

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

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»

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2026

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Разработка биорезорбируемых имплантируемых систем на основе полимеров является ведущим направлением в современной биомедицинской инженерии. Полимерные материалы, в отличие от металлических, предоставляют широкие возможности для направленной модификации свойств под задачи регенеративной медицины. Кроме того, полимеры обладают более высокой биосовместимостью, сводя к минимуму риски отторжения и воспаления, а способность некоторых из них к контролируемой биорезорбции исключает необходимость повторных операций по их удалению.

В фокусе современных исследований находятся полимеры с эффектом памяти формы (ЭПФ), способные «запоминать» временно заданную конфигурацию и возвращаться к своей первоначальной форме под воздействием внешних стимулов, таких как температура, pH, магнитное поле и т. д. Полимеры с памятью формы (ППФ) применяют при разработке медицинских устройств для минимально инвазивных хирургических процедур. Несмотря на то, что металлические сплавы с аналогичными свойствами характеризуются высокими значениями реактивных напряжений, полимерные аналоги демонстрируют значительные преимущества по степени обратимых деформаций, что минимизирует повреждающее воздействие на биологические структуры. Среди множества видов ППФ особое место занимает полилактид (ПЛА) благодаря уникальному сочетанию биосовместимости, биоразлагаемости, возможности регулирования механических характеристик, а также простотой переработки и модификации различными методами.

Для медицинского применения ПЛА важна оптимизация термоактивации ЭПФ. Хотя нагрев выше температуры стеклования  $T_g$  (~55–60 °C) активирует ЭПФ, такой 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 (НЧ) в полимерную матрицу. Этот метод обеспечивает локальный и контролируемый нагрев материала имплантата, что особенно важно для глубоко расположенных устройств, таких как клипсы для мягких тканей или стенты для кровеносных сосудов. Для дистанционной активации ЭПФ в ПЛА высокочастотным переменным магнитным полем (ВЧПМП) наибольшую эффективность демонстрируют НЧ феррита кобальта (ФК) благодаря их высокому магнитному моменту, биосовместимости и стабильности.

Однако даже при использовании косвенного нагрева магнитным полем высокая исходная температура активации ПЛА остается проблемой, что требует снижения  $T_g$  до допустимых 35–45 °C для безопасного применения в организме путем введения пластификаторов, таких как полиэтиленгликоль (ПЭГ), увеличивающих подвижность полимерных цепей. Для широкого внедрения этих перспективных материалов необходимо также решение фундаментальных задач, в частности, изучение структурных изменений на надмолекулярном уровне при реализации ЭПФ и их взаимосвязи с функциональными характеристиками, поскольку отсутствие систематических данных о влиянии состава, методов обработки и условий активации на параметры ЭПФ (степень восстановления формы, реактивные напряжения) 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 ПЭГ и НЧ ФК. 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 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 воздействия 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, индексируемых 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована значимость и актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи для ее достижения, подробно изложены элементы научной новизны, теоретическая и практическая значимость проведенного исследования, а также основные положения, выносимые на защиту, представлены подтверждения достоверности полученных результатов, перечень научных конференций, на которых обсуждались материалы исследования, и список публикаций, содержащих основные выводы работы.

**В первой главе** представлен анализ теоретических основ и современных исследований по теме работы. В рамках литературного обзора рассмотрены следующие аспекты:

- Механизм ЭПФ в полимерах, двухфазная структура (жесткая и мягкая фазы) и модели их термомеханического поведения;
- Роль надмолекулярной структуры (сферолиты, ламели, фибриллы) в реализации ЭПФ и методы её исследования (ДСК, РФА, электронная микроскопия);
- Химическое строение, кристаллические модификации, термомеханические свойства ПЛА, его преимущества и ограничения;
- Композиционные материалы на основе ПЛА: полимерные, керамические и магнитные наполнители, методы получения;
- Применение композиционных материалов на основе ПЛА в биомедицине.

**Во второй главе** описаны применяемые в исследовании материалы, методики получения композиционных материалов и изготовления экспериментальных образцов, а также методы исследования и анализа полученных результатов.

В работе в качестве полимерной основы использовали ПЛА марки Ingeo 4032D (молекулярная средневесовая масса 110 кг/моль, NatureWorks LLC, США), а в качестве пластификатора – полиэтиленгликоль ПЭГ 4000 (молекулярная масса 4 кг/моль, Sigma-Aldrich Company LLC, США). Для дистанционной активации ЭПФ в ВЧПМП в полимерную матрицу добавляли НЧ ФК ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), синтезированные в лаборатории «Биомедицинские наноматериалы» НИТУ МИСИС методами термического разложения (ФК-т) и соосаждения (ФК-с). Получение композиционных материалов осуществляли методами литья из раствора и экструзии на двухшнековом микрокомпаундере HAAKE MiniLab II (Thermo Fisher Scientific, США). Для модификации надмолекулярной структуры проводили изотермический отжиг при 130 °C.

Исследование структуры и свойств материалов проводили с использованием комплекса методов. Тепловые свойства и степень кристалличности определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch, Германия). Морфологию и надмолекулярную структуру изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах Tescan Vega 3 (Tescan Group, Чехия) и Helios G4 PFIB UXe, а также методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на микроскопе Altami Poland 3 (ООО «Альтами», Россия). Кристаллическую структуру

анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН (АО «ИЦ «Буревестник», Россия). Оценку параметров ЭПФ проводили с использованием «U-shape» теста и динамического механического анализа на приборе DMA Q800 (TA Instruments, США). Активацию ЭПФ в ВЧПМП исследовали в кювете генератора TOR UltraHT (ООО «Наноматериалы», Россия) с регистрацией температурного отклика тепловизором Seek Thermal (США). Для демонстрации потенциального биомедицинского применения был проведен эксперимент на модели тонкого кишечника мыши с использованием деформированных клипс ПЛА/ФК, которые восстанавливали свою исходную форму в ВЧПМП, обеспечивая сжатие ткани. Биосовместимость оценивали *in vitro* с помощью MTS-, LDH- и резазуринового тестов, а также анализа гемолитической активности; измерения проводили на планшетном спектрофотометре Multiskan GO и ридере Varioskan LUX (Thermo Fisher Scientific, США). Все исследования *in vitro* проводили с одобрения Локального этического комитета ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» (решение № 2021–17 от 5 октября 2021 г.) в соответствии с Директивой 2010/63/ЕС.

**В третьей главе** приведены результаты исследования влияния условий кристаллизации и стеклования на проявление ЭПФ в композиционных материалах на основе ПЛА и НЧ ФК, а также анализ условий активации ЭПФ. Методами ДСК и электронной микроскопии исследованы морфологические особенности композиционных материалов ПЛА/ФК, полученных методами экструзии и литья из раствора. Быстрое охлаждение расплавленного полимера при экструзии приводит к преобладанию аморфной структуры с низкой степенью кристалличности (от 1,6 % для ненаполненного ПЛА до 27,0 % для композиционного материала с 10 масс. % НЧ ФК-с). Микроструктура, исследованная методом СЭМ с травлением поверхности, демонстрирует развитый микрорельеф, обусловленный вытравливанием аморфной фазы (Рисунок 1А). Увеличение содержания наполнителя в композиционном материале повышает степень кристалличности полимерной матрицы и приводит к появлению упорядоченных областей в надмолекулярной структуре. Направленность структурных элементов обусловлена вытяжкой расплава, намоткой на бобину и быстрой кристаллизацией. Результаты расчета степени кристалличности для всех материалов представлены в Таблице 1.

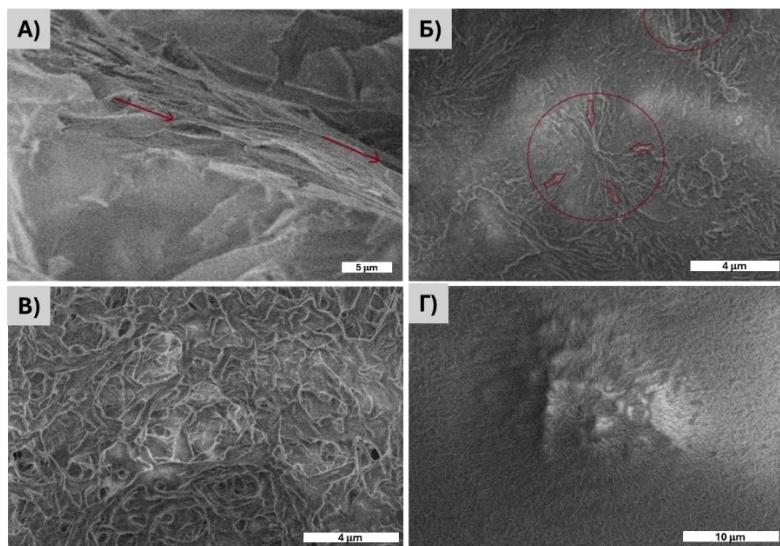


Рисунок 1 – Надмолекулярная структура образцов, полученных различными методами

Таблица 1 – Значения степени кристалличности, рассчитанной по результатам ДСК, для образцов, полученных различными методами

Доля наполнителя, % масс.	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

Температурная обработка экструдированных образцов (отжиг) приводит к существенному повышению кристалличности полимерной матрицы до 52,9–58,3 %, что, в свою очередь, изменяет ее надмолекулярную структуру. Как видно из Рисунка 1Б, перекристаллизация сопровождается увеличением количества ламелей, их более равномерным расположением, а также появлением зон зарождения сферолитов. Такое перераспределение структурных элементов затрудняет фиксацию временной формы материала и его возвращение к исходной конфигурации.

При изготовлении композиционных материалов методом литья из раствора кристаллизация протекает медленнее из-за продолжительного времени испарения растворителя, что способствует образованию термодинамически стабильных кристаллических областей и формированию более развитой сферолитной надмолекулярной структуры (Рисунок 1В). Увеличение содержания наполнителя приводит к повышению степени кристалличности, что, в свою очередь, приводит к увеличению размера и количества сферолитов в материале. Последующий изотермический отжиг литьих образцов также приводит к формированию высокоупорядоченной сферолитной структуры с радиально расходящимися ламелями (Рисунок 1Г), что значительно повышает жесткость и хрупкость материала. Материалы с такой структурой демонстрируют низкую способность к реализации ЭПФ.

ЭПФ композиционных материалов на основе ПЛА, содержащих различное количество НЧ ФК, был оценен с помощью «U-shape» теста. Все экструдированные образцы, за исключением ПЛА с 10 масс. % ФК-с, демонстрировали хорошую способность фиксировать временную форму и возвращать исходную. Образцы с 10 масс. % ФК-с показали неполное восстановление формы при хорошей фиксации временной. Это связано с ограниченной подвижностью молекулярных цепей, обусловленной высокой долей кристаллической фазы в материале.

На пластинках ПЛА, содержащих ФК-т, полученных методом литья из раствора до и после отжига, при фиксации временной формы появлялся залом, при этом даже при значительной степени кристалличности наблюдалось восстановление формы. Эти данные показывают, что сферолитная структура при высокой степени кристалличности обеспечивает лучшую фиксацию и восстановление формы, так как кристаллические области концентрируются точечно. Однако ПЛА с содержанием ФК-т более 1 масс. % подвержены хрупкому разрушению.

На Рисунке 2 представлены количественные результаты «U-shape» теста. Гистограмма, представленная на Рисунке 2А, показывает, что отжиг снижает способность восстанавливать форму на 20–25 % независимо от метода получения. Это объясняется усиленной кристаллизацией ПЛА при отжиге. Для композиционных материалов оценка восстановления формы оказалась невозможна ввиду их хрупкости. На Рисунке 2Б показано, что добавление 1 масс. % НЧ ФК-с не влияет на восстановление формы, но при увеличении доли наполнителя до 5–10 масс. % коэффициент снижается. Вероятно, это связано с ростом кристаллической фазы, ограничивающей подвижность полимерных цепей.

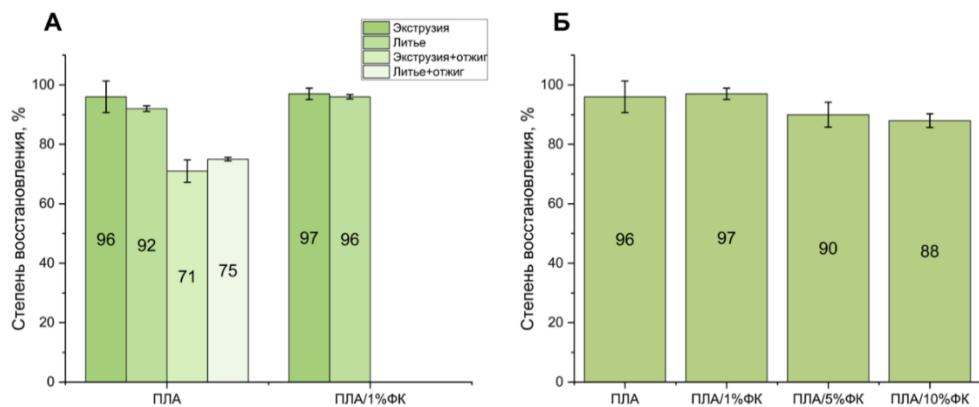


Рисунок 2 – Значения степени восстановления формы, рассчитанные при проведении «U-shape» теста

ЭПФ можно охарактеризовать с помощью таких параметров, как способность фиксировать временную форму, степень восстановления постоянной формы, реактивные напряжения и температура начала восстановления формы. Композиционные материалы с низкой степенью кристалличности и малым количеством частично упорядоченных ламелей демонстрируют наилучшие показатели фиксации временной формы и восстановления исходной формы. Такие материалы могут быть получены методом экструзии. Другие структуры, характеризующиеся высокой степенью кристалличности, отличаются либо большим количеством упорядоченных ламелей (экструзия с последующим отжигом), либо сферолитной структурой (литье из раствора с отжигом и без). В этих случаях затруднено движение молекулярных цепей, что может привести к снижению гибкости и даже хрупкости материала. В связи с этим были исследованы реактивные напряжения и температура начала восстановления формы для экструдированных композиционных материалов на основе ПЛА без отжига. Результаты, представленные в Таблице 2, показали, что добавление НЧ ФК-с повышает степень кристалличности материала, что приводит к увеличению реактивных напряжений. При этом температура начала восстановления формы снижалась с увеличением количества частиц ФК-с.

Исследование методом ДМА проводилось только для экструдированных образцов, которые поддавались растяжению. Результаты показали, что температура начала восстановления деформации снижалась с увеличением массовой доли НЧ ФК-с в матрице ПЛА. Для всех образцов наблюдался процесс релаксации при постепенном нагреве, что выражалось в снижении значения напряжений в сторону отрицательных значений. Анализ показал, что реактивные напряжения возрастили с увеличением массовой доли НЧ и достигали 3,6 МПа при максимальной концентрации наполнителя.

Таблица 2 – Значения изменений возвращающих напряжений и температуры начала активации ЭПФ для образцов ПЛА/ФК с различным содержанием феррита кобальта

Содержание ФК-с, % масс.	0	1	5	10
Изменение реактивных напряжений, МПа	3,1	3,2	3,5	3,6
Температура начала активации ЭПФ, °C	61,7	60,8	60,1	59,5

Кроме того, методом ДМА была определена кажущаяся энергия активации ЭПФ. Исследование температурных зависимостей упругих характеристик (динамического модуля упругости, модуля потерь и  $\tan \delta$ ) выполнялось по методике двухточечного изгиба в температурном интервале от 26 до 80 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин. В качестве параметров колебательного воздействия были выбраны амплитуда 0,1 % и частота 3 Гц. Полученные зависимости механических параметров при фиксированной частоте 3 Гц визуализированы на Рисунке 3.

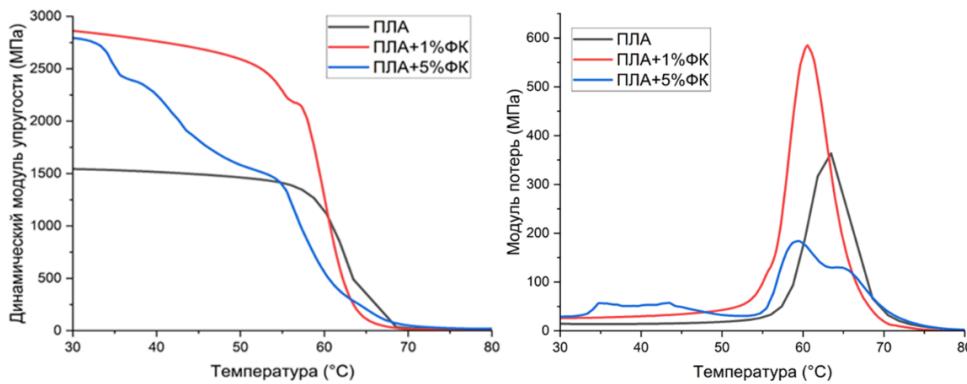


Рисунок 3 – Графики динамического модуля упругости и модуля потерь при частоте 3 Гц для композиционных материалов на основе ПЛА с ферритом кобальта

Методом ДМА определены динамический модуль упругости ( $G'$ ), характеризующий упругую составляющую поведения материала, и модуль потерь ( $G''$ ), отражающий вязкостные свойства. Введение НЧ ФК в матрицу ПЛА приводит к почти двукратному росту  $G'$ , что свидетельствует об усилении упругих свойств композиционного материала. На кривых появляется дополнительная область после перехода в вязкоупругое состояние, вероятно, связанная с межкристаллитной деформацией вследствие увеличения степени кристалличности. Пик модуля потерь возрастает по интенсивности и смещается в низкотемпературную область.

Для композиционного материала ПЛА/ФК-с (5 масс. %) модуль накопления показывает сложную зависимость: переход в вязкоупругое состояние при 55–60 °C предшествуют два перегиба при 30–40 °C, что может быть обусловлено локальной релаксацией напряжений в процессе переработки.

Для точной оценки энергетического состояния системы и расчета энергии активации ключевое значение имеет тангенс угла механических потерь ( $\tan \delta$ ), определяемый как отношение модуля потерь к модулю упругости (1).

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (1)$$

Кривая тангенса угла потерь ( $\tan \delta$ ) имеет характерный пик, положение и форма которого определяются релаксационными свойствами материала. В застеклованном состоянии (область до пика) преобладает упругая деформация с минимальными значениями  $\tan \delta$ , поскольку сегменты макромолекул фиксированы. В высокоэластической области (после пика) подвижность сегментов снижает внутреннее трение, что также приводит к малым значениям  $\tan \delta$ . Максимум механических потерь наблюдается в переходной вязкоупругой зоне, где энергия расходуется на необратимую деформацию и релаксационные процессы.

Пик на кривой соответствует максимальному энергорассеянию при релаксационном переходе. Его положение, обычно соответствующее температуре стеклования, зависит от частоты нагружения, поэтому температура стеклования характеризуется определенным температурным диапазоном. Для определения кажущейся энергии активации ЭПФ были получены температурные зависимости  $\tan \delta$  при частотах 3, 5, 7 и 10 Гц. Анализ положения максимумов проводили с применением уравнения Аррениуса (2):

$$\ln f = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

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

Линия тренда, проведенная через экспериментальные точки, образует прямую, угол наклона которой определяет величину кажущейся энергии активации ЭПФ. В Таблице 3 приведены данные сдвига  $\tan \delta$  и результаты аппроксимации пиковых значений для различных композитных систем.

Таблица 3 – Расчёт кажущейся энергии активации с помощью ДМА для экструдированных образцов ПЛА и ПЛА/феррит кобальта

	$\ln(f)/(1/T)$	$E_a, \text{Дж}/\text{моль}$
ПЛА	-11186	<b>93 000</b>
ПЛА/ФК-с 1 масс. %	-13975	<b>116 188</b>
ПЛА/ФК-с 5 масс. %	-19246	<b>160 011</b>

Энергия активации перехода характеризует энергетический барьер, необходимый для преодоления молекулярными структурами в процессе релаксационных переходов, включая  $\alpha$ -релаксацию, соответствующую стеклованию, и  $\beta$ -релаксацию, связанную с подвижностью малых сегментов цепей.

Для композиционных материалов ПЛА/ФК установлен рост кажущейся энергии активации с увеличением концентрации дисперсной фазы. Данная зависимость отражает необходимость преодоления повышенного энергетического барьера для инициирования релаксационных процессов, обеспечивающих переход системы в термодинамически равновесное состояние. Наблюдаемый эффект объясняется ограничением сегментальной подвижности макромолекул полимера наночастицами наполнителя.

Таким образом, установлена прямая взаимосвязь между методом получения, термообработкой, формируемой надмолекулярной структурой и параметрами ЭПФ. Наибольший потенциал для применения в системах с ЭПФ показали экструдированные композиционные материалы с содержанием ФК до 5 масс. %, не подвергшиеся отжигу.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования изменений надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе ПЛА с добавлением 1 масс. % НЧ ФК в процессе реализации эффекта памяти формы. Для этого изучали надмолекулярную структуру образцов, полученных методами экструзии и литья из раствора, а также оценивали степень кристалличности и механизмы деформации и восстановления формы. Данный состав был выбран исходя из результатов визуализации структуры на предыдущем этапе исследования и высокой способности восстанавливать форму при различных методах переработки. Рассматривались три конфигурации материала, относящиеся к реализации эффекта памяти формы: первоначальная, временная и восстановленная форма.

Временная форма фиксировалась по методике пробоподготовки образцов для ДМА: пластинки размером  $30 \times 5 \times 1$  мм нагревались в воде до  $70^\circ\text{C}$  (выше температуры перехода в вязкоупругое состояние), растягивались на 100 % от первоначальной длины и охлаждались в растянутом виде при сохранении нагрузки. Для восстановления формы образцы повторно погружались в воду, нагретую выше температуры перехода в вязкоупругое состояние.

По данным РГА и ДСК была оценена степень кристалличности композиционного материала ПЛА/ФК 1 масс. %. Результаты расчёта по обоим методам сведены в Таблицу 4 и демонстрируют хорошую сходимость. Из характера кривых ДСК видно, что экструдированный материал в исходном состоянии характеризуется преимущественно

аморфной структурой. На термограмме наблюдается перегиб при 63 °C, соответствующий переходу в вязкоупругое состояние, и выраженный пик холодной кристаллизации в области 110–120 °C, что указывает на кристаллизацию при нагреве ранее аморфных областей полимера. Степень кристалличности экструдированного аморфного материала, рассчитанная по данным ДСК и РФА, составила 7,6 и 7,2 % соответственно. Для композиционного материала ПЛА/ФК 1 масс. % также установлено, что при отжиге экструдированного образца основной образующейся при кристаллизации фазой являются  $\alpha$ -кристаллы полилактида с малой долей  $\beta$ -фазы, о чём свидетельствует двойной пик плавления на кривых ДСК с максимумами в областях около 160 и 170 °C и соответствующие дифракционные максимумы на рентгенограммах (Рисунок 4).

Таблица 4 – Значения степени кристалличности композиционного материала ПЛА/ФК 1 % масс., полученного разными методами в различных конфигурациях

	Первоначальная		Временная форма XRD	Восстановлен ная форма XRD	Отжиг	
	DSC	XRD			DSC	XRD
Экструзия	7,6	7,2	9,5	7,8	52,8	57,6
Литье	17,2	28,0	37,9	33,5	44,0	51,6

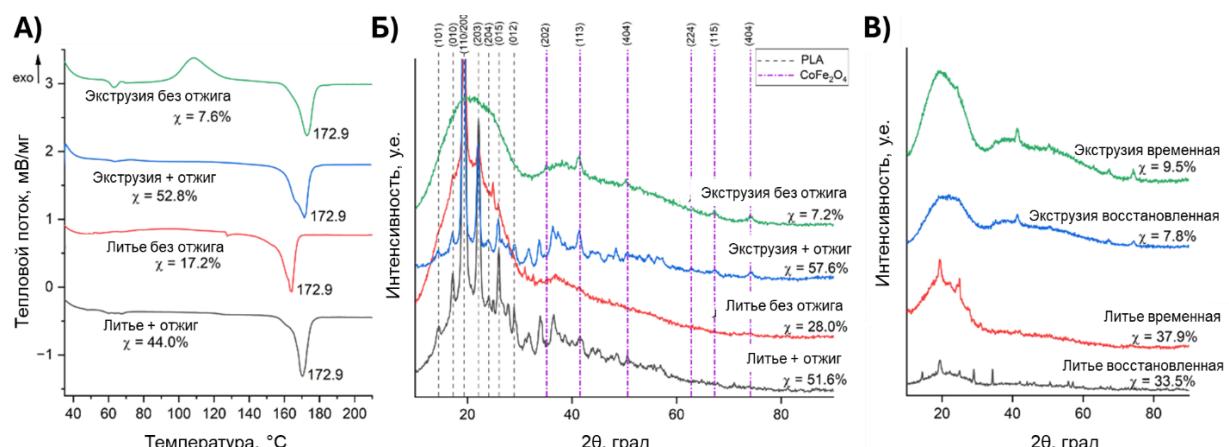


Рисунок 4 – Кривые ДСК и дифрактограммы композиционных материалов ПЛА/ФК 1 % масс., полученных различными методами

После отжига экструдированного материала пик холодной кристаллизации не наблюдается, что указывает на упорядочение молекулярных цепей и формирование развитой кристаллической структуры. Степень кристалличности экструдированного материала после отжига составила 52,8 и 57,6 % при исследовании методами ДСК и РФА соответственно, а микроструктура, как можно видеть из Рисунка 5А, Г становится более упорядоченной.

Для композиционных материалов, полученных методом литья из раствора, характерен иной тип надмолекулярной организации по сравнению с экструдированными образцами. До отжига рентгеновская дифракция фиксирует широкое аморфное гало с наложенными на него слабо выраженными пиками  $\alpha$ -фазы ПЛА, что свидетельствует о наличии кристаллической составляющей при её сравнительно низкой доле (17,2 и 28,0 % по данным ДСК и РФА соответственно) и о существенной доле аморфной фазы. На СЭМ-изображениях таких образцов (Рисунок 5Б) чётко оформленных элементов надмолекулярной структуры не наблюдается, поэтому для уточнения морфологии дополнительно применяли поляризационную оптическую микроскопию, которая

позволила выявить кристаллические области в виде радиальных сферолитов в присущей им форме «мальтийских крестов» со средним размером порядка 20 мкм (Рисунок 5В). После отжига степень кристалличности литых образцов возрастает до 44,0 % по данным ДСК и до 51,6 % по данным РФА, а сферолиты становятся отчётливо различимыми как при исследовании методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 5Д), так и поляризационной оптической (Рисунок 5Е). При этом их средний размер увеличивается примерно до 100 мкм. Такой рост размеров и контрастности сферолитов указывает на протекание интенсивных процессов перекристаллизации при термообработке.

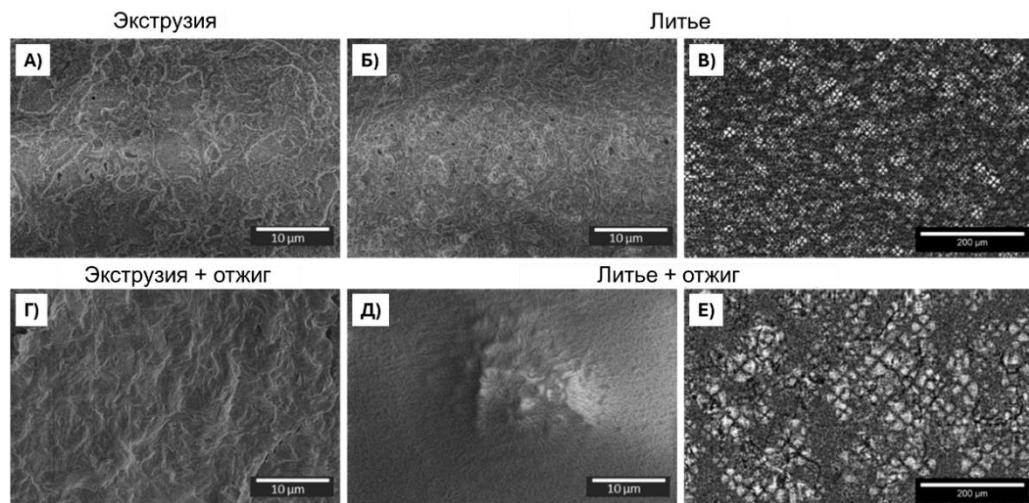


Рисунок 5 – Микрофотографии надмолекулярной структуры композиционного материала ПЛА/ФК 1 масс. %, полученные различными методами: А) экструзией; Б-В) литьем из раствора; Г) экструзией с отжигом; Д-Е) литьем из раствора с отжигом

На основании результатов «U-shape» теста и динамического механического анализа для исследования структурных преобразований при активации эффекта памяти формы были отобраны материалы, полученные методом экструзии и литья из раствора без последующей термической обработки. Временная конфигурация формируется путём деформирования материала в вязкоупругом состоянии с последующей фиксацией напряжения в процессе охлаждения. Микрофотографии надмолекулярной структуры (Рисунок 6) показывают, что при такой деформации реализуются процессы кавитации и крейзинга. Кавитация, проявляющаяся образованием полостей, более характерна для экструдированного аморфного материала, тогда как крейзинг, визуально воспринимаемый как «растрескивание», связан со структурной неоднородностью и различием механических свойств аморфной и кристаллической фаз.

Деформация в вязкоупругом состоянии обусловлена упругими свойствами аморфной фазы и подвижностью незакристаллизованных молекулярных цепей. Твёрдая кристаллическая фаза деформируется вынужденно, что приводит к смещению и ориентации макромолекулярных сегментов и может сопровождаться их разрушением. В зоне трещины формируются ориентированные полимерные тяжи, наблюдаемые как в экструдированных, так и в литых образцах. В экструдированных образцах верхушки крейзов выражены слабее, тогда как в литых материалах сферолиты выступают центрами их образования – от них отходят расходящиеся крейзы, ориентированные вдоль оси растяжения, а также перпендикулярные ей полосы, сконцентрированные вокруг сферолитов как области зарождения новых крейзов.

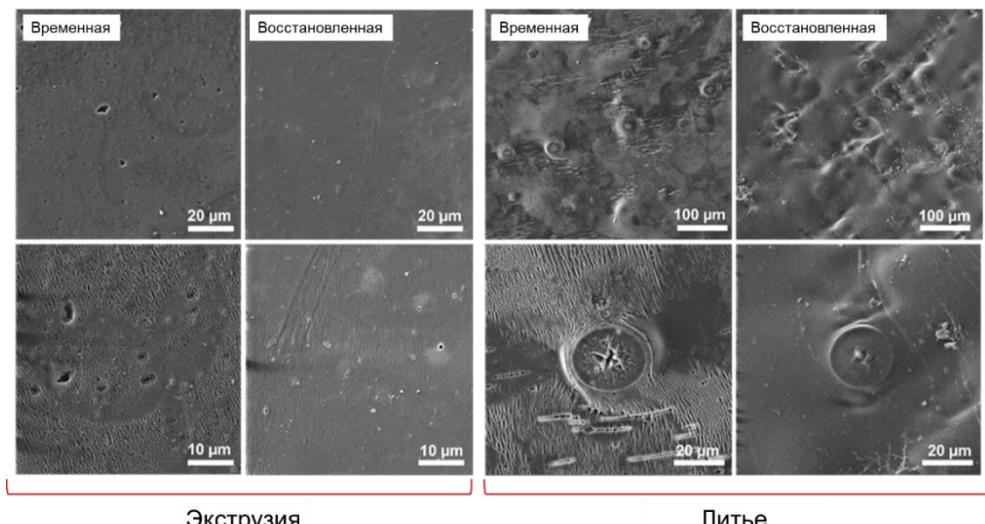


Рисунок 6 – Надмолекулярная структура экструдированного композиционного материала ПЛА/ФК 1 % масс. во временной и восстановленной форме

Согласно дифрактограммам материалов во временной форме, степень кристалличности в этом состоянии возрастает, что согласуется с упорядочением структуры при крейзинге и развитием ориентированных кристаллических участков. Такая конфигурация материала характеризуется увеличенной площадью поверхности, высокой поверхностной энергией и внутренними напряжениями, возникшими при деформации. При нагреве и переходе в вязкоупругое состояние система стремится к снижению этих параметров за счёт релаксации и восстановления формы. В процессе восстановления трещины «самозалечиваются» (схлопываются) с сохранением ориентированной структуры, а уменьшение аморфного гало на дифрактограмме восстановленных образцов свидетельствует о переходе системы в более кристаллическое состояние.

Было показано, что изменение степени кристалличности при переходе от первоначальной к временной, а затем к восстановленной форме хорошо коррелирует с наблюдаемыми на микрофотографиях изменениями надмолекулярной структуры. Для экструдированных образцов рост степени кристалличности сопровождается уменьшением доли аморфного гало и появлением более выраженных дифракционных максимумов, а для литьих материалов – укрупнением и упорядочением сферолитов. Это подтверждает, что реализация эффекта памяти формы связана с перераспределением вкладов аморфной и кристаллической фаз, зафиксированным как методами ДСК и РФА, так и методами электронной и поляризационной микроскопии.

**В пятой главе** представлены результаты комплексного изучения влияния пластификатора ПЭГ и НЧ ФК на структурные, теплофизические и функциональные характеристики, а также ЭПФ композиционных материалов на основе ПЛА.

Исследование морфологии композиционных материалов ПЛА/ПЭГ, полученных методами литья из раствора и экструзии, показало формирование в матрице ПЛА округлых микровключений ПЭГ, размер которых возрастает от 1–2 мкм при 10 масс. % до 4–5 мкм при 15 масс. % (Рисунок 7А,Б). Анализ протравленных поверхностей (Рисунок 7В,Г) показал, что при 10 масс. % ПЭГ сохраняется сферолитная структура (15–20 мкм), тогда как при 15 масс. % формируется неупорядоченная пористая морфология, что свидетельствует о переходе от нуклеирующего эффекта к доминированию пластифицирующего действия.

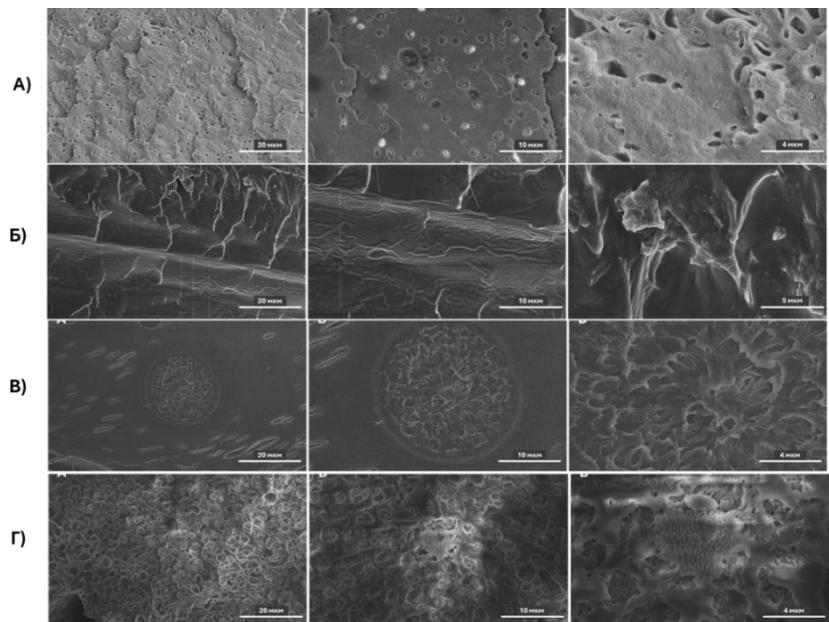


Рисунок 7 – Микрофотографии квазихрупкого скола композиционного материала на основе ПЛА, полученного методом литья из раствора (А) и экструзии (Б) и протравленных поверхностей образцов, полученных при литье из раствора (В) и экструзии (Г)

Анализ методом ДСК показал, что введение ПЭГ в композиционный материал на основе ПЛА приводит к последовательному снижению температуры стеклования по сравнению с исходным полимером: от 63,4 °C для чистого ПЛА до 48,5 °C при содержании ПЭГ 15 масс. %, что связано с ростом сегментальной подвижности макромолекул и ослаблением межмолекулярных взаимодействий. Одновременно уменьшается температура плавления с 171,7 °C до 159,7 °C, что отражает изменение условий кристаллизации ПЛА в присутствии пластификатора. Степень кристалличности композиционных материалов ПЛА/ПЭГ, рассчитанная по данным ДСК и приведённая в Таблице 5, достигает максимального значения 43,7 % при содержании ПЭГ 5 масс. %, когда диспергированные микровключения пластификатора выполняют роль центров гетерогенной кристаллизации, а при дальнейшем увеличении концентрации ПЭГ до 20 масс. % снижается до 20,4 %, что свидетельствует о том, что по мере роста содержания пластификатора его пластифицирующее действие и увеличение доли аморфной фазы начинают преобладать над процессами кристаллизации полилактида

Таблица 5 – Рассчитанные значения степени кристалличности композиционных материалов ПЛА/ПЭГ, %

Композиционный материал	ПЛА	ПЛА/ПЭГ 95/5	ПЛА/ПЭГ 90/10	ПЛА/ПЭГ 85/15
Литье из раствора	40,6	43,7	27,7	20,4
Экструзия	1,6	4,9	7,1	6,4

Исследование эффекта памяти формы методом «U-shape» показало, что композиционные материалы ПЛА/ПЭГ, полученные методом экструзии, в целом характеризуются более высокой степенью восстановления формы по сравнению с материалами, изготовленными литьём из раствора, что согласуется с более однородной аморфно-кристаллической структурой экструдированных образцов. Установлено, что для экструдированных материалов увеличение массовой доли ПЭГ приводит к снижению степени восстановления формы, поскольку рост пластичности и уменьшение жёсткой фазы затрудняют накопление и высвобождение упругой энергии при цикле деформация–восстановление. Для литьевых материалов картина иная: добавление ПЭГ частично

«разжижает» жёсткую сферолитную структуру, снижает долю непрерывного кристаллического каркаса и повышает подвижность макромолекул ПЛА, что при умеренных содержаниях пластификатора способствует увеличению степени восстановления формы. Тем не менее даже при содержании ПЭГ 20 масс. % максимальное значение степени восстановления не превышает 77 %, что в совокупности с более предсказуемым поведением экструдированных образцов послужило основанием для выбора именно экструдированных композиционных материалов в качестве основы для дальнейшего усложнения системы за счёт введения наночастиц феррита кобальта.

По данным результатов динамического механического анализа (Рисунок 8А,Б) введение 5 масс. % ПЭГ приводит к увеличению динамического модуля упругости до 2,7 ГПа за счёт кристаллизации ПЛА на поверхности диспергированных микровключений ПЭГ, тогда как дальнейшее повышение содержания ПЭГ снижает модуль до 1,4 ГПа при 15 масс. %. Исчезновение плато стекловидности и переход к кожеподобной упругости в диапазоне 30–40 °С, а также сдвиг максимума модуля потерь с 63 °С до 45 °С свидетельствуют об усилении сегментальной подвижности и полной смешиваемости ПЛА и ПЭГ. Максимум модуля потерь 430 МПа достигается при 5 масс. % ПЭГ и уменьшается до 150 МПа при дальнейшем росте содержания пластификатора.

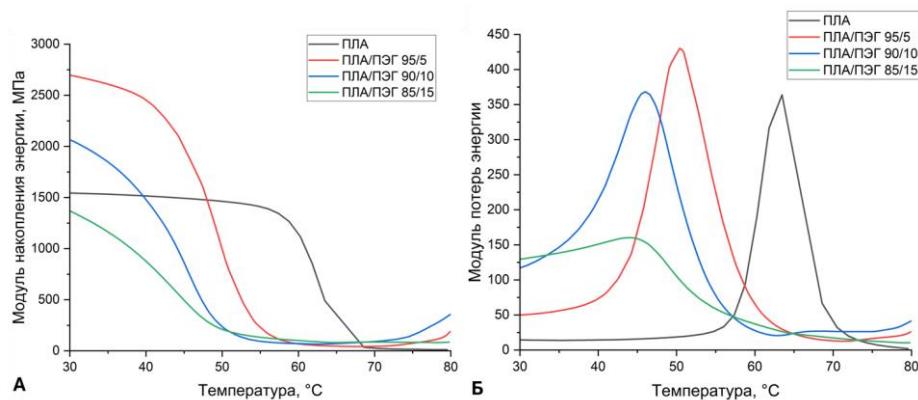


Рисунок 8 – Динамический модуль упругости (А) и модуль потерь энергии (Б) композиционных материалов ПЛА/ПЭГ

Исследование изменения реактивных напряжений показало, что введение ПЭГ уменьшает жёсткость композиционного материала. Для состава ПЛА/ПЭГ 5 масс. % значение реактивных напряжений составляет 2,6 МПа (снижение примерно в 1,5 раза по сравнению с ПЛА), а при содержании ПЭГ 10–15 масс. % не превышает 0,8 МПа. Смещение значений реактивных напряжений в отрицательную область связано с термическим расширением матрицы ПЛА, а уменьшение амплитуды этого эффекта с ростом содержания ПЭГ обусловлено релаксационными процессами, инициируемыми плавлением диспергированных микровключений пластификатора. Это согласуется с данными ДСК и подтверждает влияние ПЭГ на кристалличность и термомеханическое поведение композиционных материалов ПЛА/ПЭГ.

Для повышения функциональных характеристик в композиционный материал ПЛА/ПЭГ были введены наночастицы ФК-с (5 масс. %). Результаты исследования протравленных поверхностей образцов методом СЭМ (Рисунок 9А,Б) показали разупорядоченную структуру с пустотами, заполненными каплями ПЭГ, и отдельными упорядоченными кристаллическими элементами (ламели размером 1–5 мкм), вероятно образующимися при кристаллизации ПЛА вокруг частиц наполнителя. Исследование квазихрупкого скола (Рисунок 9В,Г) выявило пластичное поведение, развитую шероховатость и фибрillлярные структуры вблизи частиц и их агломератов. По данным ДСК температура активации для трёхкомпонентного композиционного материала ПЛА/ПЭГ/ФК составляет 49,7 °С (ближко к ПЛА/ПЭГ), а температура максимума холодной

криSTALLизации 115,2 °C близка к значениям для ПЛА/ФК, что свидетельствует о доминировании нуклеирующего эффекта наполнителя. Степень кристалличности при этом равна 8,34 %, что указывает на преобладание аморфной фазы.

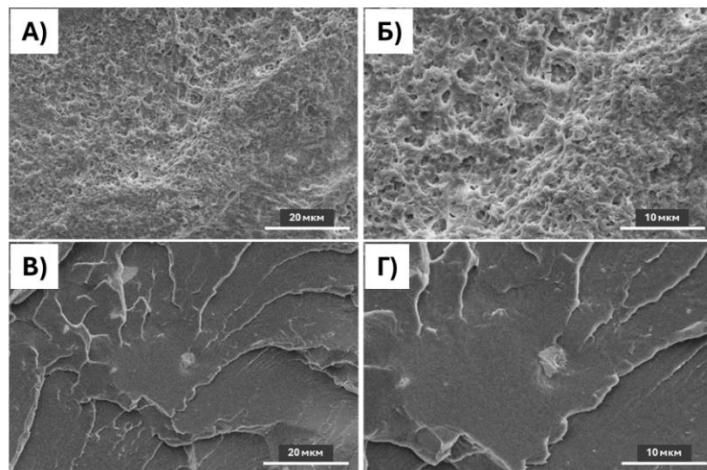


Рисунок 9 – Микрофотографии протравленных поверхностей (А, Б) и квазихрупкого скола (В, Г) композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК, полученных методом экструзии

Результаты исследования эффекта памяти формы для трёхкомпонентной системы методом «U-shape» показали, что по отдельности НЧ ФК и ПЭГ снижают степень восстановления формы (до 88 и 86 % соответственно), тогда как их совместное введение обеспечивает степень восстановления 91 %, что выше, чем у ПЛА (90 %). Анализ кривых реактивных напряжений (Рисунок 10А) показал, что добавление НЧ ФК-с в ПЛА повышает реактивные напряжения на 15–20 % (с 2,8 до 3,3 МПа) за счёт образования в структуре материала дополнительных физических узлов сцепления макромолекул и ограничения подвижности их цепей, тогда как ПЭГ снижает этот показатель до 2,1 МПа. В трёхкомпонентном композиционном материале наблюдается компенсационный эффект: НЧ ФК-с частично нейтрализуют избыточную пластификацию ПЭГ и обеспечивают баланс жёсткости и эластичности. Критическая температура начала повторного роста напряжений после релаксации составляет 47 °C и занимает промежуточное положение между ПЛА и ПЛА/ПЭГ.

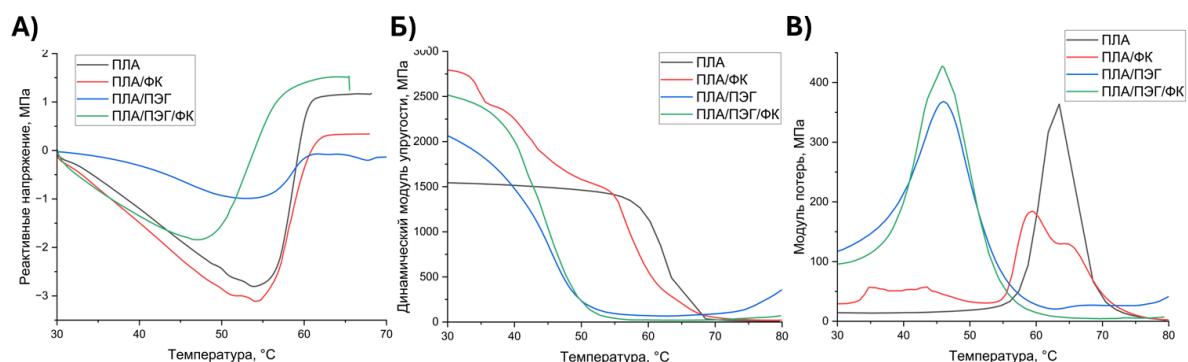


Рисунок 10 – Температурные зависимости реактивных напряжений (А), динамического модуля упругости (Б) и модуля потерь (В) для ПЛА, ПЛА/ФК, ПЛА/ПЭГ и ПЛА/ПЭГ/ФК

Анализ температурных зависимостей динамического модуля упругости (Рисунок 10Б) показал, что трёхкомпонентный композиционный материал ПЛА/ПЭГ/ФК демонстрирует увеличение динамического модуля упругости до  $\approx 2500$  МПа, что на 40–45 % выше значений для ПЛА и ПЛА/ПЭГ, вследствие формирования жёсткого каркаса за счёт наночастиц феррита кобальта и появления дополнительных межфазных границ. При этом, подобно системе ПЛА/ПЭГ, наблюдается резкий переход в область вязкоупругого

поведения в диапазоне 30–40 °C, обусловленный плавлением ПЭГ и активацией сегментальной подвижности цепей ПЛА. Поведение кривой модуля потерь (Рисунок 10В) для трёхкомпонентного композиционного материала близко к поведению системы ПЛА/ПЭГ, с максимумом около 430 МПа при 45 °C, что указывает на доминирующее влияние ПЭГ на релаксационные свойства при небольшом увеличении потерь за счёт взаимодействия с наночастицами феррита кобальта.

При исследовании способности композиционного материала ПЛА/ПЭГ/ФК к восстановлению формы при разных степенях деформации установлено, что при растяжении на 50–75 % степень восстановления составляет 95–96 %, а при деформации 100 % снижается до 76 %. По данным СЭМ (Рисунок 11) на поверхности деформированных образцов наблюдаются чешуйчатые области, отражающие сопротивление растяжению, при почти полном отсутствии кавитации, что можно объяснить заполнением межмолекулярного пространства полилактида молекулами ПЭГ. В восстановленной форме материал демонстрирует структуру с признаками уплотнения: деформации концентрируются в областях расположения сферолитов и агломератов НЧ ФК, тогда как остальной объём сохраняет форму, близкую к исходной, что согласуется с полученными значениями степени восстановления формы.

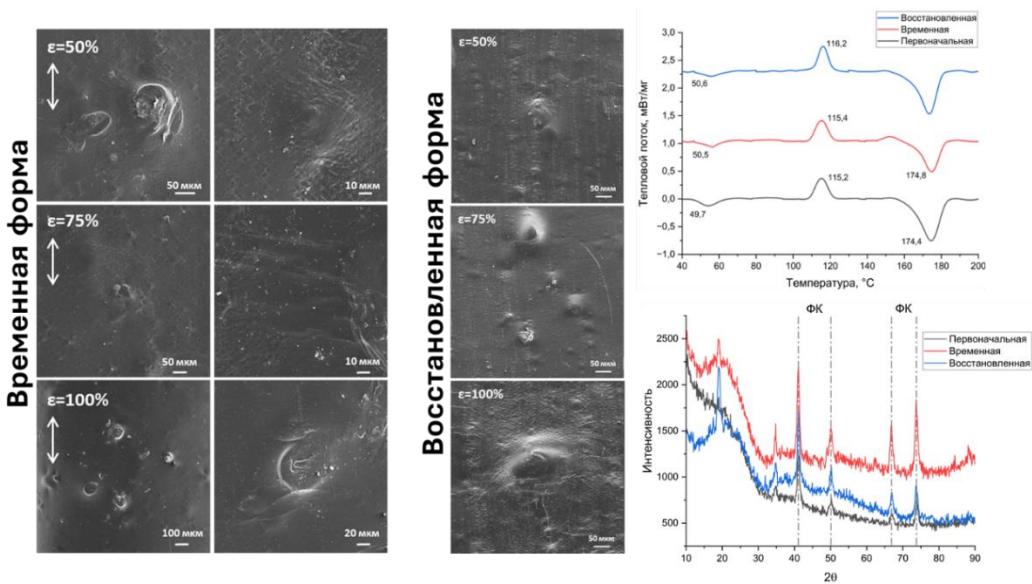


Рисунок 11 – Микрофотографии СЭМ поверхности композиционных материалов, кривые ДСК и дифрактограммы для образцов ПЛА/ПЭГ/ФК в первоначальной, временной и восстановленной форме

Анализ методом ДСК не выявил существенных различий поведения кривых для временной и восстановленной форм по сравнению с исходной. Характер тепловых переходов и положение основных пиков сохраняются, что указывает на отсутствие заметных изменений свойств композиционного материала ПЛА/ПЭГ/ФК при цикле деформация–восстановление. Однако расчёт степени кристалличности по данным ДСК показал её увеличение с 8,34 % в исходной форме до 9,67 % для восстановленной, что свидетельствует о необратимом упорядочении надмолекулярной структуры в процессе деформации и последующей фиксации формы. Рентгеноструктурный анализ подтвердил преимущественно аморфную природу композиционного материала. На дифрактограммах наблюдается интенсивное аморфное гало в диапазоне  $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ , а также хорошо выраженные дифракционные максимумы НЧ ФК при  $2\theta = 41,1^\circ, 50,2^\circ, 67,0^\circ$  и  $74,7^\circ$ . Интенсивное аморфное гало, связанное с присутствием ПЭГ и значительной долей аморфной матрицы ПЛА, затрудняет выделение слабых пиков кристаллического ПЛА и оценку их изменений.

Исследование активации ЭПФ методом *in situ* СЭМ показало изменение ширины образцов на 3,47 % при уменьшении длины на 0,41 %, что свидетельствует о высокой стабильности геометрических параметров композиционного материала. Одновременно наблюдается исчезновение мелких дефектов поверхности и равномерное распределение деформаций без их локализации.

Сопоставление термомеханических и структурных параметров для трёхкомпонентных композиционных материалов ПЛА/ПЭГ/ФК показало, что именно совместное действие пластификатора и НЧ ФК позволяет реализовать промежуточное структурное состояние, недостижимое в бинарных системах. В этом состоянии формируется смешанная ламеллярно-аморфная морфология с достаточной долей жёсткой кристаллической фазы для формирования высоких реактивных напряжений с сохранением подвижной аморфной, обеспечивающей степень восстановления до 91 %.

В результате проведённых исследований установлено, что композиционные материалы на основе ПЛА характеризуются множеством метастабильных структурных состояний, формирующихся в зависимости от состава, метода получения и последующей термообработки. Такая вариабельность условий получения приводит к формированию широкого спектра надмолекулярных структур (от преимущественно аморфных до ламеллярных и сферолитных), что влияет на параметры ЭПФ.

Для систематизации полученных данных построена обобщающая диаграмма распределения структурных состояний композиционных материалов на основе ПЛА в координатах «концентрация наполнителя – степень кристалличности» с указанием преобладающего типа надмолекулярной организации (Рисунок 12). Каждому состоянию сопоставлены значения температуры и степени восстановления формы и реактивных напряжений, что позволяет наглядно связать полученные результаты с изменением структурного состояния материала при варьировании состава и метода получения/обработки.

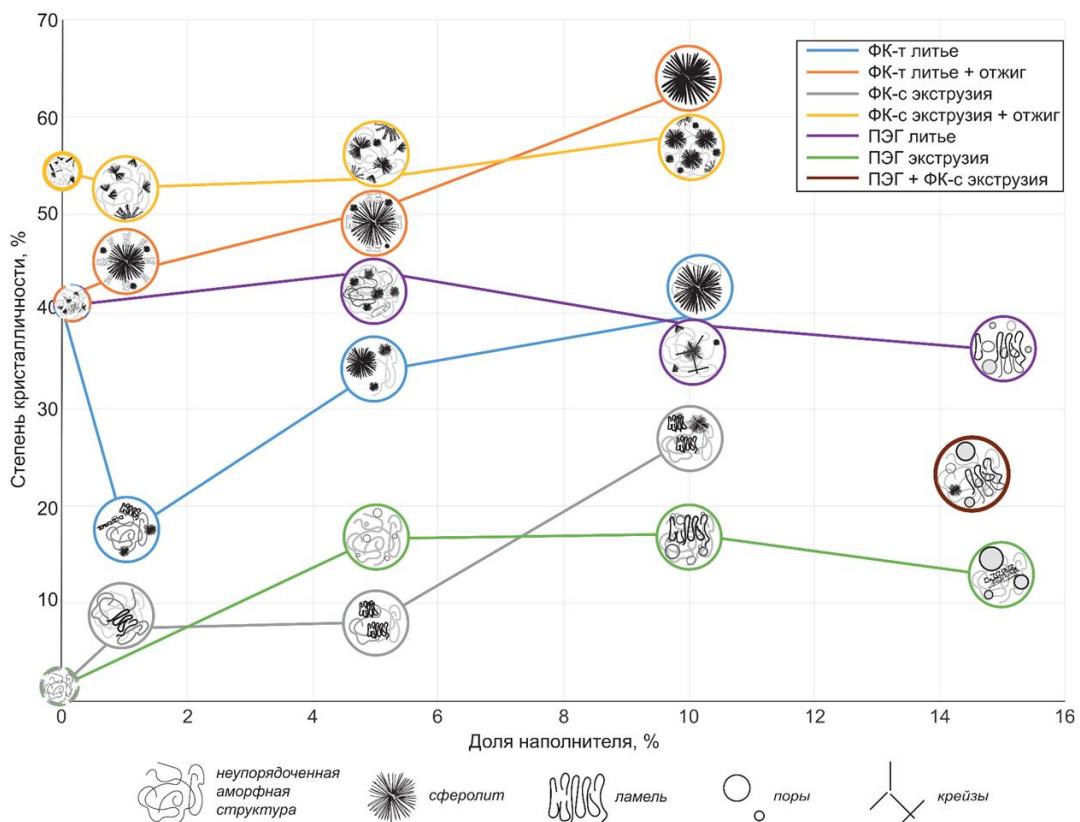


Рисунок 12 – Обобщающая диаграмма распределения структурных состояний композиционных систем на основе ПЛА в координатах «концентрация наполнителя – степень кристалличности»

Оптимизация состава методом регрессионного анализа для достижения температуры активации около 42 °С позволила определить оптимальное соотношение компонентов: ПЛА – 81,3 %, ПЭГ – 9,6 %, ФК – 9,1 %. Такой материал характеризуется температурой активации 42 °С и возвращающими напряжениями 3,5 МПа, что делает его перспективным для биомедицинских применений.

**В шестой главе** представлены результаты оценки биосовместимости исследуемых НЧ ФК и полимерных композиционных материалов на основе ПЛА *in vitro*, а также реализации ЭПФ при дистанционной активации в ВЧПМП. Цитотоксичность НЧ ФК и композиционных материалов оценивали по стандартным колориметрическим тестам. Графическое представление результатов исследований приведено на Рисунке 13.

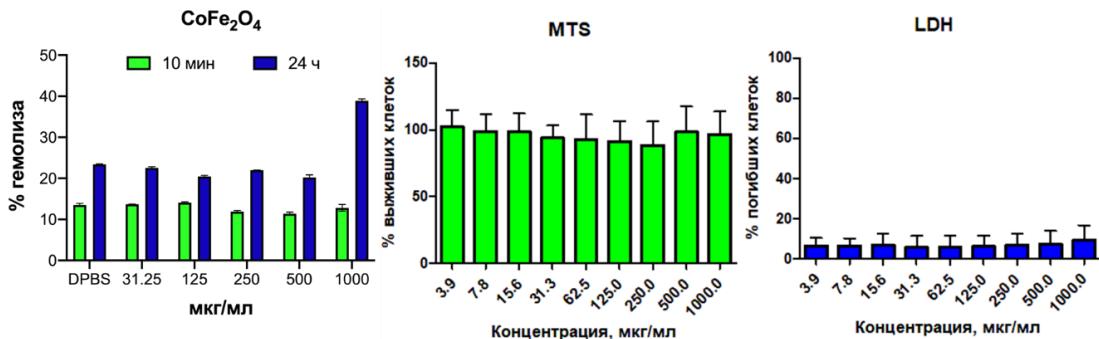


Рисунок 13 – Процент гемолиза после инкубации эритроцитов мыши с наночастицами феррита кобальта (слева) и гистограммы жизнеспособности tAD-MSC при инкубации с НЧ ФК в концентрациях от 3,9 до 1000 мкг/мл (MTS-тест – посередине, LDH-тест – справа)

Показано, что НЧ ФК в широком диапазоне концентраций не вызывают выраженного цитотоксического эффекта и существенного повышения гемолиза, за исключением максимально исследованной концентрации, тогда как водные экстракты композиционных материалов на основе ПЛА по данным теста жизнеспособности мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК) не проявляют значимой цитотоксичности в сроки до 72 ч (Рисунок 14)

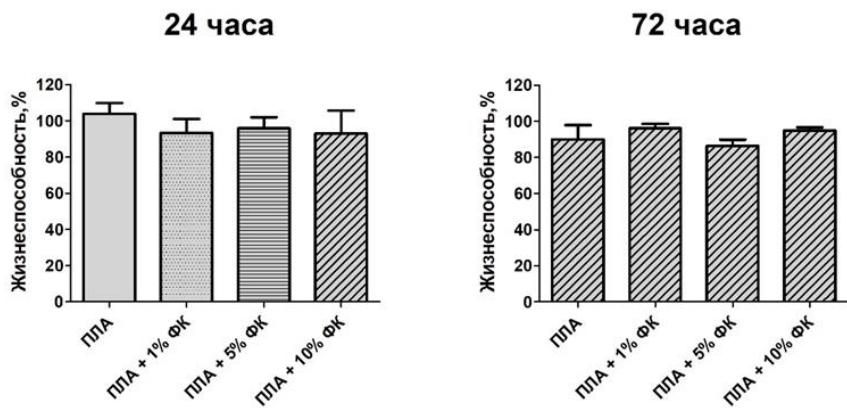


Рисунок 14 – Жизнеспособность ММСК жировой ткани мыши после инкубации с вытяжками образцов композиционных материалов на протяжении 24 и 72 ч (показаны средние значения и их стандартные отклонения, n = 5)

Во второй части главы рассмотрена возможность дистанционного управления эффектом памяти формы в композиционных материалах ПЛА/ФК при воздействии высокочастотного переменного магнитного поля. Установлено, что введение магнитных наночастиц феррита кобальта обеспечивает индукционный нагрев материала до температур активации эффекта памяти формы, причём скорость нагрева и достигаемая температура

возрастают с увеличением массовой доли наполнителя (Рисунок 15). Все исследованные композиционные материалы продемонстрировали способность к восстановлению формы, при этом оптимальное соотношение подвижности макромолекулярных цепей и жёсткой кристаллической фазы реализуется при содержании 5 масс. % ФК, для которого зафиксирована наибольшая степень восстановления формы.

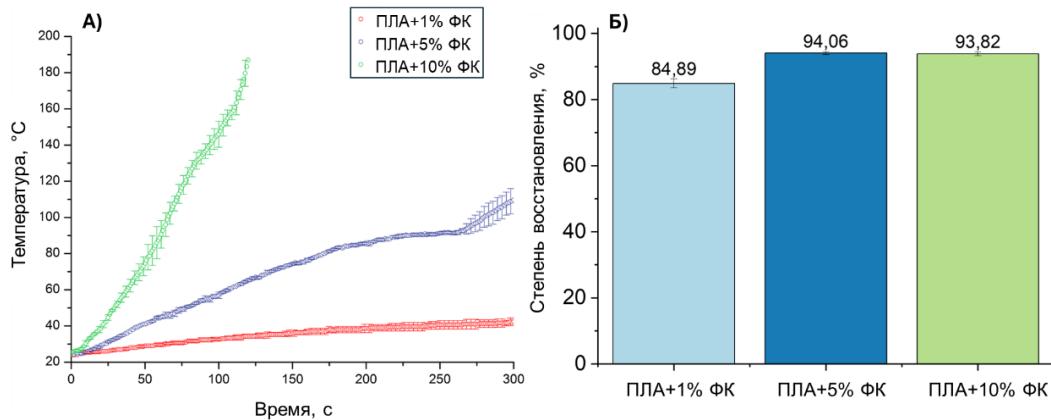


Рисунок 15 – Кривые скорости нагрева в высокочастотном переменном магнитном поле для образцов ПЛА/ФК (1, 5, 10 масс. %) и коэффициенты восстановления формы образцов после воздействия высокочастотного переменного магнитного поля

Практическую реализуемость дистанционно управляемого эффекта памяти формы продемонстрировали на модели кольцевой клипсы из композиционного материала ПЛА/ФК-с 5 масс. %, изготовленной методом 3D-печати. Показано, что при воздействии высокочастотного переменного магнитного поля клипса восстанавливает заданную форму и обеспечивает сжатие и герметизацию фрагмента тонкого кишечника мыши, блокируя ток жидкости через его просвет (Рисунок 16).

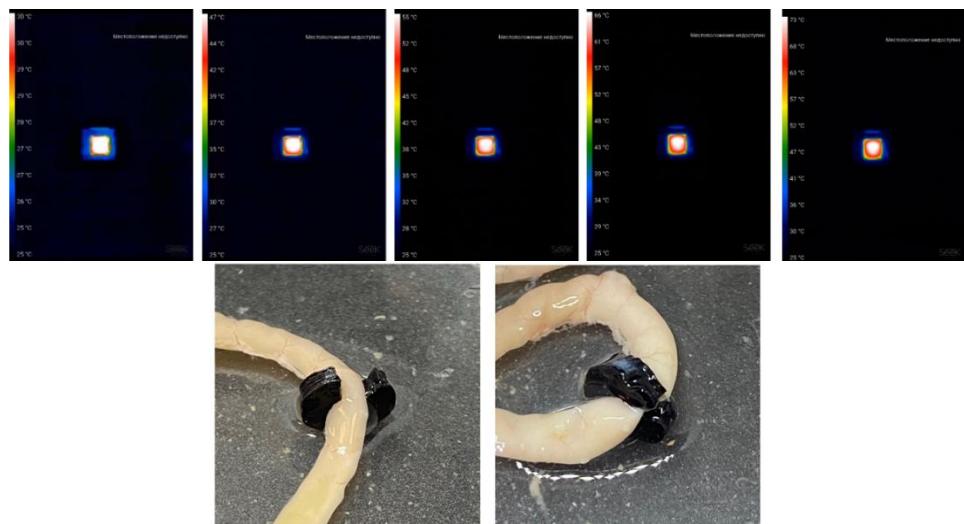


Рисунок 16 – Демонстрация срабатывания ЭПФ композиционного материала при воздействии магнитного поля

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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 области 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 литьих 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 литьих 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.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. **Zimina A.** et al. Impact of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties and Shape Memory Effect of Polylactide // Journal of Composites Science.– 2024.– V. 8.– №. 2.– C. 48. DOI: 10.3390/jcs8020048
2. **Zimina A. I.** et al. Effect of the Supramolecular and Crystal Structure of Polylactide on Obtaining the Shape Memory Effect // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.– 2023.– V. 87.– №. 6.– C. 681-686. DOI: 10.3103/S1062873823701903
3. **Cheremnykh A.** et al. Structural changes in composite material PLA/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> during the realization of the shape memory effect // Materials Letters.– 2024.– V. 372.– C. 137045. DOI: 10.1016/j.matlet.2024.137045
4. **Zimina A.** et al. Biocompatibility and physico-chemical properties of highly porous PLA/HA scaffolds for bone reconstruction // Polymers.– 2020.– V. 12.– №. 12.– C. 2938. DOI: 10.3390/polym12122938
5. Senatov F., **Zimina A.**, et al. 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.– V. 135.– C. 112680. DOI: 10.1016/j.msec.2022.112680
6. Choudhary R., Bulygina I., ..., **Zimina A.**, et al. Mechanical, structural, and biological characteristics of polylactide/wollastonite 3D printed scaffolds // Polymers.– 2022.– V. 14.– №. 19.– C. 3932. DOI:10.3390/polym14193932
7. Kovaleva P., Bulygina I., **Cheremnykh A.** et al. Realization of the shape memory effect in a composite material PLA/Diopside with different supramolecular structures // Polymer.– 2024.– V. 315.– P. 127831. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127831
8. А.И. Яременко, Е.А. Зерницкая, ... **А.И. Зимина** 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.
9. Качалина П.М., Ковалева П.А., **Черемных А.И.** и др. Биологические аспекты применения композиционных материалов на основе полилактида в ортопедии //Российский биотерапевтический журнал.– 2025.– Т. 24.– №. 1.– С. 78–86. DOI: 10.17650/1726-9784-2025-24-1-78-86

## **ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ**

1. Karyagina A., ..., **Zimina 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.— V. 87.— №. 11.— P. 1277-1291. DOI: 10.1134/S0006297922110074
2. Anisimova N.Y., Kornyushenkov E.A., ... **Cheremnykh A.I.** et al. Applied aspects of development of shape-memory implants for arthrodesis // Russian veterinary journal.— 2025.— №. 1.— P. 6–13. DOI: 10.32416/2500-4379-2025-1-6-13
3. Dayyoub T., Maksimkin A., ... Zimina A. et al. Treating UHMWPE surface for enhancing the adhesion properties by cellulose grafting //International Journal of Adhesion and Adhesives.— 2020.— V. 98.— P. 102535. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.102535
4. Остеоинтегрируемое устройство для долговременного чрескожного и транскраниального закрепления электродов на млекопитающих: пат. 2 829 633 Рос. Федерация N 2024117634; заявл. 26.06.2024; опубл. 02.11.2024, Бюл. N 31