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

Ковалева Полина Александровна

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

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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

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

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

В данной работе рассматривается эффект памяти формы биосовместимого биорезорбируемого полиэфира – полимолочной кислоты. Он является перспективным объектом исследования, актуальным для создания различных адаптивных медицинских конструкций и самоустанавливающихся имплантатов в фокусе реконструктивной медицины. В качестве пластификатора использовали поликапролактон, а в роли биоактивного наполнителя была выбрана биоактивная силикатная керамика диопсид. Также было показано, как ЭПФ реализуется в биомиметических скаффолдах на основе пластифицированного ПЛА с добавлением функционального наполнителя rGO.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в рамках грантов 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 диссертационной работы является определение структурных и термомеханических особенностей реализации эффекта памяти формы в полимерных термоактивируемых композиционных материалах на основе полилактида для дальнейшего применения в тканевой инженерии

В соответствии с обозначенной целью поставлены следующие задачи:

- Построение физической модели эволюции структуры объемных композиционных материалов на основе аморфного полимера в процессе реализации эффекта памяти формы на примере ПЛА;

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

Научная новизна

1. Построена физическая модель эволюции структуры объемных композиционных материалов на основе аморфного полимера в процессе реализации ЭПФ на примере ПЛА. Также предложена модель, описывающая зависимость степени кристалличности от деформации при растяжении во временную и восстановленную формы;
2. Установлено влияние дисперсного биоактивного наполнителя (диопсида) и термической обработки на надмолекулярную структуру объемных композиционных материалов различных типов. Определены оптимальные составы для реализации наибольших реактивных напряжений и степени восстановления формы;
3. Выявлено влияние пластифицирующего полимера ПКЛ на организацию структуры полимерной матрицы ПЛА и параметры эффекта памяти формы. Определено оптимальное количество пластификатора, позволяющее поддерживать степень восстановления и реактивные напряжения на высоком уровне;
4. Выявлены закономерности реализации эффекта памяти формы в волокнистых скаффолдах, полученных методом электроформования. Установлены зависимости влияния наполнителя rGO на формирующуюся структуру и основные параметры эффекта памяти формы;
5. Продемонстрированы закономерности изменения структурных характеристик в процессе реализации эффекта памяти формы в объемных композиционных материалах и электроформованных скаффолдах на основе ПЛА;

Теоретическая значимость работы

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

Практическая значимость работы

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

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

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 работ, входящих в международные базы цитирования Scopus, Web of Science, 2 статьи, входящие РИНЦ и ВАК, а также 8 публикаций тезисов в сборниках трудов научных конференций. 4 публикации Scopus и Web of Science являются дополнительными.

Личный вклад автора

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении продемонстрирована актуальность данного исследования, обоснована цель и поставлены задачи для ее достижения. Сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Представлены достоверность полученных результатов, список конференций, выступающих в качестве апробации работы, и публикации, содержащие основные данные работы.

В первой главе приведен обзор фундаментальной основы и последних исследований, связанных с темой диссертации. В литературном обзоре рассмотрены:

- Композиционные материалы для тканевой инженерии на основе ПЛА. Композиционные материалы с биоактивной керамикой. Создание пористых скаффолдов для тканевой инженерии;
- Структура композиционных материалов на основе ПЛА;
- Полимеры с памятью формы. Термодинамика и термомеханика эффекта памяти формы полимерных материалов.
- Исследование основных параметров эффекта памяти формы композиционных материалов на основе ПЛА, таких как реактивные напряжения, степень восстановления формы и температура активации ЭПФ;

Во второй главе представлены используемые материалы, методы получения композиционных материалов и экспериментальных образцов, а также методы исследования и анализа данных.

Для разработки полимерных композиционных материалов с различной надмолекулярной структурой использовались: гранулированный полимер полилактид (ПЛА/PLA), молекулярная средневесовая масса 110 кг/моль, Ingeo 4032D, NatureWorks LLC, США; биоактивный наполнитель диопсид ($CaMgSi_2O_6$, 200 нм), полученный золь-гель методом; гранулированный полимер поликапролактон (ПКЛ/PCL), молекулярная масса 80 кг/моль Sigma-Aldrich в качестве пластификатора; дисперсные частицы восстановленного оксида графена (rGO, ВОГ с площадью поверхности BET 103 $м^2/г$), Sigma-Aldrich в качестве функционального наполнителя.

Аморфно-ламеллярная структура материала была получена методом экструдирования с использованием двухшнекового экструдера HAAKE MiniLab II Micro Compounder (Thermo Fisher Scientific, США). Для создания сферолитной структуры матрицы ПЛА был использован метод литья из раствора с использованием 7 % масс. /об раствора в дихлорметане (CH_2Cl_2), ООО «ПКФ Галреахим». Для получения полимерной основы для мягких тканей использовался метод электроформования (E-spin Nanotech, Индия) из раствора в хлороформе ($CHCl_3$), ЭКОС-1 с концентрацией 10–12 масс. %.

Надмолекулярная структура разработанных композиционных материалов была исследована методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Tescan Vega 3 (Tescan Group, Брно, Чешская Республика) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) An Altami Poland 3 (ООО "Альтами", Россия) с предварительным травлением.

Исследование температурных переходов и расчет степени кристалличности композиционных материалов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) DSC 204 F1 (Netzsch, Германия).

Для изучения кристаллической составляющей композиционных материалов был использован метод рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре DRON с использованием монохроматического источника излучения CoKa (λ = 1,7902 Å).

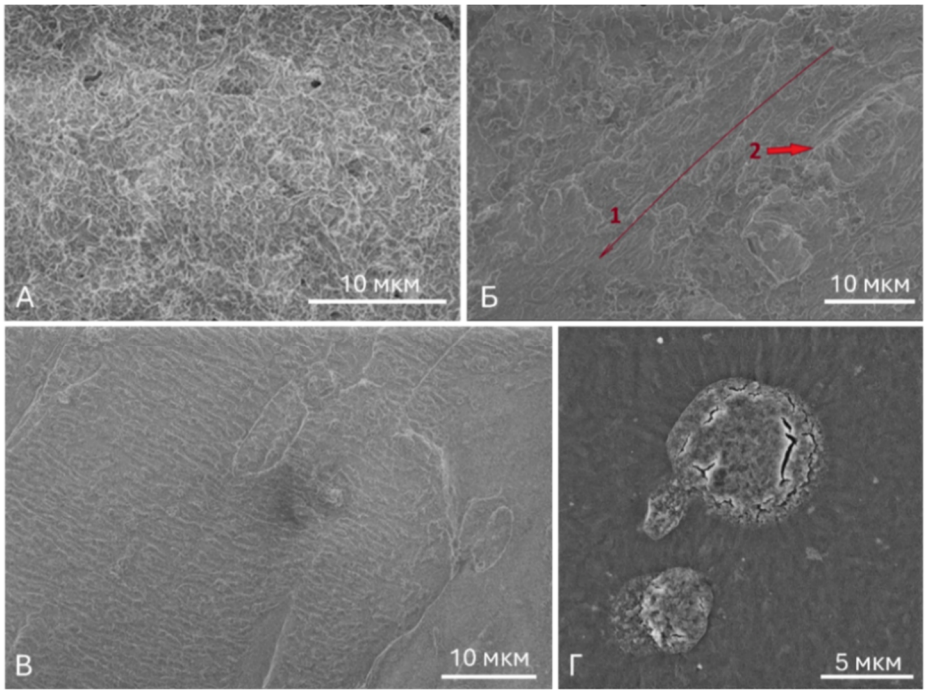
Присутствие различных функциональных групп в полимерных композиционных материалах анализировали с помощью ИК-спектроскопии (Nicolet 380, Thermo Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 $см^{-1}$.

Способность композиционного материала на основе ПЛА фиксировать временную форму и восстанавливать первоначальную форму оценивали с помощью U-shape теста. Степень восстановления формы была рассчитана по углу, сформированному концами пластины.

Для исследования параметров эффекта памяти формы, таких как реактивные напряжения и температура активации эффекта памяти формы, а также исследования перехода в вязкоупругую область композиционных материалов использовали метод динамического механического анализа (ДМА) (DMA Q800 TA Instruments, США).

В третьей главе представлены результаты исследования основных параметров эффекта памяти формы в композиционных материалах на основе ПЛА с различными типами надмолекулярной структуры. Показано влияние диопсида на их кристаллическую составляющую, термомеханические свойства и параметры эффекта памяти формы.

Аморфно-ламеллярная структура была получена методом экструдирования, визуализирована методом СЭМ и представлена на рисунке 1. После травления поверхность образцов имела ярко выраженный микрорельеф, поскольку аморфные части полимера хорошо поддаются химическому травлению. Преобладание аморфной фазы было также показано методами ДСК и РФА, таблица 1.



А – ПЛА/5Д; Б – ПЛА/10Д; В, Г – ПЛА/5Д после ТО

Рисунок 1 – Микрофотографии надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе ПЛА с аморфно-ламеллярной структурой до и после изотермического отжига

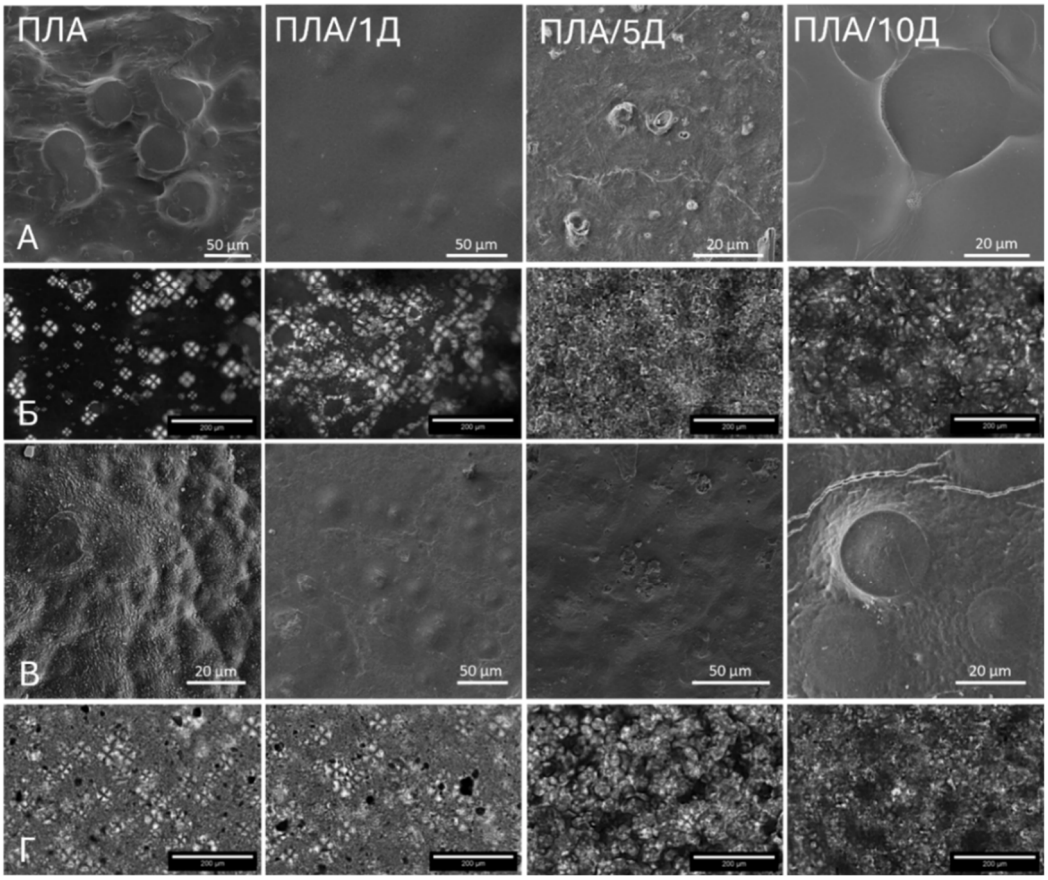
С целью рекристаллизации и увеличения упорядоченной доли полимера проводился изотермический отжиг при температуре выше температуры холодной кристаллизации (130 °С) в течение 30 минут. На рисунке 1В представлена надмолекулярная структура ПЛА/5Д после отжига. Термообработка способствует перекристаллизации полимера, благодаря чему степень кристалличности увеличивалась с 5% до 50%. При этом аморфная структура заметно упорядочивается по всему объему материалов.

Степень кристалличности аморфных материалов после отжига значительно изменилась: для композиционного материала ПЛА/1Д степень кристалличности изменилась с 2% до 58%. Кривые после отжига показывают высококристаллическое состояние полимера с отсутствием стеклования и холодной кристаллизации.

Таблица 1 – Значения степени кристалличности композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной и сферолитной структурой χ, %

Массовый процент наполнителя, %		0	1	5	10
Аморфно-ламеллярная структура	ДСК	2	2	5	12
	РФА	6	5	5	12
Аморфно-ламеллярная структура после ТО	ДСК	55	58	55	34
	РФА	47	52	49	36
Сферолитная структура	ДСК	41	42	42	48
	РФА	38	43	45	46
Сферолитная структура после ТО	ДСК	41	59	56	48
	РФА	48	58	51	37

Сферолитная организация макромолекул в композиционных материалах на основе ПЛА была получена путем литья из раствора. На рисунке 2А и 2Б показаны микрофотографии СЭМ и ПОМ, которые позволяют визуализировать такие элементы структуры.



А – СЭМ ПЛА/Д со сферолитной структурой; Б – ПОМ ПЛА/Д со сферолитной структурой; В – СЭМ ПЛА/Д со сферолитной структурой после ТО; Б – ПОМ ПЛА/Д со сферолитной структурой после ТО

Рисунок 2 – Микрофотографии сферолитной надмолекулярной структуры композиционных материалов ПЛА/Д

Микрофотографии чистого ПЛА и композиционных материалов показывают наличие сферолитных единиц. ПОМ этих материалов демонстрирует ярко выраженную сферолитную структуру, которая проявляется в виде "мальтийских крестов". Согласно изображениям, сферолиты имеют размер от 5 до 50 микрон, что согласуется с микрофотографиями СЭМ.

Микрофотографии сферолитной структуры ПЛА/Д после изотермического отжига представлены на рисунке 2В и 2Г. Было показано, что при отжиге происходит упорядочение межсферолитного пространства, где появляются упорядоченные пластинчатые структуры. В то же время размер сферолитов оставался в тех же пределах, что и до отжига. ПОМ также демонстрирует упорядочение области между сферолитами, которое наблюдается как изменение коэффициента пропускания этой области. Таким образом, была получена комбинированная надмолекулярная структура, сочетающая в себе и сферолитные и ламеллярные элементы упорядочения.

Методом ДСК было показано, что сферолитная структура представляет собой высококристаллическую структуру. Кривые ДСК характеризуются отсутствием перегиба стеклования и пика холодной кристаллизации. Изотермический отжиг не оказывал существенного влияния на внешний вид кривых, что может быть связано именно с тем, что процесс рекристаллизации проходил по пути упорядочения межсферолитного пространства и еще большего увеличения степени кристалличности.

Для каждого типа надмолекулярной структуры было оценено влияние количества диопсида в составе на формируемую структуру.

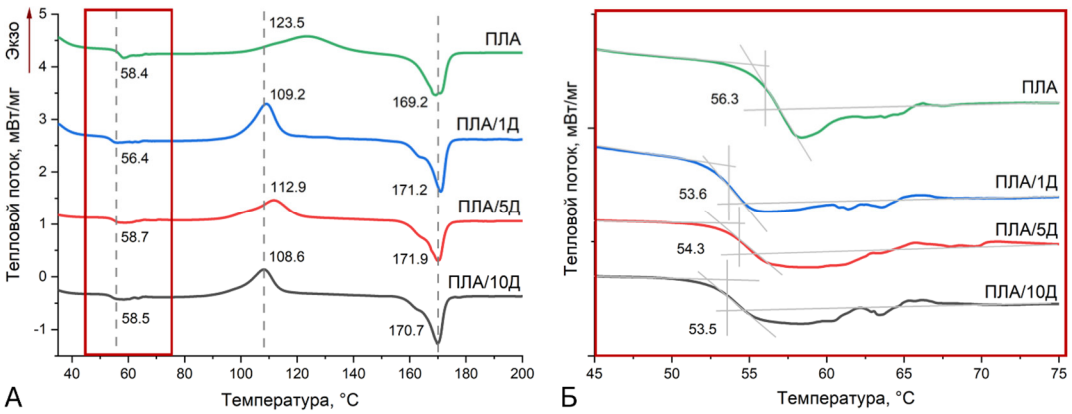
На рисунке 1А и 1Б показаны микрофотографии ПЛА с преобладающей аморфной структурой с содержанием диопсида 5 и 10 масс. % соответственно. При увеличении количества наполнителя при визуализации наблюдаются небольшие упорядоченные участки в объеме полимера. Методами ДСК и РФА было подтверждено, что включение биоактивной керамики увеличивает долю кристалличной фазы с 2 % для чистого полимера до 12 % при содержании 10 масс. %, таблица 1. Несмотря на то, что этот факт свидетельствует о выступании диопсида нуклеирующим агентом, порядок изменения степени кристалличности может говорить о невысоком сродстве смешиваемых материалов.

На кривых ДСК для материалов с аморфно-ламеллярной структурой характерно уширение пика, соответствующего переходу в вязкоупругую область при увеличении количества диопсида в составе, рисунок 3. Пик отображает двустадийность процесса, что говорит об увеличении теплового эффекта при стекловании и может быть связано с переходом в вязкоупругое состояние межламеллярных областей. В то же время пик холодной кристаллизации для каждого материала, наполненного диопсидом, более интенсивный, чем для чистого ПЛА, в то время как перекристаллизация полимера происходит при более низких температурах, что говорит о формировании упорядоченных областей вокруг биоактивных частиц.

Температура плавления при добавлении частиц в полимерную матрицу незначительно повышалась, кроме того, было отмечено появление плеча со стороны низких температур. Это говорит об образовании ∝‘-фазы, кристаллы которой могут быть крупнее кристаллов α-типа, и соответственно, температура плавления фазы α'-типа ниже, чем у α-кристаллов.

Методом рентгеновской дифрактометрии изучена кристаллическая структура композиционных материалов ПЛА/Д. Наиболее распространенными рефлексами кристаллизованного ПЛА являются 2θ = 14.2 (004)/(103), 17.2 (010), 19.4 (110)/(200), 22.0 (203)/(113). Эти пики характеризуют наиболее выгодную кристаллическую α-форму с левосторонней конформацией спиральной цепочки.

В материалах с ламеллярной структурой (после термического отжига) прямой зависимости степени кристалличности от количества частиц диопсида в составе не наблюдалось. Хотя рисунок 1Г явно демонстрирует схождение ламелей вокруг агрегата частиц диопсида в ближнем порядке. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что частицы являются дополнительными центрами кристаллизации, однако из-за низкого сродства с полимерной матрицей кристаллизация происходит только в прилегающих к частицам областях и при температурной обработке естественная подвижность молекулярных цепей при отжиге имеет больший вклад в упорядочение.



А – ДСК кривые ПЛА/Д; Б – область стеклования ПЛА кривых ДСК ПЛА/Д
Рисунок 3 – ДСК кривые композиционных материалов с аморфно-ламеллярной структурой

По полученным значениям степени кристалличности также можно сказать, что наполнение полимера 10 масс. % диопсида является критическим значением, при котором степень упорядочения снижается вследствие ограничения частицами подвижности молекул при термической обработке.

Выводы, сделанные из характеризации ламеллярной структуры, также можно соотнести и с поведением композиционных материалов ПЛА/Д со сферолитной структурой. Было показано, что диопсид может выступать в качестве центров кристаллизации, так как с ростом количества диопсида увеличивается количество сферолитов, но не изменяется их средний размер, а степень кристалличности композиционных материалов незначительно возрастает. Также при наполнении 10 масс. % диопсид и сформированные сферолиты ограничивают упорядочение в межсферолитном пространстве.

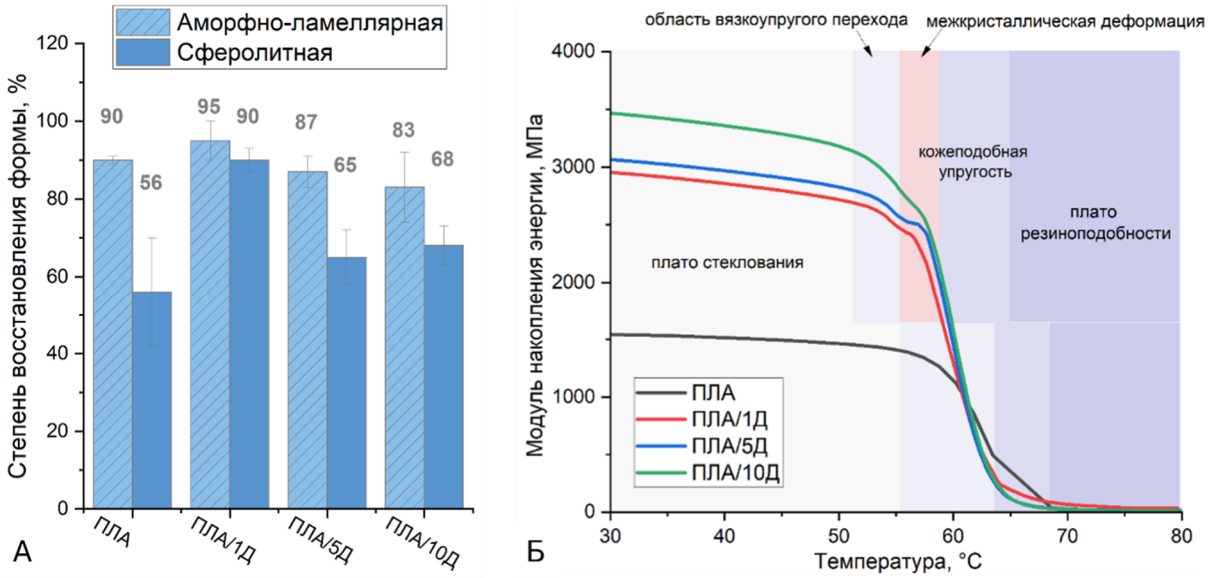
Для четырех типов надмолекулярных структур композиционных материалов ПЛА/Д была оценена степень восстановления формы методом U-shape теста. Было показано, что материалы с высокой степенью кристалличности не способны активировать ЭПФ: ПЛА/Д с ламеллярной структурой после ТО разрушался при деформации, а для ПЛА/Д со сферолитной структурой после отжига не характерна фиксация временной формы. Это связано с тем, что большое количество упорядоченных областей блокирует движение молекулярных цепей и их сегментов даже при повышенных температурах.

На рисунке 4А представлена гистограмма, демонстрирующая количественную оценку степени восстановления формы для композиционных материалов ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной и сферолитной структурой. Из этой диаграммы следует, что степень восстановления формы у композиционных материалов с аморфно-ламеллярной структурой выше, чем у материалов со сферолитной организацией, что связано с преобладанием аморфной фазы первых и ограничением подвижности молекул в межсферолитном пространстве.

В то же время было показано, что добавление частиц в полимерную матрицу в небольших количествах увеличивает исследуемый параметр, что связано с появлением большего количества физических узлов в матрице, способствующих восстановлению выгодной конформации молекул. При большом количестве наполнителя, а именно 10 масс. %, этот же фактор ограничивает восстановление формы.

Эти результаты позволили сделать вывод, что использование диопсида, наполнителя с малым сродством с полимерной матрицей, и, как следствие, образование малых физических узлов за счет упорядочивания только в ближнем порядке вокруг частиц может являться выигрышной стратегией в программировании параметров ЭПФ.

Исследования степени восстановления формы также позволили ограничить набор материалов по типу надмолекулярной структуры. Дальнейшие исследования проводились только на композиционных материалах ПЛА/Д с аморфно ламеллярной структурой.



А – Степень восстановления формы, рассчитанная методом U-shape теста; Б – Модуль накопления энергии композиционных материалов с аморфно-ламеллярной структурой

Рисунок 4 – Исследование параметров ЭПФ композиционных материалов ПЛА/Д

По результатам исследования материалов ПЛА/Д методом ДМА были рассчитаны реактивные напряжения, результаты представлены в таблице 2. Анализ показал, что наибольшие напряжения возникают в материале ПЛА/5Д. Прослеживается тенденция, что до 5 % наполнения частицами полимера реактивные напряжения возрастают, вероятно, из-за увеличения количество физических «узлов» кристаллической фазы в полимере. Затем значение уменьшается, вероятно так как кристаллические области ограничивают движение молекулярных цепей.

Таблица 2 – Значения восстанавливающих напряжений при активации эффекта памяти формы в композиционных материалах ПЛА/диопсид с аморфно-ламеллярной структурой

Содержание диопсида, % масс.	0	1	5	10
Изменение реактивных напряжений, МПа	3,1	4,4	5,1	4,6

Методом ДМА были оценены модуль накопления (динамический модуль упругости, G’) и модуль потерь (G”) энергии, при изменении температуры. Эти параметры имеют ключевое значение, так как характеризуют термомеханическое поведение материала и дают подробное понимание процессов перехода к вязкоупругому состоянию, которое является активатором ЭПФ в данном типе материалов.

На рисунке 4Б изображены кривые динамического модуля упругости для композиционных материалов ПЛА/Д. Для чистого полилактида для кривой модуля накопления энергии характерны:

1) плато стекловидности, где происходят только валентные и деформационные колебания в молекулах;

2) область стеклования, представленная перегибом кривой в регионе 55–60 °С;

3) область кожеподобной упругости, близкой к температуре стеклования, в которой полимер все еще упругий, но уже гибкий за счет движения сегментов в основной цепи полимера;

4) плато резиноподобности, начиная с 68 °С, где полимер становится эластичным. В этом состоянии наблюдается высокая подвижность молекулярных цепей и их проскальзывание друг между другом.

При добавлении в состав диопсида модуль накопления энергии увеличивается в 2 и более раза, то есть композиционный материал проявляет более упругое поведение. При этом наблюдается дополнительная область, проявляющаяся сразу после перехода в вязкоупругое состояние. Вероятно, это связано с межкристаллической деформацией, вызванной увеличением степени кристалличности за счет наполнителя.

Таким образом, для композиционных материалов возможно программирование временной формы и восстановление первоначальной при более низких температурах, а сам переход происходит стремительней, о чем свидетельствуют угол падения кривой модуля накопления энергии.

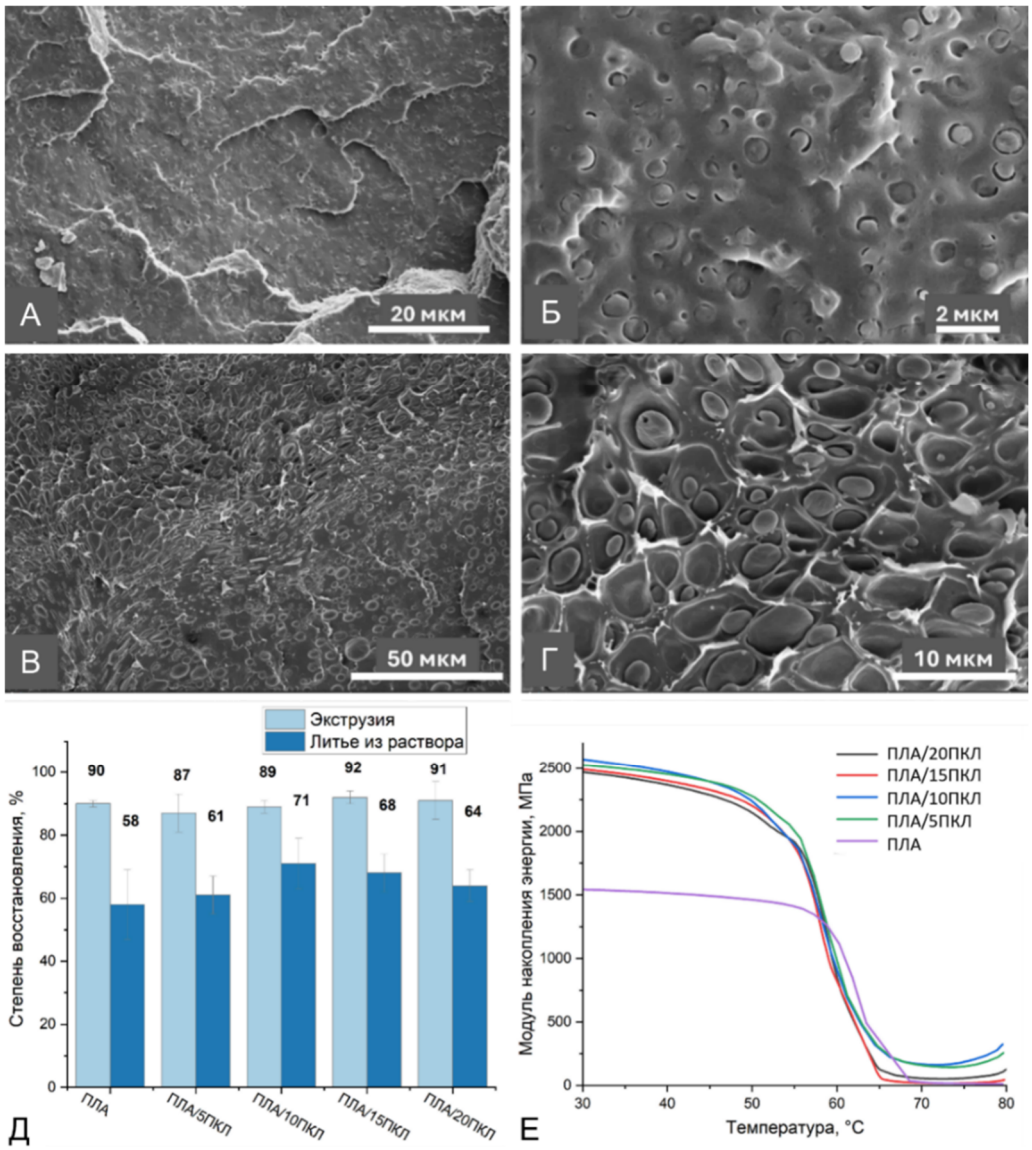
В четвертой главе представлено исследование влияния пластифицирующего полимера поликапролактона (ПКЛ) на структуру ПЛА и композиционного материала ПЛА/Д, а также на реализацию ЭПФ.

В качестве метода создания композиционного материала были выбраны метод экструзии и литья из раствора, которые в случае с дисперсным наполнителями приводили к формированию аморфно-ламеллярной и сферолитной структур соответственно. Было показано, что полимеры являются несмешивающимися, ПКЛ распределяется в матрице ПЛА в виде каплеобразных включений. При этом в аморфно-ламеллярной структуре включения являются более дисперсными и равномернее распределяются в объеме ПЛА, рисунок 5А-Г.

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

При этом наблюдаются закономерности, говорящие об увеличении кристалличности матрицы ПЛА: сдвиг пика холодной кристаллизации в сторону низких температур, а пика плавления в сторону больших температур, результаты расчета степени кристалличности представлены в таблице 3. Несмотря на то, что ПКЛ в данной работе выступает в роли пластификатора при активации вязкоупругого перехода, в результате получения материала ПЛА кристаллизуется вокруг включений ПКЛ, что повышает степень кристалличности в случае более крупных включений до 30 % и в случае более равномерных мелких включений до 19 %.

Сродство смешиваемых полимеров по плотности и механическим свойствам привело к тому, что степень восстановления формы в аморфно-ламеллярных структурах значимо не изменилась относительно чистого ПЛА, рисунок 5В. Для сферолитной организации структуры значения степени восстановления возросли при введении пластификатора, однако все еще не показывали достаточных величин.



А, Б – Микрофотографии ПЛА/10ПКЛ, экструзия; В-Г – Микрофотографии ПЛА/10ПКЛ, метод литья из раствора; Д –степень восстановления формы материалов ПЛА/ПКЛ; Е – модуль накопления энергии материалов ПЛА/ПКЛ

Рисунок 5 – Характеризация структуры и эффекта памяти формы ПЛА, пластифицированного ПКЛ

Таблица 3 – Рассчитанные значения степени кристалличности полимерных смесей ПЛА/ПКЛ χ, %

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

Ограничивающим параметром при использовании пластификаторов в фокусе активации ЭПФ являются реактивные напряжения. Пластификаторы часто снижают этот параметр до очень низких значений, ограничивая их реальное применение. Результаты исследования реактивных напряжений для системы ПЛА/ПКЛ, представлены в таблице 4. Таким образом было показано, что 10 масс. % ПКЛ достаточно для пластификации ПЛА, то есть перехода в вязкоупругую область при меньших

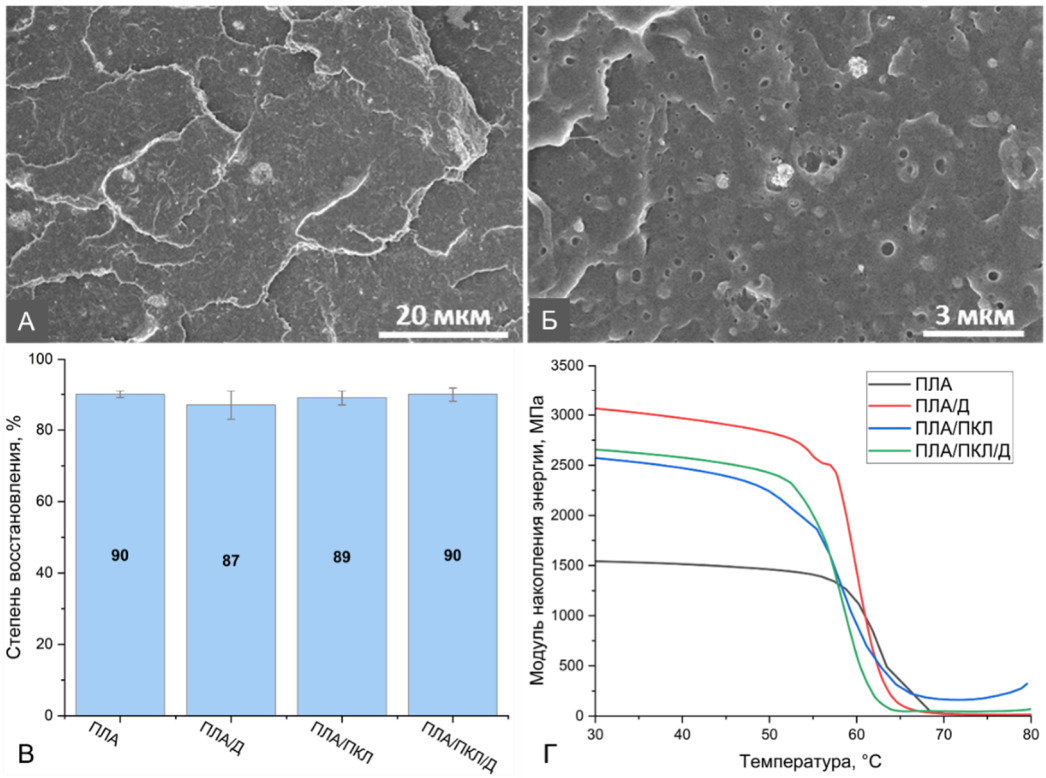
температурах, и при этом незначительно снижает реактивные напряжения с 3,9 Мпа для чистого ПЛА до 3,5 для ПЛА/10ПКЛ.

Таблица 4 – Значения реактивных напряжений полимерных смесей ПЛА/ПКЛ

Материал	ПЛА	ПЛА/5ПКЛ	ПЛА/10ПКЛ	ПЛА/15ПКЛ	ПЛА/20ПКЛ
Реактивные напряжения, МПа	3,9	3,9	3,5	2,6	1,6

На основании данных, описанных в разделах 3 и 4, был определен состав трехкомпонентной системы. Оптимальное количество диопсида для создания композиционных материалов является 5 масс. % от полимерной доли. Для этого процента наполнения характерны наибольшие реактивные напряжения, а также высокая степень восстановления формы. В качестве пластификатора был выбран ПКЛ в количестве 10 масс. %.

На рисунке 6А представлены микрофотографии квази-хрупкого излома композиционного материала. На поверхности скола можно наблюдать сферические включения ПКЛ размером 300–500 нм, а также отдельные частицы диопсида и их агломераты. Включение диопсида в полимерную смесь привело к уменьшению размера включений ПКЛ.



А, Б – Микрофотографии ПЛА/ПКЛ/Д; В – Степень восстановления формы материалов ПЛА/ПКЛ/Д; Г – Модуль накопления энергии материалов ПЛА/ПКЛ/Д

Рисунок 6 – Характеризация структуры и эффекта памяти формы ПЛА/ПКЛ/Д

Для композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д было показано, что степень восстановления формы осталась на уровне 90 %, как и в случае с чистым ПЛА или двухкомпонентными системами. Комбинация трех материалов привела к тому, что температура возрастания напряжений снизилась до 52 °С, при этом значение реактивных напряжений для такого композиционного материала составило 4,5 МПа. Таким образом происходит компенсация пластифицирующего эффекта ПКЛ, при котором реактивные

напряжения снижались до 3,5 МПа и проявления физических узлов вокруг дисперсных частиц диопсида, которые увеличивали это значение до 5 МПа.

Сравнение кривой модуля накопления энергии с чистым ПЛА, ПЛА/Д, ПЛА/ПКЛ и ПЛА/ПКЛ/Д позволили сделать следующие выводы (рисунок 6Г):

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

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

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

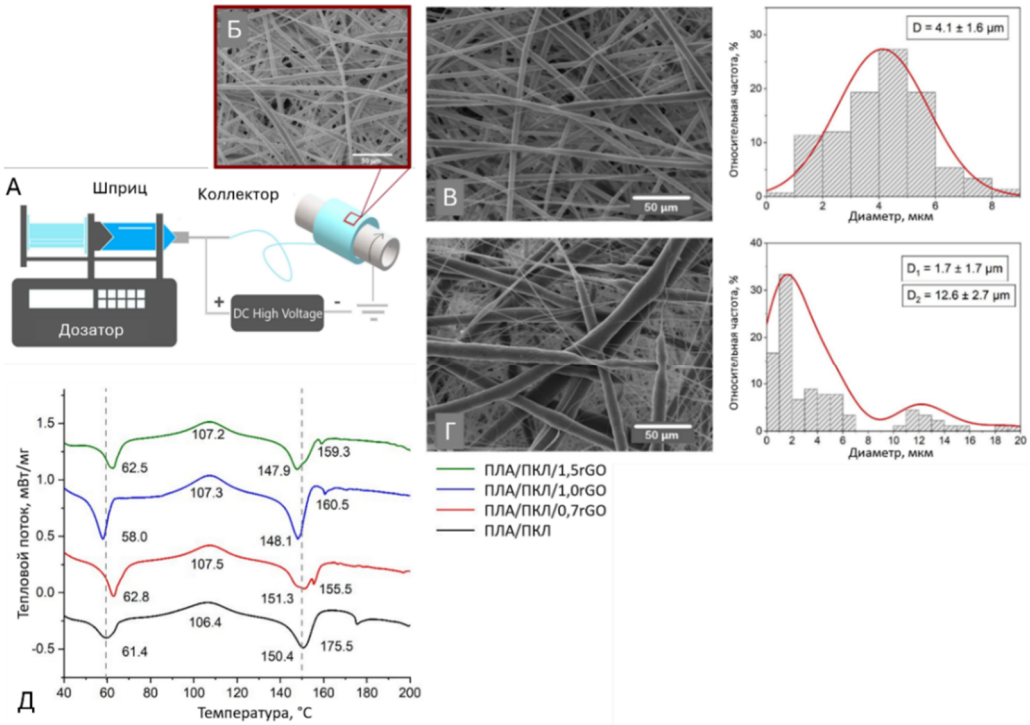
В пятой главе проведено комплексное исследование морфологии, структуры и эффекта памяти формы пористых волокнистых скаффолдов на основе ПЛА/ПКЛ с малым содержанием функционального наполнителя rGO.

В тканевой инженерии крайне редко рассматривается применение объемных материалов, поэтому предыдущие исследования можно рассматривать как способ подбора состава материала с определенной структурой, способствующей эффективной реализации ЭПФ. При создании клеточно-инженерных конструкций чаще всего прибегают к формированию пористых биомиметичных структур, которые в последствии заселяют клетками или наполняют биоактивными молекулами. Однако очевидно, что физические процессы в таких материалах будут значительно отличаться от объемных за счет вклада микроструктуры. В связи с этим, на основе определенной в четвертой главе системы ПЛА/ПКЛ были получены пористые волокнистые скаффолды методом электроформования с функциональными наполнителем rGO. Для них была охарактеризована структура и оценены параметры ЭПФ.

При рассмотрении структурной составляющей, было показано, что добавление даже небольшого количества электропроводящих частиц значительно влияет на процесс электроформования, увеличивая диапазон распределения волокон по размеру, что представлено на рисунок 7В-Г.

Молекулярная структура была исследована методом ИК и спектроскопии КР, и показала отсутствие образования новых функциональных групп между компонентами системы, а также отсутствие сдвигов основных линий групп. Кристаллическая структура электроформованных скаффолдов была изучена методом РФА. Результаты исследования показали, что все образцы имеют большое гало и основные пики упорядоченных областей ПЛА α-формы. Методом ДСК были определены основные температурные переходы (рисунок 7Д): 50-70°С – стеклование ПЛА и плавление ПКЛ; 90-120°С – холодная кристаллизация; 150-180°С – температура плавления. Пик стеклования матрицы ПЛА и пластификатора ПКЛ перекрывают друг друга, образуя единый пик. При добавлении в состав дисперсного наполнителя rGO этот пик становится более острым и интенсивным, что говорит о более интенсивном протекании процессов плавления и стеклования, вероятно за счет наличия термических центров в виде rGO. Плавление ПЛА наблюдается в виде эндотермического пика в области 150 °С. Также наблюдается второй пик плавления, более

слабый по интенсивности, смещенный в сторону более высоких температур, что может быть результатом различной морфологии кристаллов, образующихся при электроформовании, таких как удлиненные ориентированные кристаллы.



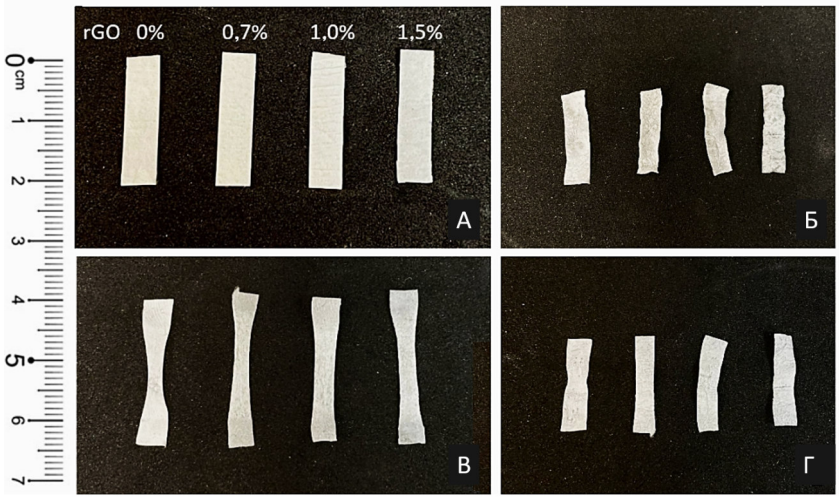
А – Схема процесса электроформования; Б – Морфология получаемых электроформованием структур; В – Микрофотография и распределение диаметров по размеру ПЛА/ПКЛ; Г – Микрофотография и распределение диаметров по размеру ПЛА/ПКЛ/rGO; Д – Кривые композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO
Рисунок 7 – Схема процесса электроформования и характеризация получаемых электроформованием скаффолдов

Результаты расчета степени кристалличности (χ) представлены в таблице 5. Высокая скорость кристаллизации полимерной матрицы приводит к преобладанию аморфной структуры. В связи с этим расчетное значение степени кристалличности для всех образцов составляет менее 10 %. Наибольшее значение, равное 6%, соответствует скаффолдам, содержащим 1 масс. % rGO. Скаффолды, не содержащие дисперсный наполнитель являются менее кристаллическими, что может указывать на то, что rGO может выступать в качестве нуклеирующего агента для ПЛА.

Таблица 5 – Рассчитанные значения степени кристалличности и параметры эффекта памяти формы системы ПЛА/ПКЛ/rGO

Содержание rGO в составе полимерной матрицы, масс. %	0	0,7	1,0	1,5
Степень кристалличности χ, %	0	4	6	5
Усадка, %	29 ± 4	35 ± 3	34 ± 6	33 ± 2
Степень восстановления формы, %	92 ± 4	88 ± 5	95 ± 4	98 ± 3
Реактивные напряжения, кПа	275	145	185	290

Для волокнистых скаффолдов подтверждена возможность реализации эффекта памяти формы на примере растягивающей деформации, на рисунке 8 представлена демонстрация реализации цикла эффекта памяти формы для электроформованных композиционных материалов с различным количеством функционального наполнителя



А – Первоначальная форма; Б – Термоусадка; В – Временная форма; Г – Восстановленная форма

Рисунок 8 – Фотографии электроспиннингованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO в различные этапы активации ЭПФ

. В ходе проведения цикла эффекта памяти формы был обнаружен эффект усадки скаффолда при переходе в вязкоупругое состояние, усадка составляла примерно 30 % длины образцов. Этот этап был также рассмотрен в процессе исследования эволюции структуры полимерного композиционного материала в процессе реализации ЭПФ.

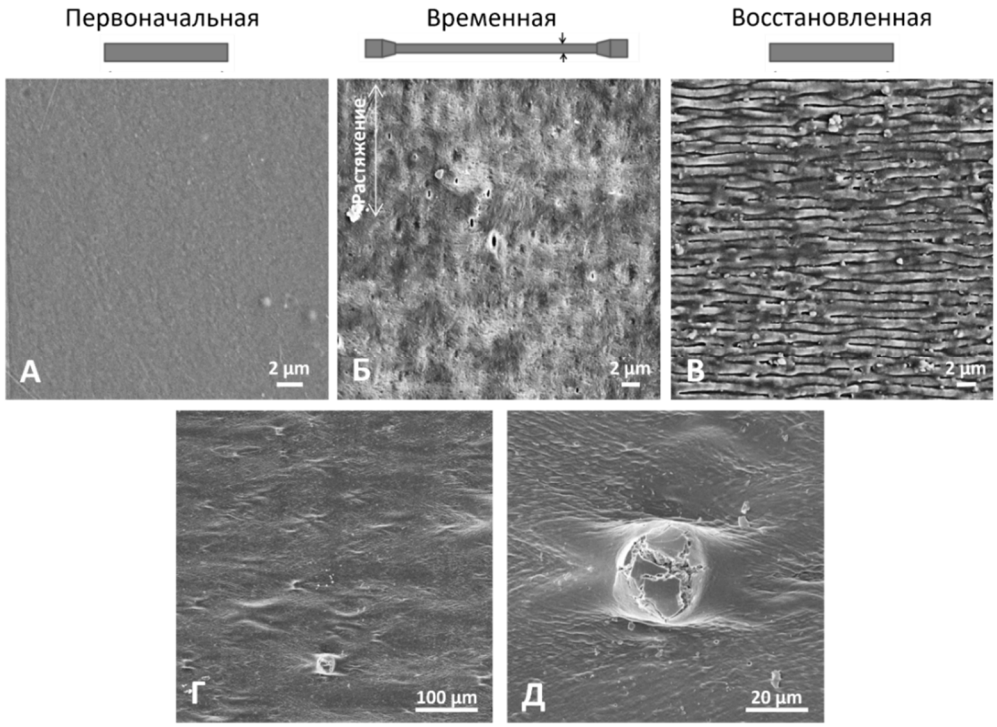
Электроформованные скаффолды ПЛА/ПКЛ/rGO показали высокую степень восстановления формы, при этом значение возрастало при увеличении количества функционального наполнителя, таблица 5. Методом ДМА были получены кривые восстанавливающих напряжений и рассчитаны их численные значения. Было показано, что при активации ЭПФ значения напряжений в 10 раз выше, чем при термоусадке. Наиболее высокое значение было зафиксировано для наиболее наполненного скаффолда.

В шестой главе продемонстрированы закономерности эволюции структуры в процессе реализации эффекта памяти формы для различных типов композиционных материалов: ПЛА/Д, ПЛА/ПКЛ/Д и ПЛА/ПКЛ/rGO. Изменения структуры при активации эффекта могут влиять на свойства, поэтому освещение этого аспекта может открыть много возможностей в управлении процессом активации эффекта памяти формы.

Деформация полимерных композиционных материалов в вязкоупругом состоянии происходит за счет эластичности аморфной неупорядоченной фазы и способности молекулярных цепей в ней перемещаться относительно друг друга. В то же время упорядоченные кристаллические области - физические узлы - пластически деформируются, что приводит к смещению, ориентации и последующему разрушению сегментов макромолекул, рисунок 9.

Для ПЛА и композиционных материалов ПЛА/Д в результате такой деформации можно наблюдать изменение ориентации ламелей и упорядочение сегментов, образование кавитаций из-за смещения упорядоченных сегментов и крейзы, то есть трещины, перпендикулярные оси растяжения, рисунок 9Б. Материал в таком состоянии имеет большую площадь поверхности относительно первоначального состояния,

энергетически более выгодного. Кроме того, в материале образуются высокие внутренние напряжения. Поэтому при повторном нагреве и переходе в вязкоупругое состояние система имеет тенденцию к снижению этих параметров за счет релаксации, что влечет за собой восстановление формы. На микрофотографиях материала в восстановленной форме не наблюдается крейзинга и кавитаций, молекулярные сегменты вокруг этих напряженных локаций схлопываются, в результате чего образуется структура, ориентированная перпендикулярно оси растяжения, рисунок 9В.



А – Первоначальная форма ПЛА; Б – Временная форма ПЛА; В – Восстановленная форма ПЛА; Г, Д – Восстановленная форма композиционного материала ПЛА/5Д

Рисунок 9 – Микрофотографии СЭМ надмолекулярной структуры ПЛА/Д с аморфно-ламеллярной структурой в процессе реализации эффекта памяти формы

На рисунках 9(Г-Д) показана надмолекулярная структура композиционного материала ПЛА с 5% масс. диопсида после восстановления формы. Показано, что дисперсный наполнитель и его агрегаты являются именно теми физическими узлами, которые обеспечивают твердую фазу вокруг них и сдерживают развитие трещин и кавитаций.

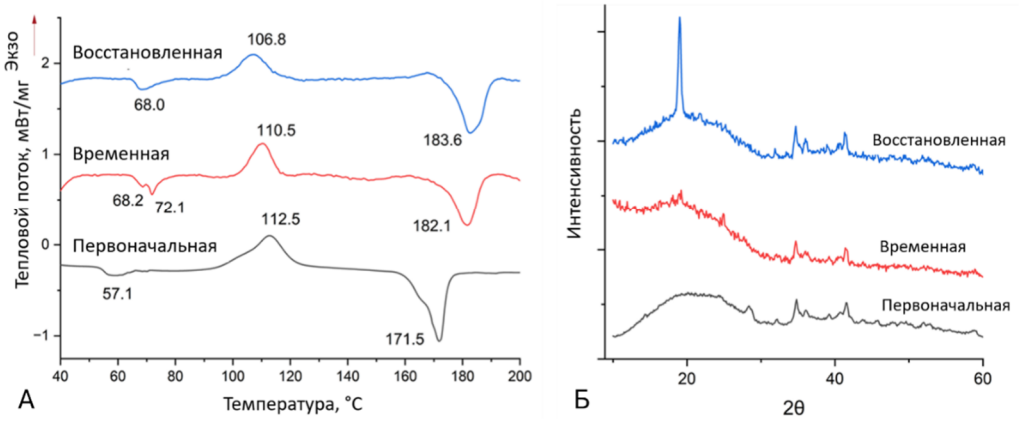
Кривые ДСК в процессе реализации эффекта памяти формы характеризуются смещением пиков плавления и стеклования в сторону более высоких температур, что свидетельствует об увеличении количества упорядоченной фазы, вызванной вынужденной ориентацией ламеллярных структур (рисунок 10А).

Те же тенденции демонстрируют дифрактограммы композиционных материалов (рисунок 10Б). Во временной форме наблюдается уменьшение аморфного гало, а в восстановленной форме наблюдается наиболее интенсивный пик $2\theta=19.4°$ (110)/(200) α-формы ПЛА.

Расчет степени кристалличности также показал рост параметра при программировании временной формы и восстановлении исходной (таблица 6). Эти данные хорошо согласуются с изменениями надмолекулярной структуры, представленными на микрофотографиях.

Для оценки корреляции степени восстановления от деформации в фиксированной форме была подготовлена серия образцов в виде пластин на растяжение

композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Диопсид с деформациями 50, 100 и 150 %, рисунок 11А. Было показано, что степень восстановления начинает снижаться при деформации в 150% и достигает 95%. При меньшем растяжении 50 и 100% восстановление происходило практически полностью.

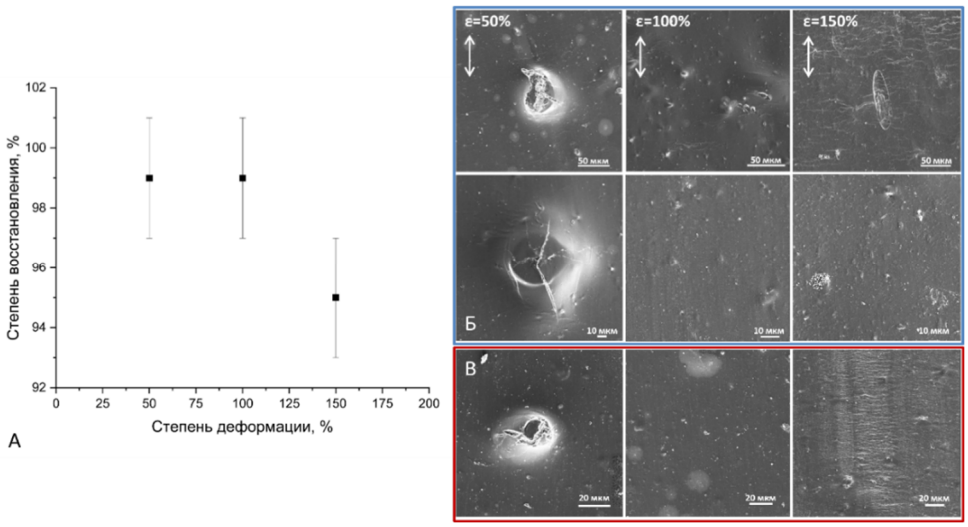


А – ДСК кривые ПЛА/5Д; Б – Дифрактограммы ПЛА/5Д

Рисунок 10 – ДСК и РФА кривые композиционных материалов ПЛА/5Д с аморфно-ламеллярной структурой в процессе реализации эффекта памяти формы

Таблица 6 – Рассчитанные значение степени кристалличности композиционных материалов на основе ПЛА в процессе реализации эффекта памяти формы χ, %

		Первоначальная форма	Временная форма	Восстановленная форма
ПЛА	ДСК	2	8	9
	РФА	6	11	17
ПЛА/5Д	ДСК	5	7	9
	РФА	5	11	16
ПЛА/ПКЛ/Д	ДСК	10	19	16



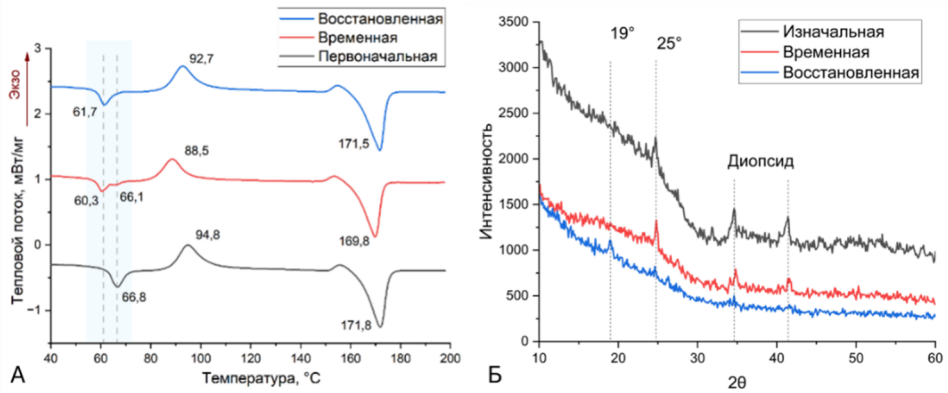
А – Зависимость степени восстановления формы от степени деформации; Б – Микрофотографии структуры во временной форме; В – Микрофотографии структуры в восстановленной форме

Рисунок 11 –Характеризация степени восстановления формы композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д при различных степенях растягивающей деформации в вязкоупругом состоянии

Указанные значения деформации приводят к различной степени изменения структуры при фиксации временной формы. На микрофотографиях композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д рисунок 11Б, можно заметить направленные вдоль оси растяжения мелкие кавитационные борозды. Причем при 50% деформации они практически незаметны, но хорошо видны при больших деформациях. На микрофотографиях с меньшим увеличением наблюдаются крейзы и трещины перпендикулярные оси растяжения. Несмотря на то, что процесс крейзинга характерен для деформированного состояния любой степени, при 150 % он выражен более ярко. Кроме того, при наибольшей деформации на поверхности наблюдаются вытянутые вдоль оси растяжения борозды. Вероятно, именно они являются визуальной составляющей пластической деформации, которая не восстанавливается при активации эффекта памяти формы. При этом для композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д дефекты и рельеф поверхности выражены значительно в меньшей степени, чем для ПЛА/Д, что является следствием пластифицирующего действия ПКЛ.

На рисунке 11В представлены микрофотографии поверхности композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д в восстановленной форме. Следует отметить, что только в случае деформации 150 % на поверхности наблюдаются полосы схлопывания структуры. В остальных случаях видимых изменений при восстановлении формы не происходило, что также может являться эффектом пластификации матрицы ПЛА.

Кривые ДСК для композиционного материала ПЛА/ПКЛ/Д в первоначальной, временной и восстановленной форме (рисунок 12) показали, что нагрев полимера в процессе фиксации временной формы приводит к перекристаллизации ПКЛ. Образованная кристаллическая фаза ПКЛ, вероятно, характеризуется более мелкими кристаллитами за счет приложенной деформации, так как наблюдается раздвоение пика плавления ПКЛ, один из которых соответствует 60,3 °С по сравнению с исходной формой (66,8 °С). При восстановлении формы снова происходит внутренняя деформация и пики снова перераспределяются путем преобладания пика плавления при 61,7 °С.



А – ДСК кривые ПЛА/ПКЛ/Д; Б – Дифрактограммы ПЛА/ПКЛ/Д

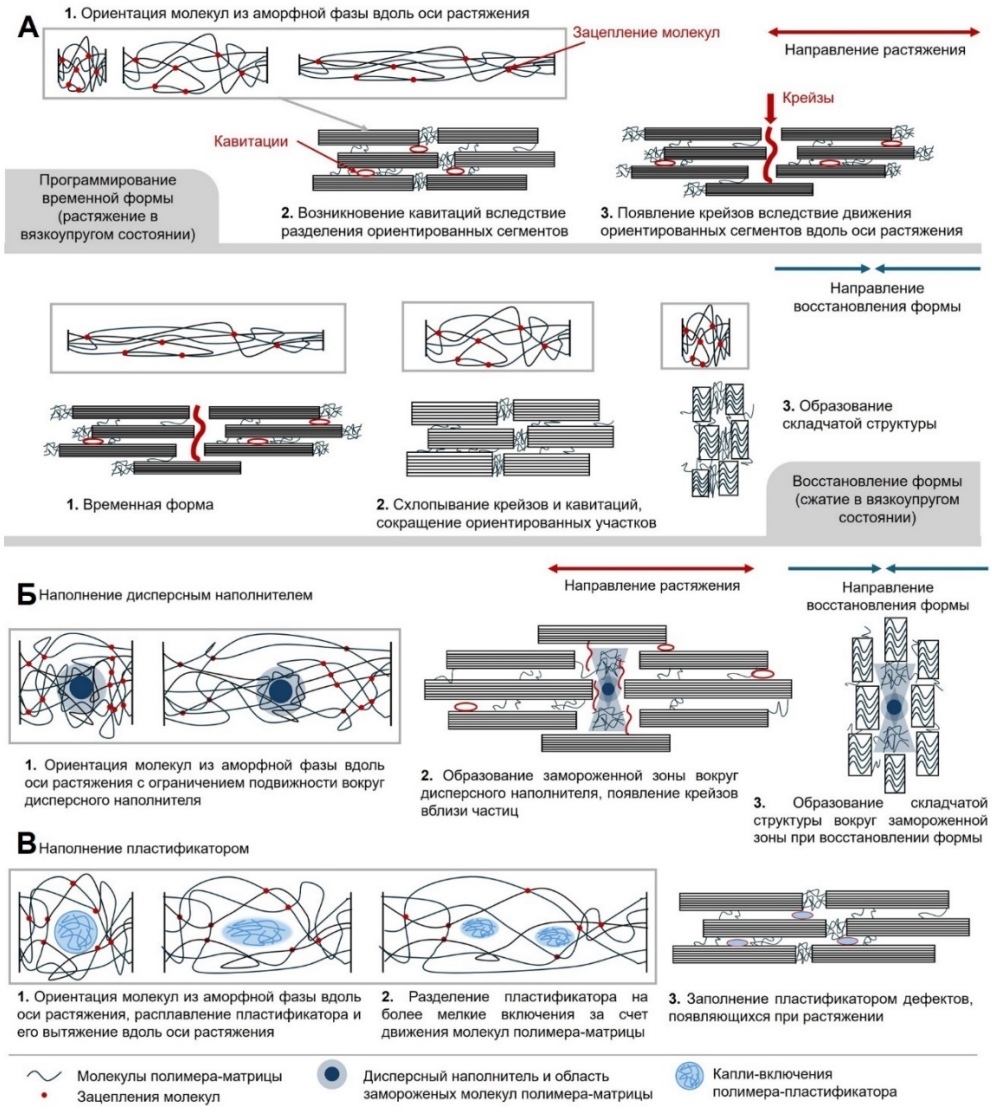
Рисунок 12 – ДСК и РФА кривые композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/Д в процессе реализации эффекта памяти формы

Наблюдаемый пик на дифрактограмме при угле 2θ = 25° наиболее вероятно характеризует ПКЛ (200). Пик немного уменьшается во временной форме, и почти исчезает в восстановленной. Эти данные хорошо согласуются с ДСК кривыми и подтверждают теорию о перекристаллизации ПКЛ в более мелкие кристаллиты, которые уже более сложно обнаружить с помощью дифрактометрии.

Результаты расчета степени кристалличности показали, что во временной форме степень кристалличности повышается до 19 %, а при восстановлении снижается до 16 %, таблица 6. Такое поведение может говорить о вкладе пластификатора в подвижность молекулярной структуры полимерной матрицы, так как больший вклад вносит именно

упорядочивание молекул при растяжении во временной форме, а не кристаллизация при повышении температуры. Это подтверждается последующим снижением степени кристалличности при восстановлении формы.

На рисунке 13 представлена физическая модель эволюции структуры в процессе реализации ЭПФ в объемных аморфных полимерных материалах на примере ПЛА, основанная на экспериментальных данных представленных в главе 6. Модель демонстрирует ориентационные процессы молекулярных цепей при одноосном растяжении в вязкоупругом состоянии, а также механизмы образования дефектов структуры во временной форме, возникающих при фрагментации и движении ориентированных ламеллярных сегментов. Модель также может учитывать внедрение в аморфную полимерную матрицу дисперсного наполнителя с низким сродством и несмешивающегося полимера пластификатора, рисунки 13Б и 13В. При наличии дисперсного наполнителя образуется замороженная зона, не подвергающаяся ориентации и растяжению, являющаяся концентратором появления крейзов. В случае пластификатора включения вытягиваются и движутся вместе с молекулами полимера-матрицы, разделяясь в процессе сегментарного движения на более мелкие включения и заполняющие возникающие дефекты (кавитации и крейзы) в микромасштабе.



А – Аморфный полимер; Б – Наполнение дисперсным наполнителем; В – Наполнение полимером-пластификатором

Рисунок 13 – Физические модели эволюции структуры в процессе реализации ЭПФ в объемных аморфных полимерных материалах на примере ПЛА

Для предсказания степени кристалличности материала в процессе его ориентационной деформации было выведено уравнение зависимости доли кристалличности от степени деформации:

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

где χ – степень кристалличности; χ_0 – степень кристалличности недеформированного материала; ε – степень деформации; k’ – коэффициент кристаллизации, зависящий от температуры, скорости деформации и параметров материала; m – коэффициент, зависящий от типа кристаллической структуры.

В результате расчета были получены значения констант k’ и m для обеих форм. Экспериментальные и смоделированные кривые показали высокую сходимость, значение коэффициента детерминации R2 для временной и восстановленной форм составило 0,9885 и 0,9808 соответственно. Оцененные параметры для обеих форм представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Параметры уравнения зависимости доли кристалличности в зависимости от степени деформации для временной и восстановленной формы

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

Значение коэффициента m согласно теоретическому расчету равно 3. Это целое число, которое соответствует ламеллярной кристаллизации, что хорошо сходится с результатами исследования морфологии и физической моделью. Также была определена пороговая деформация ε_c, меньше которой $\varepsilon < \varepsilon_c$ деформация недостаточна для ориентации молекулярных сегментов, а выше которой $\varepsilon > \varepsilon_c$ начинается быстрая ориентация. Для временной и восстановленной формы эти значения составили 80 и 75 % соответственно.

Эволюция структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO также была изучена при активации ЭПФ. Временная форма электроформованных скаффолдов предполагает отличающийся механизм деформации в вязкоупругом состоянии. В объемных материалах растяжение сразу достигается за счет подвижности молекул и их сегментов относительно друг друга. В случае рассмотрения электроформованных скаффолдов первоначальное растяжение достигается за счет вытягивания волокон относительно друг друга, а затем уже натяжение наиболее выровненных из них. На рисунке 14 представлены изображения морфологии волокнистых скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO различных составов во временной форме.

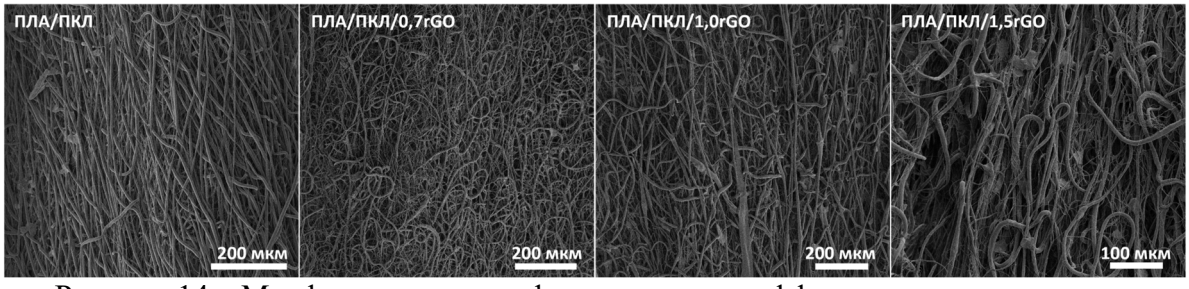
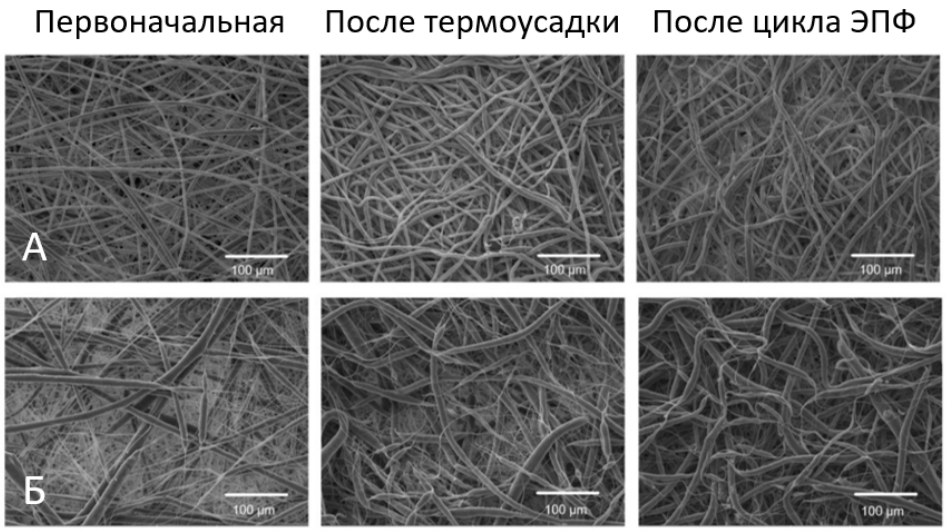


Рисунок 14 – Морфология электроформованных скаффолдов композиционных материалов ПЛА/ПКЛ/rGO во временной форме

После термоусадки микрофотографии поверхности скаффолдов показали ослабление напряжений, возникавших при процессе электроформования, волокна сжимались, утолщались и выглядели более плотными и менее натянутыми, рисунок 15. После активации цикла ЭПФ происходит небольшая деформация волокон, характеризующаяся резким уменьшением их диаметра, что наиболее отчетливо наблюдается для каркасов ПЛА/ПКЛ и ПЛА/ПКЛ/1,5%rGO.



А – ПЛА/ПКЛ; Б – ПЛА/ПКЛ/0,7rGO

Рисунок 15 – Морфология электроформованных скаффолдах композиционных материалов ПЛА-ПКЛ-rGO после термоусадки и цикла ЭПФ

РФА, ДСК и ИК-спектроскопия выявили перекристаллизацию пластификатора ПКЛ после нагрева и цикла ЭПФ с появлением более мелких кристаллитов. Результаты расчета степени кристалличности матрицы ПЛА показали, что нагрев и последующее проведение цикла ЭПФ так же, как и в случае объемных материалов приводят к повышению степени кристалличности. Наибольший показатель (10%) был выявлен у скаффолдов с высоким содержанием (1,0 и 1,5 масс. %) rGO.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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

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

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

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

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

6. Были разработаны электроформованные скаффолды с содержанием 0,7, 1,0 и 1,5 масс. % функционального наполнителя rGO на основе пластифицированного ПЛА. Было продемонстрировано, что наполнитель rGO служит центрами кристаллизации полимера и, за счет чего значительно повышаются механические свойства и реактивные напряжения. Было показано, что rGO влияет на активацию ЭПФ благодаря своим высоким теплопроводным свойствам, он способствовал размягчению полимерной матрицы, что приводило к процессам релаксации перед восстановлением. При реализации ЭПФ в электроформованных скаффолдах было показано, что при фиксации

временной формы больший вклад вносит выравнивание волокон, а только потом их растяжение. Также процессы перекристаллизации, характерные для объемных материалов, характерны для эволюции структуры электроформованных скаффолдов ПЛА/ПКЛ/rGO.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Zhukova P. et al. Polymer composite materials based on polylactide with a shape memory effect for “self-fitting” bone implants //Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 14. – С. 2367.
2. Kovaleva P. A. et al. Shape memory effect in hybrid polylactide-based polymer scaffolds functionalized with reduced graphene oxide for tissue engineering //European Polymer Journal. – 2022. – Т. 181. – С. 111694.
3. П. Ковалева и др. Влияние надмолекулярной и кристаллической структуры полилактида на реализацию эффекта памяти формы // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т. 87. – №. 6. – С. 773-779.
4. Kovaleva P. et al. Realization of the shape memory effect in a composite material PLA/Diopside with different supramolecular structures // Polymer. – 2024. – Т. 315. – С. 127831.
5. Zimina A. et al. Impact of CoFe2O4 magnetic nanoparticles on the physical and mechanical properties and shape memory effect of polylactide // Journal of Composites Science. – 2024. – Т. 8. – №. 2. – С. 48.
6. Cheremnykh A. et al. Structural changes in composite material PLA/CoFe2O4 during the realization of the shape memory effect // Materials Letters. – 2024. – Т. 372. – С. 137045.
7. А.И. Яременко и др.. IN VITRO оценка эффективности остеогенной дифференцировки клеток в присутствии пластин для костной пластики челюстей из полилактида (PLA) с различным составом. // Научно-практический журнал Институт Стоматологии. – 2024. – №2 (103). – С. 90-92
8. П. М. Качалина и др. Биологические аспекты применения композиционных материалов на основе полилактида в ортопедии // Российский биотерапевтический журнал. – 2025. – Т. 24. – С.78.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Anisimova N. et al. Applied aspects of development of shape-memory implants for arthrodesis // Russian veterinary journal. – 2025. – Т.1. – С. 6.
2. Karyagina A. et al. Hybrid implants based on calcium-magnesium silicate ceramics diopside as a carrier of recombinant BMP-2 and demineralized bone matrix as a scaffold: dynamics of reparative osteogenesis in a mouse craniotomy model //Biochemistry (Moscow). – 2022. – Т. 87. – №. 11. – С. 1277–1291.
3. Kan Y. et al. Hydrogel-inducing graphene-oxide-derived core–shell fiber composite for antibacterial wound dressing //International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Т. 24. – №. 7. – С. 6255.
4. Muratov D. S. et al. Synthesis and exfoliation of quasi-1D (Zr, Ti) S3 solid solutions for device measurements // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 815. – С. 152316.
5. Имплантат ушной раковины: пат. 2 790 402 Рос. Федерация N 2022133173; заявл. 17.12.22; опубл. 17.02.23, Бюл. N 5.
6. Нейроимплантат для восстановления спинного мозга: пат. 2829632 Рос. Федерация N 2024112435; заявл. 07.05.2024, Бюл. N 31.