

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA INŻYNIERII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

Rozprawa doktorska

**Zastosowanie promieniowania laserowego do modyfikacji
warstwy wierzchniej materiałów na bazie poli(L-laktydu)**

Bartłomiej Kryszak

Praca zrealizowana pod kierunkiem promotorów:
dra hab. inż. Konrada Szustakiewicza oraz dra hab. inż. Arkadiusza Antończaka

Wrocław, 2021

Streszczenie

Tematyka niniejszej pracy skupia się na modyfikacji warstwy wierzchniej dwóch materiałów: folii polimerowej (poli(L-laktyd) - PLLA) oraz kompozytowej (poli(L-laktyd) z hydroksyapatytem - PLLA/HAp)) celem kontroli właściwości fizykochemicznych istotnych z punktu widzenia inżynierii biomedycznej.

Do modyfikacji powierzchni wykorzystano trzy systemy laserowe generujące promieniowanie z różnych zakresów spektralnych: laser molekularny CO₂ ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), laser ekscymerowy ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$) oraz światłowodowy laser femtosekundowy ($\lambda = 1030 \text{ nm}$).

Uzyskane efekty analizowano (w zależności od rodzaju modyfikacji) pod kątem morfologii i topografii powierzchni, właściwości termicznych, budowy chemicznej, struktury nadcząsteczkowej, ciężaru cząsteczkowego, właściwości mechanicznych, zwilżalności powierzchni, a także pod względem biologicznym.

Badania nad modyfikacją folii kompozytowej laserem CO₂ zarówno poniżej jak i powyżej progu ablacji wykazały zmiany właściwości fizykochemicznych materiału, w tym obniżenie: stopnia krystaliczności polimeru, ciężaru cząsteczkowego i parametrów wytrzymałościowych proporcjonalnie do fluencji promieniowania. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły możliwość selektywnej modyfikacji warstwy wierzchniej materiału, mogącej mieć zastosowanie przy projektowaniu materiałów o kontrolowanej degradacji do aplikacji w organizmach żywych.

Laser ekscymerowy wykorzystano jako narzędzie do aktywacji powierzchni folii PLLA, celem zwiększenia jej powinowactwa do jonów obecnych w roztworze symulowanych płynów ustrojowych SBF (z ang. Simulated Body Fluid). Badania pokazały, że naświetlając polimer poniżej progu ablacji można selektywnie zainicjować osadzenie się warstwy apatytowej na zmodyfikowanej powierzchni. Dodatkowo pokazano, że modyfikacja laserowa znacząco przyspiesza procesy hydrolizy polimeru w roztworze SBF.

W celu precyzyjnej strukturyzacji powierzchni PLLA posłużono się światłowodowym laserem femtosekundowym. Za jego pomocą na powierzchni wytworzono cztery rodzaje struktur różniących się chropowatością i geometrią. Przeprowadzono badania biologiczne wskazujące na zasadność zastosowania modyfikacji laserowej, dzięki zwiększeniu powinowactwa komórek fibroblastów i osteoblastów do powierzchni, możliwości regulacji ich zachowań oraz ukierunkowania ich adhezji na selektywnie zadanych obszarach.

Wszystkie eksperymenty potwierdziły możliwość zastosowania technik laserowych celem selektywnej zmiany szeregu właściwości powierzchni istotnych z punktu widzenia potencjalnego zastosowania modyfikowanych materiałów w inżynierii biomedycznej.