

УДК 691.175.5+621.373.826

ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАПРАВЛЕННОГО МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЯ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Е. Д. Минаева^{a, b}, А. С. Курьянова^{c, d}, А. А. Дулясова^{a, b}, С. А. Минаева^a, Н. В. Минаев^a,
С. В. Костюк^{c, e, f}, Т. С. Демина^{c, g, *}, Т. А. Акопова^g, П. С. Тимашев^{a, c, d}

^aИнститут фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Пионерская, 2, Москва, Троицк, 108840 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

^cИнститут регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России
(Сеченовский институт), ул. Трубецкая, 8/2, Москва, 119991 Россия

^dФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^eНаучно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Ленинградская ул., 14, Минск, 220006 Беларусь

^fХимический факультет, Белорусский государственный университет, Ленинградская ул., 14, Минск, 220006 Беларусь

^gИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
ул. Профсоюзная, д. 70, Москва, 117393 Россия

*E-mail: detans@gmail.com

Поступила в редакцию 09.09.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 02.11.2021 г.

Установлено влияние лазерного излучения среднего ИК диапазона (1.94 мкм) на морфологию нетканых материалов из полилактида и поликапролактона, полученных методом электроформования. Показано, что воздействие лазерного излучения позволяет локально структурировать на микроразмерном уровне нетканые материалы, в частности сплавлять отдельные волокна, выпрямлять их между узлами сплавления, а также формировать монолитные пленки из них или, наоборот, разрывы в материале. Определено влияние параметров лазерного воздействия (мощность, скорость перемещения лазерного пятна, плотность заливки), а также дополнительного увлажнения образцов на структуру нетканых материалов.

Ключевые слова: полилактид, поликапролактон, лазерное излучение, нетканые материалы, морфология

DOI: 10.31857/S0023119322020103

Одним из важнейших параметров, определяющих биосовместимость материалов и тканевый ответ на имплантацию, является трехмерная морфология материала, а также его наномикрошероховатость [1–3]. Архитектура материала должна обеспечивать пористость с трехмерной взаимосвязанной структурой для содействия прикреплению, пролиферации и дифференцировке клеток; большую площадь для их прикрепления; проницаемость для кислорода, CO₂, воды, питательных веществ и продуктов метаболизма. Перспективной технологией получения материалов с подходящей архитектурой является процесс электроформования микро-/наноразмерных полимерных волокнистых материалов [4, 5]. На данный момент накоплен значительный объем информации по влия-

нию различных параметров электроформования, которые позволяют регулировать морфологию нетканых материалов с настройкой диаметра волокна, геометрии их укладки и т.д. Однако получение даже относительно простых тканеинженерных конструкций, способных поддерживать рост различных типов клеток, требует использования многослойных нетканых материалов, электроформование которых сопряжено с рядом технологических трудностей [6]. Предложено значительное количество подходов к регулированию морфологии нетканых материалов как в процессе электроформования, так и пост-обработки [7]. Например, воздействие пучка электронов на нетканые материалы из полилактида не приводит к существенным изменениям морфологии, но позволяет уве-

личить скорость их деградации за счет регулируемой деструкции полимера [8].

Одним из наиболее перспективных с нашей точки зрения методов пост-обработки, обеспечивающим точное регулирование морфологии нетканых материалов для тканевой инженерии, является микроструктурирование под действием лазерного излучения. В литературе представлены работы по лазерному структурированию нетканых материалов из поликапролактона [9, 10], полилактида [11] и поливинилового спирта [12]. Целью настоящей работы является сравнение влияния воздействия инфракрасного лазерного (ИК) излучения среднего ИК диапазона на нетканые материалы из наиболее часто используемых в медицине биodeградируемых полимеров: полилактида и поликапролактона, а также изучение эффекта предварительного увлажнения образцов. Для микроструктурирования использовался непрерывный тулиевый лазерный источник с длиной волны 1.94 мкм. Выбор обусловлен достаточно малым поглощением ИК лазерного излучения обрабатываемым полимерным материалом ($\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ для полилактида [13]) и, одновременно, достаточно высоким поглощением в воде ($\sim 130 \text{ см}^{-1}$), что обеспечивает процесс селективного нагрева приповерхностных слоев полимерных структурных элементов при их увлажнении водой. Такой подход позволяет реализовать, например, процесс поверхностно-селективного лазерного спекания порошковых материалов [13], формируя трехмерные материалы для применения в задачах регенеративной медицины [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нетканые микроволокнистые материалы получали методом электроформования из поликапролактона (ПКЛ) марки “Полиморфус” с молекулярной массой (ММ) 68 кДа или полилактида (ПЛА) марки Natureworks 4043D с ММ 100 кДа. Процесс электроформования проводили на установке NanoNC (Модель ESR100D) из растворов полимеров в дихлорметане с концентрацией 10 и 30 мас. % для ПЛА и ПКЛ соответственно [15]. Материалы были получены при напряжении на игле 23G +23–27.5 кВ, температуре 20–23°C и влажности не более 50%. Скорость потока формовочного раствора составляла 0.1–1 мл/ч, расстояние между иглой и коллектором (пластина из нержавеющей стали 300 × 300 мм) варьировалась от 18 до 20 см.

Для проведения процесса лазерного структурирования использовалась система лазерного экспонирования [16], состоящая из гальваносканирующей системы LscanH-10 (Атеко-ТМ, Россия) с F-theta объективом SL-2000-100-160 (Ronar-Smith, Сингапур) и непрерывного инфракрасного тулиевого волоконного лазера TLM-3 с длиной волны

1.94 мкм и максимальной средней мощностью 3 Вт (НТО “ИРЭ-Полус”, Россия). Однако, максимальная мощность лазерного излучения в экспериментах составляла 2.65 Вт и принята как 100%. Потеря 0.35 Вт связана с наличием нескольких оптических элементов без просветления на используемую длину волны в оптической системе. Лазерное излучение фокусировалось на рабочую поверхность в пятно диаметром ~ 280 мкм и перемещалось по обрабатываемой поверхности с требуемой скоростью по заданной программе. В экспериментах задавалась скорость перемещения лазерного пятна (10, 25, 50 и 100 мм/с) и плотность заливки (10, 12 и 15 линий/мм). Эксперименты проводились при 50 и 100% мощности лазерного излучения, плотность мощности составляла 0.6×10^3 и $1.1 \times 10^3 \text{ Вт/см}^2$ соответственно. Увлажнение образцов проводилось с помощью 18 Вт модуля ультразвукового увлажнения (Китай), обеспечивающего формирование мелкодисперсного тумана из дистиллированной воды. Водяной туман подавался на образец по трубке диаметром 16 мм с производительностью 1 мг водяного тумана в секунду. Время увлажнения составляло 20 с.

Морфологию исходных и структурированных нетканых материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Phenom ProX (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из приведенных на рис. 1а СЭМ изображений, без оптимизации условий электроформования нетканые материалы характеризуются высокодефектной структурой, состоящей из тонких волокон и капель формовочного раствора. После проведения процесса лазерного микроструктурирования морфология таких образцов претерпевает значительные изменения. Наиболее явные результаты были получены при скорости перемещения лазерного пятна 10 мм/с, плотности заливки 15 линий/мм и плотности мощности $1.1 \times 10^3 \text{ Вт/см}^2$.

После лазерного воздействия наблюдалось спекание отдельных капель, изменение их формы с округлой на более вытянутую, а также образование “пузырей” внутри полимерного материала. Дополнительное увлажнение образцов способствовало интенсификации процессов сплавления полимерного материала.

В оптимальных условиях формования из ПЛА и ПКЛ были получены бездефектные нетканые образцы с изотропной микроволокнистой структурой со средним диаметром волокон 2–4 мкм (рис. 2). Образец из ПЛА состоял из отдельных волокон, уложенных друг на друга, в то время как волокна в

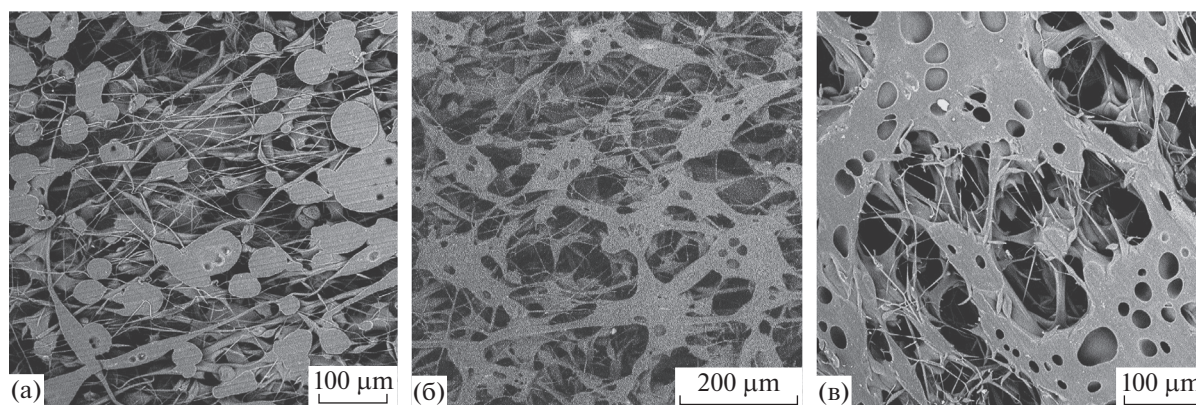


Рис. 1. СЭМ изображения образцов (а) исходного нетканого материала из ПЛА, полученного до оптимизации параметров, (б) после лазерной модификации без увлажнения, (в) после лазерной модификации с увлажнением.

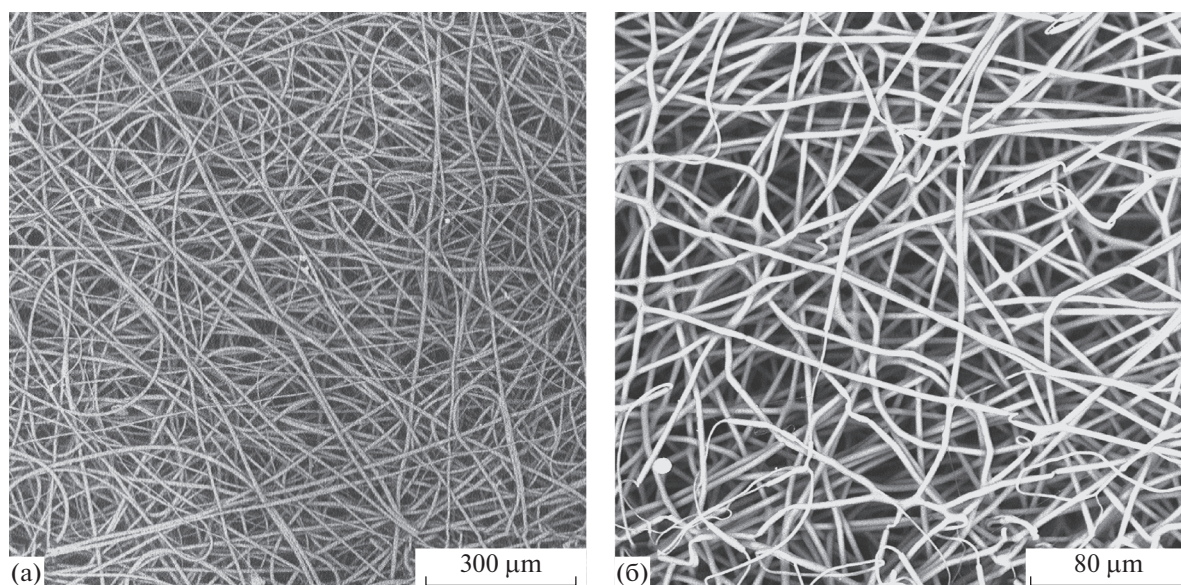


Рис. 2. СЭМ изображения исходных нетканых материалов из ПЛА (а) и ПКЛ (б) после оптимизации условий электроформования.

образце из ПКЛ ветвились и соединялись друг с другом в процессе электроформования.

Воздействие непрерывного лазерного излучения с длиной волны 1.94 мкм на полученные нетканые материалы из сложных полиэфиров приводило к частичному плавлению волокон (рис. 3). Это проявляется в уменьшении их диаметра и натяжении отдельных волокон, что приводит к формированию выпрямленных волокон и “отверстий” (рис. 3а), появлению спаек между отдельными волокнами – “узелков” (рис. 3б), частичному сплавлению в более крупные структуры (рис. 3с).

На рис. 4 представлены результаты лазерной обработки образцов при плотности мощности 1.1×10^3 Вт/см² и плотности заливки 10 линий/мм. Для образцов, обработку которых проводили на скоро-

сти перемещения лазерного пятна 100 мм/с (рис. 4а), значимого спекания и изменения морфологии не происходило, однако наблюдали формирование “отверстий” и единичных “узелков”. При уменьшении скорости перемещения до 50 мм/с (рис. 4б) геометрия волокон стала более выпрямленной за счет натяжения между “узелками”. И наконец, снижение скорости перемещения лазерного луча до 25 мм/с приводит к переплавлению материала, т.е. процесс спекания из точечного становился сплошным, приводя к началу образования пленки.

Для образцов, которые предварительно увлажняли в течение 20 с до начала процесса облучения, результат несколько иной. Образцы, обработанные при скорости перемещения лазерного пятна 100 мм/с, сходны по морфологии с неувлажненными

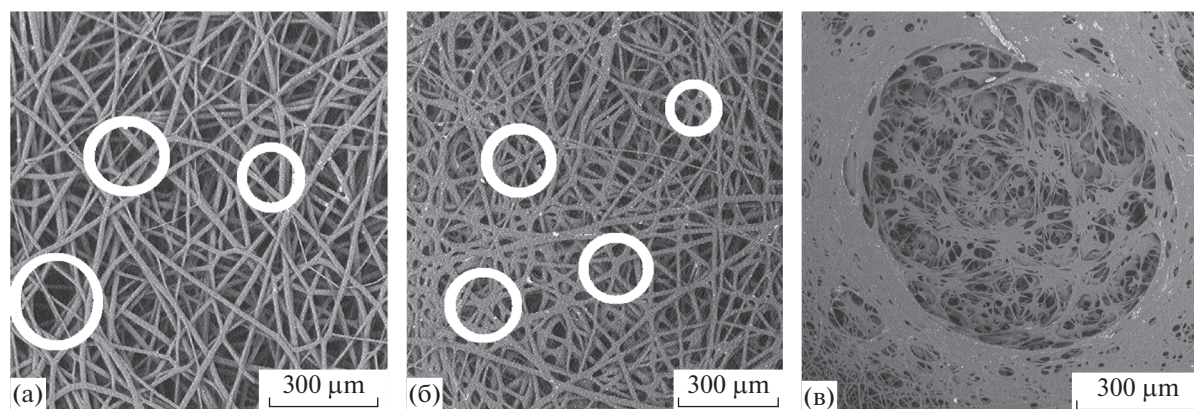


Рис. 3. Типичные элементы, формируемые в процессе лазерного структурирования нетканых волоконных материалов: (а) “отверстия”, (б) спайки – “узелки”, (в) большие “отверстия”.

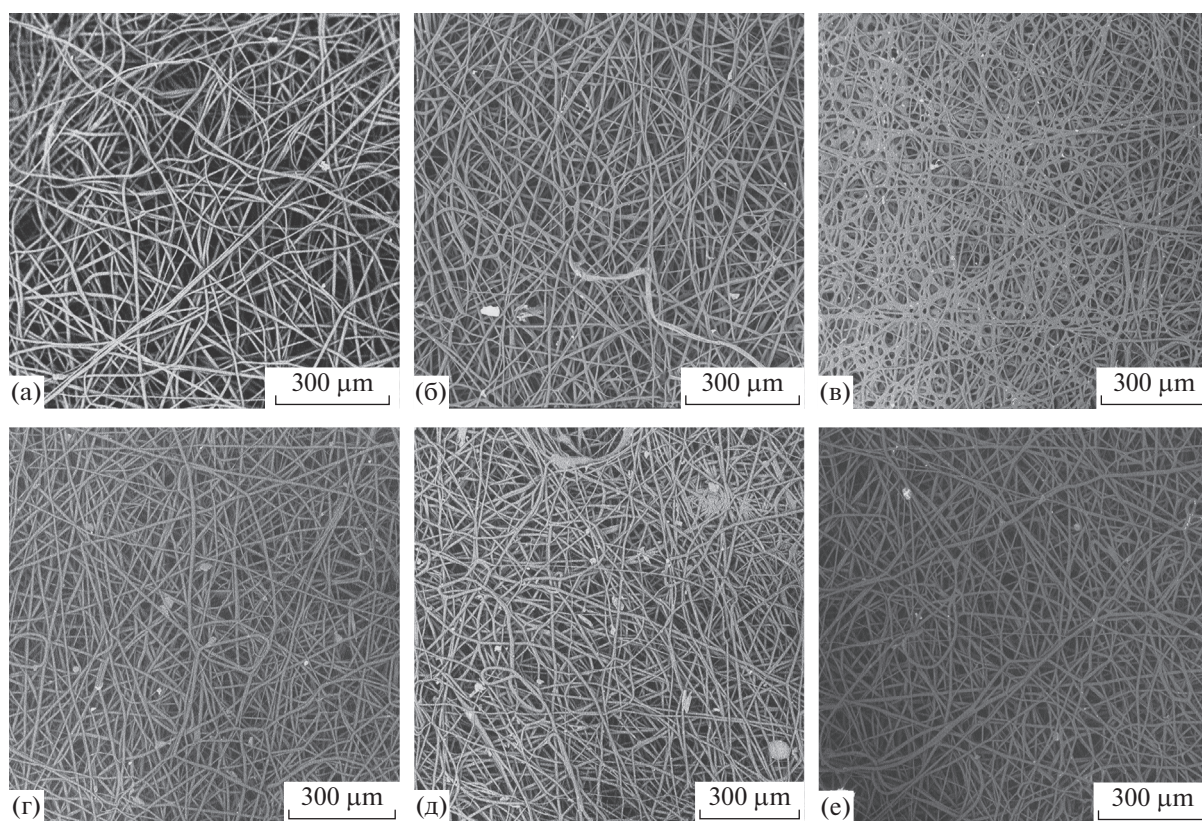


Рис. 4. Микрофотографии нетканого материала из ПЛА после процесса структурирования при различных скоростях перемещения лазерного излучения без увлажнения: (а) 100 мм/с, (б) 50 мм/с, (в) 25 мм/с и с увлажнением (г) 100 мм/с, (д) 50 мм/с, (е) 25 мм/с. Плотность мощности 1.1×10^3 Вт/см², плотность заливки 10 линий/мм.

ми, однако процесс модифицирования структуры более выражен. При скорости 50 мм/с наблюдали увеличение числа дефектов в виде “узелков”, при этом более явно проявляются “отверстия”, т.е. области интенсивного плавления волокон, сопровождающегося их истончением и разрывом. Наиболее характерные отличия при обработке увлажненных образцов установлены для образца,

обработанного при скорости 25 мм/с, для которого (в отличие от сухого образца) не происходило явного сплавления поверхности. Фактически процесс образования сплошной пленки отсутствовал, а визуально наблюдали лишь увеличение количества мест сплавления отдельных волокон. Сопоставление результатов модифицирования структуры образцов с предварительным увлажнением по-

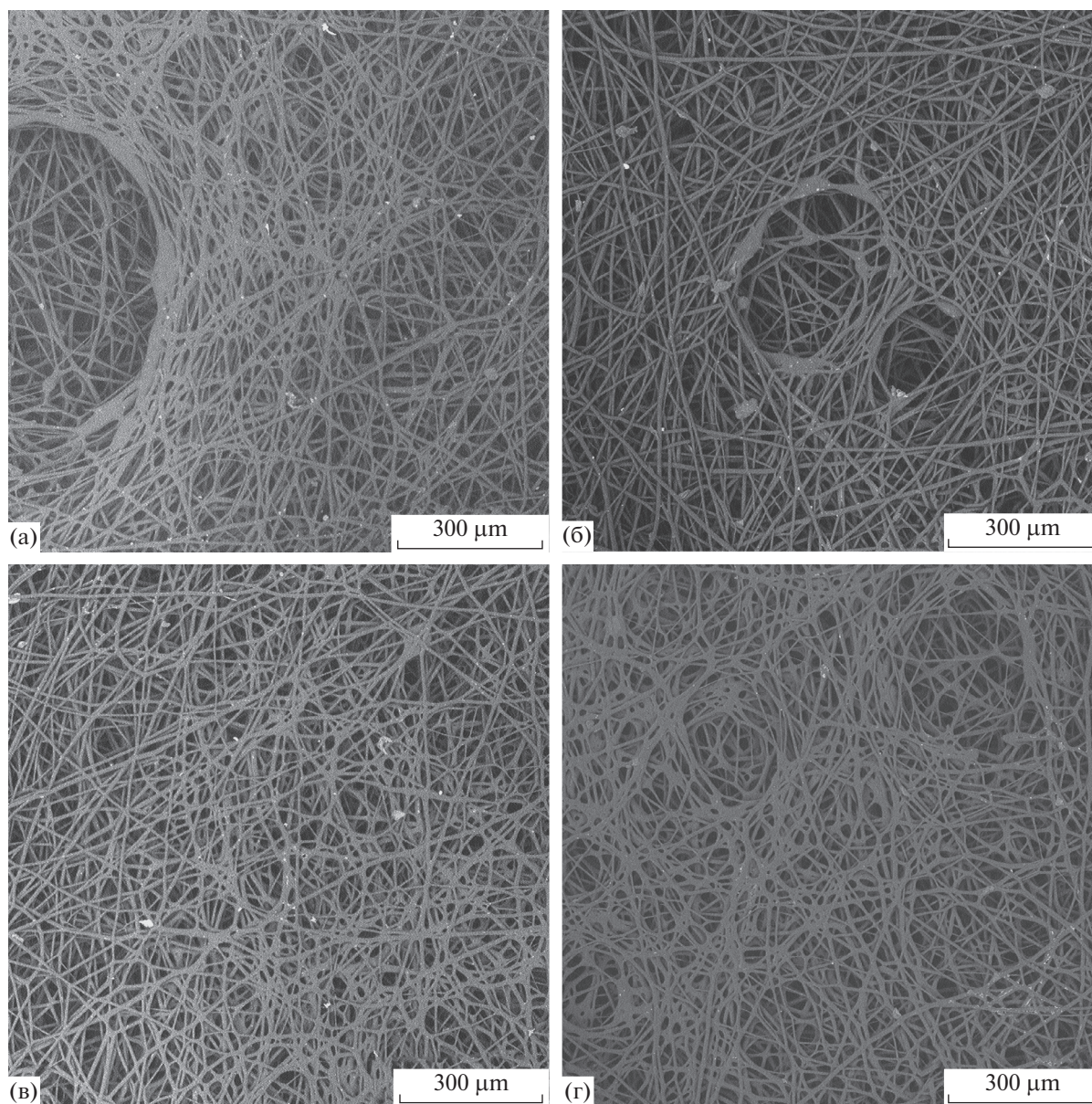


Рис. 5. Микрофотографии нетканого материала из ПЛА, после процесса лазерной модификации с плотностью мощности 1.1×10^3 Вт/см², скорость перемещения лазерного пятна 25 мм/с, плотность заливки 12 линий/мм: (а) без увлажнения (б) с увлажнением; плотность заливки 15 линий/мм: (в) без увлажнения (г) с увлажнением.

верхности и без него показывает, что вода выступает в роли сенсбилизатора нагрева поверхности нетканого материала, позволяя отдельным полимерным волокнам скрепляться между собой с формированием “узелков”, и в то же время не допускает ее значительного перегрева, забирая часть энергии на процесс кипения.

Далее исследовали влияние плотности линий заливки на процесс структурирования образцов. На рис. 5 представлены результаты лазерной обработки образцов без увлажнения и с увлажнением при плотности мощности 1.1×10^3 Вт/см², скоро-

сти перемещения 25 мм/с и плотностями заливки 12 и 15 линий/мм.

При увеличении плотности заливки наблюдали значительное увеличение числа спеченных нитей, а также плотности спеченных участков. Это характерно как для сухих, так и для увлажненных образцов. Для образцов, облученных при плотности заливки 12 линий/мм, характерно также образование крупных разрывов, которые мы связываем с наличием отдельных дефектов в структуре образца. В целом, использование увлажнения позволяет увеличить количество сшивок между отдельными волокнами. Однако при высокой плотности заливки

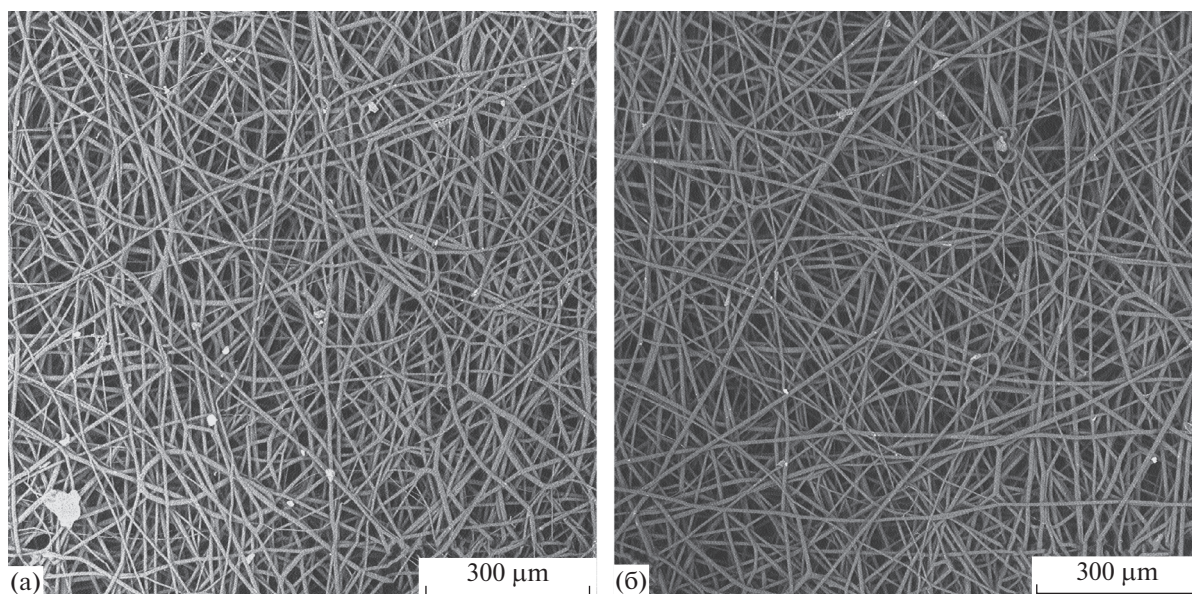


Рис. 6. Микрофотографии нетканого материала из ПЛА, после процесса лазерной модификации с плотностью мощности 0.6×10^3 Вт/см², скоростью перемещения 10 мм/с, плотностью заливки 10 линий/м: (а) без увлажнения (б) с увлажнением.

(15 линий/мм) эффект от увлажнения становится более слабым.

Для получения эффекта спекания при понижении мощности лазерного излучения необходимо также понижать скорость перемещения лазерного пятна, что, однако, приводит к меньшей производительности процесса. На рис. 6 представлены фотографии образцов ПЛА, структурированных без увлажнения (рис. 6а) и с увлажнением (рис. 6б) при плотности мощности 0.6×10^3 Вт/см², скорости перемещения лазерного пятна 10 мм/с, плотности заливки 10 линий/мм. На увлажненном образце наблюдали образование более тонких волокон с большим количеством спаек, по сравнению с неувлажненным образцом. Тем не менее, в этом режиме практически не проявлялись эффекты проплавления полимерных волокон.

При структурировании нетканых материалов из ПКЛ, у которых температурные переходы (стеклования и кристаллизации) находятся в областях меньших температур по сравнению с ПЛА, даже без увлажнения и при меньшей плотности мощности (до 0.6×10^3 Вт/см²) происходило значительное плавление волокон и образование пленки (рис. 7а). Дополнительное увлажнение образцов приводило к интенсификации процесса сплавления поверхностного слоя вплоть до формирования монолитной пленки (рис. 7б). Вне зависимости от наличия воды на поверхности нетканого материала, в центральной области пятна лазерного излучения с максимумом интенсивности образовывались разрывы в сплошном покрытии поверхностного слоя,

а также наблюдалось проплавление всего объема полимерного образца.

Таким образом, можно утверждать, что для образцов из ПКЛ, увлажнение приводит к значительному повышению интенсивности процессов плавления и спекания, которые прямо пропорциональны плотности заливки. Так, в центральных областях возможно формирование крупных дефектов в виде “отверстий” (рис. 7в), формирующихся при значительном, практически сплошном, сплавлении полимерных волокон.

Можно предположить, что причиной такого различного поведения нетканых материалов из ПКЛ и ПЛА является как разница в температурах фазовых переходов этих полимеров, так и в гидрофильно-гидрофобном балансе их поверхности, что объясняет большее поглощение лазерного излучения у ПКЛ. Для этих образцов на электронных фотографиях видно, что процесс спекания локализован не на поверхности образца, а в его объеме.

ВЫВОДЫ

При воздействии лазерного излучения среднего ИК диапазона было проведено микроструктурирование нетканых материалов из биодegradируемых сложных полиэфиров, в частности из полилактида и поликапролактона. Исследование параметров модифицирования позволило сделать несколько выводов. Во-первых, наиболее вероятные места спекания волокон – это их изломы, появляющиеся в результате изменения структуры материала под действием лазерного излучения и

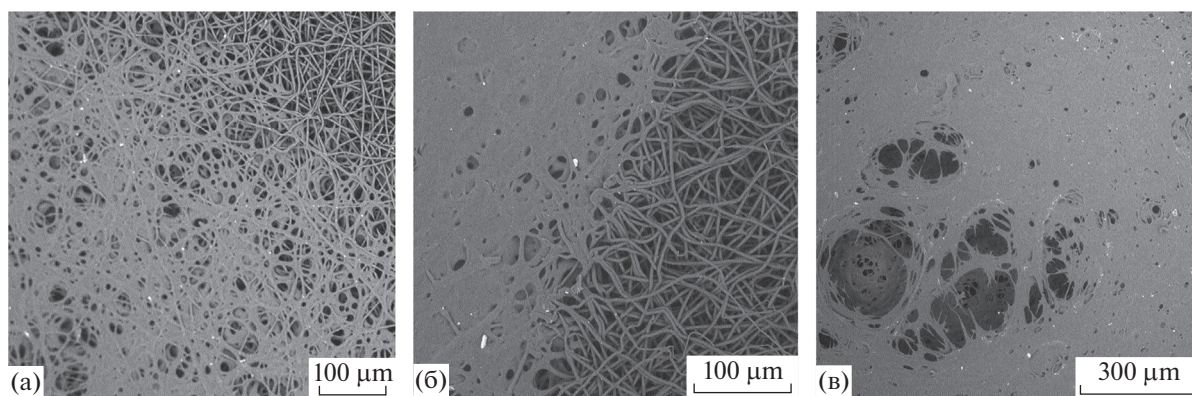


Рис. 7. Микрофотографии нетканого материала из ПКЛ после процесса лазерной модификации с плотностью мощности 1.1×10^3 Вт/см², плотностью заливки 10 линий/мм, скоростью перемещения лазерного пятна 50 мм/с: (а) без увлажнения (б) с увлажнением, фотография края обработанной области, (в) с увлажнением, фотография центральной части обработанной области.

натяжения волокон между точками сплавления. Во-вторых, можно выделить несколько режимов спекания с использованием непрерывного излучения тулиевого лазера с длиной волны 1.94 мкм:

1. Образование “отверстий” без появления видимого спекания волокон, с присутствием единичных “узелков”. Такой режим дает непрочную структуру и относительно небольшое изменение в морфологии образцов.

2. Образование отверстий с появлением множественного точечного спекания “узелков”. Такой режим дает прочную структуру, пригодную для дальнейшей работы с ней.

3. Переплавление — переход от отдельных волокон материала к сплошной пленке.

В-третьих, использование воды в качестве сенсibilизатора нагрева позволяет проводить процесс модификации нетканого материала в более щадящем режиме, предотвращая процесс переплавления нетканых материалов с образованием сплошных покрытий.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 18-29-17050 в части оптимизации нетканых материалов, грант № 18-32-20184 в части разработки методики поверхностно-селективного лазерного спекания, Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития лазерных аддитивных технологий и ИСПМ РАН в части разработки материалов из сложных полиэфиров, Russian academic excellence project “5-100”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Brien F.J. // Mater. Today. Elsevier Ltd. 2011. V. 14. № 3. P. 88.
2. Kuznetsova D., Ageykin A., Koroleva A., Deiwick A. et al. 2017. V. 9. № 2. P. 025009.
3. Timashev P., Kuznetsova D., Koroleva A., Prodanets N., et al. // Nanomedicine. 2016. V. 11. № 9. P. 1041.
4. Wu T., Mo X., Xia Y. // Adv. Healthc. Mater. 2020. V. 9. № 6. P. 1901761.
5. Kishan A.P., Cosgriff-Hernandez E.M. // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2017. V. 105. № 10. P. 2892.
6. Romanova O.A., Tenchurin T.H., Demina T.S., Sytina E.V. et al. // Cell Prolif. Blackwell Publishing Ltd. 2019. V. 52. № 3. P. e12598.
7. Zhong S., Zhang Y., Lim C.T. // Tissue Eng. Part B Rev. 2012. V. 18. № 2. P. 77.
8. Kudryavtseva V.L., Bolbasov E.N., Ponomarev D.V., Remnev G.E. et al. // Bionanoscience. BioNanoScience. 2018. V. 8. № 1. P. 131.
9. Jenness N.J., Wu Y., Clark R.L. // Mater. Lett. Elsevier B.V. 2012. V. 66. № 1. P. 360.
10. He L., Chen J., Farson D.F., Lannutti J.J. et al. // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. 2011. V. 257. № 8. P. 3547.
11. McCullen S.D., Gittard S.D., Miller P.R., Pourdeyhimi B. et al. // Ann. Biomed. Eng. 2011. V. 39. № 12. P. 3021.
12. Adomavičiūtė E., Tamulevičius T., Šimatonis L., Fataraitė-Urbonienė E. et al. // Medziagotyra. 2015. V. 21. № 1. P. 44.
13. Antonov E.N., Krotova L.I., Minaev N. V., Minaeva S.A. et al. // Quantum Electron. 2015. V. 45. № 11. P. 1023.
14. Grebenik E.A., Grinchenko V.D., Churbanov S.N., Minaev N.V. et al // Biomed. Mater. 2018. V. 13. № 5. P. 054103.
15. Demina T.S., Kuryanova A.S., Bikmulina P.Y., Akse-nova N.A. et al. // Polymers (Basel). 2020. V. 12. № 9. P. 1911.