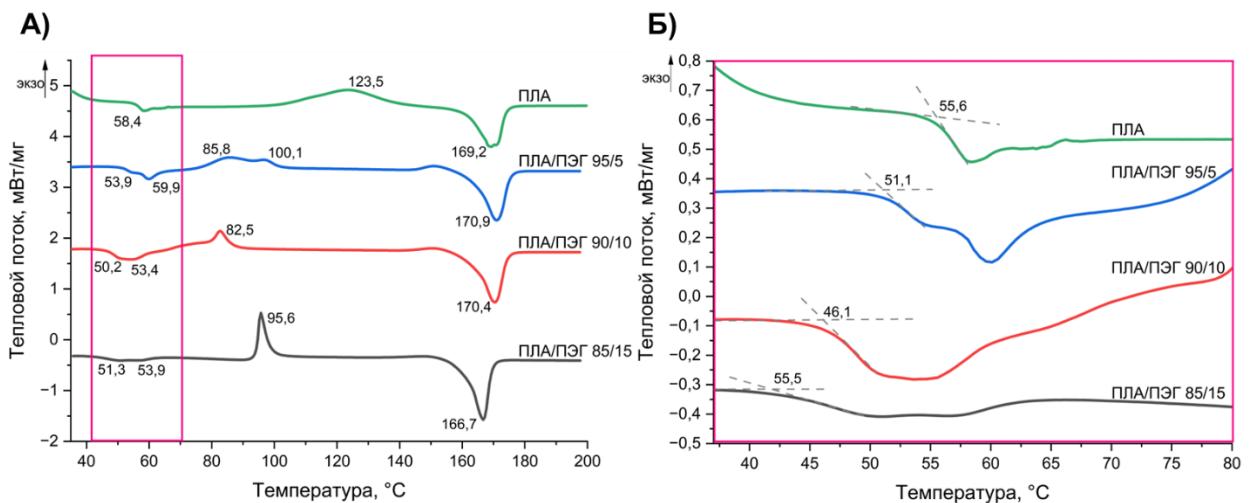
На рисунке 5.6 представлена структура протравленной поверхности материалов ПЛА/ПЭГ 10 и 15 масс. %, полученных методом экструзии. Такая развитая структура с единичными упорядоченными элементами в виде ламелей характерна преимущественно для аморфных полимерных материалов с низкой степенью кристалличности.



А–Г) 10 масс. %; Д–З) 15 масс. %

Рисунок 5.6 – Микрофотографии структуры протравленного композиционного материала на основе ПЛА, полученного методом экструзии, с содержанием ПЭГ [179]

Кривые ДСК композиционных полимер-полимерных материалов ПЛА/ПЭГ, полученных методом экструзии, представлены на рисунке 5.7.



А) общий вид кривых; Б) кривые в области стеклования ПЛА

Рисунок 5.7 – Кривые ДСК материалов ПЛА/ПЭГ, полученных методом экструзии [179]

На кривых ДСК чистого ПЛА наблюдается характерный пик стеклования при 58,4 °C. Введение 5 масс. % ПЭГ приводит к появлению двойного пика с максимумами при 53,9 °C и 59,9 °C, свидетельствующего о фазовом разделении системы. При увеличении содержания ПЭГ до 10 и 15 масс. % температуры переходов смещаются до 50,2 °C и 53,4 °C/51,3 °C и 53,9 °C, что указывает на пластифицирующий эффект ПЭГ [182,183], который усиливает подвижность цепей ПЛА. Кроме того, структура молекулы ПЭГ более гибкая, чем у ПЛА [184], и поэтому они могут проникать между цепями ПЛА.

Наблюдаемые изменения в поведении пиков холодной кристаллизации системы ПЛА/ПЭГ демонстрируют сложную зависимость от содержания пластификатора. Для

чистого ПЛА характерен одиночный пик при 123,5 °С. Введение 5 масс. % ПЭГ приводит к появлению двойного пика при 85,8 °С и 100,1 °С, что свидетельствует о формировании двух различных механизмов кристаллизации вследствие микрофазового разделения системы. При увеличении содержания ПЭГ до 10 масс. % наблюдается сужение пика и его смещение до 82,5 °С, что объясняется усилением пластифицирующего эффекта и ростом подвижности макромолекул ПЛА. Однако дальнейшее увеличение концентрации ПЭГ до 15 масс. % вызывает обратное смещение пика до 95,6 °С, что может быть связано с изменением морфологии системы и образованием более упорядоченных структур. Подобное нелинейное поведение свидетельствует о двойственной роли ПЭГ, который в зависимости от концентрации может выступать как пластификатор, так и нуклеирующий агент [185].

Гидроксильные функциональные группы на концах макромолекулярной цепи ПЭГ могут формировать связи при взаимодействии с концевыми карбоксильными группами ПЛА, что в свою очередь способствует снижению межмолекулярных взаимодействий, повышая кристалличность [186]. Также с увеличением массовой доли ПЭГ в ПЛА повышается подвижность цепей и снижается температура кристаллизации [187]. Температура плавления в значительной степени не изменялась с увеличением количества ПЭГ.

Наблюдаемое исходя из значений в таблице 5.1 увеличение степени кристалличности при экструзии смесей ПЛА/ПЭГ объясняется комплексным воздействием термических и структурных факторов. При экструзионном смешении увеличение кристалличности до 34,4 % при 10 масс. % ПЭГ может быть связано с особенностями термомеханической истории материала – высокие сдвиговые напряжения и быстрое охлаждение способствуют ориентации макромолекул и образованию зародышей кристаллизации. Однако при 15 масс. % ПЭГ возможно фазовое расслоение системы, приводящее к снижению степени кристалличности до 25,5 %.

5.2 Определение параметров ЭПФ композиционных материалов ПЛА/ПЭГ

Эффект памяти материалов ПЛА/ПЭГ исследовали при помощи «U-shape» теста, значения степени восстановления формы представлены на рисунке 5.8. Можно видеть, что экструдированные образцы восстанавливают форму лучше, чем литые, что согласуется с результатами предыдущих исследований. Также можно отметить, что при увеличении доли ПЭГ в экструдированных образцах степень восстановления формы уменьшается, так как образцы становятся более мягкими и пластичными. Обратная ситуация для литых образцов

– степень восстановления возрастает с увеличением доли ПЭГ, так как в данном случае пластификатор уменьшает избыточную долю жесткой фазы и позволяет цепям ПЛА лучше двигаться друг относительно друга при восстановлении формы. Однако даже при концентрации ПЭГ масс. 20 % значения степени восстановления невелики и не превышают 77 %, поэтому дальнейшие исследования ЭПФ проводились на экструдированных образцах.

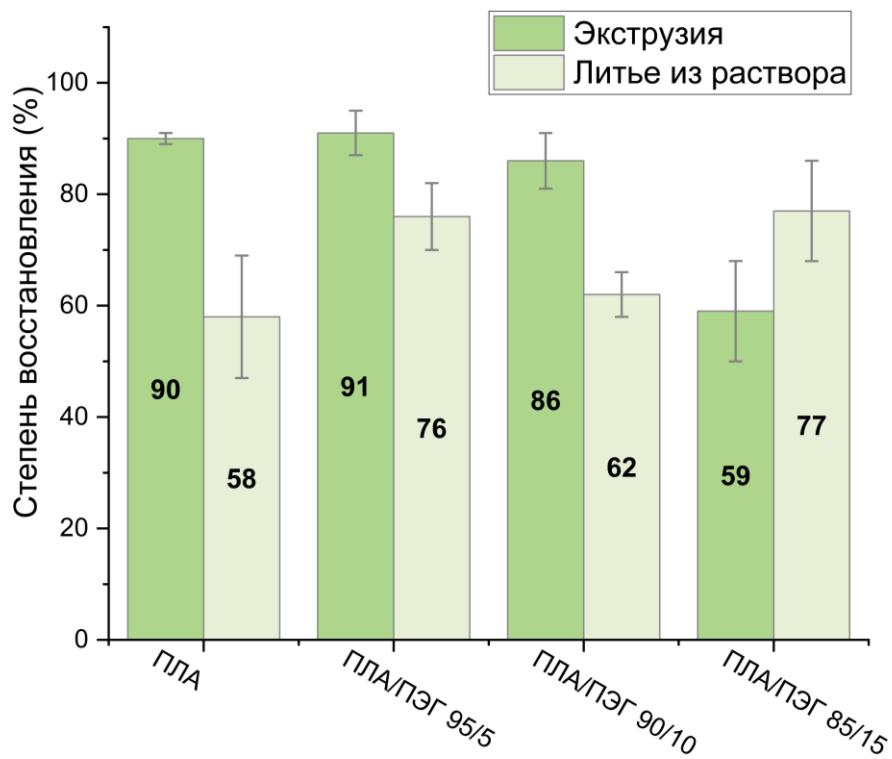


Рисунок 5.8 – Степень восстановления формы, рассчитанная по U-shape тесту, для композиционных материалов ПЛА/ПЭГ, полученных методом экструзии и литья из раствора [179]

На рисунке 5.9 приведены температурные зависимости модуля накопления и модуля потерь. Модуль накопления (рисунок 5.9А) количественно характеризует упругую составляющую механического поведения материала, отражая долю энергии, которая аккумулируется и возвращается в течение цикла нагружения. Так, при добавлении 5 % масс. ПЭГ на поверхности его мелких включений происходит кристаллизация ПЛА с увеличением доли жесткой фазы, значение модуля накопления энергии увеличивается почти в 2 раза и составляет порядка 2,7 ГПа. При дальнейшем увеличении массовой доли ПЭГ происходит снижение максимальных значений модуля накопления – для ПЛА/ПЭГ его значение меньше, чем для ПЛА, и составляет 1,4 ГПа. Также практически полностью исчезает плато стекловидности, а материал в диапазоне температур 30–40 °C переходит в область стеклования и кожеподобной упругости.

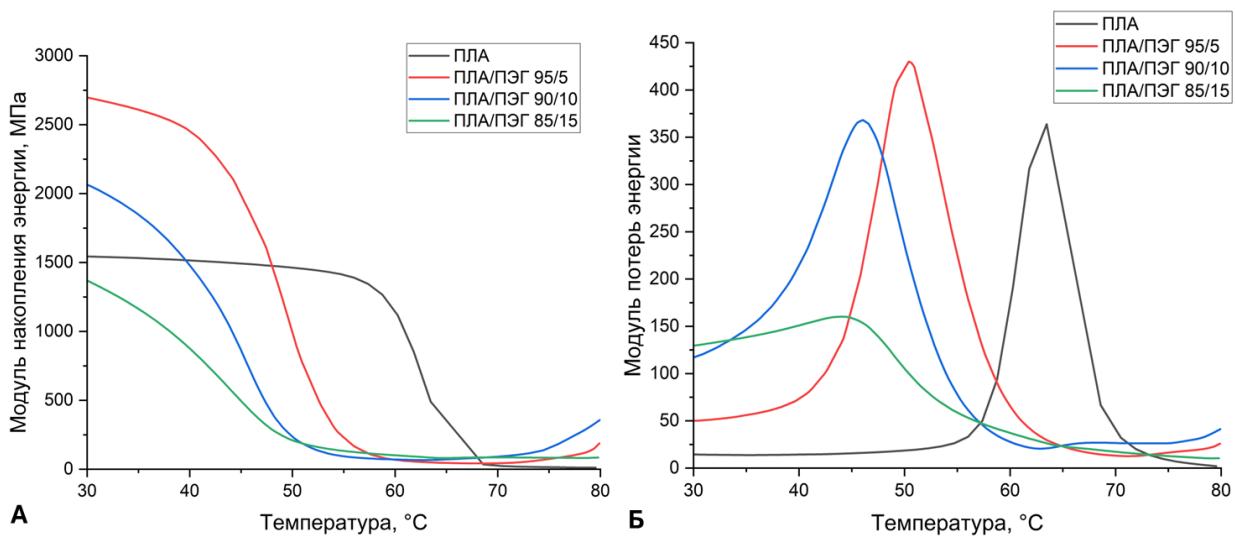


Рисунок 5.9 – Динамический модуль упругости (А) и модуль потерь энергии (Б) композиционных материалов ПЛА/ПЭГ [179]

Модуль потерь (рисунок 5.9Б) определяет энергию, рассеиваемую в виде тепла за один цикл деформирования, и служит показателем вязкостных свойств полимера. Максимум на температурной зависимости модуля потерь соответствует пику энергорассеяния в полимерной системе, который наблюдается при совпадении полупериода приложенного воздействия с характерным временем релаксации материала. Для непластифицированного ПЛА данное состояние реализуется при 63 °С, что соответствует переходу в кожеподобное состояние и согласуется с температурой стеклования. С увеличением содержания ПЭГ она снижается до 45 °С, что связано с увеличением сегментальной подвижности при добавлении ПЭГ. Это также согласуется с данными ДСК. Более того, один пик области стеклования, наблюдавшийся для всех смесей ПЛА/ПЭГ, указывает на полную смешиваемость обоих полимеров, поскольку смеси, разделенные по фазовому составу, будут демонстрировать два различных пика, соответствующих стеклованию [188]. Изменение максимальных значений также согласуется с выводами, полученными при анализе данных ДСК. Сначала с добавлением ПЭГ происходит рост значений до 430 МПа, а затем снижение до 150 МПа.

Кривые зависимости реактивных напряжений от температуры для ПЛА/ПЭГ представлены на рисунке 5.10, а значения реактивных напряжений – в таблице 5.2. Добавление достаточного количества ПЭГ в ПЛА, который является полукристаллическим полимером, снижает общую жесткость и прочность композиционного материала. Как обсуждалось ранее, это происходит из-за того, что гибкие цепи ПЭГ препятствуют образованию упорядоченной кристаллической структуры ПЛА и ограничивают движение его цепей. Как следствие, после снятия нагрузки композиционный

материал ПЛА/ПЭГ не сможет восстановить свою исходную форму так эффективно, как чистый ПЛА, что приведет к снижению реактивных напряжений. С увеличением концентрации ПЭГ в композиционном материале снижение реактивных напряжений, как правило, усиливается. Для полимер-полимерной системы ПЛА/ПЭГ с содержанием пластификатора 5 масс. % величина реактивных напряжений снизилась в 1,5 раза, достигнув значения 2,6 МПа. При увеличении концентрации ПЭГ до 10 и 15 масс. % данный параметр уменьшился до 0,8 МПа.

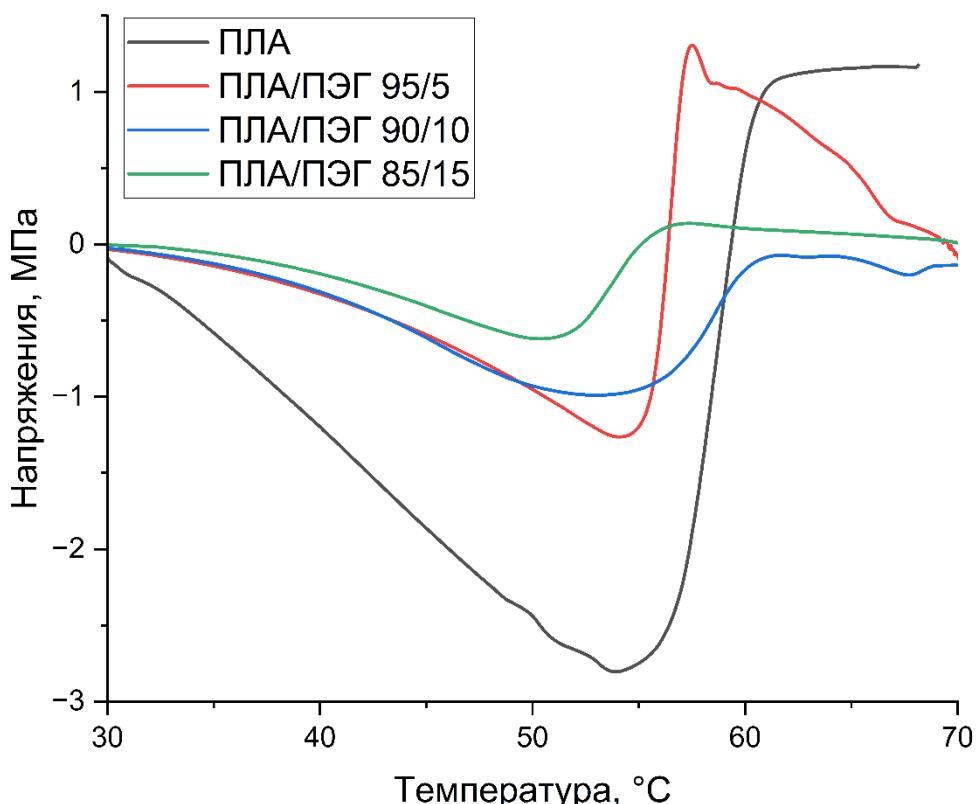


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости напряжений в композиционных материалах ПЛА/ПЭГ [179]

Таблица 5.2 – Изменение реактивных напряжений и температуры начала активации ЭПФ материалов ПЛА/ПЭГ

Содержание ПЭГ, % масс.	0	1	5	10
Величина реактивных напряжений, МПа	3,1	3,2	3,5	3,6
Температура начала активации ЭПФ, °C	53,9	54,1	52,9	50,0

Дополнительно проанализированы отклонения напряжений от нулевого значения оси напряжений. На кривых реактивных напряжений наблюдается начальное смещение в отрицательную область, вызванное линейным термическим расширением полимерной матрицы при нагреве. Наиболее выраженный перепад напряжений характерен для непластифицированного ПЛА, в то время как введение ПЭГ в состав композиционного

материала снижает амплитуду отрицательного пика. Указанный эффект может быть объяснен релаксационными процессами, инициируемыми плавлением диспергированных включений ПЭГ в матрице ПЛА, что обеспечивает компенсацию термического расширения за счет структурной перестройки материала на молекулярном уровне.

5.3 Исследование надмолекулярной структуры и термомеханических характеристик трехкомпонентных композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК

Основываясь на результатах проведенных исследований для композиционных материалов на основе ПЛА и ПЭГ, для дальнейшей работы был выбран материал ПЛА/ПЭГ 10 масс. %. Несмотря на то, что данный материал продемонстрировал недостаточные реактивные напряжения при восстановлении формы, по остальным параметрам, например таким, как степень кристалличности и температура активации ЭПФ, он продемонстрировал оптимальные результаты. Увеличение значения реактивных напряжений может быть достигнуто за счет добавления к полимерной смеси дисперсного наполнителя – наночастиц феррита кобальта, которые оказывали существенное влияние на кристаллизацию ПЛА. Для трехкомпонентной системы массовая доля НЧ ФК составила 5 % масс. относительно матрицы из смеси полимеров, так как именно такое количество наполнителя обеспечивало баланс высоких значений восстановления формы и скорости нагрева в магнитном поле, а также не способствовало цитотоксичности и гемолизу, как показано в Главе 6. Таким образом, трехкомпонентная система в дальнейшем будет обозначаться как ПЛА/ПЭГ/ФК.

Трехкомпонентный композиционный материал ПЛА/ПЭГ/ФК был получен методом экструзии, что в предыдущих исследованиях приводило к образованию преимущественно аморфной структуры с кристаллическими элементами. На рисунке 5.11 представлены микрофотографии структуры ПЛА/ПЭГ/ФК. На изображениях можно видеть разупорядоченную структуру с пустотами, в которых находились капли ПЭГ, а также с некоторыми упорядоченными кристаллическими элементами в виде расходящихся ламелей (рисунки 5.11В и 5.11 Г) размером около 1–5 мкм. Данные структуры могли образоваться при кристаллизации ПЛА вокруг частиц наполнителя.

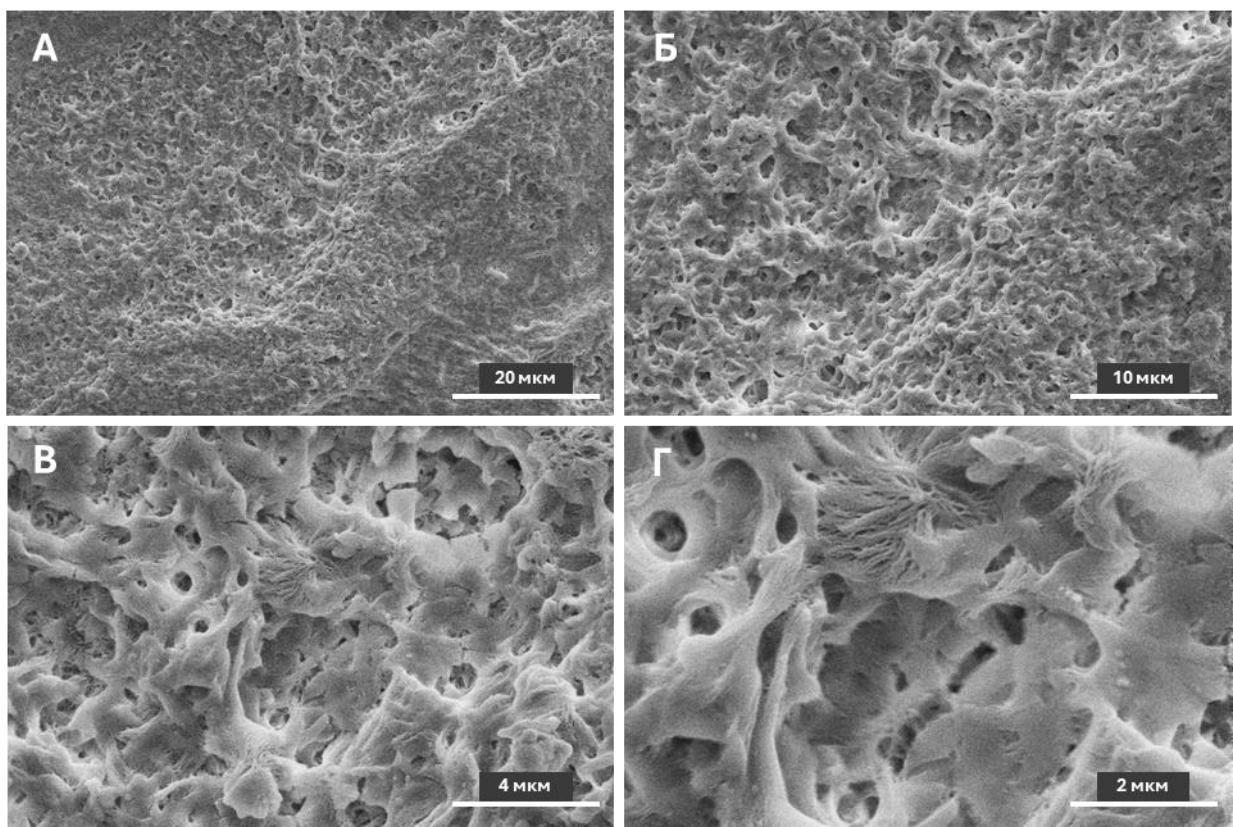


Рисунок 5.11 – Микрофотографии протравленных композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК, полученных методом экструдирования [179]

На рисунке 5.12 представлены микрофотографии квазихрупкого скола ПЛА/ПЭГ/ФК. Как и на микрофотографиях квазихрупкого скола ПЛА/ПЭГ, материал имеет пластичное поведение за счет добавления ПЭГ и повышения механической пластичности материала. Также можно наблюдать развитый рельеф поверхности и фибриллярные структуры, образовавшиеся, вероятно, около частиц и их агломератов, которые также отчетливо визуализируются на микрофотографиях скола.

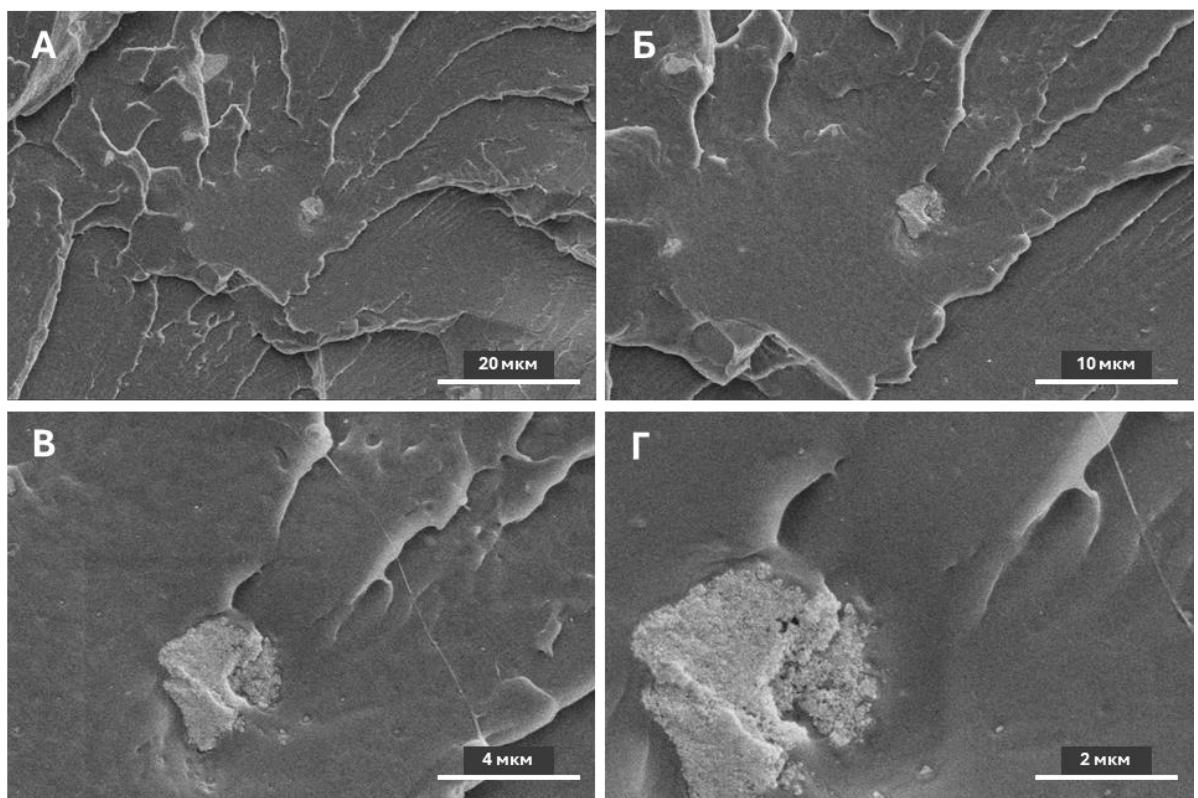
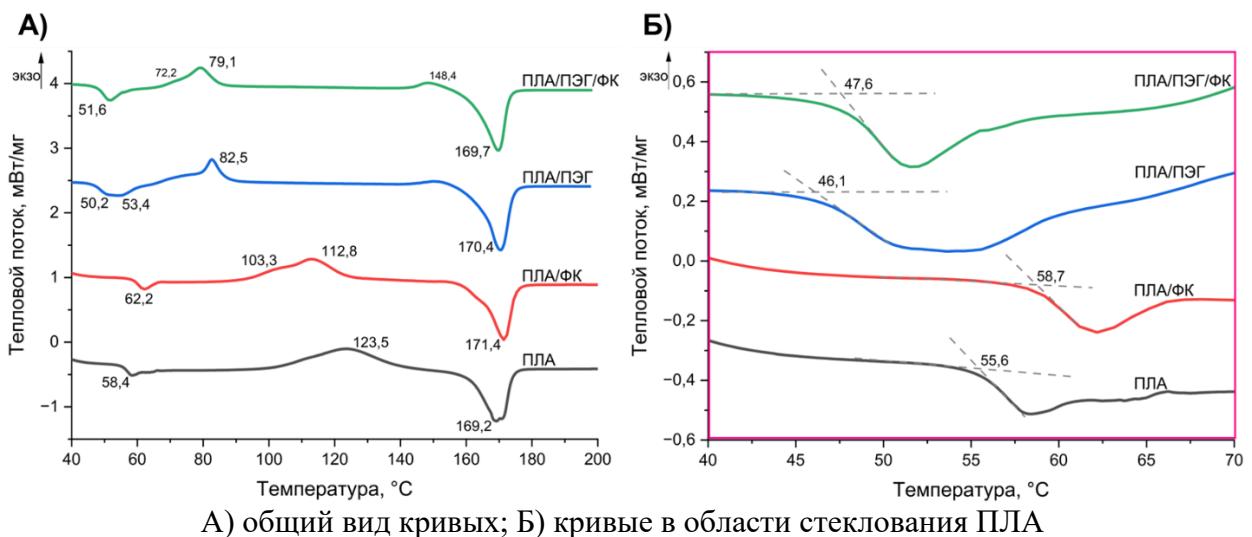


Рисунок 5.12 – Микрофотографии квазихрупкого скола композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК, полученных методом экструдирования [179]

На рисунке 5.13А приведены термограммы ДСК для полилактида и композиционных материалов на его основе: ПЛА/ФК, ПЛА/ПЭГ и ПЛА/ПЭГ/ФК. Температура стеклования, коррелирующая с температурой активации ЭПФ, для систем ПЛА/ПЭГ и ПЛА/ПЭГ/ФК снизилась до 47, 6°C относительно чистого ПЛА и композиционного материала ПЛА/ФК, что обусловлено пластифицирующим действием полиэтиленгликоля. Температура максимума холодной кристаллизации составила 79,1 °C, что близко к значению для ПЛА/ПЭГ. Снижение температуры холодной кристаллизации полилактида при добавлении ПЭГ происходит преимущественно за счет пластифицирующего эффекта, который увеличивает подвижность цепей ПЛА и облегчает их переориентацию в кристаллическую решётку. Температура плавления системы ПЛА/ПЭГ/ФК значительно не изменилась и составила 169,7 °C, что соотносится со значениями для ПЛА, ПЛА/ФК и ПЛА/ПЭГ. Кроме того, была рассчитана степень кристалличности для системы ПЛА/ПЭГ/ФК, и ее значение составило 22,7 %, что обусловлено нуклеирующими эффектами включений в виде ПЭГ и НЧ ФК и подтверждается результатами анализа структуры методом СЭМ.



А) общий вид кривых; Б) кривые в области стеклования ПЛА

Рисунок 5.13 – Кривые ДСК для ПЛА и композиционных материалов ПЛА/ФК, ПЛА/ПЭГ и ПЛА/ПЭГ/ФК [179]

На рисунке 5.13Б показаны термограммы ДСК в температурном интервале 40–70 °C, соответствующем области стеклования ПЛА. В данном диапазоне ПЭГ уже переходит в расплавленное состояние, что объясняет снижение температуры начала стеклования (совпадающей с точкой активации ЭПФ) до 46,1 °C для системы ПЛА/ПЭГ и 47,6 °C для тройной системы ПЛА/ПЭГ/ФК против 55,6 °C у непластифицированного полилактида. Такое поведение композиционного материала также связано с проникновением молекул расплавленного ПЭГ между уже подвижными цепями ПЛА, что увеличивает подвижность молекул и цепей и отражается на кривых более плавным началом эндотермических процессов.

Диаграммы сравнения результатов «U-shape» теста представлены на рисунке 5.14. Можно видеть, что и ФК, и ПЭГ снижали значение степени восстановления формы. НЧ ФК оказывали сильный нуклеирующий эффект, за счет чего сильно возрастила доля жесткой фазы, в избыточном количестве препятствующая возвращению формы, а значение степени восстановления формы составило 88 %. ПЭГ же наоборот размягчал материал, уменьшая долю жесткой фазы, и снижал степень восстановления до 86 %. В свою очередь, при добавлении к ПЛА двух этих компонентов одновременно, получилось добиться степени восстановления формы, сравнимой и превосходящей по значениям ПЛА: степень восстановления формы ПЛА составляет 90 %, а ПЛА/ПЭГ/ФК – 91 %.

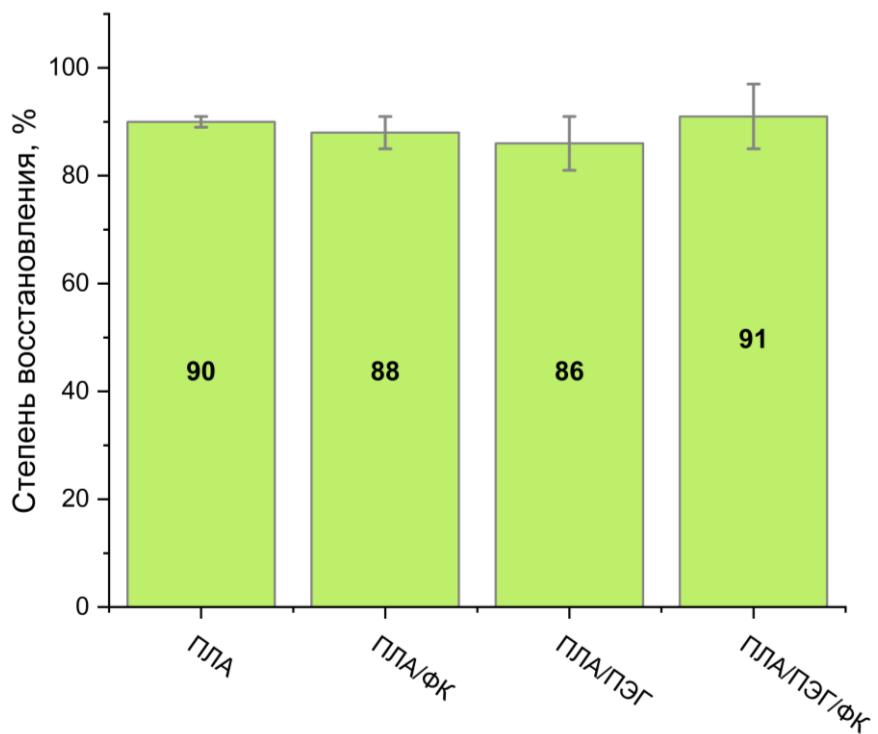


Рисунок 5.14 – Значения степени восстановления формы ПЛА, ПЛА/ФК, ПЛА/ПЭГ и ПЛА/ПЭГ/ФК [179]

Диаграммы сравнения результатов «U-shape» теста представлены на рисунке 5.14. Видно, что введение как НЧ ФК, так и ПЭГ приводит к небольшому снижению степени восстановления формы по сравнению с исходным ПЛА: для ПЛА/ФК она составляет около 88 %, для ПЛА/ПЭГ – около 86 % при 90 % для чистого полимера. Различия между этими значениями находятся в пределах погрешности метода, однако воспроизведимая тенденция указывает на то, что в случае ПЛА/ФК снижение связано с избыточным ростом доли жёсткой кристаллической фазы, ограничивающей обратимую деформацию, тогда как для ПЛА/ПЭГ — с пластифицирующим действием, увеличивающим долю мягкой фазы и остаточные деформации. В тройной системе ПЛА/ПЭГ/ФК степень восстановления формы составляет ~91 % и статистически сопоставима со значением для ПЛА, что свидетельствует о сохранении высокой обратимости деформации при одновременном изменении надмолекулярной структуры за счёт совместного действия пластификации и нуклеации.

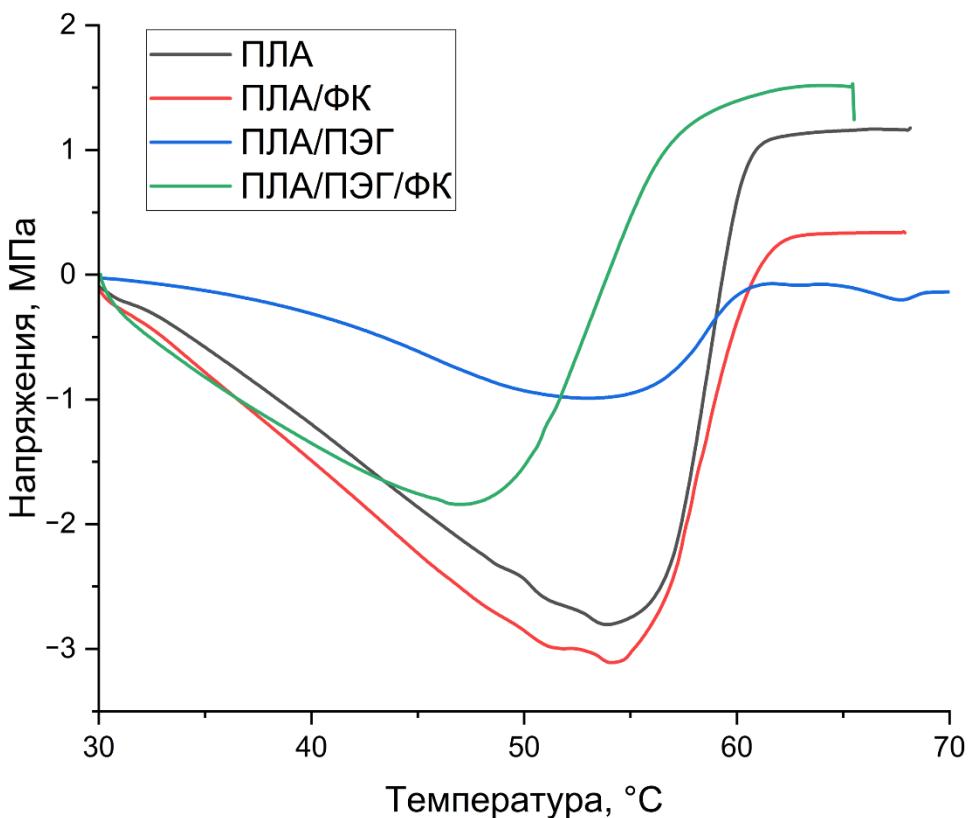


Рисунок 5.15 – Температурные зависимости напряжений в ПЛА, ПЛА/ФК, ПЛА/ПЭГ и ПЛА/ПЭГ/ФК [179]

На рисунке 5.16 представлены температурные зависимости динамического модуля упругости для ПЛА, ПЛА/ПЭГ, ПЛА/ФК и ПЛА/ПЭГ/ФК. Можно видеть, что трехкомпонентная система ПЛА/ПЭГ/ФК демонстрирует значительное (на 40–45 %) увеличение модуля упругости (2500 МПа) по сравнению с чистым ПЛА (\approx 1800 МПа) и ПЛА/ПЭГ (\approx 1600 МПа). Этот эффект обусловлен тем, что НЧ ФК формирует жесткий каркас за счет физического сцепления с полимерной матрицей и создания дополнительных границ раздела фаз. При этом, в отличие от системы ПЛА/ФК, где наблюдается плавное снижение модуля упругости, тройная композиция ПЛА/ПЭГ/ФК, аналогично системе ПЛА/ПЭГ, демонстрирует резкий переход в область вязкоупругого поведения в температурном диапазоне 30–40 °C. Этот переход обусловлен расплавлением ПЭГ и активацией сегментальной подвижности цепей ПЛА. Несмотря на наличие жесткого каркаса из наночастиц ФК, система сохраняет способность к вязкоупругой деформации благодаря пластифицирующему действию ПЭГ, который способствует релаксации напряжений.

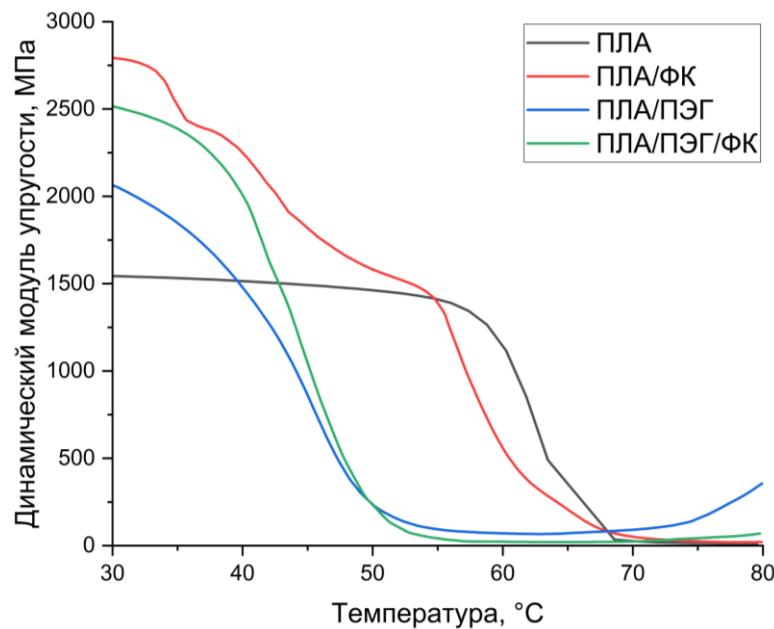


Рисунок 5.16 – Температурные зависимости динамического модуля упругости для PLA, PLA/ФК, PLA/ПЭГ и PLA/ПЭГ/ФК

На рисунке 5.17 представлены температурные зависимости модуля потерь для различных композиционных систем на основе полилактида. Анализ полученных данных показывает, что кривая для тройной системы PLA/ПЭГ/ФК практически идентична поведению PLA/ПЭГ, достигая пика при 45 °C со значением 430 МПа, что свидетельствует о преобладающем влиянии ПЭГ на релаксационные свойства материала.

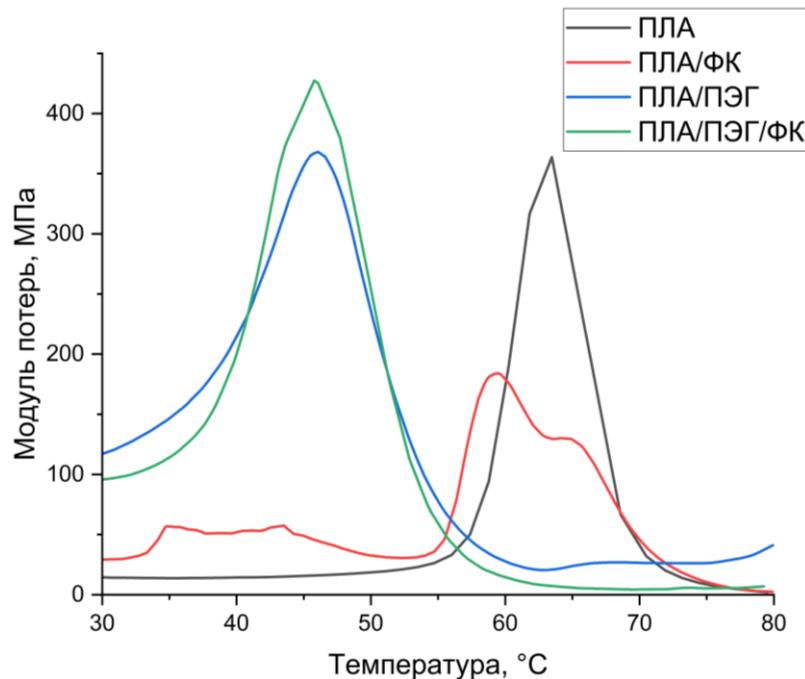


Рисунок 5.17 – Модуль потерь энергии для PLA, PLA/ФК, PLA/ПЭГ и PLA/ПЭГ/ФК

5.4 Исследования структуры трехкомпонентной системы ПЛА/ПЭГ/ФК на разных этапах реализации ЭПФ в зависимости от механической деформации и температуры

Сложная надмолекулярная организация композиционных материалов, формируемая при введении пластификаторов и дисперсных наполнителей, существенно влияет на их способность к восстановлению формы. Для установления корреляции между степенью восстановления и величиной деформации в фиксированном состоянии была изготовлена серия образцов в виде пластин для испытаний на растяжение.

Для тройной системы ПЛА/ПЭГ/ФК исследовали три уровня деформации: 100, 75 и 50 %. (рисунок 5.18). Максимальное восстановление формы (95–96 %) наблюдалось при деформациях 50 и 75 %. Однако при 100%-ной деформации эффективность восстановления значительно снижалась до 76%.

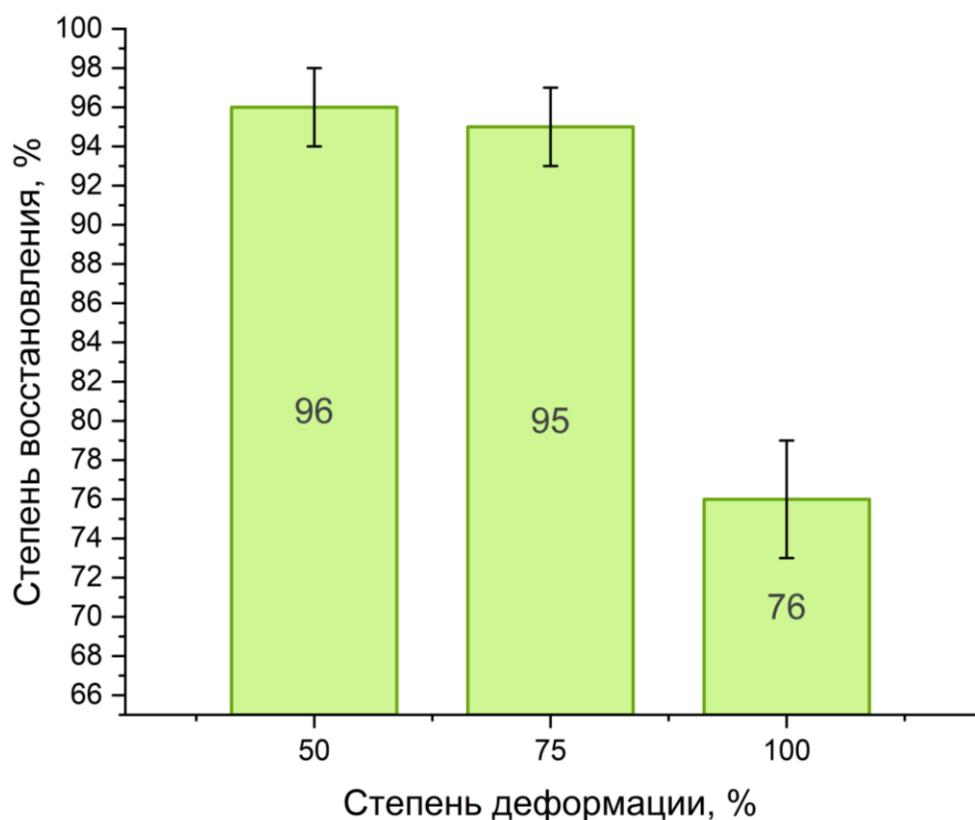


Рисунок 5.18 – Корреляция степени восстановления формы от растягивающей деформации композиционного материала ПЛА/ПЭГ/ФК

На рисунке 5.19 показаны микрофотографии поверхности композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК, подвергнутых деформации растяжения в разной степени. В данных материалах наблюдается выраженное сопротивление структуры растягивающим

напряжениям, проявляющееся в формировании чешуйчатых областей, при практически полном отсутствии кавитационных дефектов. Вероятно, данный эффект обусловлен способностью молекул ПЭГ заполнять межмолекулярное пространство в полимерной матрице при переходе в вязкоупругое состояние [180].

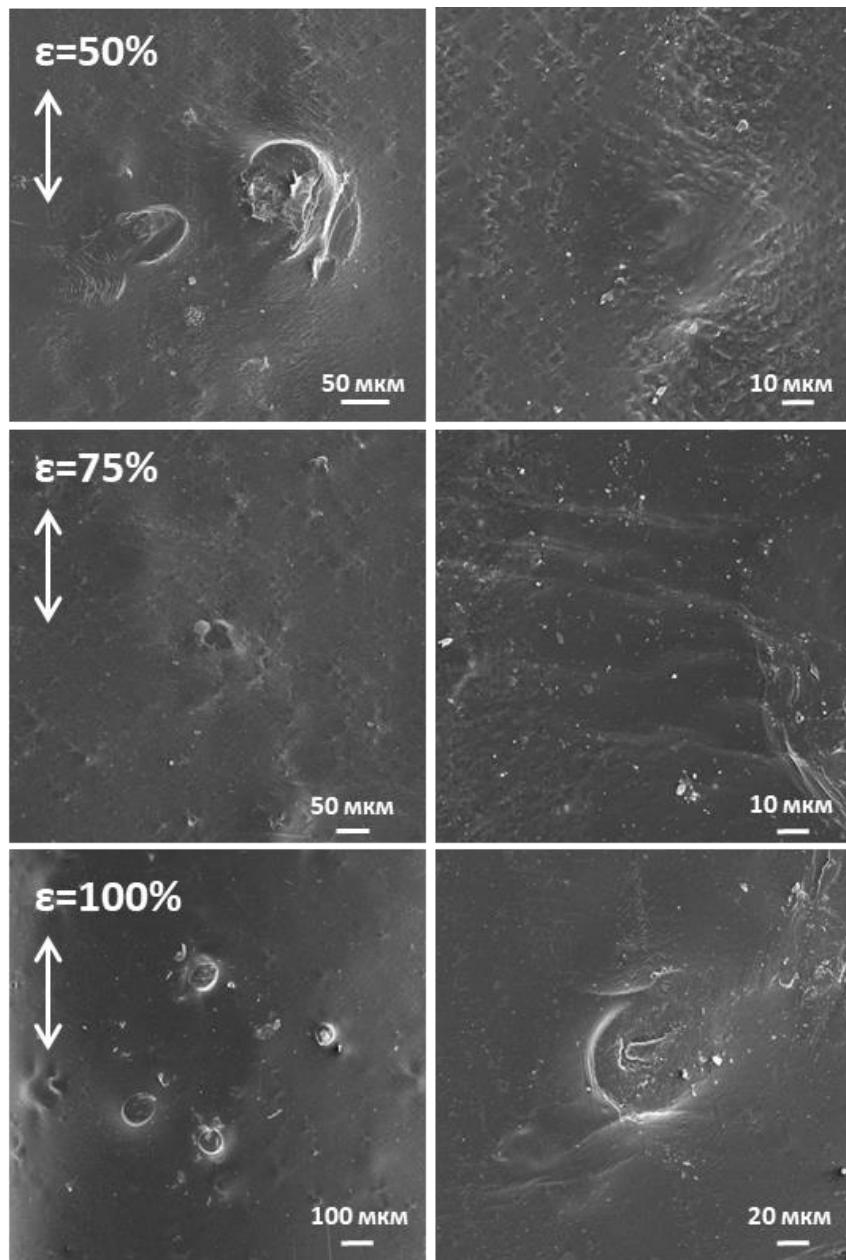


Рисунок 5.19 – Микрофотографии СЭМ поверхности композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК при различных степенях растягивающей деформации в вязко-эластичном состоянии

В процессе восстановления формы композиционный материал ПЛА/ПЭГ/ФК образует компактную структуру (рисунок 5.20) с концентрацией деформационных элементов в зонах локализации сферолитов и агломератов частиц ФК. Следует отметить, что при 100%-ной деформации поверхность образца приобретает более выраженный

рельеф, что, вероятно, обусловлено остаточными деформациями и неполным восстановлением исходной формы.

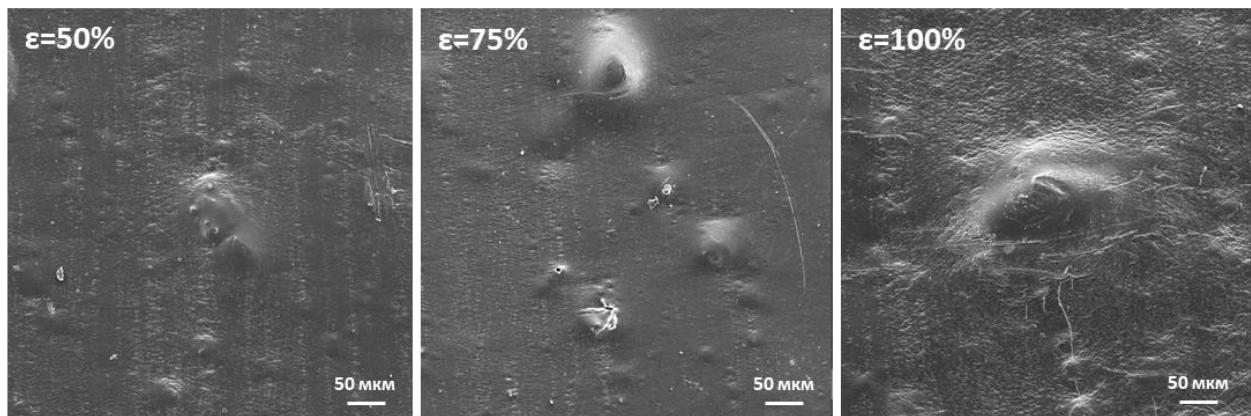
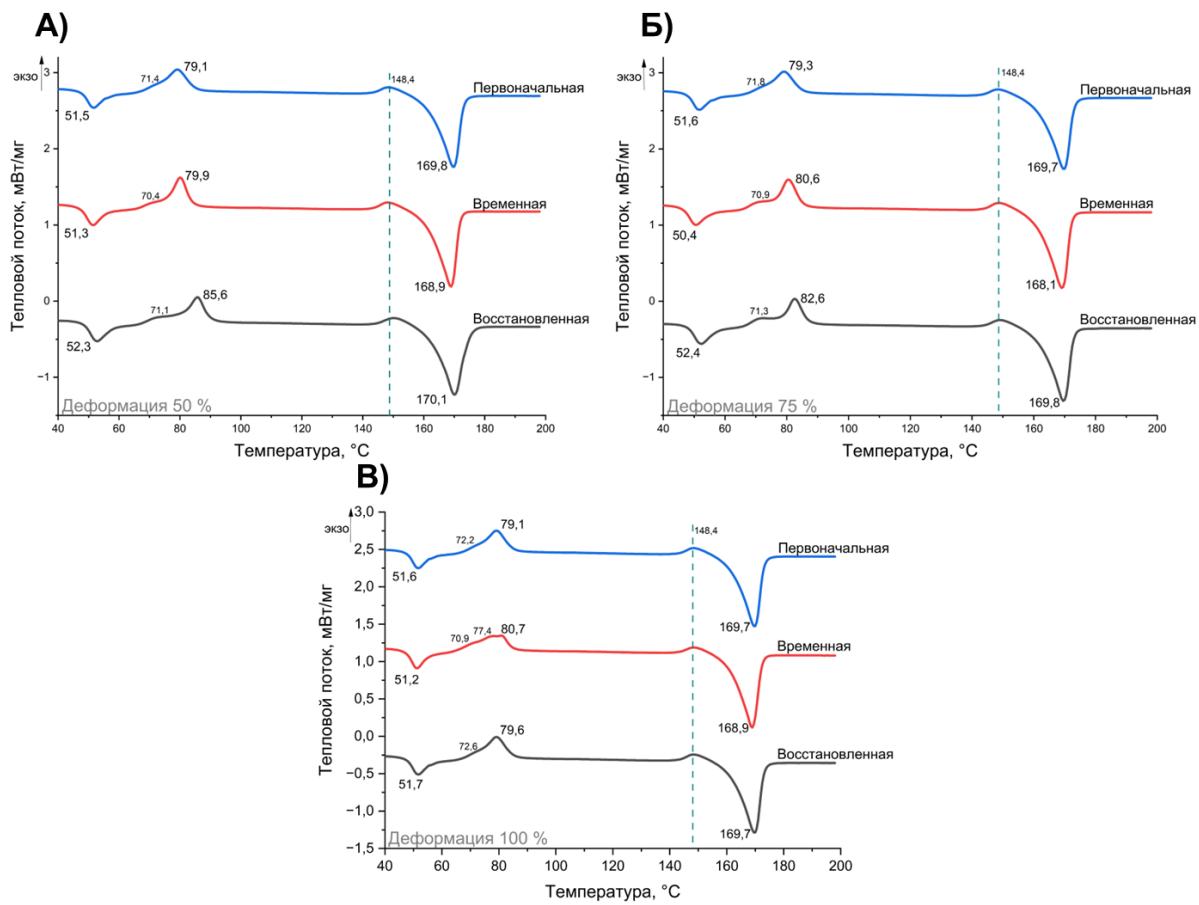


Рисунок 5.20 – Микрофотографии СЭМ поверхности композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК в восстановленной форме при различных степенях растягивающей деформации в вязко-эластичном состоянии [179]

Для анализа структурных преобразований при активации ЭПФ были получены термограммы трехкомпонентной системы ПЛА/ПЭГ/ФК в первоначальной, временной и восстановленной форме. На рисунке 5.21 представлены сравнительные данные ДСК-анализа для указанных состояний материала. Существенных отличий кривых для временной и восстановленной формы от кривых для ПЛА обнаружено не было. Кроме того, для всех образцов были рассчитаны степени кристалличности, значения которых представлены в таблице 5.3. [179]



А) при деформации 50 %; Б) при деформации 75 %; В) при деформации 100 %

Рисунок 5.21 – Кривые ДСК для ПЛА/ПЭГ/ФК в первоначальной, временной и восстановленной форме [179]

Таблица 5.3 – Рассчитанные значения степени кристалличности для образцов ПЛА/ПЭГ/ФК в первоначальной, временной и восстановленной форме при различных значениях приложенной деформации

Состояние формы	Первоначальная	Временная			Восстановленная		
Деформация	—	50 %	75 %	100 %	50 %	75 %	100 %
Степень кристалличности, %	22,8	25,9	26,3	21,2	27,5	28,1	21,1

Анализ рассчитанных значений степени кристалличности показывает существенные изменения в зависимости от приложенной деформации и последующего восстановления формы. В исходном состоянии материал характеризуется степенью кристалличности 22,8 %, что соответствует равновесной структуре композиционного материала после термообработки. При деформации 50 % наблюдается увеличение степени кристалличности до 25,9 % во временной форме, что связано с ориентационным упорядочиванием макромолекул ПЛА под действием механического напряжения и частичной кристаллизацией ориентированных аморфных областей. После восстановления формы при

50 % деформации степень кристалличности возрастает до 27,5 %, что свидетельствует о сохранении части ориентированной структуры и возможной дополнительной кристаллизации при термофиксации. Аналогичная тенденция наблюдается при 75 % деформации: степень кристалличности увеличивается до 26,3 % во временной форме и до 28,1 % в восстановленном состоянии, демонстрируя зависимость от величины приложенной деформации. Однако при максимальной 100 %-ой деформации происходит снижение степени кристалличности до 21,2 % во временной форме и до 21,1 % после восстановления, что может быть обусловлено разрушением кристаллической структуры при чрезмерных деформациях и преобладанием процессов пластического течения над ориентационным упорядочением. Полученные данные коррелируют с показателями восстановления формы: максимальные значения степени кристалличности соответствуют средним деформациям (50 и 75 %), где достигается оптимальный баланс между ориентационным упорядочением макромолекул, сопровождающимся кристаллизацией, и сохранением эластичных свойств материала, обеспечивающих эффект памяти формы. При этом снижение степени кристалличности при 100 % деформации сопровождается ухудшением способности к восстановлению первоначальной формы, что подтверждает критическую роль надмолекулярной структуры в реализации эффекта памяти формы в исследуемых композиционных материалах.

На всех дифрактораммах, представленных на рисунке 5.22, присутствует гало в диапазоне $2\theta = 10\text{--}30^\circ$, которое характеризует аморфные материалы. Пики, соответствующие углам $41,1^\circ$, $50,2^\circ$, $67,0^\circ$ и $74,7^\circ$ соответствуют ферриту кобальта. Из-за интенсивного гало, которое появляется, вероятно, из-за добавления ПЭГ, сложно идентифицировать пики, присущие ПЛА, а также их изменения.

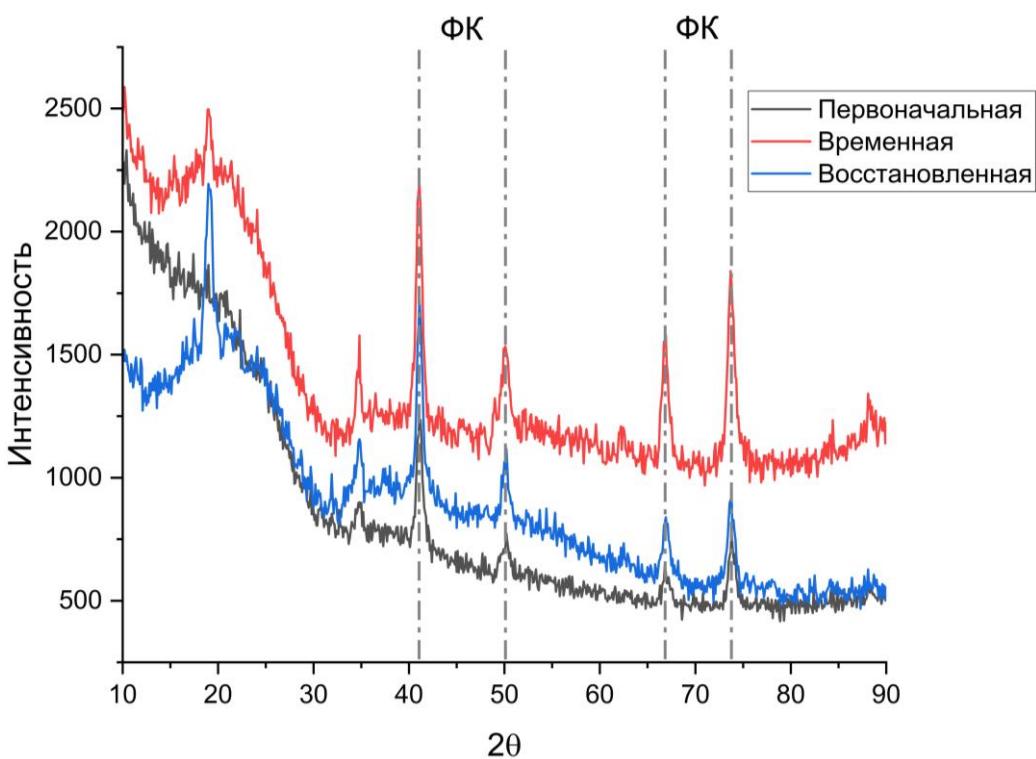


Рисунок 5.22 – Дифрактограммы композиционного материала ПЛА/ПЭГ/ФК в первоначальной, временной и восстановленной форме [179]

С помощью миниатюрного испытательного устройства, установленного в камере сканирующего электронного микроскопа, проведено исследование микроструктуры композиционного материала ПЛА/ПЭГ/ФК в процессе ступенчатого термоциклирования. Методика позволила осуществлять *in situ* активацию ЭПФ, визуализацию и количественную оценку изменений структуры при поэтапном нагреве до температуры активации с последующим ступенчатым охлаждением до исходных условий. Для этого образцы длиной 35–50 мм, шириной 1,75–2,00 мм и толщиной 1,00 мм были подготовлены по следующей процедуре: нагрев до 70 °C в термостате в течение 5 минут с последующим удлинением на 10 мм и охлаждением при постоянном напряжении для создания временной формы. [179]

На рисунке 5.23 представлены снимки макроструктуры до и после активации ЭПФ, результаты измерения ширины и длины образцов до и после активации ЭПФ, а также рассчитанные относительные деформации представлены в таблице 5.4. После активации ЭПФ образец композиционного трехкомпонентного материала демонстрирует увеличение ширины на 3,47 %. При этом происходит незначительное уменьшение длины, составляющее –0,41 %, что свидетельствует о высокой стабильности линейных размеров образцов ПЛА/ПЭГ/ФК после воздействия ЭПФ. НЧ ФК способствуют значительному увеличению ширины композиционных материалов при одновременном уменьшении

деформации их длины. Это свидетельствует о равномерной активации ЭПФ в присутствии данного наполнителя, что приводит к сбалансированному изменению геометрических параметров материала. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что феррит кобальта способствует стабилизации деформационных процессов при реализации ЭПФ, обеспечивая прогнозируемое изменение геометрических размеров образцов на основе ПЛА/ПЭГ/ФК.

Таблица 5.4 – Изменения геометрических характеристик образцов при реализации ЭПФ

	Ширина, мм	Длина, мм
до	2,02	41,80
после	2,09	41,63
$\varepsilon, \%$	3,47	-0,41

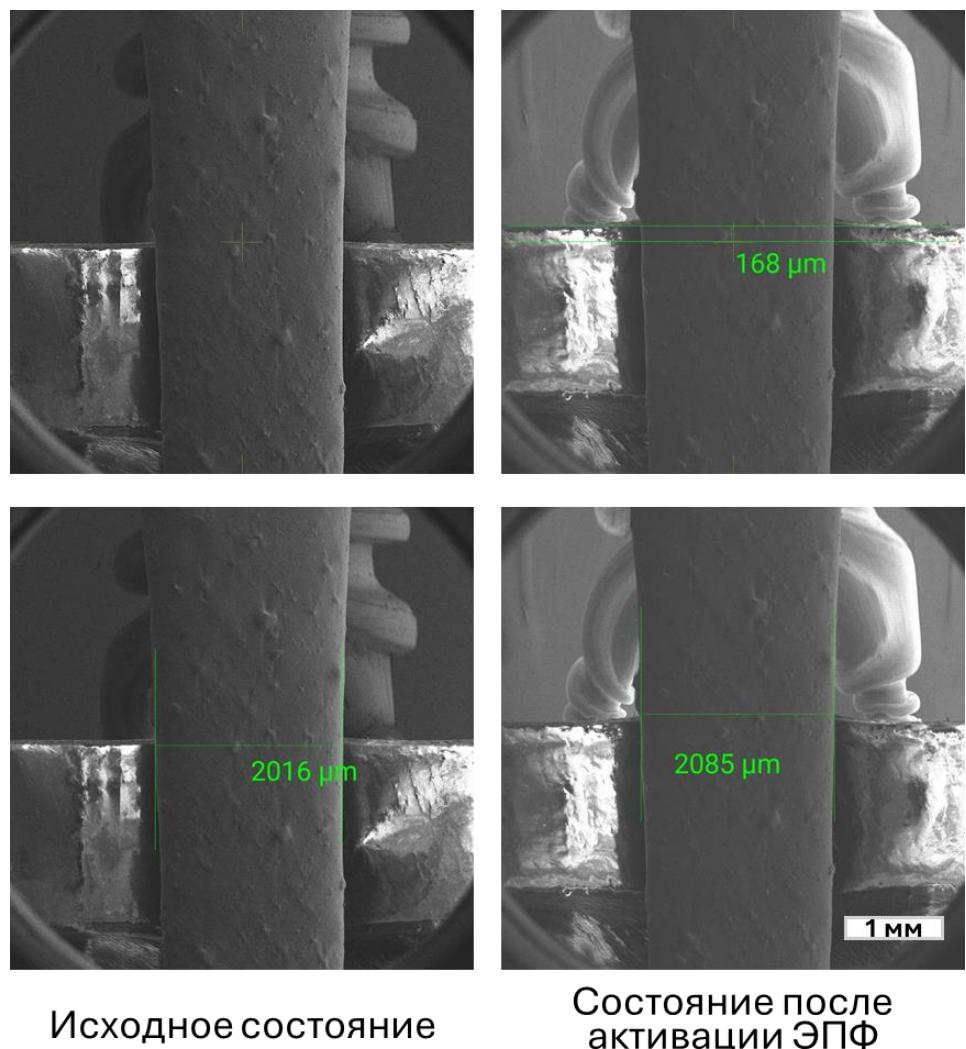


Рисунок 5.23 – СЭМ-изображения состояния геометрических параметров образца ПЛА/ПЭГ/ФК до нагрева (слева) и после нагрева (справа)

Параллельно с изображениями макроструктуры были получены изображения морфологии образцов ПЛА/ПЭГ/ФК до и после активации ЭПФ, которые представлены на

рисунке 5.24. Исследования показали, что микроструктура образцов характеризуется высокой степенью структурной однородности и изначально гладкой поверхностью без существенных дефектов. После активации ЭПФ наблюдается практическое полное устранение имеющихся незначительных структурных несовершенств, что свидетельствует о высокой совместимости НЧ ФК с полимерной матрицей ПЛА/ПЭГ и эффективном перераспределении напряжений в материале.

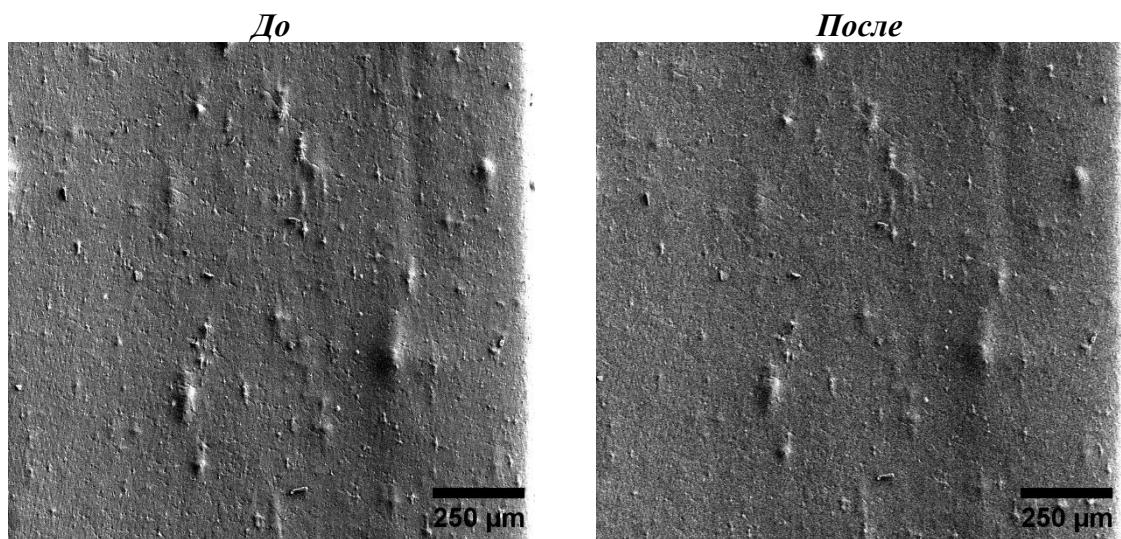


Рисунок 5.24 – Микроструктура поверхности образцов ПЛА/ПЭГ/ФК до и после активации ЭПФ [179]

На рисунке 5.25 представлены карты пространственного распределения основных компонент деформации, построенные методом цифровой корреляции изображений на основе данных СЭМ. Анализ выявил равномерное распределение деформационных полей по всей поверхности образца системы ПЛА/ПЭГ/ФК. Данный материал демонстрирует значения деформаций без выраженной локализации напряжений в отдельных зонах как по ширине (ε_{xx}), так и по длине (ε_{yy}). Особенностью данного композиционного материала является равномерный характер сдвиговых деформаций (ε_{xy}), что свидетельствует об эффективном перераспределении механических напряжений в материале. Наблюданная картина деформационного поведения указывает на сбалансированное взаимодействие между полимерной матрицей ПЛА/ПЭГ и НЧ ФК, обеспечивающее гомогенное распределение напряжений при внешнем воздействии.

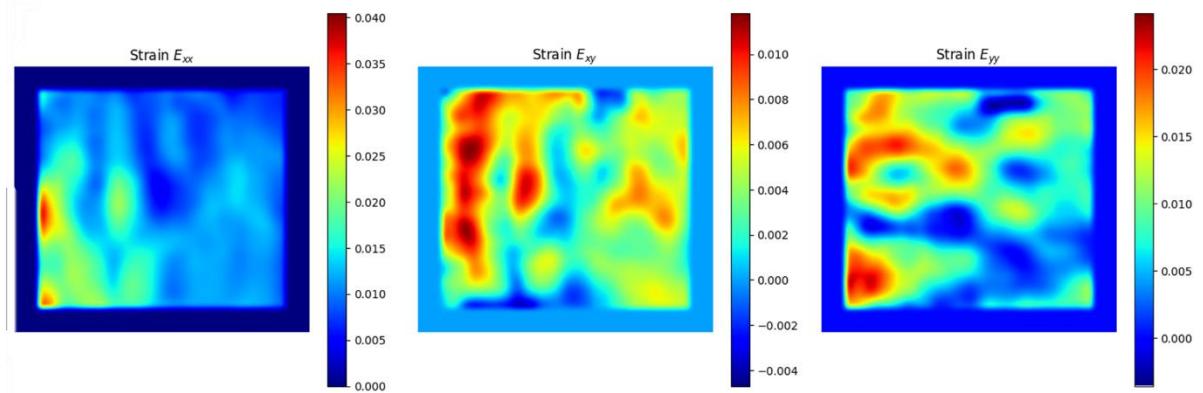


Рисунок 5.25 – Карты распределения деформаций для различных композиционных материалов при активации эффекта памяти формы [179]

5.5 Пространство структурных состояний и иерархия надмолекулярной организации в композиционных материалах на основе ПЛА

Результаты, представленные в предыдущих главах и параграфах, демонстрируют сложное структурное поведение в исследуемых системах ПЛА–наполнитель–пластификатор, обусловленное конкуренцией процессов стеклования, кристаллизации и ориентационного упорядочения при различных термомеханических историях. Эволюция процессов структурообразования, определяемая составом, методом получения и последующей обработкой, приводит к формированию метастабильных состояний с широким спектром надмолекулярных структур. Метастабильность состояний обусловлена тем, что надмолекулярная структура формируется при конечной скорости охлаждения и ограниченном времени термообработки, в результате чего система не достигает глобального равновесного состояния, а устанавливается в одном из структурных состояний, устойчивых лишь на экспериментальных временах наблюдения.

Для систематизации этих данных и установления количественных корреляций между составом, условиями переработки и реализующимися механизмами деформации была построена обобщающая диаграмма распределения структурных состояний, представляющая собой карту метастабильных состояний в координатах «концентрация функциональных добавок – степень кристалличности χ » с указанием преобладающего типа надмолекулярной организации (рисунок 5.26). Для количественной оценки связи структуры с параметрами эффекта памяти формы дополнительно использовалась сводная таблица 5.5.

Таблица 5.5 – Сводная таблица экспериментальных данных структурных характеристик и параметров ЭПФ композиционных материалов на основе ПЛА

Тип наполнителя	Массовая доля наполнителя, %	Метод получения/обработки	χ , %	k_R , %	Реактивные напряжения
ФК-т	0	литъе	40,6	92	–
		литъе + отжиг	41,4	75	–
	1	литъе	17,2	96	–
		литъе + отжиг	44,0	–	–
	5	литъе	33,9	–	–
		литъе + отжиг	50,5	–	–
	10	литъе	39,5	–	–
		литъе + отжиг	62,7	–	–
ФК-с	0	экструзия	1,6	96	3,1
		экструзия + отжиг	54,5	71	–
	1	экструзия	7,6	97	3,2
		экструзия + отжиг	52,9	–	–
	5	экструзия	8,1	90	3,5
		экструзия + отжиг	53,7	–	–
	10	экструзия	27,0	88	3,6
		экструзия + отжиг	58,3	–	–
ПЭГ	0	литъе	40,6	92	–
		экструзия	1,6	96	3,1
	5	литъе	44,2	76	–
		экструзия	16,8	91	2,6
	10	литъе	38,9	62	–
		экструзия	17,2	86	0,8
	15	литъе	36,1	77	–
		экструзия	12,8	59	0,8
ПЭГ/ФК	14,5 (9,5/5,0)	экструзия	22,7	91	3,4

Каждой точке на диаграмме соответствует конкретное структурное состояние материала, описываемое вектором параметров: состав (массовые доли ПЛА, ПЭГ и НЧ ФК), метод получения и термообработки (литъё из раствора, экструзия, отжиг), степень кристалличности χ и тип надмолекулярной структуры (аморфная, сферолитная, ламеллярно-фибрillярная). Функциональные характеристики эффекта памяти формы – степень восстановления формы и величина реактивных напряжений – на диаграмму не наносятся и представлены в сводной таблице 5.5, на основе которой анализируется, какие области структурного пространства соответствуют тем или иным уровням параметров ЭПФ. Такой подход позволяет отдельно визуализировать структурно-фазовое пространство и затем сопоставить его с данными по функциональным свойствам.

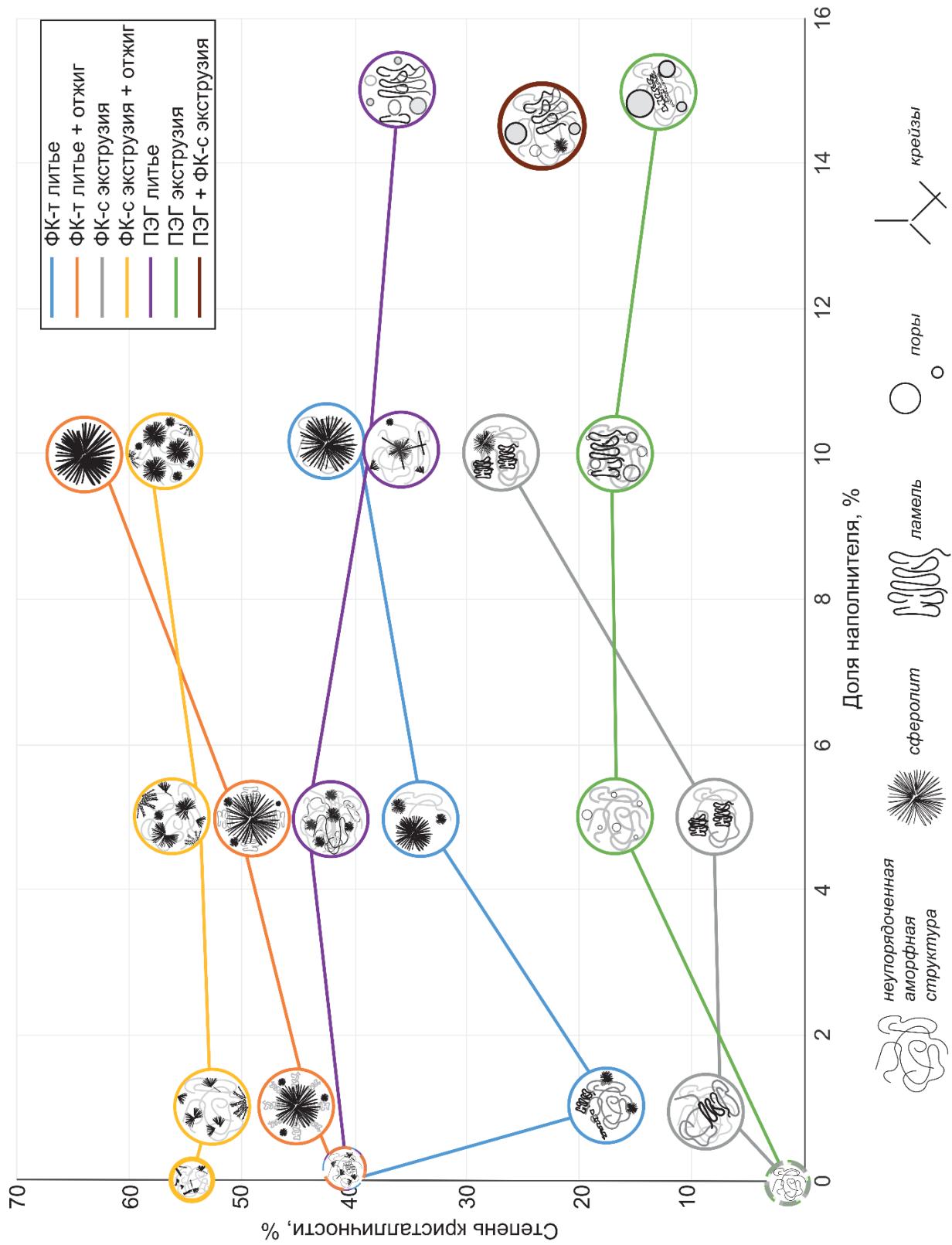


Рисунок 5.26 – Обобщающая диаграмма распределения структурных состояний композиционных систем на основе ПЛА в координатах «концентрация наполнителя – степень кристалличности»

Анализ полученной карты показал, что область высоких степеней кристалличности ($\chi \gtrsim 40\text{--}60\%$) соответствует, как правило, сферолитным структурам, формирующимся при литье из раствора и последующем отжиге. В этих состояниях реализуется механизм кристаллического упрочнения: непрерывная кристаллическая фаза задаёт жёсткий каркас, повышающий реактивные напряжения, но ограничивающий обратимую деформацию аморфной фазы и, как следствие, коэффициент восстановления формы, что подтверждается данными таблицы 5.5. В противоположность этому, область низких степеней кристалличности ($\chi \lesssim 5\text{--}20\%$), характерная для экструдированных материалов без отжига, соответствует преимущественно аморфным и частично ориентированным структурам, в которых доминирует механизм вязкоупругой деформации аморфной фазы. Такие состояния обеспечивают более высокие значения степени восстановления формы, но ограничивают величину реактивных напряжений из-за недостаточного вклада кристаллических доменов.

С включением пластификатора ПЭГ структурное пространство расширяется за счёт состояний с пониженной температурой стеклования и изменённым соотношением аморфной и кристаллической фаз. При низких концентрациях ПЭГ его диспергированные включения действуют как центры гетерогенной кристаллизации, смешая состояние материала в область повышенных значений степеней кристалличности при умеренной сегментальной подвижности, тогда как при высоких концентрациях доминирует пластифицирующий механизм, перемещающий систему в область низких χ и высоких деформаций при нагружении. Для этих состояний, по данным ДСК и ДМА, характерно усиление вкладов сегментальной релаксации в модуль потерь и снижение температуры активации эффекта памяти формы, тогда как при избыточной пластификации наблюдается падение модулей и реактивных напряжений, что отражено в таблице 5.5.

В тройной системе ПЛА/ПЭГ/ФК формируется отдельная область структурных состояний, в которой за счёт одновременного действия механизмов пластификации (ПЭГ) и нуклеации/структурного упрочнения (НЧ ФК) достигается промежуточная степень кристалличности и смешанная ламеллярно-аморфная морфология. Наночастицы феррита кобальта выступают центрами гетерогенной кристаллизации и формируют жёсткий каркас за счёт межфазных физических связей с полимерной матрицей, увеличивая χ , динамический модуль и реактивные напряжения, тогда как ПЭГ снижает температуру стеклования и обеспечивает достаточную сегментальную подвижность для реализации обратимой межфазной (интерламеллярной) деформации. Сопоставление положения этих состояний на диаграмме с данными таблицы 5.5 показывает, что именно для тройной системы достигается сочетание высокой степени восстановления формы и повышенных реактивных напряжений, соответствующее оптимальному балансу жёсткой и мягкой фаз.

Таким образом, структурная диаграмма, построенная на основе экспериментальных данных по составу, степеням кристалличности и типам надмолекулярной структуры, в сочетании со сводной таблицей параметров эффекта памяти формы позволяет наглядно связать полученные результаты с изменением структурного состояния материала при варьировании состава и метода получения/обработки.

5.6 Подбор оптимального состава трехкомпонентного композиционного материала методом корреляционного анализа, линейной и полиномиальной регрессии

В рамках настоящего исследования была проведена систематическая оптимизация состава трехкомпонентной полимерной системы на основе ПЛА, ПЭГ и НЧ ФК. Как упоминалось ранее, ключевыми характеристиками материалов с ЭПФ являются температура активации и реактивные напряжения, которые определяют их функциональные свойства и области применения. В данной работе особое внимание уделено достижению температуры активации, близкой к 42 °С, что представляет значительный интерес для биомедицинских применений, а также максимизации реактивные напряжений. Для определения оптимального состава применялись методы корреляционного анализа, линейной и полиномиальной регрессии.

Корреляционный анализ позволяет выявить взаимосвязи между составом материала и его функциональными свойствами. Матрица корреляции Пирсона, представленная на рисунке 5.27, строилась на основе экспериментальных данных, включающих соотношение компонентов, степень кристалличности, реактивные напряжения и температуру активации ЭПФ. Наличие сильных корреляций ($|r| > 0,7$) между содержанием ПЭГ и температурой активации (-0,913), содержанием НЧ ФК и степенью кристалличности (0,875), а также значительного влияния содержания ПЭГ на температуру активации и реактивные напряжения подтверждает возможность управления свойствами материала за счет варьирования состава.

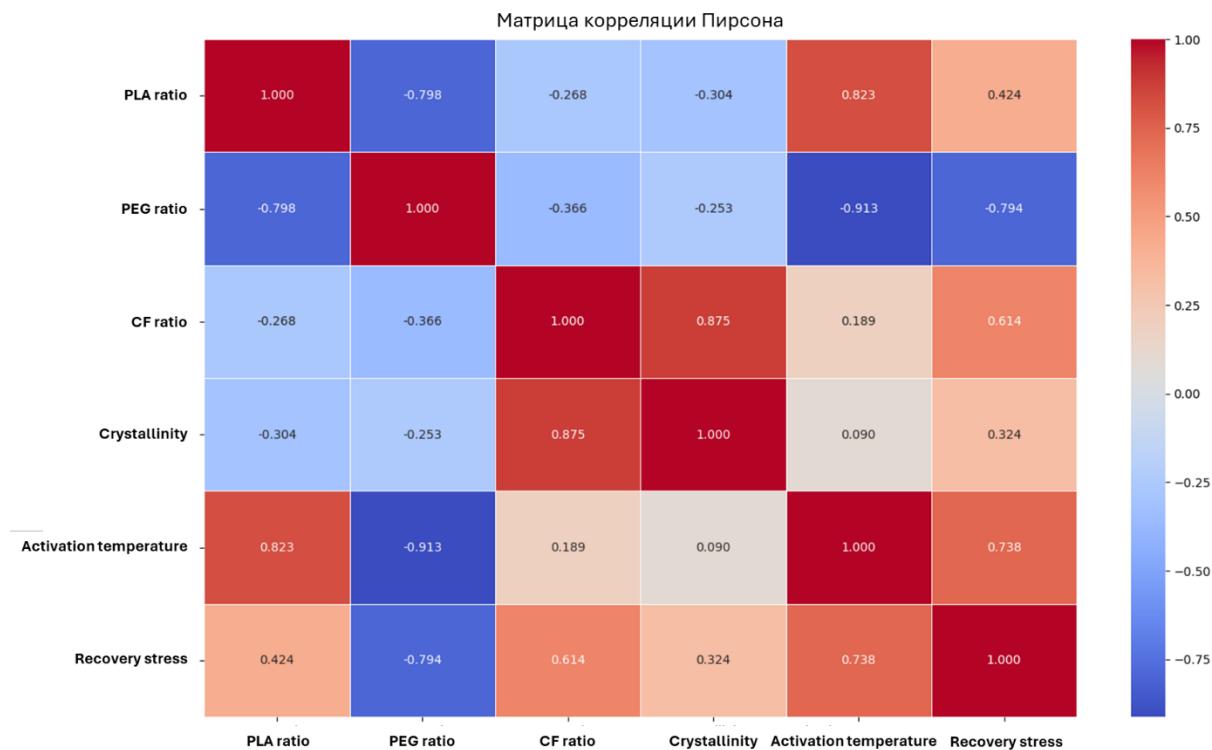


Рисунок 5.27 – Матрица корреляции Пирсона, численно описывающая зависимость между содержанием компонентов в системе ПЛА/ПЭГ/ФК и степенью кристалличности, температурой активации ЭПФ и реактивными напряжениями

Регрессионный анализ широко применяется в материаловедении для прогнозирования свойств материалов на основе их состава и структуры [189–191]. Линейная регрессия позволяет установить линейную зависимость между независимыми переменными (долями компонентов) и целевыми параметрами (температурой активации и реактивными напряжениями). Полиномиальная регрессия расширяет возможности моделирования, учитывая нелинейные взаимодействия между компонентами. Для оценки устойчивости моделей и предотвращения переобучения применяется метод кросс-валидации с исключением по одному (Leave-One-Out, LOO).

Экспериментальные данные включали массовые доли компонентов («PLA», «PEG», «CF»), степень кристалличности, температуру активации ЭПФ и реактивные напряжения. Перед анализом была выполнена проверка корректности массовых долей компонентов: сумма «PLA», «PEG» и «CF» для каждого состава равна 1, что подтверждает корректность данных.

Для перебора возможных комбинаций компонентов были заданы границы их содержания:

«PLA»: 0,8–1,0,

«PEG»: 0,0–0,2,

«CF»: 0,0–0,1.

Шаг перебора составил 0,001, что позволило сгенерировать 15138 уникальных составов, удовлетворяющих условию нормировки.

Для прогнозирования температуры активации и реакт напряжений были построены две линейные модели: «model_temp» для температуры, «model_stress» для напряжений.

Целевая функция оптимизации: $optimize(x) = |T_{pred} - 42| - \sigma_{pred}$, где T_{pred} – прогнозируемая температура, σ_{pred} – прогнозируемое значение реактивных напряжений. Минимизация этой функции позволяет найти состав с температурой, близкой к 42 °C, и максимальными напряжениями.

Для учета нелинейных эффектов использована полиномиальная регрессия второй степени. Преобразование признаков выполнено с помощью «PolynomialFeatures», после чего построены модели «model_temp_poly» и «model_stress_poly». Оптимизация проводилась аналогично линейному случаю.

Для выбора оптимальной степени полинома использован метод LOO. Рассчитаны среднеквадратичные ошибки (MSE) для степеней полинома от 1 до 10. Результаты показали, что линейная регрессия (степень 1) обеспечивает наименьшую MSE как для температуры, так и для напряжений. Это свидетельствует о достаточности линейной модели для описания данных.

Для всех степеней полинома проведен перебор составов и рассчитаны целевые функции. Наилучшие результаты достигнуты для линейной модели:

- оптимальный состав: «PLA» = 0,813, «PEG» = 0,096, «CF» = 0,091;
- прогнозируемые значения: Т = 42,0 °C, σ = 3,5 МПа.

Линейная регрессия показала наилучшую предсказательную способность. Введение полиэтиленгликоля («PEG») снижает температуру активации ЭПФ за счет пластификации полилактида, а наночастицы феррита кобальта («CF») способствуют увеличению реактивных напряжений благодаря дисперсному упрочнению.

Выводы по Главе 5

Введение ПЭГ в матрицу ПЛА позволяет существенно снизить температуру активации эффекта памяти формы с 60–70 °C до физиологически приемлемого диапазона 42–47 °C за счёт реализации механизма пластификации аморфной фазы ПЛА: молекулы ПЭГ проникают между цепями полимера, увеличивая сегментальную подвижность и смешая температуру стеклования и максимум модуля потерь в область более низких температур. При низких концентрациях (5–10 масс. %) ПЭГ проявляет двойственную роль:

его мелкие включения действуют как центры гетерогенной кристаллизации, увеличивая степень кристалличности, тогда как при высоких концентрациях (≥ 15 масс. %) доминирует пластифицирующий механизм, приводящий к снижению доли кристаллической фазы и модуля упругости.

Надмолекулярная структура и, как следствие, функциональные свойства композиционных материалов ПЛА/ПЭГ критически зависят от метода переработки. Литьё из раствора приводит к формированию сферолитной структуры с высокой степенью кристалличности (до ~44%), тогда как экструзия с последующим быстрым охлаждением способствует образованию преимущественно аморфной, частично ориентированной структуры ($\chi \sim 1,6\text{--}17\%$), что обеспечивает более высокую степень восстановления формы у экструдированных образцов по сравнению с литыми.

На основе анализа структурных и термомеханических свойств для дальнейших исследований был выбран оптимальный двухкомпонентный состав ПЛА/ПЭГ (10 масс. %), который реализует компромисс между сниженной температурой активации ЭПФ и сохранением достаточной степени кристалличности, но демонстрирует недостаточные реактивные напряжения. Для повышения реактивных напряжений был разработан трёхкомпонентный материал ПЛА/ПЭГ/ФК с добавлением 5 масс. % наночастиц феррита кобальта, в котором реализуется комбинированный механизм пластификации (за счёт ПЭГ) и нуклеации/структурного упрочнения (за счёт НЧ ФК).

В тройной системе ПЛА/ПЭГ/ФК наблюдается компенсационный эффект: наночастицы феррита кобальта реализуют механизм кристаллического упрочнения – выступают центрами гетерогенной кристаллизации и усиливают межфазные физические связи с матрицей, что приводит к росту степени кристалличности и увеличению реактивных напряжений (до 3,4 МПа), компенсируя избыточную пластификацию, обусловленную ПЭГ. Одновременно ПЭГ сохраняет механизм снижения температуры активации ЭПФ (до 47,6 °C) и обеспечивает необходимую сегментальную подвижность для реализации обратимой вязкоупругой деформации, что в сумме позволяет достичь оптимального баланса функциональных характеристик: степени восстановления формы до 91 %, высоких реактивных напряжений и приемлемой температуры активации.

Величина приложенной деформации в тройной системе ПЛА/ПЭГ/ФК определяет смену доминирующих механизмов деформации и реализации эффекта памяти формы. Установлено, что при деформациях 50–75% реализуется механизм ориентационной кристаллизации и межламеллярной деформации аморфных цепей: степень кристалличности во временной и восстановленной формах возрастает до 25,9–28,1%, а степень восстановления формы достигает 95–96 %. При деформации 100 % доминирует

механизм разрушения кристаллитов и пластического течения, сопровождаемый снижением степени кристалличности до ~21 % и уменьшением степени восстановления формы до 76 %, что указывает на существование критического уровня деформации, при превышении которого материал хуже проявляет ЭПФ.

Впервые для исследуемых систем построена обобщающая диаграмма распределения структурных состояний, которая систематизирует взаимосвязь между составом, методом переработки, степенью кристалличности и типом надмолекулярной структуры. Диаграмма демонстрирует иерархию структурной организации и выделяет области существования аморфных, сферолитных и ламеллярных структур. Тройная система ПЛА/ПЭГ/ФК занимает отдельную область, соответствующую балансу механизмов пластификации и нуклеации, приводящему к сбалансированному комплексу термомеханических и функциональных свойств.

Регрессионный анализ экспериментальных данных позволил определить оптимальный состав композиционного материала (81,3 масс. % ПЛА, 9,6 масс. % ПЭГ и 9,1 масс. % ФК), при котором реализуется сочетание механизмов пластификации и дисперсионного упрочнения, обеспечивающее температуру активации ЭПФ около 42 °С и высокие реактивные напряжения (3,5 МПа).

Глава 6 Функциональные свойства и биосовместимость композиционных материалов ПЛА/ФК

6.1 Реализация ЭПФ в композиционных материалах при воздействии ВЧПМП

Традиционная тепловая активация ЭПФ в жидких/воздушных средах ограничена в медицинских устройствах, что стимулирует разработку композиционных материалов с функциональными наполнителями для дистанционной активации. В данном исследовании предложен подход с использованием НЧ ФК, обеспечивающих нагрев материала под действием переменного магнитного поля за счет магнитных потерь, что позволяет реализовать удаленную активацию ЭПФ в медицинских приложениях.

На рисунке 6.1 представлены графики, наглядно показывающие зависимость скорости нагрева от количества наполнителя в композиционном материале. Как и ожидалось, композиционный материал с 1 масс. % ФК-с нагревался медленнее всего – за 300 секунд он нагрелся примерно на 10 °C, что говорит о том, что температура активации ЭПФ достигнута не была. Кроме того, график стремится к горизонтальному положению при постоянном действии магнитного поля. Вероятно, это связано с тем, что камера генератора магнитного поля не является герметичной, и постоянно происходит отвод тепла с поверхности образца.

ПЛА/ФК-с (5 масс. %) показал среднюю скорость нагрева 15 °C/мин, то есть за 300 секунд такой материал нагревался более чем на 75 °C. Основываясь на предыдущих исследованиях, температура активации эффекта памяти формы для этого материала составляет 60 °C. Эта температура достигалась за 100 секунд, после чего можно было наблюдать увеличение высоты образца.

Композиционный материал с 10 масс. % ФК-с нагревался быстрее всего, скорость нагрева составила примерно 84 °C/мин, то есть за 120 секунд он достиг температуры плавления (168,4 °C). Для того, чтобы достичь температуры активации ЭПФ (59,5 °C) понадобилось всего 35 секунд.

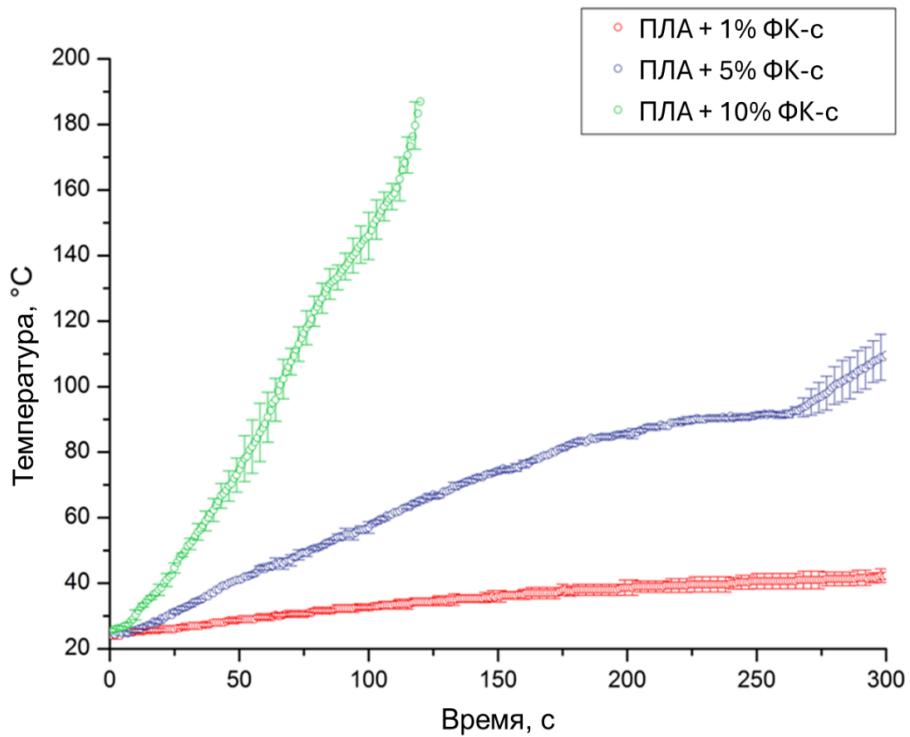


Рисунок 6.1 – Кривые скорости нагрева в высокочастотном переменном магнитном поле для образцов ПЛА/ФК-с (1, 5, 10 масс. %) [167,171]

Измеренные значения высоты образцов до деформации, после деформации и после восстановления формы в высокочастотном переменном магнитном поле показаны на рисунке 6.2. Все типы образцов, независимо от количества наполнителя, восстанавливали свою форму.

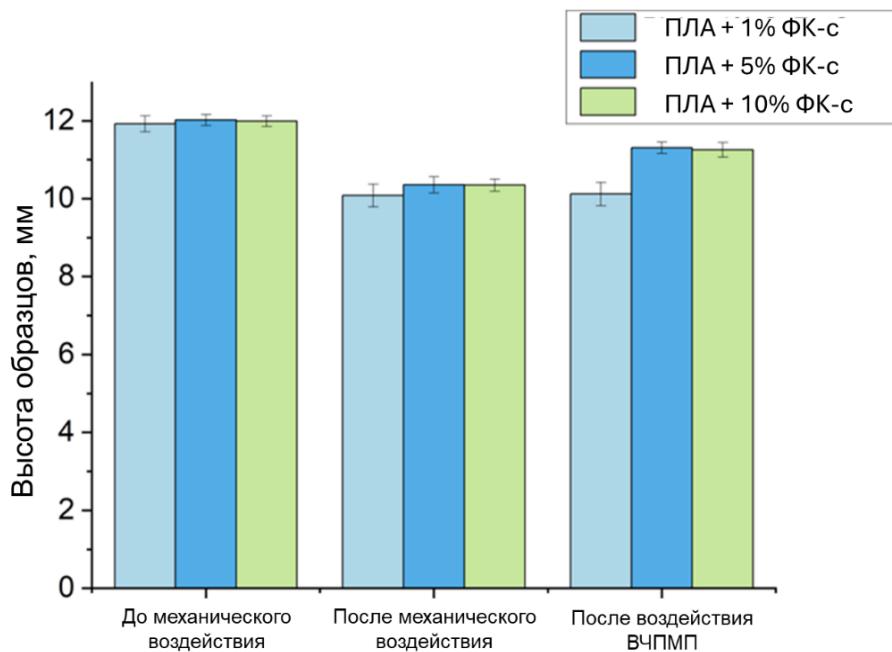


Рисунок 6.2 – Значения высоты образцов ПЛА/ФК-с (1, 5, 10 масс. %) до деформации, после деформации и после восстановления формы в ВЧПМП [167,171]

Для оценки влияния состава на способность к восстановлению формы определены коэффициенты восстановления формы, рассчитанные как отношение высоты образцов после восстановления к исходному значению (рисунок 6.3). Наибольшей эффективностью восстановления характеризуется композиционный материал с 5 масс. % ФК-с, демонстрирующий значение коэффициента восстановления 94,06 %. Материал с содержанием 1 масс. % наполнителя показывает более низкий результат (84,89 %), что коррелирует с данными ДСК и расчетной степенью кристалличности.

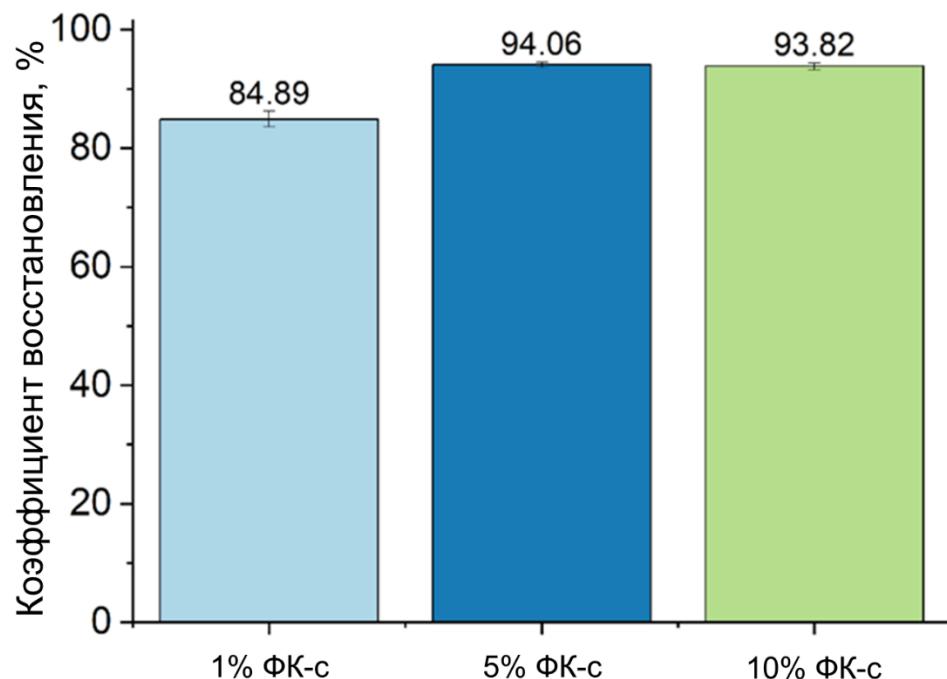


Рисунок 6.3 – Коэффициент восстановления формы образцов ПЛА/ФК-с (1, 5, 10 масс. %) после воздействия ВЧПМП [167,171]

Согласно установленным закономерностям, повышение концентрации наполнителя в полимерной матрице приводит к росту степени кристалличности, поскольку частицы выполняют функцию центров кристаллизации. Кристаллические домены, узлы молекулярных сетей и частицы наполнителя формируют жесткую фазу, которая обеспечивает стабилизацию исходной конфигурации и её последующее восстановление после деформационного воздействия [192]. Однако, как видно из рисунка 3.23, образец с массовой долей наночастиц ФК, равной 10 %, восстанавливает форму хуже (коэффициент восстановления составляет 93,82 %), чем образец с массовой долей наночастиц ФК, равной 5 %. Это связано с тем, что образование слишком большого количества жесткой фазы препятствует свободному перемещению молекулярных цепей, что приводит к снижению коэффициента восстановления [193].

Восстановление формы кольцевой клипсы из материала ПЛА/ФК 5 масс. %, изготовленной методом 3D-печати, в ВЧПМП в присутствии фрагмента тонкого кишечника мыши продемонстрировано на Рисунке 6.4. Проницаемость фрагмента тонкого кишечника мыши была продемонстрирована путем инъекции PBS из шприца через центральное отверстие. После этого кишечник был вставлен в кольцевой зажим и подвергнут воздействию ВЧПМП. Было зафиксировано изменение температуры при косвенном нагреве клипсы из ПЛА/ФК, что показало достижение температуры активации ЭПФ. Таким образом, была доказана возможность сжатия мягких тканей предлагаемым устройством на основе биомедицинского материала. Сжатый зажим блокировал ток жидкости через кишечник после воздействия на него ВЧПМП.

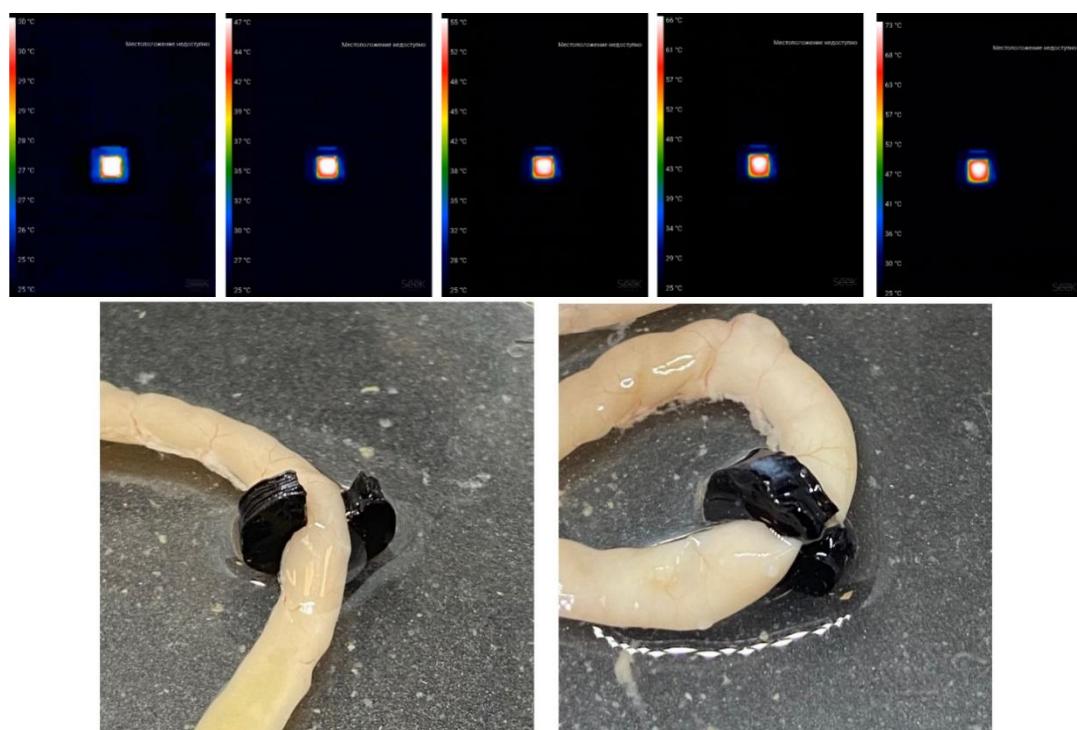


Рисунок 6.4 – Демонстрация срабатывания ЭПФ композиционного материала при воздействии магнитного поля [167,171]

6.2 Исследование аспектов биосовместимости материалов *in vitro*

6.2.1 Оценка цитотоксичности НЧ ФК

Цитотоксичность исследуемых материалов определяли при помощи калориметрических тестов: MTS-тест определяет число живых клеток по реакции с НАДФ-Н-зависимыми клеточными оксидоредуктазными ферментами, LDH-тест определяет число

погибших клеток по выделившейся в среду лактатдегидрогеназе, то есть рассчитывается число клеток, чья целостность мембранны была значительно нарушена.

В ходе работы было установлено, что инкубация клеток mAD-MSC с исследуемыми частицами в течение 24 ч не вызывает явного цитотоксического эффекта (Рисунок 6.5). Число погибших клеток, выявленных при помощи LDH-теста, лишь незначительно выше при инкубации в концентрации 1000 мкг/мл.

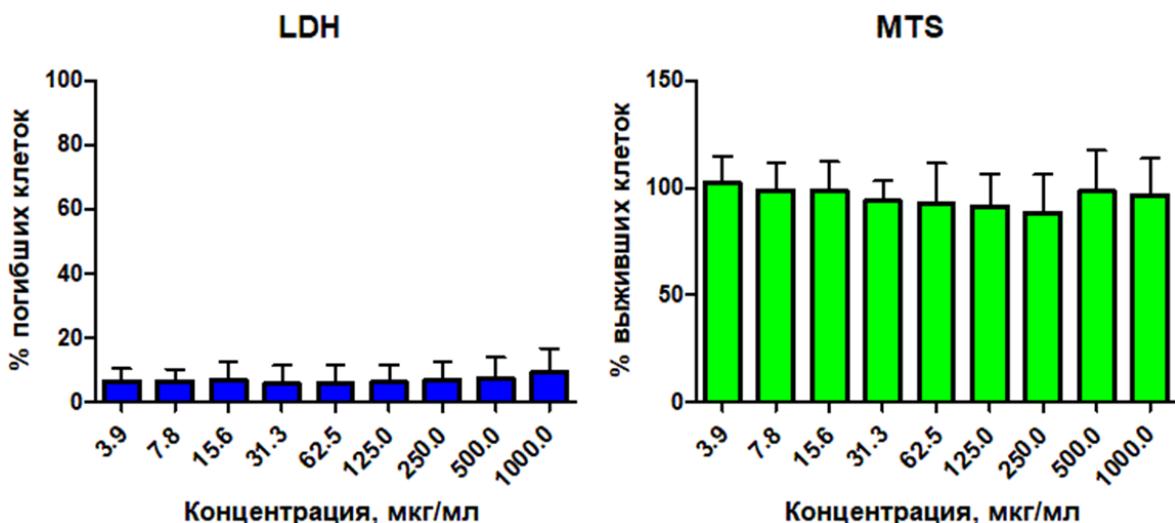


Рисунок 6.5 – Гистограммы жизнеспособности mAD-MSC при инкубации с НЧ ФК в концентрация от 3,9 до 1000 мкг/мл (слева – LDH-тест, справа – MTS-тест) [166]

6.2.2 Анализ гемолитической активности НЧ ФК

В ходе работы было установлено, что инкубация клеток крови с исследуемыми частицами в течение 10 мин не вызывает гемолиза эритроцитов (Рисунки 6.6 и 6.7). Однако культивирование данных клеток в концентрации 1000 мкг/мл в течение 24 часов приводило к двукратному увеличению гемолиза – до $38,9 \pm 0,43$ % по сравнению с контрольными образцами – ($23,4 \pm 0,1$) %.

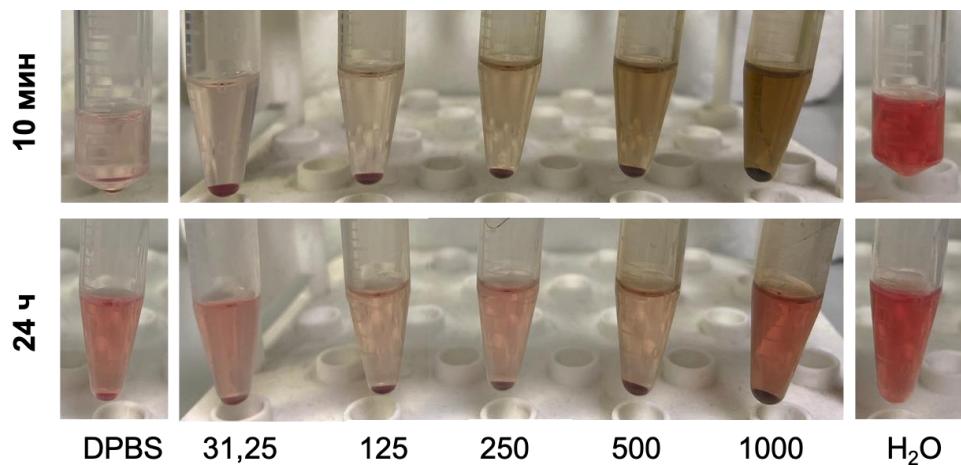


Рисунок 6.6 – Репрезентативные изображения растворов эритроцитов с НЧ ФК в DPBS в диапазоне концентраций от 31,25 до 1000 мкг/мл через 10 мин (верхняя панель) и 24 часа (нижняя панель) инкубации с последующим центрифугированием [166]

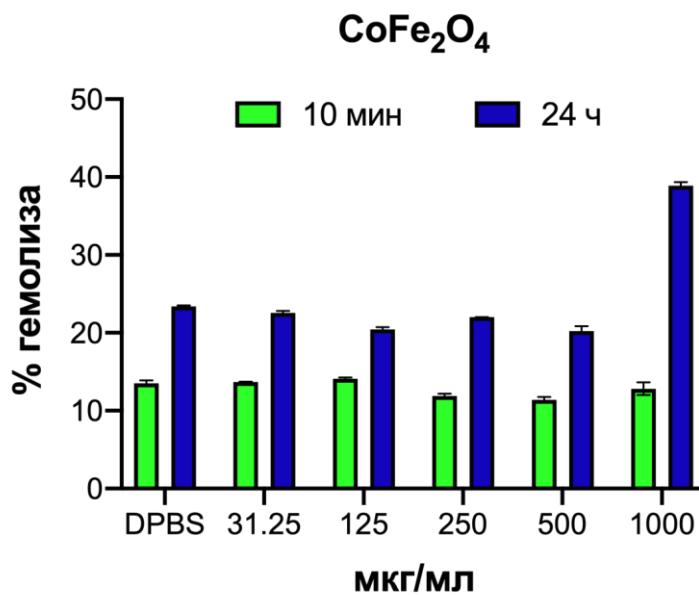


Рисунок 6.7 – Процент гемолиза после инкубации эритроцитов мыши с наночастицами феррита кобальта в различных концентрациях в течение 10 мин и 24 часов по сравнению с положительным (дистиллированная вода) и отрицательным (DPBS) контролями, оцениваемый по поглощению надосадочной жидкости при длине волны 540 нм.

Результаты представлены как среднее \pm SD [166]

Таким образом, магнитные наночастицы феррита кобальта являются нетоксичными в широком диапазоне концентраций (вплоть до 500 мкг/мл) при исследованиях *ex vivo*.

6.2.3 Оценка цитотоксичности образцов ПЛА/ФК

Абсолютные показатели флуоресценции нормировали относительно контрольных лунок с культуральной средой, приняв их сигнал за 100 % жизнеспособности. Клеточную

жизнеспособность в присутствии вытяжек рассчитывали как процентное отношение флуоресценции в экспериментальных лунках к контрольным значениям.

Согласно данным, представленным на рисунке 6.8, образцы не проявляют долговременной цитотоксичности и не оказывают влияния на пролиферативную активность клеток.

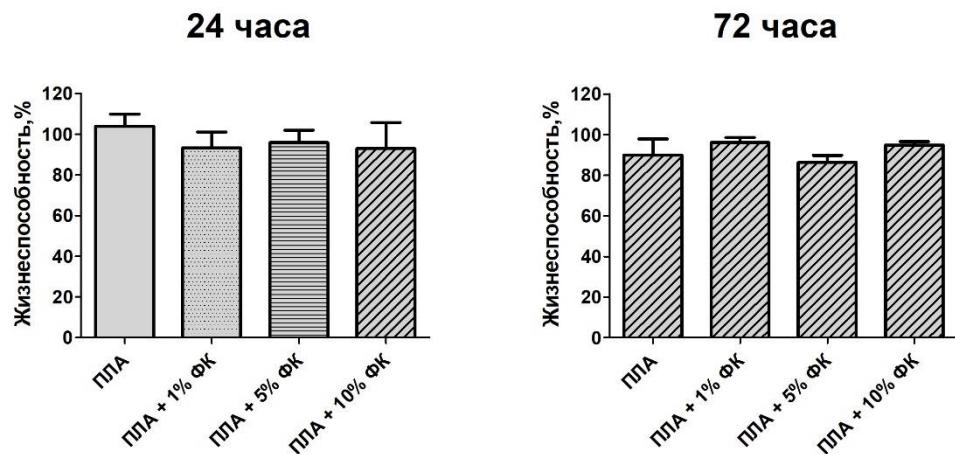


Рисунок 6.8 – Жизнеспособность ММСК жировой ткани мыши после инкубации с вытяжками образцов на протяжении 24 и 72 ч. Показаны средние значения и их стандартные отклонения ($n = 5$) [167]

6.2.4 Анализ гемотоксичности образцов ПЛА/ФК

Для расчета процента гемолиза из сигнала оптической плотности экспериментальных образцов вычитался фоновый сигнал, соответствующий оптической плотности отрицательной контрольной группы, и соотносился с сигналом для 100 % гемолиза (положительный контроль). Полученные результаты представлены в таблице 6.1. Результаты показали, что вытяжки из образцов не способствуют гемолизу, за исключением композиционного материала на основе полилактида, содержащего 10 масс. % НЧ ФК.

Таблица 6.1 – Результаты оценки на гемолитическую активность вытяжек композиционных материалов на основе ПЛА и НЧ ФК [167]

Материал	% гемолиза
ПЛА	0 %
ПЛА + 1 масс. % НЧ ФК	0 %
ПЛА + 5 масс. % НЧ ФК	0 %
ПЛА + 10 масс. % НЧ ФК	4 %

Выводы по Главе 6

Экспериментально подтверждена возможность дистанционной активации эффекта памяти формы в композиционных материалах ПЛА/ФК под воздействием высокочастотного переменного магнитного поля. Установлено, что оптимальное содержание магнитного наполнителя (5 масс. %) обеспечивает сочетание высокой скорости нагрева (15 °С/мин) и максимального коэффициента восстановления формы – 94,06 %. При этом было показано, что как недостаточное (1 масс. %), так и избыточное (10 масс. %) количество наполнителя ухудшает функциональные характеристики материала.

Результаты исследования биосовместимости *in vitro* продемонстрировали отсутствие выраженной цитотоксичности как индивидуальных наночастиц ФК (в концентрациях до 500 мкг/мл), так и в сочетании с полимерной матрицей. Анализ гемолитической активности показал минимальные значения гемолиза (<5%) для материалов с содержанием наполнителя до 5 масс. %, что подтверждает их биосовместимость и перспективность для медицинских применений.

Практическая значимость разработки подтверждена успешной демонстрацией работы прототипа кольцевой клипсы из материала ПЛА/ФК (5 масс. %) на модели фрагмента тонкого кишечника мыши. Показано, что активация ЭПФ в магнитном поле позволяет эффективно осуществлять механическое сжатие мягких тканей, что открывает перспективы для создания малоинвазивных имплантируемых устройств для хирургических применений.

Заключение

1. Установлены ключевые закономерности формирования надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе полилактида (ПЛА) с добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ) и наночастиц феррита кобальта (НЧ ФК) и их влияние на параметры эффекта памяти формы (ЭПФ). Для бинарных систем ПЛА/ФК показано увеличение степени кристалличности с 1,6 % до 27,0 % при экструзии и с 17,2 % до 39,5 % при литье из раствора при содержании наполнителя 1–10 масс. %. Метод получения определяет тип надмолекулярной структуры: экструзия приводит к образованию преимущественно аморфной структуры с отдельными ламеллярными элементами, тогда как литьё из раствора – к развитой сферолитной структуре с размерами сферолитов 15–20 мкм. Изотермический отжиг выше температуры холодной кристаллизации провоцирует рост степени кристалличности до 52,9–62,7 % и формирование высокоупорядоченной сферолитной структуры. Для систем ПЛА/ПЭГ выявлено фазовое разделение с образованием сферических включений ПЭГ 1–5 мкм. Увеличение концентрации ПЭГ до 15 масс. % приводит к коалесценции включений и подавлению сферолитной структуры ПЛА. На основе выявленных зависимостей построена диаграмма пространства метастабильных структурных состояний в координатах «концентрация наполнителя – степень кристалличности», систематизирующая область существования аморфных, сферолитных, ламеллярных и фибриллярных структур в зависимости от состава и метода переработки.
2. Установлены количественные зависимости степени восстановления формы от состава, надмолекулярной структуры и метода получения. Экструдированные образцы демонстрируют высокие значения степени восстановления (до 96–97 % для ПЛА/ФК) благодаря преобладанию аморфной фазы. Концентрация НЧ ФК в матрице ПЛА 5 масс. % является оптимальной, обеспечивая степень восстановления около 94 % при активации в магнитном поле. Пластификация ПЭГ (10–15 масс. %) снижает степень восстановления формы экструдированных материалов до 59–86 %, но повышает этот параметр для литых материалов с 62 % до 77 % за счёт увеличения сегментальной подвижности в сферолитной структуре. Наибольшая степень восстановления (91 %) достигнута в тройной системе ПЛА/ПЭГ/ФК, где сочетаются эффекты пластификации и дисперсного упрочнения.
3. Добавление ПЭГ снижает температуру активации ЭПФ до физиологически приемлемого диапазона (около 45 °С) благодаря пластифицирующему эффекту, но уменьшает реактивные напряжения. Компенсация этого снижения достигается введением НЧ ФК, реализующих механизм кристаллического упрочнения. В системе ПЛА/ПЭГ/ФК с 10 масс. % ПЭГ и 5 масс. % ФК реактивные напряжения достигают значения в 3,4 МПа при

температуре активации ЭПФ 47,6 °С. Методами корреляционного анализа и регрессионного моделирования определён оптимальный состав (81,3/9,6/9,1 масс. % ПЛА/ПЭГ/ФК), обеспечивающий температуру активации около 42 °С, реактивные напряжения порядка 3,5 МПа.

4. Для композиционных материалов ПЛА/ФК экспериментально подтверждена возможность дистанционной активации ЭПФ в высокочастотном переменном магнитном поле. Композиционный материал с 5 масс. % ФК демонстрирует скорость нагрева порядка 15 °С/мин с достижением температуры активации за ~100 с и степенью восстановления формы около 94 %. При увеличении содержания наполнителя до 10 масс. % скорость нагрева возрастает до ~84 °С/мин с достижением температуры активации за ~35 с. Практическая значимость показана на прототипе кольцевой клипсы из ПЛА/ФК (5 масс. %), обеспечивающей механическое сжатие тканей кишечника мыши при активации в магнитном поле.

5. Выявлены преобладающие процессы структурных перестроек при реализации ЭПФ для различных композиционных систем. Для экструдированных материалов ПЛА/ФК и ПЛА/ПЭГ/ФК характерно преобладание кавитации и вязкоупругой деформации аморфной фазы, тогда как для литых материалов ПЛА/ФК со сферолитной структурой доминирует крейзинг в окрестности границ кристаллитов. При деформации 50–75 % в системе ПЛА/ПЭГ/ФК происходит ориентационная перестройка с увеличением степени кристалличности до 27,5–28,1 %, при 100 % деформации наблюдается разрушение кристаллической структуры со снижением кристалличности до 21,1–21,2 %. При восстановлении реализуется «схлопывание» структурных дефектов с сохранением ориентационной упорядоченности макромолекул.

6. Комплексные исследования *in vitro* подтвердили биосовместимость разработанных материалов. Для НЧ ФК установлено отсутствие выраженной цитотоксичности в концентрациях до 500 мкг/мл и гемолитической активности при кратковременной инкубации. Для материалов ПЛА/ФК с содержанием до 5 масс. % наполнителя показано отсутствие цитотоксического эффекта и гемолиза, тогда как при 10 масс. % ФК зафиксирован гемолиз на уровне ~4 %. Для системы ПЛА/ПЭГ/ФК подтверждена биосовместимость и сохранение клеточной жизнеспособности на уровне контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia Y. и др. A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications // Advanced Materials. 2021. Т. 33, № 6. С. 2000713.
2. Luo L. и др. Recent Advances in Shape Memory Polymers: Multifunctional Materials, Multiscale Structures, and Applications // Adv Funct Mater. 2024. Т. 34, № 14. С. 2312036.
3. Yan S. и др. Shape Memory Polymer Composites: 4D Printing, Smart Structures, and Applications // Research. 2023. Т. 6. С. 0234.
4. Zhang F. и др. Conductive Shape Memory Microfiber Membranes with Core–Shell Structures and Electroactive Performance // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Т. 10, № 41. С. 35526–35532.
5. Zhang F. и др. Shape memory properties of electrospun nafion nanofibers // Fibers Polym. 2014. Т. 15, № 3. С. 534–539.
6. Li Y. и др. Programmable shape memory bismaleimide composite claw with two-way grabbing function // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. Т. 165. С. 107328.
7. Gogoi J. P. и др. Combination of Shape-Memory Polymers and Metal Alloys // Shape Memory Composites Based on Polymers and Metals for 4D Printing / под ред. Maurya M. R. и др. Cham: Springer International Publishing, 2022. С. 311–339.
8. Liu Y. и др. Recent progress in shape memory polymer composites: Driving modes, forming technologies, and applications // Composites Communications. 2024. Т. 51. С. 102062.
9. Serrano M. C., Ameer G. A. Recent Insights Into the Biomedical Applications of Shape-memory Polymers // Macromolecular Bioscience. 2012. Т. 12, № 9. С. 1156–1171.
10. Bavaliya K. J. и др. A review on biodegradable composites based on poly (lactic acid) with various bio fibers // Chem. Pap. 2024. Т. 78, № 5. С. 2695–2728.
11. Dwivedi R. и др. Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature // Journal of Oral Biology and Craniofacial Research. 2020. Т. 10, № 1. С. 381–388.
12. Park S. и др. Multiscale Study of Shape-Memory Behavior of Semicrystalline Polyurethane Nanocomposites Doped with Silica Nanoparticles Based on Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation // ACS Appl. Polym. Mater. 2024. Т. 6, № 6. С. 3192–3206.
13. Du J. и др. Study of shape memory mechanism and performance of shape memory polyurethane prepared based on tetrahydrofuran // Journal of Molecular Structure. 2024. Т. 1302. С. 137484.

14. Peterson G. I., Dobrynin A. V., Becker M. L. Biodegradable Shape Memory Polymers in Medicine // *Adv Healthcare Materials*. 2017. T. 6, № 21. C. 1700694.
15. Hardy J. G. и др. Responsive Biomaterials: Advances in Materials Based on Shape-Memory Polymers // *Advanced Materials*. 2016. T. 28, № 27. C. 5717–5724.
16. Xiang T. и др. Biomimetic micro/nano structures for biomedical applications // *Nano Today*. 2020. T. 35. C. 100980.
17. Li Y. и др. A Tailorable Series of Elastomeric-To-Rigid, Selfhealable, Shape Memory Bismaleimide // *Small*. 2024. T. 20, № 15. C. 2307244.
18. Liu D. и др. From dynamic molecular bridging to achieving Healable, recyclable, photo/magnetic-responsive shape memory EVA@Fe₃O₄ hybrid network // *Composites Communications*. 2024. T. 49. C. 101959.
19. Amini M., Wu S. Designing a polymer blend nanocomposite with triple shape memory effects // *Composites Communications*. 2021. T. 23. C. 100564.
20. Chen T. и др. Autonomous Deployment of a Solar Panel Using Elastic Origami and Distributed Shape-Memory-Polymer Actuators // *Phys. Rev. Applied*. 2019. T. 11, № 6. C. 064069.
21. Zhang F. и др. Shape Memory Polyurethane Microcapsules with Active Deformation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. T. 12, № 41. C. 47059–47064.
22. Huang X. и др. Transparent shape memory polyimide enables OLED for smart deformation // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023. T. 175. C. 107781.
23. Yu S. и др. 4D Printed Protein-AuNR Nanocomposites with Photothermal Shape Recovery // *Adv Funct Materials*. 2024. T. 34, № 14. C. 2311209.
24. Li C. и др. Preparation and Properties of Shape Memory PEG/IEM Resin and Its Composite Designed for Ureter Stent // *Adv Healthcare Materials*. 2023. T. 12, № 16. C. 2300400.
25. Pei E., Loh G. H., Nam S. Concepts and Terminologies in 4D Printing // *Applied Sciences*. 2020. T. 10, № 13. C. 4443.
26. Subeshan B., Baddam Y., Asmatulu E. Current progress of 4D-printing technology // *Prog Addit Manuf*. 2021. T. 6, № 3. C. 495–516.
27. Salaris V. и др. Shape-Memory Materials via Electrospinning: A Review // *Polymers*. 2022. T. 14, № 5. C. 995.
28. Li W. и др. Application and Development of Shape Memory Micro/Nano Patterns // *Small*. 2022. T. 18, № 13. C. 2105958.
29. Kouka M. A. и др. 4D Printing of Shape Memory Polymers, Blends, and Composites and Their Advanced Applications: A Comprehensive Literature Review // *Adv Eng Mater*. 2023. T. 25, № 4. C. 2200650.

30. Khalid M. Y. и др. 4D printing of shape memory polymer composites: A review on fabrication techniques, applications, and future perspectives // Journal of Manufacturing Processes. 2022. Т. 81. С. 759–797.
31. You D. и др. Recent advances in shape memory polymers for biomedical applications: Bridging macro- and micro-scale effects // Smart Materials in Medicine. 2025. Т. 6, № 2. С. 240–269.
32. Mu T. и др. Shape memory polymers for composites // Composites Science and Technology. 2018. Т. 160. С. 169–198.
33. Hammer L., Van Zee N. J., Nicolaï R. Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds // Polymers. 2021. Т. 13, № 3. С. 396.
34. Delaey J., Dubrule P., Van Vlierberghe S. Shape-Memory Polymers for Biomedical Applications // Adv Funct Materials. 2020. Т. 30, № 44. С. 1909047.
35. Bisht N. и др. Shape memory polymer coatings for smart and sustainable systems // Materials Today Chemistry. 2025. Т. 45. С. 102607.
36. Zhang H. и др. Enhanced Tunable Stress-Free Reversible Shape-Memory Effect in a Cross-Linked Cocrystallizable Polymer Blend // Macromolecules. 2024. Т. 57, № 15. С. 7347–7359.
37. Wang S., Urban M. W. Self-healing polymers // Nat Rev Mater. 2020. Т. 5, № 8. С. 562–583.
38. Lendlein A., Kelch S. Shape-memory polymers // Angew Chem Int Ed Engl. 2002. Т. 41, № 12. С. 2035–2057.
39. Zhao Q., Qi H. J., Xie T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding // Progress in Polymer Science. 2015. Т. 49–50. С. 79–120.
40. Scalet G. Two-Way and Multiple-Way Shape Memory Polymers for Soft Robotics: An Overview // Actuators. 2020. Т. 9, № 1. С. 10.
41. Bisht N. и др. Shape memory polymer coatings for smart and sustainable systems // Materials Today Chemistry. 2025. Т. 45. С. 102607.
42. Alteheld A. и др. Biodegradable, Amorphous Copolyester-Urethane Networks Having Shape-Memory Properties // Angew Chem Int Ed. 2005. Т. 44, № 8. С. 1188–1192.
43. Lendlein A. и др. Light-induced shape-memory polymers // Nature. 2005. Т. 434, № 7035. С. 879–882.
44. Choi N. -Y., Kelch S., Lendlein A. Synthesis, Shape-Memory Functionality and Hydrolytical Degradation Studies on Polymer Networks from Poly(rac -lactide)- b -

poly(propylene oxide)- b -poly(rac -lactide) dimethacrylates // Adv Eng Mater. 2006. Т. 8, № 5. С. 439–445.

45. Tobushi H. и др. Thermomechanical Constitutive Modeling in Shape Memory Polymer of Polyurethane Series // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 1997. Т. 8, № 8. С. 711–718.

46. Nguyen T. и др. A thermoviscoelastic model for amorphous shape memory polymers: Incorporating structural and stress relaxation // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2008. Т. 56, № 9. С. 2792–2814.

47. Zhou B. и др. A GLASS TRANSITION MODEL FOR SHAPE MEMORY POLYMER AND ITS COMPOSITE // Int. J. Mod. Phys. B. 2009. Т. 23, № 06n07. С. 1248–1253.

48. Zhou B., Liu Y., Leng J. A macro-mechanical constitutive model for shape memory polymer // Sci. China Phys. Mech. Astron. 2010. Т. 53, № 12. С. 2266–2273.

49. Guo X. и др. Constitutive model for shape memory polymer based on the viscoelasticity and phase transition theories // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2016. Т. 27, № 3. С. 314–323.

50. Zeng H. и др. Modeling the thermomechanical behaviors of short fiber reinforced shape memory polymer composites // International Journal of Mechanical Sciences. 2020. Т. 166. С. 105212.

51. Liu Y. и др. Thermomechanics of shape memory polymers: Uniaxial experiments and constitutive modeling // International Journal of Plasticity. 2006. Т. 22, № 2. С. 279–313.

52. Yang Q., Li G. Temperature and rate dependent thermomechanical modeling of shape memory polymers with physics based phase evolution law // International Journal of Plasticity. 2016. Т. 80. С. 168–186.

53. Gilormini P., Diani J. On modeling shape memory polymers as thermoelastic two-phase composite materials // Comptes Rendus. Mécanique. 2012. Т. 340, № 4–5. С. 338–348.

54. Kim J. H., Kang T. J., Yu W.-R. Thermo-mechanical constitutive modeling of shape memory polyurethanes using a phenomenological approach // International Journal of Plasticity. 2010. Т. 26, № 2. С. 204–218.

55. Westbrook K. K. и др. Constitutive Modeling of Shape Memory Effects in Semicrystalline Polymers With Stretch Induced Crystallization // Journal of Engineering Materials and Technology. 2010. Т. 132, № 4. С. 041010.

56. Yu K. и др. A thermomechanical constitutive model for an epoxy based shape memory polymer and its parameter identifications // Mech Time-Depend Mater. 2014. Т. 18, № 2. С. 453–474.

57. Zhang Q. et al. 3D constitutive model of temperature-induced shape memory polymers // Journal of Zhejiang University of Technology. Journal of Zhejiang University of Technology, 2015. T. 43, № 1. C. 43–46.
58. Tobushi H. и др. Thermomechanical Constitutive Modeling of Polyurethane-Series Shape Memory Polymer // MSF. 2000. T. 327–328. C. 343–346.
59. Zhao W. и др. Thermo-mechanical behavior prediction of shape memory polymer based on the multiplicative decomposition of the deformation gradient // Mechanics of Materials. 2020. T. 143. C. 103263.
60. Hornat C. C., Urban M. W. Shape memory effects in self-healing polymers // Progress in Polymer Science. 2020. T. 102. C. 101208.
61. B. P. Application of phase change and shape memory materials in medical textiles // Smart Textiles for Medicine and Healthcare. Elsevier, 2007. C. 74–87.
62. Xu S. и др. Controllable crystallization and lamellar organization in nucleobase-functionalized supramolecular poly(lactic acid)s: Role of poly(lactic acid) stereostructure // Polymer. 2021. T. 232. C. 124148.
63. Crist B., Schultz J. M. Polymer spherulites: A critical review // Progress in Polymer Science. 2016. T. 56. C. 1–63.
64. Speranza V. и др. Modelling of morphology development towards spherulites and shish–kebabs: Application to isothermal flow-induced crystallization experiments on isotactic polypropylene // Polymer. 2020. T. 196. C. 122459.
65. Shrestha R. и др. Crystalline polymer nanofibers with ultra-high strength and thermal conductivity // Nat Commun. 2018. T. 9, № 1. C. 1664.
66. Liu X. и др. Air-permeable, multifunctional, dual-energy-driven MXene-decorated polymeric textile-based wearable heaters with exceptional electrothermal and photothermal conversion performance // J. Mater. Chem. A. 2020. T. 8, № 25. C. 12526–12537.
67. Liang G. и др. Preparation, Structure, and Properties of an Isotactic Polypropylene Film with Ultrahigh Content, Ordered, and Continuous β -Transcristallinity // Macromolecules. 2019. T. 52, № 18. C. 6963–6975.
68. Tien N.-D., Sakurai S. Hierarchical structures in poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) blends // European Polymer Journal. 2017. T. 89. C. 381–398.
69. Li C. и др. Extensional flow-induced hybrid crystalline fibrils (shish) in CNT/PLA nanocomposite // Carbon. 2018. T. 129. C. 720–729.
70. Xie L. и др. Self-nanofibrillation strategy to an unusual combination of strength and toughness for poly(lactic acid) // RSC Adv. 2017. T. 7, № 19. C. 11373–11380.

71. Peterlin A., Fischer E. W., Reinhold Chr. Thermodynamic Stability of Polymer Crystals. II. Torsional Vibrations of Chain Molecules // The Journal of Chemical Physics. 1962. Т. 37, № 7. С. 1403–1408.
72. Wang M. и др. Systematic Kinetic Analysis on Monolayer Lamellar Crystal Thickening via Chain-Sliding Diffusion of Polymers // Macromolecules. 2013. Т. 46, № 1. С. 164–171.
73. Huang S., Li H., Jiang S. Crystal structure and unique lamellar thickening for poly(l-lactide) induced by high pressure // Polymer. 2019. Т. 175. С. 81–86.
74. Takahashi K. и др. Crystal transformation from the α - to the β -form upon tensile drawing of poly(l-lactic acid) // Polymer. 2004. Т. 45, № 14. С. 4969–4976.
75. Sawai D. и др. Preparation of Oriented β -Form Poly(l -lactic acid) by Solid-State Coextrusion: Effect of Extrusion Variables // Macromolecules. 2003. Т. 36, № 10. С. 3601–3605.
76. Baltá-Calleja F. J., Ezquerra T. A. Polymer Crystallization: General Concepts of Theory and Experiments // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier, 2001. С. 7244–7252.
77. Wang S. и др. Study on the structure and properties of choline chloride toughened polylactide composites // Polym. Bull. 2023. Т. 80, № 8. С. 9237–9252.
78. Safandowska M., Rozanski A. Ring-banded spherulites in polylactide and its blends // Polymer Testing. 2021. Т. 100. С. 107230.
79. Huang S. и др. Solvent micro-evaporation and concentration gradient synergistically induced crystallization of poly(l -lactide) and ring banded supra-structures with radial periodic variation of thickness // CrystEngComm. 2014. Т. 16, № 1. С. 94–101.
80. Lv T. и др. Thermal dynamics affected formation and dislocation of PDLA morphology // Polymer. 2020. Т. 192. С. 122318.
81. Lv T. и др. Dynamics affected memory for crystallization behaviors of poly (d-lactic acid) // Polymer. 2020. Т. 211. С. 123078.
82. Tashiro K. Crystallization and Structural Evolution of Spherulites // Structural Science of Crystalline Polymers. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. С. 325–444.
83. Sharma H. и др. From composition to performance: Structural insights into polymer composites // Next Materials. 2025. Т. 8. С. 100852.
84. Molnár J. и др. Structural investigation of semicrystalline polymers // Polymer Testing. 2021. Т. 95. С. 107098.
85. Xuzhen Z. и др. Defects in polylactide spherulites: Ring line cracks and micropores // Polymer Degradation and Stability. 2021. Т. 183. С. 109416.

86. Newcomb C. J. и др. Advances in cryogenic transmission electron microscopy for the characterization of dynamic self-assembling nanostructures // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2012. Т. 17, № 6. С. 350–359.
87. Liu Y. и др. Lamellar and fibrillar structure evolution of poly(ethylene terephthalate) fiber in thermal annealing // Polymer. 2016. Т. 105. С. 157–166.
88. Baccile N. и др. Soft lamellar solid foams from ice-templating of self-assembled lipid hydrogels: organization drives the mechanical properties // Mater. Horiz. 2019. Т. 6, № 10. С. 2073–2086.
89. Murthy N. S. Experimental Techniques for Understanding Polymer Crystallization // Crystallization in Multiphase Polymer Systems. Elsevier, 2018. С. 49–72.
90. Doktorova M. и др. Molecular Structure of Sphingomyelin in Fluid Phase Bilayers Determined by the Joint Analysis of Small-Angle Neutron and X-ray Scattering Data // J. Phys. Chem. B. 2020. Т. 124, № 25. С. 5186–5200.
91. Penyan W. L., Jasim L. S. Preparation and characterization of a novel pH-sensitive pectin-grafted-poly (acrylic acid-co-itaconic acid)/MWCNTs-COOH hydrogel composite for adsorption and controlled release of diclofenac sodium // Carbon Lett. 2024. Т. 34, № 5. С. 1413–1429.
92. Görл D. и др. Supramolecular modification of sustainable high-molar-mass polymers for improved processing and performance // Nat Commun. 2025. Т. 16, № 1. С. 217.
93. Kaseem M. и др. A Review on Synthesis, Properties, and Applications of Polylactic Acid/Silica Composites // Polymers. 2021. Т. 13, № 18. С. 3036.
94. He W. и др. A Biocompatible 4D Printing Shape Memory Polymer as Emerging Strategy for Fabrication of Deployable Medical Devices // Macromol. Rapid Commun. 2023. Т. 44, № 2. С. 2200553.
95. Slavković V. и др. Thermo-Mechanical Behavior and Strain Rate Sensitivity of 3D-Printed Polylactic Acid (PLA) below Glass Transition Temperature (T_g) // Polymers. 2024. Т. 16, № 11. С. 1526.
96. Wang Z. и др. 4D printing polymeric biomaterials for adaptive tissue regeneration // Bioactive Materials. 2025. Т. 48. С. 370–399.
97. Senatov F. S. и др. Low-cycle fatigue behavior of 3d-printed PLA-based porous scaffolds // Composites Part B: Engineering. 2016. Т. 97. С. 193–200.
98. Senatov F. S. и др. Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2016. Т. 57. С. 139–148.

99. Kovaleva P. и др. Realization of the shape memory effect in a composite material PLA/Diopside with different supramolecular structures // Polymer. 2024. Т. 315. С. 127831.
100. Ostrovskiy S. D. и др. Shape memory effect and thermal conductivity of PLA / h-BN composites // Polymer Composites. 2023. Т. 44, № 10. С. 7170–7180.
101. Zimina A. и др. Biocompatibility and Physico-Chemical Properties of Highly Porous PLA/HA Scaffolds for Bone Reconstruction // Polymers. 2020. Т. 12, № 12. С. 2938.
102. Anisimova N. и др. Applied aspects of development of shape-memory implants for arthrodesis // Russian veterinary journal. 2025. Т. 2025, № 1. С. 6–13.
103. Kachalina P. M. и др. Biological aspects of the polylactide-based composite materials application in orthopedics // Rossijskij bioterapevtičeskij žurnal. 2025. Т. 24, № 1. С. 78–86.
104. Senatov F. и др. Effect of recombinant BMP-2 and erythropoietin on osteogenic properties of biomimetic PLA/PCL/HA and PHB/HA scaffolds in critical-size cranial defects model // Biomaterials Advances. 2022. Т. 135. С. 112680.
105. Khouri N. G. и др. Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications – A review of the literature // Journal of Molecular Structure. 2024. Т. 1309. С. 138243.
106. DeStefano V., Khan S., Tabada A. Applications of PLA in modern medicine // Engineered Regeneration. 2020. Т. 1. С. 76–87.
107. Su S. и др. Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review // Polymers. 2019. Т. 11, № 7. С. 1193.
108. Lee H. I. и др. Multifunctional Biodegradable Vascular PLLA Scaffold with Improved X-ray Opacity, Anti-Inflammation, and Re-Endothelialization // Polymers. 2021. Т. 13, № 12. С. 1979.
109. Donate R., Monzón M., Alemán-Domínguez M. E. Additive manufacturing of PLA-based scaffolds intended for bone regeneration and strategies to improve their biological properties // e-Polymers. 2020. Т. 20, № 1. С. 571–599.
110. Tashiro K. и др. Crystal Structure of Poly(lactic acid) Stereocomplex: Random Packing Model of PDLA and PLLA Chains As Studied by X-ray Diffraction Analysis // Macromolecules. 2017. Т. 50, № 20. С. 8048–8065.
111. Cha S., Kim J. G., Peterson G. I. Influence of Crystallinity on the Mechanochemical Degradation of Poly(lactide) with Ball-Mill Grinding // Macromolecules. 2024. Т. 57, № 21. С. 9960–9964.
112. Hussain M. и др. A review on PLA-based biodegradable materials for biomedical applications // Giant. 2024. Т. 18. С. 100261.

113. 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. Т. 107. С. 367–392.
114. Gazquez-Navarro J. J. и др. Tuned flexibility with phenethyl esters plasticized polylactic acid // Materials Today Communications. 2025. Т. 45. С. 112437.
115. Al-Saleh M. H., El-Methaly H. M. Influence of PLA/HDPE Ratio and CNT content on the morphology, electrical, and EMI shielding of CNT-filled PLA/HDPE blends // Synthetic Metals. 2024. Т. 304. С. 117592.
116. Sui G. и др. A comparison study of high shear force and compatibilizer on the phase morphologies and properties of polypropylene/polylactide (PP/PLA) blends // Polymer. 2018. Т. 154. С. 119–127.
117. Chakravarty J. и др. Mechanical and biological properties of chitin/polylactide (PLA)/hydroxyapatite (HAP) composites cast using ionic liquid solutions // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Т. 151. С. 1213–1223.
118. Luo C. и др. Design of biodegradable PLA/PCL blends with superior impact and tensile toughness via Balancing interfacial adhesion and debonding // Materials Letters. 2025. Т. 400. С. 139081.
119. Li Y. и др. Enhancing the stereocomplex crystallization of PLLA/PDLA symmetric blend by controlling the degree of molecular chain entanglement // Polymer. 2024. Т. 313. С. 127740.
120. Guo W. и др. 3D-printed PLA/PEG bone scaffold: Body-adaptive thermally responsive shape memory and enhanced biological performance // Surfaces and Interfaces. 2025. Т. 56. С. 105712.
121. Casalini T. и др. A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications // Front Bioeng Biotechnol. 2019. Т. 7. С. 259.
122. Duygulu N. E., Ciftci F., Ustundag C. B. Electrospun drug blended poly(lactic acid) (PLA) nanofibers and their antimicrobial activities // J Polym Res. 2020. Т. 27, № 8. С. 232.
123. Chamas A. и др. Degradation Rates of Plastics in the Environment // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. Т. 8, № 9. С. 3494–3511.
124. Kamaludin N. H. I. и др. Evaluation and Enhancement of Polylactic Acid Biodegradability in Soil by Blending with Chitosan // J Polym Environ. 2023.
125. Hosseini S. и др. Effect of crystallization process on the electrical, and piezoelectric properties of PLA scaffolds // Journal of Materials Research and Technology. 2023. Т. 27. С. 3815–3824.

126. Saeidlou S. и др. Poly(lactic acid) crystallization // Progress in Polymer Science. 2012. Т. 37, № 12. С. 1657–1677.
127. Ostafinska A. и др. Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology // RSC Adv. 2015. Т. 5, № 120. С. 98971–98982.
128. Eryildiz M., Karakus A., Altan Eksi M. Development and Characterization of PLA/PCL Blend Filaments and 3D Printed Scaffolds // J. of Materi Eng and Perform. 2025. Т. 34, № 14. С. 14043–14054.
129. Takayama T., Todo M., Tsuji H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2011. Т. 4, № 3. С. 255–260.
130. Song L. и др. Crystallization, Structure and Significantly Improved Mechanical Properties of PLA/PPC Blends Compatibilized with PLA-PPC Copolymers Produced by Reactions Initiated with TBT or TDI // Polymers. 2021. Т. 13, № 19. С. 3245.
131. Srivastava A. и др. Fabrication and characterization of bioresorbable radiopaque PLLA/PCL/Mg alloy composite tubes for cardiovascular stent application // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2024. Т. 73, № 7. С. 564–580.
132. Qi Y. и др. Mechanism of Acceleration of Iron Corrosion by a Polylactide Coating // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Т. 11, № 1. С. 202–218.
133. Maleki H., Mathur S., Klein A. Antibacterial Ag containing core-shell polyvinyl alcohol-poly (lactic acid) nanofibers for biomedical applications // Polymer Engineering & Sci. 2020. Т. 60, № 6. С. 1221–1230.
134. Akindoyo J. O. и др. Synergized poly(lactic acid)-hydroxyapatite composites: Biocompatibility study // J of Applied Polymer Sci. 2019. Т. 136, № 15. С. 47400.
135. Wang W. и др. Fused Deposition Modeling Printed PLA/Nano β -TCP Composite Bone Tissue Engineering Scaffolds for Promoting Osteogenic Induction Function // IJN. 2023. Т. Volume 18. С. 5815–5830.
136. Ximenes-Carballo C. и др. Combining three-dimensionality and CaP glass-PLA composites: Towards an efficient vascularization in bone tissue healing // Biomaterials Advances. 2024. Т. 164. С. 213985.
137. Sonseca A. и др. Multifunctional PLA Blends Containing Chitosan Mediated Silver Nanoparticles: Thermal, Mechanical, Antibacterial, and Degradation Properties // Nanomaterials. 2019. Т. 10, № 1. С. 22.

138. Ajaj Y. и др. Effect and investigating of graphene nanoparticles on mechanical, physical properties of polylactic acid polymer // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2024. Т. 9. С. 100612.
139. Sharma P. и др. Application of radially grown ZnO nanowires on poly- l-lactide microfibers complexed with a tumor antigen for cancer immunotherapy // Nanoscale. 2019. Т. 11, № 10. С. 4591–4600.
140. Mystiridou E., Patsidis A. C., Bouropoulos N. Development and Characterization of 3D Printed Multifunctional Bioscaffolds Based on PLA/PCL/HAp/BaTiO₃ Composites // Applied Sciences. 2021. Т. 11, № 9. С. 4253.
141. Doostmohammadi H. и др. 4D Printing of Magneto-Thermo-Responsive PLA/PMMA/Fe₃O₄ Nanocomposites with Superior Shape Memory and Remote Actuation // Macro Materials & Eng. 2024. Т. 309, № 9. С. 2400090.
142. Bikaris N. D. и др. Recent Advances in the Investigation of Poly(lactic acid) (PLA) Nanocomposites: Incorporation of Various Nanofillers and their Properties and Applications // Polymers. 2023. Т. 15, № 5. С. 1196.
143. Mishra B. и др. Recent advances in sustainable biopolymer-based nanocomposites for smart food packaging: A review // International Journal of Biological Macromolecules. 2024. Т. 279. С. 135583.
144. Su T. Y. T. и др. Green, Sustainable, and Melt-Compoundable PLA Composites Reinforced with Spray-Dried Lignocellulosic Nanofibrils for Enhanced Barrier and Mechanical Properties // Chemical Engineering Journal. 2025. Т. 515. С. 163183.
145. Sharma S. и др. Recent Trends and Developments in Conducting Polymer Nanocomposites for Multifunctional Applications // Polymers. 2021. Т. 13, № 17. С. 2898.
146. Wang W. и др. 3D printing of PLA/n-HA composite scaffolds with customized mechanical properties and biological functions for bone tissue engineering // Composites Part B: Engineering. 2021. Т. 224. С. 109192.
147. Yang Z. и др. Medical applications and prospects of polylactic acid materials // iScience. 2024. Т. 27, № 12. С. 111512.
148. Kim D. и др. Poly(Lactide)-Modified Lignin Nanofibers: Investigating the Role of Polymer Tacticity on Fiber Properties and Filtration Efficiency // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. Т. 10, № 8. С. 2772–2783.
149. Rapacz-Kmita A. и др. Multifunctional biodegradable polymer/clay nanocomposites with antibacterial properties in drug delivery systems // Acta Bioeng Biomech. 2020. Т. 22, № 2. С. 83–92.

150. Injorhor P. и др. Biodegradable Polylactic Acid-Polyhydroxyalkanoate-Based Nanocomposites with Bio-Hydroxyapatite: Preparation and Characterization // Polymers. 2023. T. 15, № 5. C. 1261.
151. Song D. и др. Effect of platelet-rich and platelet-poor plasma on peri-implant innervation in dog mandibles // Int J Implant Dent. 2019. T. 5, № 1. C. 40.
152. Lyu H.-Z., Lee J. H. Correlation between two-dimensional micro-CT and histomorphometry for assessment of the implant osseointegration in rabbit tibia model // Biomater Res. 2021. T. 25, № 1. C. 11.
153. Sharma R. и др. Bioceramic filled PLA based nanocomposites for biomedical application: An experimental investigation // Ceramics International. 2024. T. 50, № 16. C. 28662–28681.
154. Chen Q. и др. Development and characterization of MAO/PLA-nHA nanocomposite coatings on pure zinc for orthopedic applications // Surface and Coatings Technology. 2024. T. 478. C. 130452.
155. Molapour Rashedi S. и др. Novel PLA/ZnO Nanofibrous Nanocomposite Loaded with Tranexamic Acid as an Effective Wound Dressing: In Vitro and In Vivo Assessment // IRAN J BIOTECH. 2021. T. 19, № 3.
156. Zhang Z. и др. Electrospun PLA/MWCNTs composite nanofibers for combined chemo- and photothermal therapy // Acta Biomaterialia. 2015. T. 26. C. 115–123.
157. Salahuddin N. и др. Synthesis and Design of Norfloxacin drug delivery system based on PLA/TiO₂ nanocomposites: Antibacterial and antitumor activities // Materials Science and Engineering: C. 2020. T. 108. C. 110337.
158. Vidakis N. и др. Additive manufacturing of multifunctional polylactic acid (PLA)—multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposites // Nanocomposites. 2021. T. 7, № 1. C. 184–199.
159. Toong D. W. Y. и др. Nanoparticles-reinforced poly-l-lactic acid composite materials as bioresorbable scaffold candidates for coronary stents: Insights from mechanical and finite element analysis // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2022. T. 125. C. 104977.
160. Orue A., Eceiza A., Arbelaitz A. The effect of sisal fiber surface treatments, plasticizer addition and annealing process on the crystallization and the thermo-mechanical properties of poly(lactic acid) composites // Industrial Crops and Products. 2018. T. 118. C. 321–333.
161. Cheremnykh A. и др. Structural changes in composite material PLA/CoFe₂O₄ during the realization of the shape memory effect // Materials Letters. 2024. T. 372. C. 137045.

162. Liu Y. и др. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites // Mechanics of Materials. 2004. Т. 36, № 10. С. 929–940.
163. Wei Z. G., Sandström 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.
164. Fischer E. W., Sterzel H. J., Wegner G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions // Kolloid-Z.u.Z.Polymer. 1973. Т. 251, № 11. С. 980–990.
165. Shahin M. M., Olley R. H., Blissett M. J. Refinement of etching techniques to reveal lamellar profiles in polyethylene banded spherulites // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 1999. Т. 37, № 16. С. 2279–2286.
166. Отчет о НИР № 2, грант РНФ № 21-73-20205: «Исследование operando эволюции структурных элементов в композитных и гибридных полимер-матричных материалах в процессе развития эффекта памяти формы». 2022.
167. Отчет о НИР № 3, грант РНФ № 21-73-20205: «Исследование operando эволюции структурных элементов в композитных и гибридных полимер-матричных материалах в процессе развития эффекта памяти формы». 2023.
168. Ling X. Thermal and X-ray Analysis on the Origin of Double Melting Phenomena of Poly (L-lactic acid) Films.: PhD diss. University of Tennessee, 2005.
169. Gong X. и др. Crystallization behavior of polylactide matrix under the influence of nano-magnetite // Polymer Engineering & Sci. 2019. Т. 59, № 3. С. 608–615.
170. Fernández M. J., Fernández M. D. Effect of Organic Modifier and Clay Content on Non-Isothermal Cold Crystallization and Melting Behavior of Polylactide/Organovermiculite Nanocomposites // Polymers. 2020. Т. 12, № 2. С. 364.
171. Zimina A. и др. Impact of CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties and Shape Memory Effect of Polylactide // J. Compos. Sci. 2024. Т. 8, № 2. С. 48.
172. Cristea M., Ionita D., Iftime M. M. Dynamic Mechanical Analysis Investigations of PLA-Based Renewable Materials: How Are They Useful? // Materials. 2020. Т. 13, № 22. С. 5302.
173. Shi J. и др. Role of Entropy–Enthalpy Competition on the Thermochemically Driven Shape Memory Effect in Amorphous Polymer Films // Materials. 2025. Т. 18, № 7. С. 1630.
174. Xie T. Recent advances in polymer shape memory // Polymer. 2011. Т. 52, № 22. С. 4985–5000.

175. Trofimchuk E. S. и др. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials // Mendeleev Communications. 2020. Т. 30, № 2. С. 171–173.
176. Xu J., Song J. Thermal Responsive Shape Memory Polymers for Biomedical Applications // Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges / под ред. Fazel R. InTech, 2011.
177. Koosomsuan W. и др. High-Strain Shape Memory Behavior of PLA-PEG Multiblock Copolymers and Its Microstructural Origin // J Polym Sci B Polym Phys. 2019. Т. 57, № 5. С. 241–256.
178. Serra T. и др. Relevance of PEG in PLA-based blends for tissue engineering 3D-printed scaffolds // Materials Science and Engineering: C. 2014. Т. 38. С. 55–62.
179. Отчет о НИР № 4, грант РНФ № 21-73-20205: «Исследование *operando* эволюции структурных элементов в композитных и гибридных полимер-матричных материалах в процессе развития эффекта памяти формы». 2024.
180. Kumar R. и др. Effect of poly (ethylene glycol) on 3D printed PLA/PEG blend: A study of physical, mechanical characterization and printability assessment // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2023. Т. 141. С. 105813.
181. Chalid M. и др. Effect of PEG Incorporation on Physicochemical and in vitro Degradation of PLLA/PDLLA Blends: Application in Biodegradable Implants // Journal of Renewable Materials. 2023. Т. 11, № 7. С. 3043–3058.
182. Pivsa-Art W. и др. The effect of poly(ethylene glycol) as plasticizer in blends of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) // J of Applied Polymer Sci. 2016. Т. 133, № 8. С. app.43044.
183. Rodríguez-Llamazares S. и др. Poly(ethylene glycol) as a compatibilizer and plasticizer of poly(lactic acid)/clay nanocomposites // High Performance Polymers. 2012. Т. 24, № 4. С. 254–261.
184. Saravana S., Bheemaneni G., Kandaswamy R. Effect of Polyethylene glycol on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Talc Reinforced Polylactic Acid Composites // Materials Today: Proceedings. 2018. Т. 5, № 1. С. 1591–1598.
185. Benkraled L. и др. Effect of Plasticization/Annealing on Thermal, Dynamic Mechanical, and Rheological Properties of Poly(Lactic Acid) // Polymers. 2024. Т. 16, № 7. С. 974.
186. Hashim N. и др. Effect of Processing Method on Thermal Behavior in PLA/PEG Melt Blending // AMR. 2015. Т. 1134. С. 185–190.

187. Li F. и др. Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends // Polymers for Advanced Techs. 2015. Т. 26, № 5. С. 465–475.
188. Phuphuak Y. и др. Balancing crystalline and amorphous domains in PLA through star-structured polylactides with dual plasticizer/nucleating agent functionality // Polymer. 2013. Т. 54, № 26. С. 7058–7070.
189. Alharbi A. A., Alzahrani A. R. Optimizing photovoltaic thermal systems with ternary hybrid nanofluids: Statistical and regression analysis // Engineering Science and Technology, an International Journal. 2025. Т. 64. С. 102010.
190. Tri Hanindriyo A. и др. Metal single-atom interaction with graphitic C₃N₄ surface based on density functional theory calculations and linear regression analysis // Chemical Physics. 2025. Т. 588. С. 112478.
191. Singh G., Singh N. Destructive and non-destructive strength performance of iron slag recycled aggregate concrete using regression and grey correlation analysis // Measurement. 2025. Т. 239. С. 115422.
192. Behl M., Lendlein A. Shape-memory polymers // Materials Today. 2007. Т. 10, № 4. С. 20–28.
193. Nie D. и др. Effect of Crystallization on Shape Memory Effect of Poly(lactic Acid) // Polymers. 2022. Т. 14, № 8. С. 1569.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

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 диссертационной работы Черемных Анны Игоревны
«Надмолекулярная организация и термомеханические свойства магнитоактивируемых
композиционных материалов с эффектом памяти формы на основе полилактида для
биомедицинских применений»

Настоящим актом подтверждаем использование результатов диссертационной работы
Черемных Анны Игоревны «Надмолекулярная организация и термомеханические свойства
магнитоактивируемых композиционных материалов с эффектом памяти формы на основе
полилактида для биомедицинских применений», представленной на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук, в образовательной и научно-практической
работе ООО «ВОНЦ».

Материалы указанного исследования используются в качестве учебного материала
на курсах повышения квалификации, проводимых на базе Школы постдипломного
образования им. В.Н. Митина, а также в процессе проведения лекционных занятий для
ветеринарных врачей, специализирующихся в области хирургии и ортопедии. С учетом
данных, полученных при выполнении диссертационной работы Черемных А. И.,
осуществляется разработка прототипов биорезорбируемых ортопедических изделий и
остеореконструктивных элементов с эффектом памяти формы, перспективных для
применения в клинической практике хирургии мелких домашних животных.

Главный врач, к.б.н

Корнюшенков Е.А.



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Черемных Анны Игоревны «Надмолекулярная организация и термомеханические свойства магнитоактивируемых композиционных материалов с эффектом памяти формы на основе полилактида для биомедицинских применений»

Комиссия в составе:

председатель Киселевский М.В.

члены комиссии: Власенко Р.Я., Анисимова Н.Ю., Решетникова В.В.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Черемных Анны Игоревны «Надмолекулярная организация и термомеханические свойства магнитоактивируемых композиционных материалов с эффектом памяти формы на основе полилактида для биомедицинских применений», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, были использованы в работе лаборатории клеточного иммунитета НИИ ЭДиТО ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России при разработке самоустанавливающейся биоинженерной конструкции на основе полилактида для артродеза, а также для получения биорезорбируемых хирургических скоб для сведения краев хирургической раны.

В результате выполнения диссертационной работой Черемных А. И. были получены образцы прототипов различных изделий на основе полилактида с эффектом памяти формы для последующего изучения различных аспектов их биоактивных свойств.

Заключение: Использование указанных результатов позволило провести научно-исследовательскую работу, посвященную разработке нового типа биорезорбируемых полимерных погружных конструкций для реконструктивных операций. Также результаты диссертационной работы Черемных А. И. были внедрены в учебный процесс обучения студентов и магистров медицинских и биологических факультетов ВУЗов, проходящих обучение на базе лаборатории клеточного иммунитета.

Председатель комиссии:

Заведующий лабораторией клеточного иммунитета, д.м.н.

 Киселевский М.В.

Члены комиссии:

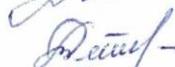
Ст. начн. сотр., к.м.н.

 Власенко Р.Я.

Вед. начн. сотр., д.б.н.

 Анисимова Н.Ю.

Ст. начн. сотр., к.т.н.

 Решетникова В.В.

Подписи Киселевского М.В., Власенко Р.Я., Анисимовой Н.Ю., Решетниковой В.В.
заверяю.

Ученый секретарь НИИ ЭДиТО
ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России

 Бармашов А.Е.