

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

SIMA REKŠTYTĖ

**TIESIOGINIO LAZERINIO RAŠYMO  
FEMTOSEKUNDINIAIS ŠVIESOS IMPULSAIS  
SKAIDRIOSE TINKLINAMOSE MEDŽIAGOSE  
METODŲ VYSTYMAS IR TAIKYMAI**

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, Fizika (02P)

Vilnius, 2016

Disertacija rengta 2012–2016 metais Vilniaus universitete.

**Mokslinis vadovas:**

prof. dr. Roaldas Gadonas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika  
– 02P).

# Turinys

---

<b>Ivadas</b>	<b>9</b>
Mokslinis tyrimų naujumas . . . . .	10
Praktinė nauda . . . . .	11
Ginamieji teiginiai . . . . .	12
Aprobacija . . . . .	13
Bendra autorių indėlis . . . . .	17
Disertacijos struktūra . . . . .	18
<b>1 TLR metodo apžvalga</b>	<b>19</b>
1.1 Polimerizacija ir fotopolimerizacija . . . . .	20
1.2 Tiesioginio lazerinio rašymo principai . . . . .	21
1.3 Daugiafotonė sugertis ir griūtinė jonizacija . . . . .	23
1.4 Fotoiniciatorių reikšmė ir įtaka polimerizacijos procesui . . . . .	25
1.4.1 Fotoiniciatorių kenksmingumas . . . . .	28
1.4.2 Formavimas nenaudojant fotoiniciatorių . . . . .	29
<b>2 Darbo metodika</b>	<b>33</b>
2.1 Medžiagos . . . . .	33
2.1.1 SZ2080 . . . . .	35
2.1.2 OrmoComp . . . . .	35
2.1.3 SU-8 3025 . . . . .	36
2.1.4 PEG-DA . . . . .	36
2.1.5 PETA . . . . .	37
2.1.6 SR368 . . . . .	37
2.1.7 PDMS . . . . .	37
2.2 Formavimo pagrindo paruošimas . . . . .	38
2.3 Bandinių paruošimas ir ryškinimas . . . . .	39
2.4 Lazerinės sistemos . . . . .	40
2.4.1 Yb:KGV lazerinė sistema . . . . .	40
2.4.2 Ti:Safyro lazerinė sistema (GR) . . . . .	42
2.4.3 Ti:Safyro lazerinė sistema (JP) . . . . .	42
2.5 Polimerinių darinių deformacijų tyrimo metodika . . . . .	43
<b>3 Poliarizacijos įtaka TLR metodu formuojamų polimerinių darinių erdvinei raiškai</b>	<b>45</b>
3.1 Skaitmeninis fokusavimo modeliavimas . . . . .	47
3.1.1 Török–Varga modelis . . . . .	47

3.1.2	Török–Varga modelis su korekcijomis . . . . .	50
3.1.3	Skaitmeninio modeliavimo rezultatai . . . . .	51
3.2	Eksperimentinis tyrimas . . . . .	54
3.2.1	Eksperimentinio tyrimo rezultatai . . . . .	57
3.3	Praktinis pritaikymas . . . . .	61
3.4	Apibendrinimas . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Polimerinių darinių grįžtamosios deformacijos</b>	<b>65</b>
4.1	Medžiagų deformacijų tyrimas . . . . .	67
4.2	Mikromechaniniai jutikliai . . . . .	69
4.3	Difrakciniai jutikliai . . . . .	72
4.4	Kompozitiniai jutikliai . . . . .	76
4.4.1	Kompozitinių darinių formavimas . . . . .	76
4.4.2	Formavimo metodika . . . . .	78
4.4.3	Kompozitinių jutiklių tyrimas . . . . .	81
4.5	Apibendrinimas . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Karkasų formavimas audinių inžinerijos taikymams</b>	<b>85</b>
5.1	Karkasų ląstelėms formavimo metodai . . . . .	88
5.2	Biosuderinamų karkasų formavimas TLR metodu . . . . .	90
5.2.1	Eksperimento metodika . . . . .	90
5.2.2	Formavimo parametrų optimizavimas . . . . .	92
5.2.3	Karkasų formavimas . . . . .	95
5.3	Apibendrinimas . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Lazerinis trimačių darinių formavimas iš polidimetilsiloksano</b>	<b>103</b>
6.1	Darinių formavimo iš PDMS Ti:Safyro ir Yb:KGV lazerinė- mis sistemomis tyrimas . . . . .	105
6.1.1	Ti:Safyro lazerinė sistema . . . . .	105
6.1.2	Yb:KGV lazerinė sistema . . . . .	108
6.2	PDMS polimerizaciją inicijuojantys mechanizmai . . . . .	111
6.3	Apibendrinimas . . . . .	114
	<b>Išvados</b>	<b>117</b>
	<b>Literatūra</b>	<b>119</b>

*Tai, ką mes pasirenkame [...], daug aiškiau  
už sugebėjimus parodo, kokie iš tikrųjų esame.*

Albas Dumbldoras

## PADEKA

---

Daugybė žmonių tiesiogiai ar netiesiogiai prisidėjo prie šios disertacijos gimimo, taigi reikėtų ištarti nesuskaičiuojamą galybę ačiū, kad padėkočiau jiems visiems. Deja, esu tingi ir išskirsiu tik keletą jų. Atsiprašau tų, kurie liks nepaminti...

Ačiū tėvams, sesei ir broliui už tai, kad liepė man galvoti savo galva ir nekėlė antakių iki lubų, kai nusprendžiau stoti į fiziką, bei už begalinę kantrybę ir supratimą visais studijų metais. Ačiū visiems draugams bei giminėms, kuriems žodis *fizikė*, o tuo labiau *doktorantė*, reiškė kažką keisto ir nesuprantamo (malonu kartais pasijausti išskirtine). Ačiū doktorantūros studijų vadovui prof. R. Gadonui už sudarytas sąlygas mokytis ir tobulėti. Ačiū prof. V. Mizeikiui už šiltą priėmimą Japonijoje bei pokalbius prie kavos. Ačiū visam Kvantinės elektronikos katedros moksliniam kolektyvui už patarimus, kritiką bei dalijimąsi inventoriumi. Ačiū Laimai ir Daliai už pagalbą biurokratizmui painiavose ir ne tik. Ačiū Mangirdui už perteklinį optimizmą, visokeriopą rūpinimąsi bei pravestą įvadą į *mokslą ir/arba gyvenimą*. Ačiū Vytautui už pagalbą techniniais klausimais. Dariui – už užuojautą ir gailestį (bei disertacijos korektūrą). Taip pat visiems kitiems buvusiems ir esamiems jaunesniesiems laboratorijos kolegoms (Linui, Tomui, Edvinui, Eglei, Dovilei) – už draugišką ir darbiningą atmosferą. Karolinai – už pertraukėles nuo darbų ir pasakojimus „iš realių žmonių gyvenimo“. Albertui – už selektyvų plepumą ir sektiną pavyzdį. Chamičiokui – už iškalbingą žvilgsnį. Žiukui – už šilumą. Rudžiukui ir Tarai – už egzistavimą.

Paskutinis ir nuoširdžiausias AČIŪ tenka Domukui – už *real ghost*'us ir mokslines diskusijas, kasdienį juoką ir retas ašaras, magijos pradmenis ir *vu-*

---

*sizmo* išplėstinį kursą, moralinį palaikymą kai palūždavau, (ne)išblėstančią kantrybę ir (tiesioginius) spyrius į sėdimąją, kai to reikėjo. Už besąlyginį tikėjimą, kad galiu. Už viską... Ir dar daugiau. AČIŪ!

Sima Rekštytė  
2016 m. liepa, Vilnius

# Trumpinių sąrašas

---

## **Fotoiniciatoriai:**

- BIS – 4,4'-bis(diethylamino)benzophenone (*Sigma Aldrich*)  
BISM – 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone (*Fluka*)  
CAM – (1S)-(+)-camperchinon (*Sigma Aldrich*)  
DIM – 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (*Sigma Aldrich*)  
HYD – 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (*Sigma Aldrich*)  
IRG – 2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone (*Sigma Aldrich*)  
IRG2 – 2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone, Irgacure 369 (*Ciba*)  
ISO – isopropyl-9H-thioxanthen-9-one (*Sigma Aldrich*)  
PHE – phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (*Sigma Aldrich*)  
THIO – thioxanthen-9-one (*Sigma Aldrich*)  
TPO – lucirin TPO (*BASF*)  
TPO-L – lucirin TPO-L (*BASF*)

## **Kiti trumpiniai:**

- BSA – galvijų serumo albuminas (angl. *bovine serum albumin*)  
CAD – kompiuterinis projektavimas (angl. *computer-aided design*)  
DOE – difrakcinis optinis elementas (angl. *diffractive optical element*)  
FI – fotoiniciatorius (angl. *photo-initiator*)  
FWHM – pusplotis (angl. *full width at half maximum*)  
IFV – begalinis matymo laukas (angl. *infinite field of view*)  
*In vitro* – tyrimas, atliekamas mėgintuvėlyje  
*In vivo* – tyrimas, atliekamas gyvame organizme  
KSI – krūvio sąsajos įtaisas (angl. *charge-coupled device*)  
LBO – ličio triboratas (angl. *lithium triborate*)

---

MAPTMS – metakriloksipropilo trimetoksisilanas (angl. *methacryloxypropyltrimethoxysilane*)

NA – skaitinė apertūra (angl. *numerical aperture*)

Ormocer – organiškai modifikuota keramika (angl. *organically modified ceramics*)

Ormosil – organiškai modifikuotas silicis (angl. *organically modified silica*)

PDMS – polidimetilsiloksanas (angl. *polydimethylsiloxane*)

PEG – polietilenglikolis (angl. *poly(ethylene glycol)*)

PEG-DA – polietilenglikolio diakrilatas (angl. *poly(ethylene glycol)diacrylate*)

PEN – 4-metil-2-pentanonas (angl. *4-methyl-2-pentanone*)

PETA – pentaeritritol triakrilatas (angl. *pentaerythritol triacrylate*)

PGMEA – propileno glikolio metileterio acetatas (angl. *propylene glycol methyl ether acetate*)

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas (angl. *scanning electron microscope*)

SR368 – tris(2-akriloksietil)isocianuratas (angl. *tris(2-acryloxyethyl) isocyanurate*)

THF – tetrahidrofuranas (angl. *tetrahydrofuran*)

TLM – tarpląstelinė matrica (angl. *extracellular matrix*)

TLR – tiesioginis lazerinis rašymas (angl. *direct laser writing*)

TLR-PP – tiesioginis lazerinis rašymas polimerų pirmtakuose (angl. *direct laser writing in pre-polymers*)

TSF – taško sklaidos funkcija (angl. *point spread function*)



# Įvadas

---

Tiesioginis lazerinis rašymas (TLR) skaidriose tinklinamose medžiagose – šiuo metu viena perspektyviausių laisvai parenkamos geometrijos trimačių polimerinių mikrodarinių formavimo technologijų. Pirmasis mokslinis straipsnis, pristatantis šį metodą, pasirodė 1997 metais [1] ir nuo to laiko stebima jo sparti pažanga. Tai buvo nulemta keleto TLR savybių, iš kurių bene svarbiausia – didelis šios technologijos lankstumas apdirbamų medžiagų, formuojamos geometrijos bei mastelio derinimo atžvilgiu, kas leidžia ne tik formuoti itin mažus trimačius darinius su atkartojama 100 nm siekiančia erdvine raiška [2], bet ir didele sparta gaminti milimetrų eilės mikrostruktūrizuotus trimačius objektus [3, 4]. TLR metodu suformuoti dariniai yra plačiai taikomi mikrooptikoje, fotonikoje, mikrotekniuose lustuose (angl. *microfluidic chips*), audinių inžinerijoje bei daugelyje kitų sričių [5–12].

Dėl itin plataus šios technologijos panaudojimo spektro, jos tolimesnis vystymas vyksta daugybe skirtingų krypčių vienu metu. Viena vertus, atliekami įvairūs erdvinės raiškos gerinimo bei derinimo tyrimai, aktualūs tokiems mažų matmenų elementų reikalaujantiems taikymams kaip fotoninių kristalų formavimas. Visiškai priešingoje taikymų spektro pusėje – audinių inžinerija, kuriai raiškos rekordų siekimas nesvarbus, tačiau yra būtini nauji technologiniai sprendimai, leidžiantys sparčiai suformuoti didelį kiekį makroskopinių matmenų karkasų vis dar išlaikant mikrostruktūrą. Šias skirtingas taikymų sritis suvienija domėjimasis medžiagų, tinkamų struktūrizuoti TLR metodu, tyrimais. Bet ir čia dėmesys krypsta į skirtingus jų aspektus. Priklausomai nuo galutinio suformuoto darinio taikymo yra keliami skirtingi reikalavimai medžiagų mechaninėms, cheminėms ar biologinėms savybėms bei apdirbimo „paprastumui“. Iš vienos pusės, polimero pirmtakas turi būti patogus formavimo atžvilgiu (laisvai parenkama pluošto skenavimo trajektorija, platus apdirbimui tinkamų lazerio parametrų rinkinys ir pan.), ypač jeigu reikia didelio kiekio bei matmenų objektų. Kita vertus, jei pagrindinis

reikalavimas yra itin aukšta erdvinė raiška ir tikslumas – būtina gerai suprasti kaip vieni ar kiti lazerinės spinduliuotės parametrai veikia formavimo raišką konkrečioje medžiagoje.

Įgavus pakankamą suvokimą apie įvairias polimerines medžiagas atrandami nauji būdai tikslingai išnaudoti jų savybes, tuo pačiu metu atsiranda ir papildomo jų funkcionalizavimo ar kelių medžiagų kombinavimo viename objekte poreikis. Dėl šios priežasties pastaruoju metu mokslinėje literatūroje, taip pat ir TLR technologiją naudojančių tyrimų erdvėje, vis dažniau aptinkama *protingų medžiagų* – galinčių reaguoti į aplinkos pokytį – sąvoka [13, 14]. Tokios medžiagos bei jų panaudojimas atveria kelią naujos kartos jutiklių kūrimui.

Kad ir kokią taikymą turėsime mintyje svarbu nepamiršti, kad vien tik žinojimo, kokia medžiaga ar jos savybės yra mums tinkamos, neužtenka. Sėkmingai pasiekti tikslą galėsime tik gerai įvaldę TLR technologiją ir perpratę šio proceso fiziką, o tai reiškia – sugebėdami tinkamai parinkti spinduliuotės parametrus bei formavimo algoritmus *konkrečiam polimero pirmtakui*. Būtent tai yra galutinis veiksnys, nulemiantis pasiekiamą formavimo efektyvumą, raišką, suformuotų darinių savybes bei jų pritaikomumą įvairiose srityse.

Pagrindinis šios **disertacijos tikslas** – vystyti TLR metodus kreipiant ypatingą dėmesį įvairių polimerų pirmtakų formavimo ypatumams iš medžiagų pusės. Buvo siekta, kad darbo metu įgautas žinias būtų galima panaudoti funkcionalių darinių formavimui. Tirtas naujas būdas derinti formuojamų objektų erdvinę raišką bei atskleista polimero pirmtako parinkimo svarba ne tik formavimo „paprastumo“ požiūriu, tačiau ir galutinio pritaikymo atžvilgiu. Taip pat daug dėmesio skirta galimybei praplėsti naudojamų medžiagų funkcionalumą kombinuojant skirtingus polimerų pirmtakus viename darinyje taip efektyviai išnaudojant jų privalumus.

## Mokslinis tyrimų naujumas

1. Eksperimentiškai nustatyta trimačių darinių, suformuotų tiesioginio lazerinio rašymo polimeruose metodu, skersinės erdvinės raiškos priklausomybė nuo kampo tarp lazerio pluošto poliarizacijos bei bandinio transliavimo krypties. Pademonstruota galimybė tai panaudoti darinių aukščio bei pločio santykio derinimui SZ2080 polimero pirmtake.

2. Ištirtos polimerinių mikrodarinių grįžtamosios deformacijos įvairiuose tirpikliuose. Suformuoti jutikliai, reaguojantys į juos supančių skysčių tipą ar procentinę sudėtį, kurių veikimas pagrįstas šiomis deformacijomis.
3. Ištirta galimybė viename objekte kombinuoti daugiau nei du polimerų pirmtakus atskirų formavimų metu bei pademonstruota trimačio kompozitinio formavimo galimybė. Šis metodas panaudotas skysčiams jautrių bipolimerinių jutiklių kūrimui.
4. Pasiektas trimačių mikrostruktūrizuotų karkasų formavimo našumas SZ2080 polimero pirmtake, gaminant milimetrų eilės objektus, kurio pakanka didelio kiekio tokių darinių formavimui, reikalingo statistiniams tyrimams. Pirmą kartą audinių regeneracijos tyrimams *in vivo* panaudoti lazeriu suformuoti tvarkios struktūros karkasai.
5. Pademonstruotas 60 kartų didesnis nei mūsų žiniomis iki šiol buvo pasiektas kitų mokslininkų grupių darinių iš polidimetilsiloksano (PDMS), legiruoto fotoiniciatoriumi (FI), trimačio formavimo lazeriu našumas. Taip pat pirmą kartą pademonstruotas lazerinis formavimas iš nelegiruoto PDMS.

## Praktinė nauda

Disertacijos rengimo metu vykdyti tyrimai yra vertingi praktiniu atžvilgiu keliais aspektais:

1. Nustatyta lazerio spinduliuotės poliarizacijos įtaka formuojamų trimačių elementų skersinei erdvinei raiškai atskleidė naują būdą derinti darinių aukščio/pločio santykį keičiant poliarizacijos kryptį.
2. Pademonstruota galimybė formuoti kompozitinius darinius kombinuojant kelias polimerines medžiagas viename objekte sudaro sąlygas iš dalies apeiti tam tikrų polimerų pirmtakų panaudojimo ribojimus. Toks formavimo metodas gali paspartinti darinių formavimą bei suteikti jiems papildomą funkcionalumą.
3. Pademonstruotas polimerinių medžiagų grįžtamųjų deformacijų įvairiuose tirpikliuose panaudojimas mikrojutiklių konstravimui.
4. Neginčijama karkasų, skirtų audinių inžinerijos tyrimams, formavimo parametrų optimizavimo praktinė nauda, pademonstruota sėkmingu

jų panaudojimu kremzlinio audinio regeneracijos tyrimams *in vivo*. Gauti teigiami rezultatai pastūmėjo tolimesnį šios srities darbų vystymą klinikinių tyrimų link.

5. Pagerintas trimačio lazerinio darinių formavimo iš PDMS elastomero našumas.

## Ginamieji teiginiai

1. Dėl tiesiškai poliarizuoto pluošto depoliarizacijos fokusuojant aukštos skaitinės apertūros objektyvu ( $NA > 1,35$ ) formuojant darinius iš SZ2080 polimero pirmtako gaunama iki 20% aukštesnė skersinė erdvinė raiška, kai poliarizacijos vektoriaus kryptis sutampa su bandinio transliavimo kryptimi, nei esant  $90^\circ$  kampui tarp jų; poliarizacijos vektoriaus kryptis išilginei darinių raiškai įtakos neturi. OrmoComp bei PETA polimerų pirmtakuose stebėta tokia pati skersinės raiškos priklausomybė nuo poliarizacijos krypties. Aukščiausia skersinė raiška visuose minėtuose polimerų pirmtakuose nekeičiant kitų spinduliuotės parametrų gaunama naudojant apskritimiškai poliarizuotą spinduliuotę.
2. Reto polimerinio tinklo dariniai, kurių skersiniai matmenys neviršija  $1,5 \mu\text{m}$ , skirtingų skysčių aplinkoje patiria grįžtamąsias deformacijas (plėtimąsi dėl brinkimo ar traukimąsi), kurios gali būti panaudotos mikromanipuliatorių, jutiklių ar kitų mikrometrinės skalės aktyviųjų darinių formavimui.
3. Tiesioginio lazerinio rašymo metodu išlaikant mikrosandarą (struktūrinių elementų dydis –  $10\text{--}20 \mu\text{m}$  ribose) galima formuoti darinius  $51300 \mu\text{m}^3/\text{s}$  našumu iš SZ2080 polimero pirmtako, legiruoto IRG fotoiniciatoriumi, ir  $16400 \mu\text{m}^3/\text{s}$  našumu iš nelegiruoto; toks formavimo našumas yra pakankamas gaminti karkasus statistiniams audinių regeneracijos tyrimams *in vivo*.
4. Yb:KGV lazerine sistema ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ,  $\nu = 200 \text{ kHz}$ ) naudojant  $NA = 1,25$  objektyvą galima lazeriu formuoti trimačius darinius iš biosuderinamo elastomero PDMS  $180 \mu\text{m}^3/\text{s}$  našumu; legiravus radikaliniu fotoiniciatoriumi našumas padidėja iki  $720 \mu\text{m}^3/\text{s}$ .

## Aprobacija

*Publikacijos periodiniuose leidiniuose, turinčiuose cituojamumo rodiklį ir įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą*

- (A1) **S. Rekštytė**, M. Malinauskas, and S. Juodkazis, Three-dimensional laser micro-sculpturing of silicone: towards bio-compatible scaffolds, *Opt. Express*, **21**(14), 17028–17041, 2013.
- (A2) R. Buividas, **S. Rekštytė**, M. Malinauskas, and S. Juodkazis, Nanogroove and 3D fabrication by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, *Opt. Mater. Express*, **3**(10), 1674–1686, 2013.
- (A3) **S. Rekštytė**, E. Kaziulionytė, E. Balčiūnas, D. Kaškelytė, and M. Malinauskas, Direct laser fabrication of composite material 3D microstructured scaffolds, *J. Laser Micro. Nanoen.*, **9**(1), 25–30, 2014.
- (A4) J. Mačiulaitis, M. Deveikytė, **S. Rekštytė**, M. Bratchikov, A. Darinskas, A. Šimbelytė, G. Daunoras, A. Laurinavičienė, A. Laurinavičius, R. Gudas, M. Malinauskas, and R. Mačiulaitis, Preclinical study of SZ2080 material 3D microstructured scaffolds for cartilage tissue engineering made by femtosecond direct laser writing lithography, *Biofabrication*, **7**(1), 015015, 2015.
- (A5) J. Mačiulaitis, **S. Rekštytė**, A. Ūsas, V. Jankauskaitė, R. Gudas, M. Malinauskas, and R. Mačiulaitis, Characterization of tissue engineered cartilage products: Recent developments in advanced therapy, *Pharmacol. Res.*, priimtas spaudai, DOI: 10.1016/j.phrs.2016.02.022, 2016.
- (A6) **S. Rekštytė**, T. Jonavičius, D. Gailevičius, M. Malinauskas, V. Mizėikis, E. G. Gamaly, and S. Juodkazis, Nanoscale precision of 3D polymerization via polarization control, *Adv. Opt. Mater.*, priimtas spaudai, DOI: 10.1002/adom.201600155, 2016.

*Publikacijos konferencijų leidiniuose*

- (A7) **S. Rekštytė**, E. Kaziulionytė, E. Balčiūnas, D. Kaškelytė, and M. Malinauskas, Direct laser fabrication of composite material 3D microstructured scaffoldings, *Proceedings of LAMP2013 - the 6th International Congress on Laser Advanced Materials Processing*.

- (A8) **S. Rekštytė**, L. Jonušauskas, A. Žukauskas, G. Gervinskas, M. Malinauskas, and S. Juodkazis, Three-dimensional nano-structuring of polymer materials by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, Proc. SPIE **8972**, 89721O, 2014.
- (A9) V. Mizeikis, **S. Rekštytė**, V. Purlys, and S. Juodkazis, Reversible deformation in hybrid organic-inorganic photoresists processed by ultrafast direct laser write technique, Proc. SPIE **9374**, 937408, 2015.

***Publikacijos, nesusijusios su disertacija***

- (B1) M. Malinauskas, G. Kiršanskė, **S. Rekštytė**, T. Jonavičius, E. Kaziulionytė, L. Jonušauskas, A. Žukauskas, R. Gadonas, and A. Piskarskas, Nanophotonic lithography: a versatile tool for manufacturing functional three-dimensional micro-/nano-objects, Lith. J. Phys., **52**(4), 312–326, 2012.
- (B2) **S. Rekštytė**, A. Žukauskas, V. Purlys, Y. Gordienko, and M. Malinauskas, Direct laser writing of 3D polymer micro/nanostructures on metallic surfaces, Appl. Surf. Sci., **270**, 382–387, 2013.
- (B3) **S. Rekštytė**, T. Jonavičius, and M. Malinauskas, Direct laser writing of microstructures on optically opaque and reflective surfaces, Opt. Laser. Eng., **53**, 90–97, 2013.
- (B4) T. Jonavičius, **S. Rekštytė**, A. Žukauskas, and M. Malinauskas, Laser nanolithography and chemical metalization for the manufacturing of 3D metallic interconnects, Proc. SPIE **8970**, 89700C, 2014.
- (B5) E. Balčiūnas, L. Lukoševičius, D. Mackevičiūtė, **S. Rekštytė**, V. Rutkūnas, D. Paipulas, K. Stankevičiūtė, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, A.P. Piskarskas, and M. Malinauskas, Combination of thermal extrusion printing and ultrafast laser fabrication for the manufacturing of 3D composite scaffolds, Proc. SPIE **8972**, 89721N, 2014.
- (B6) M. Malinauskas, L. Lukoševičius, D. Mackevičiūtė, E. Balčiūnas, **S. Rekštytė**, and D. Paipulas, Multiscale 3D manufacturing: combining thermal printing with additive and subtractive direct laser writing, Proc. SPIE **9135**, 91350T, 2014.
- (B7) T. Jonavičius, **S. Rekštytė**, and M. Malinauskas, Microfabrication of 3D metallic interconnects via direct laser writing and chemical metallization, Lith. J. Phys. **54**(3), 162–169, 2014.

- (B8) M. Malinauskas, **S. Rekštytė**, L. Lukoševičius, S. Butkus, E. Balčiūnas, M. Pečiukaitytė, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, A. Butkevičius, P. Kucevičius, V. Rutkūnas, and S. Juodkazis, 3D microporous scaffolds manufactured via combination of fused filament fabrication and direct laser writing ablation, *Micromachines*, **5**(4), 839–858, 2014.
- (B9) L. Jonušauskas, **S. Rekštytė**, and M. Malinauskas, Augmentation of direct laser writing fabrication throughput for 3D structures by varying focusing conditions, *Opt. Eng.*, **53**(12), 125102, 2014.
- (B10) M. Chatzinikolaidou, **S. Rekštytė**, P. Danilevicius, C. Pontikoglou, H. Papadaki, M. Farsari, and M. Vamvakaki, Adhesion and growth of human bone marrow mesenchymal stem cells on precise-geometry 3D organic–inorganic composite scaffolds for bone repair, *Mat. Sci. Eng.-C*, **48**(1), 301–309, 2015.
- (B11) M. Malinauskas, **S. Rekštytė**, T. Jonavičius, D. Gailevičius, V. Mizėikis, E. Gamaly, S. Juodkazis, Femtosecond pulsed light polarization induced effects in direct laser writing 3D nanolithography, *Proc. SPIE* **9736**, 973608, 2016.

*Pranešimai konferencijose, pristatyti pačios autorės*

- (C1) **S. Rekštytė**, E. Balčiūnas, D. Baltriukienė, V. Rutkūnas, V. Bukelskienė, R. Gadonas, and M. Malinauskas, Direct laser fabrication of composite material 3D microstructured scaffolds, *CLEO/EUROPE - IQEC 2013*, Miunchenas, Vokietija (gegužės 12–16 d., 2013).
- (C2) **S. Rekštytė**, E. Kaziulionytė, R. Gadonas, M. Malinauskas, E. Balčiūnas, D. Baltriukienė, V. Rutkūnas, and V. Bukelskienė, Trimačių kompozitinių karkasų formavimas tiesioginio lazerinio rašymo būdu, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija (LNFK-40), Vilnius, Lietuva (birželio 10–12 d., 2013).
- (C3) **S. Rekštytė**, L. Jonušauskas, E. Balčiūnas, A. Žukauskas, R. Gadonas, S. Juodkazis, and M. Malinauskas, Laser 3D nano-structuring of polymers containing no photo-initiators, 12-oji tarptautinė lazerinės abliacijos konferencija (COLA), Ischia, Italija (spalis 6–11 d., 2013).
- (C4) **S. Rekštytė**, L. Jonušauskas, and M. Malinauskas, Direct laser 3D micro/nano-structuring of non-photosensitized polymers, XX-asis Lietuvos-Baltarusijos seminaras Lazeriai ir optinis netiesiškumas, Vilnius, Lietuva (lapkričio 21–22 d., 2013).

- (C5) **S. Rekštytė**, D. Mackevičiūtė, and M. Malinauskas, Direct laser fabrication of composite material 3D micro-scaffoldings, XX-asis Lietuvos-Baltarusijos seminaras Lazeriai ir optinis netiesiškumas, Vilnius, Lietuva (lapkričio 21–22 d., 2013).
- (C6) **S. Rekštytė**, E. Balčiūnas, and M. Malinauskas, Ultrafast laser manufacturing of composite material 3D microstructured scaffoldings, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV (vasario 1–6 d., 2014).
- (C7) M. Malinauskas, A. Žukauskas, **S. Rekštytė**, R. Buividas, and S. Juodkasis, Three-dimensional nano-structuring of polymer materials by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV (vasario 1–6 d., 2014).
- (C8) M. Malinauskas, **S. Rekštytė**, E. Balčiūnas, D. Baltriukienė, and V. Bukelskienė, Trimačių mikrodarinių formavimas lazerinės nanofotoninės litografijos būdu, 4-oji jaunųjų mokslininkų konferencija Tarpdalykiniai tyrimai fiziniuose ir technologijos moksluose, Vilnius, Lietuva (vasario 11 d., 2014).
- (C9) **S. Rekštytė**, and M. Malinauskas, Laser microstructuring of silicone for 3D biocompatible scaffolds, 5-oji tarptautinė konferencija Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications 2014, Kaunas, Lietuva (gegužės 12–15 d., 2014).
- (C10) **S. Rekštytė**, M. Malinauskas, and S. Juodkasis, 3D ultrafast laser micro-sculpturing of PDMS: towards bio-compatible scaffolds and complex microfluidic templates, 15-asis tarptautinis simpoziumas Laser Precision Microfabrication 2014 (LPM2014), Vilnius, Lietuva (birželio 17–20 d., 2014).
- (C11) **S. Rekštytė**, V. Mizeikis, M. Malinauskas, and R. Gadonas, Skysčių sąlygotos polimerinių mikrodarinių grįžtamosios deformacijos, 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija (LNFK-41), Vilnius, Lietuva (birželio 17–19 d., 2015).
- (C12) **S. Rekštytė**, V. Mizeikis, and M. Malinauskas, Reversible deformations of polymeric microstructures induced by changing the surrounding liquid medium, CLEO/EUROPE - EQEC 2015, Miunchenas, Vokietija (birželio 21–25 d., 2015).



## Bendra autorių indėlis

Didžioji dalis šioje disertacijoje aprašytų mokslinių tyrimų atlikti 2012–2016 metais Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro laboratorijose. Dalis eksperimentų, susijusių su PDMS lazerinio formavimo tyrimais, atlikti Graikijoje, IESL-FORTH tyrimų instituto Netiesinės litografijos laboratorijoje, vadovaujamoje dr. M. Farsari. Taip pat dalis pluošto poliarizacijos įtakos formuojamų darinių erdvinei raiškai bei polimerinių darinių grįžtamųjų deformacijų tyrimų buvo vykdomi Japonijoje, Šizuokos universiteto Lazerinės litografijos laboratorijoje, vadovaujamoje prof. V. Mizeikio.

Visi disertacijoje aprašomi lazerinio formavimo eksperimentai, darinių optinis charakterizavimas, tam reikalingų optinių schemų surinkimas, teorinis modeliavimas, gautų duomenų analizė ir interpretacija buvo atlikti pačios autorės, tačiau būtina išskirti šių kolegų ir bendra autorių indėlių:

- prof. R. Gadonas vadovavo doktorantūros studijoms bei sudarė puikias sąlygas vykdyti tyrimus;
- dr. M. Malinauskas generavo idėjas, aktyviai užsiėmė duomenų analize bei publikavimu;
- dr. D. Paipulas konsultavo optinių sistemų konstravimo, skaitmeninio modeliavimo bei kitais klausimais;
- prof. V. Mizeikis priėmė stažuotei Shizuokos universitete bei konsultavo atliekant poliarizacijos įtakos bei polimerinių darinių deformacijų tyrimus;
- dr. M. Farsari priėmė stažuotei IESL-FORTH tyrimų institute ir sudarė galimybes atlikti PDMS lazerinio formavimo eksperimentus;
- prof. S. Juodkasis ženkliai prisidėjo nagrinėjant polimerizacijos mechanizmus bei interpretuojant poliarizacijos tyrimų duomenis;
- J. Mačiulaitis atliko polimerinių karkasų tyrimus *in vitro* bei *in vivo*;
- dokt. D. Gailevičius atliko fotoninių kristalų formavimo bei charakterizavimo darbus;
- studentas T. Jonavičius prisidėjo atliekant aštriai fokusuotų pluoštų intensyvumo skirstinių skaitmeninį modeliavimą bei dalies eksperimentų poliarizacijos tyrimų metu;
- studentės E. Kaziulionytė ir D. Mackevičiūtė prisidėjo atliekant dalį kompozitinių darinių formavimo eksperimentų.

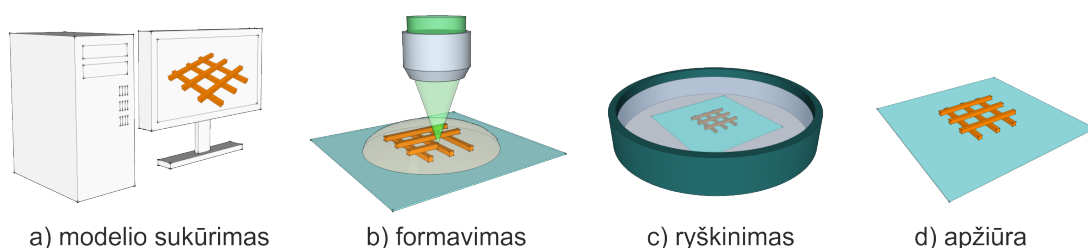
## Disertacijos struktūra

Disertacija yra suskirstyta į šešis skyrius. Pirmajame pateikiama teorinė TLR technologijos apžvalga. Pristatoma polimerizacijos reakcija bei jos etapai, TLR principai bei šiuo metodu vykdomos polimerizacijos mechanizmai. Vienas skyrelis skirtas polimerų pirmtakams jautrinti skirtų fotoiniciatorių svarbai bei jų naudojimo trūkumams aptarti. Antrajame skyriuje pateikiamas įvadas į eksperimentinę dalį – naudotų formavimo bei matavimo sistemų eksperimentinės schemos, medžiagų bei jų savybių aprašai, trumpai pristatomas bandinių paruošimas. Trečiasis skyrius skirtas poliarizacijos įtakos formuojamų darinių erdvinei raiškai tyrimui. Pirmojoje jo dalyje aprašoma poliarizuotos spinduliuotės fokusavimo aukštos skaitinės apertūros objektyvais teorija bei intensyvumo skirstinių židinio taške modeliavimo rezultatai. Antrojoje dalyje pateikiamas eksperimentinio tyrimo, naudojant įvairius polimerų pirmtakus, aprašas. Ketvirtajame skyriuje pristatomi polimerinių darinių deformacijų tyrimai. Aprašomas skirtingų polimerų pirmtakų elgesys įvairiuose tirpikliuose, parodoma, kad stebimos deformacijos yra grįžtamos, tuomet aprašomi jų pagrindu veikiantys mikromechaniniai bei difrakciniai-optiniai jutikliai. Didelę skyriaus dalį užima kompozitinių darinių formavimo pristatymas bei jo panaudojimas jutiklių kūrimui. Penktasis skyrius skirtas mikrostruktūrizuotų polimerinių karkasų formavimui bei jų geometrijos, algoritmų bei parametų optimizavimo darbams. Šeštajame skyriuje pateikiami darinių iš PDMS elastomero lazerinio formavimo rezultatai, smulkiau aptariami jo polimerizacijos mechanizmai apdirbimui naudojant Yb:KGV ir Ti:Safyro lazerines sistemas, lyginami rezultatai, gauti formuojant darinius iš gryno bei legiruoto fotoiniciatoriais PDMS.

# 1 SKYRIUS

## TLR metodo apžvalga

Tiesioginis lazerinis rašymas skaidriose tinklinamose medžiagose<sup>1</sup> yra pagrįstas netiesine lazerio pluošto bei medžiagos sąveika, kuomet didelio intensyvumo spinduliuotė yra sugerama polimero pirmtake ir yra inicijuojama polimerizacijos reakcija<sup>2</sup> labai mažame medžiagos tūryje. Visą darinio formavimo TLR-PP metodu procesą galima suskirstyti į keturis pagrindinius etapus. Visų pirma yra sukuriamas kompiuterinis darinio modelis (1.1 pav., a), tuomet ant stiklinio padėklo uždedamas polimero pirmtako lašas ir vykdomas objekto įrašymas (1.1 pav., b) – tam tikra kompiuteriu valdoma trajektorija pataškiui yra apšviečiami reikiami regionai polimero pirmtake ir suformuojamas norimos geometrijos darinys. Trečiasis etapas – bandinio ryškinimas organiniuose tirpikliuose, kuomet nesutinklintos sritys yra pašalinamos, paliekant ant pagrindo tik suformuotą objektą (1.1 pav., c). Paskutiniajame etape vyksta darinio apžiūra bei charakteri-



1.1 pav. Darinio formavimo TLR polimerų pirmtakuose metodu etapai.

<sup>1</sup>Trumpumo dėlei toliau tekste bus vartojamas terminas TLR polimerų pirmtakuose arba TLR-PP.

<sup>2</sup>Čia ir toliau minėdami TLR metu vykstančią polimerizacijos reakciją turėsime omenyje, kad kartu vyksta ir tinklinimas (skersinių ryšių tarp polimerinių grandinių susidarymas). Taip galima teigti, kadangi darbu metu naudotos gebančios tinklintis (turinčios savo struktūroje keletą dvigubų ryšių) medžiagos.

zavimas (1.1 pav., d) – optiniu ar/ir elektroniniu mikroskopu nustatomas jo atitikimas modeliui ir, jei to reikia, modelyje ar formavimo parametruose atliekamos korekcijos bei procesas vykdomas iš naujo.

Šiame skyriuje bus pristatomas polimerizacijos procesas, apžvelgiami TLR-PP metodo principai bei galimi fotopolimerizacijos mechanizmai. Taip pat bus aptartas fotoiniciatorių naudojimas polimerizacijos reakcijos inicavimui, jų privalumai ir trūkumai bei formavimo nenaudojant iniciatorių galimybės.

## 1.1 Polimerizacija ir fotopolimerizacija

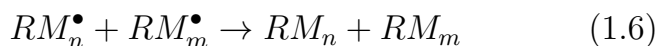
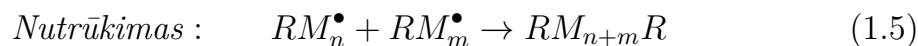
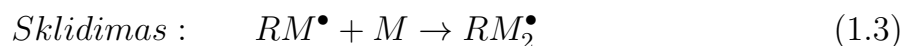
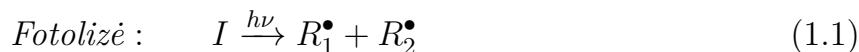
Polimerai yra makromolekulės, sudarytos iš tarpusavyje susijungusių mažesnių tos pačios cheminės sudėties molekulių – monomerų. Cheminė reakcija, kurios metu monomerai pradeda jungtis tarpusavyje, vadinama polimerizacija. Fotopolimerizacijos terminas naudojamas kalbant apie polimerizacijos reakciją, kurią sukelia šviesa. Polimerizacijos reakcijos centru gali būti laisvieji radikalai (molekulės, išoriniame sluoksnyje turinčios nesuporuotų elektronų) arba jonai.

TLR naudojami rezistai<sup>3</sup> gali būti vienkomponenčiai – patys savaime sugebantys sugerti šviesą, be papildomų fotojautrių priedų. Vis dėlto dažniau pasitaiko daugiakomponenčiai, kurie yra nejautrūs naudojami spinduliuotei, tačiau į juos įmaišoma cheminių junginių, papildomai pajautrinančių medžiagą. Taip pat gali būt įdedama ir įvairių papildomų priedų, pagerinančių rezisto veikimą – tai antioksidantai, įvairūs slopintuvai, stabilizatoriai ir kitos medžiagos [15]. Taigi TLR metodu apdirbamą rezistą dažniausiai sudaro šie komponentai: a) junginiai, formuojantys polimerinį tinklą (monomerai, oligomerai bei jų mišiniai, bendrai vadinami polimero pirmtaku); b) – tirpiklis; c) šviesai jautrūs priedai, atsakingi už reaktyvių dalelių sukūrimą (fotoiniciatorius ar fotorūgščių generatorius); d) kiti priedai. Apšvietus rezistą tam tikro bangos ilgio šviesa jame vyksta cheminės reakcijos, kurių metu apšviestų bei neapšviestų vietų tirpumas organiniuose tirpikliuose tampa skirtingas. Šiame darbe buvo naudojami neigiami rezistai, tad apšviestos sritys buvo sutinklinamos – tapdavo netirpios organiniuose tirpikliuose.

---

<sup>3</sup>Fotorezistas, arba rezistas, – terminas, atėjęs iš fotolitografijos, tačiau prigijęs ir TLR srityje; darbe naudojama reikšmė – šviesai jautri tinklinama medžiaga.

Yra du pagrindiniai polimerizacijos būdai: katijoninis ir radikalinis. Katijoninės polimerizacijos fotorezistuose iniciatoriaus vaidmenį atlieka fotorūgščių generatoriai, kurie po apšvitos sukuria katijonus, inicijuojančius tinklinimo reakciją epoksiduose ar vinilo eteriuose. Vis dėlto, labiausiai paplitusi yra radikalinė polimerizacija. Siekiant padidinti monomerų, paveiktų lazerio ar UV lempos spinduliuote, sukuriama radikalų kiekį į juos yra įmaišoma fotoiniciatorių – medžiagų, kurios yra jautrios naudojamai spinduliuotei ir paspartina tinklinimą. Apšviesti jie generuoja laisvuosius radikalus ir gali inicijuoti polimerizacijos reakciją akrilatuose ar vinilo eteriuose. Radikalinės fotopolimerizacijos reakcija naudojant monomerą, sumaišytą su fotoiniciatoriumi, aprašoma taip [16]:



Visų pirma, fotoiniciatoriaus molekulė  $I$  sugeria krentantį fotoną (arba kelis fotonus daugiafotonės polimerizacijos atveju) ir yra aktyvuojama, t.y. susidaro du fotoiniciatoriaus radikalai  $R^\bullet$  (1.1). Šis žingsnis vadinamas fotolize. Fotoiniciatoriaus radikalas reaguoja su monomeru  $M$ , sudarydamas monomero radikalą  $M^\bullet$  (1.2). Šis reaguoja su kitu monomeru, taip pradėdamas grandinę polimerizacijos reakciją, kurios metu monomerų grandinė vis ilgėja (1.3 – 1.4). Reakcija gali būti nutraukta dėl kelių priežasčių. Pirmoji – rekombinacija, kurios metu susijungia du monomerų radikalai (1.5), antroji – disproporcionavimas, kurio metu iš vienos monomerų grandinės galo yra išplėšiamas vandenilio atomas ir prijungiamas prie kitos grandinės galo, taip sudarant dvi uždaras grandines (1.6).

## 1.2 Tiesioginio lazerinio rašymo principai

Kad fotopolimerizacijos reakcija vyktų polimero pirmtake reikia, kad FI molekulės būtų sužadintos optine spinduliuote, vadinasi turi vykti šviesos

sugertis. Įprastiniai litografiniai metodai, iš kurių ir išsivystė TLR polimerų pirmtakuose, buvo pagrįsti tiesine sugertimi. Tai ganėtinai paprastas ir nebrangus metodas formuoti dvimačius ar kvazi trimačius (2,5D, neturinčius vidinės struktūros) darinius panaudojant kaukes bei UV lempas. Tiesa, vykstant tiesinei sugerčiai yra galimas ir trimatis darinių formavimas jeigu yra naudojama fokusuota lazerinė spinduliuotė [17]. Tam pritaikomas fotopolimerizacijos netiesinis atsakas į šviesos poveikį, kuris yra sukuriamas labai reaktyvių reziste esančių deguonies molekulių. Kadangi deguonis slopina polimerizacijos reakciją galima optimizuoti sąlygas taip, kad židinio taške fotonų tankis būtų pakankamas polimerizacijos iniciacijai, o už jo ribų – tinklinimas nuslopinamas deguonies molekulių. Vis tik tai gana sudėtingas ir neužtikrinantis aukštos erdvinės raiškos procesas. Tad įprastai TLR-PP metodas trimačių darinių formavimui yra paremtas netiesine spinduliuotės sugertimi medžiagoje bei dėl to atsiradusia galimybe aštriu fokusavimu tiksliai lokalizuoti reakciją.

Istoriškai susiklostė, kad TLR polimerų pirmtakuose buvo pradėti naudoti tie patys fotoiniciatoriai, kaip ir UV litografijoje, tad tapo reikalinga lazerinė regimosios ar artimosios IR srities spinduliuotė, nes būtent tokią šie FI sugeria dvifotoniškai nors pats polimero pirmtakas yra jai skaidrus. Skaidrią medžiagą veikiant itin intensyvia spinduliuote, kai fotonų tankis yra palyginamas su molekulinio medžiagos tankiu, joje pasireiškia netiesiniai spinduliuotės sugerties mechanizmai, kurių metu energija yra perduodama medžiagai. Iš netiesinių sugerties mechanizmų pagrindiniai yra daugiafotonė sugertis bei griūtinė jonizacija. Kuris iš jų bus dominuojantis apšvietus medžiagą lazerine spinduliuote priklausys nuo kelių parametrų: spinduliuotės intensyvumo, lazerio impulso trukmės, pasikartojimo dažnio bei kitų.

Kad medžiagoje vyktų netiesinė sugertis reikalingas labai didelis spinduliuotės intensyvumas, t.y. laikinė ir erdvinė fotonų sanklota. Būtent tai ir yra pasiekama naudojant aštriai fokusuojamą lazerinę spinduliuotę. Židinio taške vyksta polimerizacija, kurios metu sukuriami elipsoido formos struktūriniai elementai – vokseliai (tūriniai pikseliai, angl. *volumetric pixel*), kurių minimalūs išilginiai ir skersiniai matmenys apibrėžia maksimalią gaunamą erdvinę raišką. Skenuojant židinio tašką medžiagos tūryje yra formuojamas laisvos geometrijos trimatis polimerinis darinys. Nors yra pademonstruota galimybė šiuo metodu formuoti polimerines medžiagas ir

naudojant nuolatinės veikos [18] ar nanosekundinius [19] lazerius, kurie yra pigūs, tad patrauklūs pramoniniams taikymams, vis dėlto plačiausiai TLR yra naudojami  $fs$  impulsiniai lazeriai. Tai lemia didelis smailinis impulsų intensyvumas, dėl kurio yra lengvai pasiekama netiesinė sugertis polimerų pirmtakuose labai lokalizuotame tūryje, o dėl mažo terminio poveikio išvengiama medžiagos pažeidimo. Didžiausias  $fs$  lazerių trūkumas – didelė kaina, tačiau jie yra nepakeičiami itin aukštos raiškos darinių formavimui. Femtosekundiniame polimerų pirmtakų apdirbime vyraujančiu mechanizmu ilgai buvo laikyta daugiafotonė sugertis. Dėl to literatūroje galima aptikti terminą *dvifotonė (daugiafotonė) polimerizacija*, kuris dažnai yra vartojamas kaip sinonimas TLR polimerų pirmtakuose. Vis dėlto, toks pavadinimas nėra visiškai korektiškas, kadangi iki šiol vyksta intensyvios mokslinės diskusijos apie tai, kokie iš tikrųjų yra vyraujantys lazerio spinduliuote inicijuotos polimerizacijos mechanizmai [20–25]. Pavyzdžiui, naudojant nuolatinės veikos ar  $ns$  lazerius dėl mažo spinduliuotės intensyvumo ir terminių efektų dominuojantis sugerties mechanizmas yra griūtinė jonizacija, o ne daugiafotonė sugertis. Terminiai efektai atsiranda dėl to, kad  $ns$  impulsų, nuolatinės veikos ar net ir didelio dažnio  $fs$  atveju jau tenka atsižvelgti į šiluminius reiškinius – lazerio spinduliuotė apšviečia dar nespėjusią atvėsti medžiagą, tad vyksta termoakumuliacija [26].

### 1.3 Daugiafotonė sugertis ir griūtinė jonizacija

Naudojant ultratrumpus lazerio impulsus ir esant intensyvumams, artiems dielektriniam pramušimui, pagrindiniu polimerizacijos iniciacijos mechanizmu tampa tiesioginis cheminių ryšių nutraukimas bei dėl to vykstanti reaktingų radikalų generacija [20,27]. Matematiškai cheminių ryšių nutraukimas yra išreiškiamas laisvųjų elektronų generacijos (jonizacijos) spartą aprašančiomis lygtimis.

Lazerinio impulso elektromagnetiniame lauke esantys laisvieji elektronai osciliuoja ir dėl elektronų-gardelės susidūrimų gali būti įgreitinti iki tokios energijos, kuri viršija jonizacijos potencialą  $J_i$ . Tuomet šie elektronai gali sukelti griūtinę jonizaciją, kurios sparta (atomo jonizacijos tikimybė per

sekundę) aprašoma [28]:

$$w_{imp} \simeq \frac{\varepsilon_{osc}}{J_i} \frac{2\omega^2 \nu_{e-ph}}{(\nu_{e-ph}^2 + \omega^2)}, \quad (1.7)$$

čia  $J_i$  – medžiagos jonizacijos potencialas,  $\omega = 2\pi c/\lambda - \lambda$  bangos ilgio spinduliuotės ciklinis dažnis,  $c$  – šviesos greitis. Elektronų virpėjimo energija  $\varepsilon_{osc} = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2}$ , čia  $m$  yra elektrono masė,  $e$  – elektrono krūvis, o elektrinio lauko stipris apibrėžiamas per intensyvumą kaip  $E = \sqrt{I_p/(c\varepsilon_0 n)}$ , kur  $\varepsilon_0$  yra vakuomo dielektrinės skvarbos konstanta ir  $n$  – medžiagos lūžo rodiklis. Primant sąlyga, kad pluošto intensyvumo skirstinio gaubtinė Gauso formos,  $I_p = \frac{T \times 2P_{vid}}{\nu \tau S}$ , kur  $T$  yra objektyvo pralaidumas naudotam bangos ilgiui,  $P_{vid}$  – vidutinė lazerio spinduliuotės galia,  $\nu$  – impulsų pasikartojimo dažnis,  $\tau$  – impulso trukmė ir  $S = \pi\omega_0^2$  – dėmės, į kurią sufokusuotas lazerio pluoštas, plotas ( $\omega_0$  – sąsmaukos spindulys  $1/e^2$  lygyje). Elektronų-jonų sąveiką lemia elektronų-fononų impulso apsikeitimo sparta  $\nu_{e-ph} \approx 6 \times 10^{14} s^{-1}$  [28]. Tuo tarpu daugiafotonės jonizacijos sparta apskaičiuojama pagal [28]:

$$w_{mpi} \simeq w n_{ph}^{3/2} \left( \frac{\varepsilon_{osc}}{2J_i} \right)^{n_{ph}}, \quad (1.8)$$

čia  $n_{ph} = J_i e / (\hbar\omega) + 1$  yra skaičius fotonų, reikalingų tiesioginei sugerčiai (suapvalintas į mažesniąją pusę iki sveiko skaičiaus).

Turint daugiafotonės sugerties ir griūtinio dauginimosi spartas, aprašytas formulėmis 1.7 ir 1.8, galima apskaičiuoti laisvųjų elektronų generavimo, o tuo pačiu ir radikalų generavimo, laikinę dinamiką [28]:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e w_{imp} + n_a w_{mpi}, \quad (1.9)$$

čia  $n_e$  yra laisvųjų elektronų tankis (prieinamų tik griūtiniam dauginimuisi) ir  $n_a$  – molekulinis tankis (elektronų donorų po ryšių fotonutraukimo, prieinamų tik daugiafotonei jonizacijai, tankis). Laikant, kad impulso metu spinduliuotės intensyvumas yra pastovus, o rekombinacija nykstamai maža, pradinei sąlygai  $n_e(t=0) = n_{e0}$  lygties 1.9 sprendinys [28]:

$$n_e(I, \lambda, t) = \left[ n_{e0} + \frac{n_a w_{mpi}}{w_{imp}} [1 - e^{-w_{imp} t}] \right] e^{w_{imp} t}, \quad (1.10)$$



čia  $n_{e0}$  yra pradinis (tamsinis) elektronų tankis medžiagoje  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Ši lygtis leidžia sekti jonizaciją laike.

Siekiant įvertinti daugiafotonės bei griūtinės jonizacijos indėlį į cheminių ryšių nutraukimą yra skaičiuojamos bei tarpusavyje lyginamos jų spartos konkrečiu atveju. 1.7 ir 1.8 formulės bus naudojamos šio disertacinio darbo metu nagrinėjant polimerų pirmtakų polimerizacijos mechanizmus (žr. 6 skyrių).

## 1.4 Fotoiniciatorių reikšmė ir įtaka polimerizacijos procesui

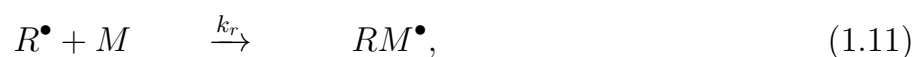
Kaip jau buvo minėta 1.2 skyrelyje, fotopolimerizacijos reakcijos įprastai yra inicijuojamos cheminių darinių (fotoiniciatorių), kurie sužadinti tam tikro bangos ilgio šviesa generuoja laisvuosius radikalus. Jų sugerties spektrai dažniausiai turi stiprias juostas UV bei trumpabangėje matomosios srities dalyje, kur patys fotorezistai yra skaidrūs.

FI molekulės sugertas fotonas ją sužadina arba suskaido į didelės energijos radikalinę būseną. Susidaręs radikalas tuomet sukelia polimerizacijos reakciją monomerų ar oligomerų tirpale [29]. Norint pasiekti efektyvią polimerizacijos reakciją labai svarbu teisingai parinkti fotoiniciatorių. Jis turi atitikti kelis reikalavimus – privalo turėti tinkamą šviesos sugerties spektrą ir jo sugerties koeficientas bei kvantinis našumas turi būti pakankami efektyviai cheminių reakcijų iniciacijai. Be to, reikia atsižvelgti į fotoiniciatoriaus tirpumą naudojamame monomere, bei kad reakcijų metu nesusidarytų kenksmingi fotoproduktai, galintys lemti papildomą sugertį gaminauose optiniuose elementuose ar turėti nepageidaujamą poveikį ląstelėms, auginamoms TLR metodu suformuotuose karkasuose. Šiuo metu yra gaminami didelis įvairių fotoiniciatorių pasirinkimas, tačiau dauguma jų buvo sukurti UV litografijos taikymams, tad nėra optimizuoti TLR. Dėl šios priežasties, toliau vystantis TLR technologijai atsirado poreikis kurti specialiai jai pritaikytus fotoiniciatorius, leidžiančius pasiekti optimalias efektyvaus formavimo sąlygas.

TLR bene svarbiausia fotoiniciatoriaus savybė yra jo dvifotonės sugerties skerspjūvis  $\sigma$ , parodantis lazerio spinduliuotės sugerties efektyvumą. Didesnis  $\sigma$  sudaro sąlygas naudoti mažesnio intensyvumo lazerinę spindu-

liuotę ir trumpesnę ekspoziciją, taip sumažinant optinio medžiagų pažeidimo tikimybę. Be to, naudojant didelio  $\sigma$  iniciatorius galima pasiekti aukštesnę darinių erdvinę raišką bei naudoti pigesnius (pavyzdžiui nanosekundinius) lazerius. Deja, kaip jau buvo minėta, dauguma dabar naudojamų komercinių fotoiniciatorių istoriškai buvo skirti UV litografijos taikymams ir jų dvifotonės sugerties skerspjūvis yra labai mažas. Įprastinių komercinių iniciatorių  $\sigma$  dažniausiai yra mažesnis nei 40 GM (pavyzdžiui, darbe naudoto Irgacure 369  $\sigma = 7\text{--}27$  GM [30],  $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4\text{s/fotonų}$ ), tuo tarpu specialiai TLR taikymams susintetintų iniciatorių  $\sigma$  gali siekti ir kelis šimtus ar net tūkstančius GM [31, 32]. Pastarieji naudojami retai, kadangi jų sintetinimas yra brangus ir jie dar nėra komerciškai prieinami, tačiau tikimasi, kad laikui bėgant specialiai TLR pritaikyti fotoiniciatoriai stumtelės į priekį trimatės polimerizacijos technologijas.

Tik pagal dvifotonės sugerties skerspjūvį spręsti apie fotoiniciatoriaus tinkamumą negalima, kadangi didelę įtaką daro ir kitas svarbus dydis – kvantinis našumas ( $\eta$ ). Jis apibūdina FI molekulės naudingą darbą, t.y. polimerizacijos inicijavimo efektyvumą. Mažo  $\sigma$ , bet didelio  $\eta$  iniciatorius gali efektyviau inicijuoti polimerizacijos reakciją nei didelio  $\sigma$  ir mažo  $\eta$  [31]. Pasiiekti šimtaprocentinį našumą neįmanoma, kadangi iniciacijos žingsnis (aprašomas spartos konstanta  $k_r$ ) konkuruoja su pirminių radikalų gesinimu įvairiais priedais (stabilizatoriais ar antioksidantais,  $k_{Ad}$ ) bei deguonimi ( $k_O$ ), kurie mažina jo atliekamą naudingą darbą [15]:



Esant tokioms galimoms radikalų reakcijoms kvantinis našumas  $\eta$  išreiškiamas [15]:

$$\eta = \frac{k_r[M]}{k_r[M] + k_{Ad}[Ad] + k_O[O_2]}. \quad (1.14)$$

Reakcijos aplinkoje esant deguonies, didžiausią indėlį 1.14 išraiškoje sudaro reakcija su juo ir tuomet dominuoja narys  $k_O[O_2]$ . Dėl šios priežasties  $\eta$  artėja į nulį ir iniciacijos procesas yra visiškai nuslopinamas. Deguonis stipriai reaguoja su dauguma inicijuojančių radikalų suformuodamas peroksi radikalus, kurie daugeliu atvejų negali efektyviai inicijuoti polimerizaci-

jos, tad apšvitos pradžioje šiuo reakcijos kanalu yra pašalinami sugeneruoti pirminiai radikalai. Tik sunaudojus visą reakcijos aplinkoje esantį deguonį (praėjus indukcijos periodui) pirminiai radikalai gali pradėti inicijuoti polimerizaciją. Normaliomis sąlygomis deguonis į polimerų pirmtakus įsiskverbia iš atmosferos, o prie pat rezisto ir aplinkos sandūros jo kiekis gali ženkliai slopinti polimerizaciją.

Polimerizacijos reakcijai taip pat yra labai svarbi fotoiniciatoriaus koncentracija – kadangi nuo jos yra priklausoma pirminių radikalų generacijos sparta esant tam tikram šviesos srautui, tai ji daro įtaką ir indukcijos periodo trukmei. Reakcijos pradžioje polimerizacijos sparta didėja dėl sistemoje esančio radikalų kiekio augimo, bet vėliau nusistovi. Polimerizacijos reakcijai tęsiantis, polimerizuojamų dalelių kiekis mažėja ir vyksta reakcijos nutraukimas. Taigi gali būti, kad naudojant mažą iniciatoriaus kiekį apdirbimo tūryje bus gaunami dideli struktūriniai dariniai su nesureagavusiomis C=C jungtimis, tuo tarpu didelis iniciatoriaus kiekis lems smulkius, bet „tankius“ darinius [33].

Naudojant mažesnę fotoiniciatoriaus kiekį, polimerizacijos reakcijai inicijuoti yra reikalingas didesnis spinduliuotės intensyvumas. Monomerų konversija (sureagavusių polimerizacijoje galinčių dalyvauti ryšių kiekis) taip pat priklauso nuo FI koncentracijos. Tiriant hibridinį organinį-neorganinį Ormocer klasės polimero pirmtaką nustatyta, kad didinant FI koncentraciją didėja monomerų konversija, bet pasiekus 3% ji išsotina [33]. Be to, fotoiniciatoriaus koncentracija gali turėti įtakos darinio traukimuisi. Yra žinoma traukimosi priklausomybė nuo lazerio spinduliuotės galios esant tai pačiai iniciatoriaus koncentracijai: apšvietimo parametrus vos viršijant polimerizacijos slenkstį, reakcijos išeiga nėra šimtaprocentinė – supolimerizuojama tik dalis aplinkoje esančių monomerų, dėl to ryškinant nesusipolimerizavusi medžiaga yra pašalinama ir gaunama į kempinę panaši struktūra, kuri molekuliname lygmenyje kolapsuoja ir stebimas medžiagos traukimas. Tuo tarpu naudojant didesnę spinduliuotės galią gaunama mechaniškai stabili medžiaga be pastebimo traukimosi, kadangi dėl didelio sugeneruotų radikalų kiekio didžioji monomerų dalis susijungia į tinklą [34]. Į rezistą įmaišius FI polimerizacijos slenkstis sumažėja [21], tad galima sakyti, kad didesnis iniciatoriaus kiekis atitinka padidintą lazerio spinduliuotės intensyvumą ir galima tikėtis mažesnio darinio traukimosi su didesnėmis iniciatoriaus koncentracijomis, bet tuo pačiu spinduliuotės intensyvumu.

### 1.4.1 Fotoiniciatorių kenksmingumas

Polimerinių darinių panaudojimo spektras yra platus, tačiau kiekvienas iš taikymų kelia naudojamoms medžiagoms tam tikrus reikalavimus. UV litografijos metodu pagamintų darinių (pavyzdžiui dangų, pakuočių ir t.t.), suformuotų naudojant fotoiniciatorius, vienas iš trūkumų yra tas, kad fotoinicijuotos medžiagos yra netinkamos naudoti lauko sąlygomis. Taip yra dėl to, kad dėl ilgalaikio buvimo saulėje fotoiniciatoriai degraduoja, dėl ko skaidrios polimerinės dangos bėgant laikui pageltonuoja. Be to, fotoiniciatorių naudojimas sumažina maksimalų sukietinimo gylį dėl jų įvedamos papildomos UV spinduliuotės sugerties, kas riboja pagaminamų plėvelių storį.

TLR metodu pagamintiems polimeriniams dariniams fotoiniciatoriai taip pat gali turėti neigiamą poveikį. Visų pirma, iniciatoriai daro įtaką pačiam formavimo procesui. Viena vertus, jie palengvina formavimą – praplatina tinkamų formavimui lazerio galių intervalą [21], tačiau kartu veikia ir gaunamą darinių erdvinę raišką. Buvo parodyta, jog nenaudojant fotoiniciatorių gaunami aukštesnės raiškos objektai [21]. Be to, nesureagavusių iniciatoriaus molekulių buvimas darinyje gali sutrumpinti jo veikimo laiką. Pavyzdžiui, fotoiniciatoriaus (Irgacure 651) liekanos PMMA plėvelėse sąlygoja greitesnį jų suirimą apšvietus UV spinduliuote [35]. Taip atsitinka todėl, kad nors iniciatoriaus fotolizė polimero matricoje gerokai lėtesnė nei tirpale, tačiau susidarius pakankamai radikalų koncentracijai galimas polimerinės grandinės ryšių sutraukymas.

Fotoiniciatoriai yra kenksmingi TLR metodu pagamintiems optiniams mikroelementams. Jiems pagrindinis keliamas reikalavimas – skaidrumas tam tikroje optinėje srityje (dažniausiai regimajame bei artimajame IR spektro ruožuose). Polimerizacijai naudojami FI dažnai turi sugertes juostas ne tik UV, bet ir matomojoje srityje. Po polimerizacijos reakcijos dėl medžiagoje esančių fotoiniciatorių liekanų darinyje atsiranda jas atitinkančios sugerties juostos [36], kurios padidina elemento optinius nuostolius bei pažeidimo galimybę.

Kita svarbi sritis – biokarkasų, skirtų audinių inžinerijai, gamyba. Renkantis medžiagas, skirtas šiam taikymui naudojamų darinių formavimui, yra labai svarbu, kad jos būtų necitotoksiškos, t.y. nekenksmingos ląstelėms. Iniciatoriai dėl savo didelio reaktyvumo yra itin pavojingi. Neigiama

reakcija gali pasireikšti dėl iš supolimerizuoto objekto degradacijos metu išsiskiriančių nesureagavusių ir likusių įkalintų darinyje FI liekanų ar jų produktų. Pagrindinė priežastis, dėl kurios jie yra kenksmingi, – laisvųjų radikalų sukuriamas reaktyvusis deguonis, galintis reaguoti su lipidais, baltymais bei sukelti tokius nepageidaujamus reiškinius, kaip ląstelės membranos suardymas [37]. Skirtingi fotoiniciatoriai, taip pat kaip ir skirtingos to paties iniciatoriaus koncentracijos, skirtingai veikia įvairias ląstelių linijas [29]. Parodyta, kad karkasų formavimo metu naudojant mažesnius fotoiniciatoriaus kiekius ląstelių gyvybingumas pagerėja, be to, toksiškus elementus bent dalinai galima pašalinti pagamintus karkasus kelias dienas mirkant distiliuotame vandenyje [38].

Siekiant išvengti fotoiniciatorių produktų patekimo į aplinką buvo pasiūlytas sprendimo būdas – tik chromoforų [39, 40] arba ir chromoforų, ir vandenilio donorų [41] prijungimas prie pačių polimerų. Taip yra pasiekama keletas dalykų: pagerėja iniciatoriaus gebėjimas sudaryti homogeninį tirpalą su monomerais, sumažėja toksiškumas, taip pat ir iniciatoriaus galimybė migruoti, kadangi padidėja jo molinė masė, tad jis tampa nepaslankus ir mažiau reaktyvus. Vis dėlto šis sprendimas nepanaikina papildomos sugerties optiniame diapazone problemos. Dėl šios priežasties perspektyvesnis bei visiems taikymams nauda galintis atnešti sprendimo būdas yra formavimas visai nenaudojant fotoiniciatorių.

### 1.4.2 Formavimas nenaudojant fotoiniciatorių

Siekiant išvengti nepageidaujamų radikalinių fotoiniciatorių įnešamų reiškinių, galima polimerizacija ir be jų. Pagrindiniai jos trūkumai – mažas efektyvumas bei maža sparta [42]. Daugiausiai formuojant be FI yra pasiūlyta UV litografijoje, vis dėlto po truputį jau pasirodo darbų ir apie darinių formavimą nenaudojant fotoiniciatorių lazeriu [21, 43]. Kadangi TLR metodų vystymas remiasi UV litografijos patirtimi, svarbu yra perprasti polimerizacijos mechanizmus įvairiose medžiagose be iniciatorių naudojant UV spinduliuotę, kad gautas žinias vėliau būtų galima pritaikyti TLR.

Galimi keletas formavimo nenaudojant fotoiniciatorių būdų, kuriuos galima išskirti į tris tipus:

- monomero, sumaišyto su tam tikra medžiaga, kuri neatitinka įprastinio fotoiniciatoriaus apibrėžimo;

- gryo monomero, prie kurio prijungiamos tam tikros funkcinės grupės;
- gryo monomero be priemaišų.

### Monomerų mišiniai su kitomis medžiagomis

Literatūroje galima aptikti darbų, pristatančių tinklinimą UV spinduliuote nenaudojant fotoiniciatorių turint omenyje, kad jų vaidmenį atlieka medžiagos, kurios nėra įprastai nenaudojamos kaip fotoiniciatoriai. Pavyzdžiui, akrilinių monomerų polimerizacijai gali būti panaudotos itin mažos puslaidininkinės dalelės, tokios kaip magnetito ( $Fe_3O_4$ ) nanodalelės [44]. Tokiu atveju optinis sužadimas per šias daleles yra perduodamas akriliniam monomerui, kuris sudaro laisvuosius radikalus, inicijuojančius polimerizaciją. Taigi nėra sukuriama pašalinės medžiagos radikalai, o pačios nanodalelės papildomai funkcionalizuoja medžiagą – suteikia jai paramagnetines savybes. Kas svarbiausia, tinkamai parinkus nanodalelių, įmaišomų į monomerą, kiekį galima pasiekti, kad būtų pakankamai efektyviai inicijuojama polimerizacijos reakcija dariniui išliekant skaidriam regimajame spektro ruože (iki 300 nm) [44].

Kitas, labiau termino *be fotoiniciatorių* apibrėžimą atitinkantis polimerizacijos būdas – kelių skirtingų tipų monomerų mišinio naudojimas. Dažniausiai tarpusavyje maišomi monomerai, kurių vienas veikia kaip vandens (ar elektronų) donoras, o kitas – akceptorius. Iš tokių reakcijų gana plačiai paplitusi yra tiolių ir vinilo monomerų (angl. *thiol-ene*) polimerizacija [45, 46].

Dar viena galimybė – vietoje fotoiniciatorių naudoti termoiniciatorius, bet polimerizaciją inicijuoti lazerio spinduliuote, o ne pakaitinimu ant krosnelės, kaip daroma įprastai. Šiuo atveju taip pat išvengiama pašalinės optinės sugerties atsiradimo. Kadangi lazerinio apdirbimo metu dažniausiai nėra išvengiama terminio poveikio medžiagai, tai įprastai naudojami termoiniciatoriai gali būti panaudoti ir inicijuoti reakcijai dėl lazerio spinduliuotės sukulto lokalaus temperatūros padidėjimo. Taip buvo pademonstruotas PDMS lazerinis apdirbimas naudojant 1030 nm lazerinę spinduliuotę [47]. PDMS sugerta optinė spinduliuotė (tiksliau tik labai nedidelė dalis dėl mažos PDMS sugerties) yra verčiama šilumine energija. Esant pakankamai dideliame lazerio impulsų pasikartojimo dažniui (>200 kHz) laiko tarpas tarp gretimų impulsų yra trumpesnis nei terminės difuzijos laikas ir šiluma aku-

muliuojasi židinio tūryje. Dėl staigaus temperatūros padidėjimo rezistas sukietėja.

### **Monomerai su prijungtomis funkcinėmis grupėmis**

Kiek sudėtingesnis ir dažnai brangesnis formavimo be iniciatorių metodas – prie monomerų chemiškai prijungti tam tikras polimerizacijos reakciją inicijuojančias daleles. Buvo minėtas įprastinius UV fotoiniciatorius sudarančių funkcinų grupių prijungimas prie monomerų. Norint „pabėgti“ nuo įprastai naudojamų medžiagų bei suteikti polimero pirmtakui naujų savybių galima naudoti metalo daleles, polimerizaciją inicijuojant jų redukcija [48]. Taip pat yra pademonstruotas TLR taikymas formuojant darinius iš hibridinio polimero pirmtako, kurio vienas iš komponentų yra vanadžio metalorganinis kompleksas [43]. Daugiafotonės (manoma, kad trifotonės) sugerties metu yra fotoindukuojama vanadžio-(V) redukcijos į vanadžio-(IV) reakcija. Šiuo atveju 800 nm lazerinė spinduliuotė trifotoniškai sugerama vanadžio alkoksido, kuris veikia ne tik kaip neorganinę tinklo dalį sudaranti molekule, bet ir kaip radikalų tiekėjas. Dėl aukšto vanadžio koncentracijos kiekio kompozite tokiai reakcijai reikalingas spinduliuotės intensyvumas yra palyginamas su reikalingu dvifotonei polimerizacijai naudojant standartinius fotoiniciatorius. Kartu tai, kad formavimui yra reikalinga trifotonė sugertis, reiškia, jog regimojoje spektro dalyje tokie dariniai yra skaidrūs.

### **Gryni monomerai**

Vis dėlto naudingiausia, bet kartu ir sudėtingiausia, pasiekti polimerizaciją naudojant gryną vieno tipo medžiagą ir jos molekules tiesiogiai sužadinant UV ar lazerio spinduliuote. Kadangi pirmieji polimerizacijai buvo pradėti naudoti akrilatai, tai jų tiesioginė polimerizacija ir yra geriausiai ištyrinėta. 2003 metais pastebėtas įvairių akrilatų tiesioginis sužadinimas ir jo inicijuota polimerizacijos reakcija žadinant 222 nm bangos ilgio spinduliuote [42]. Polimerizacija aiškinama tuo, kad akrilatai pradeda gerai sugerti šviesą, kurios bangos ilgis mažesnis už 220–240 nm ir ties 222 nm medžiagos ekstinkcijos koeficientas gali būti net didesnis nei įprastinių fotoiniciatorių 250–400 nm spektro ruože. Manoma, kad tiesioginis sužadinimas sukuria tripletinę būseną, stipriai lokalizuotą vinilo dvigubame ryšyje, o ši būseną gali dalyvauti įvairiose reakcijose, tokiose kaip inter- ir intramole-

kulinis vandenilio pernešimas. Tiesa, naudojant UV spinduliuotę atsiranda polimerizacijos gylio ribojimas – dėl stiprios sugerties spinduliuotė negali įsiskverbti giliai ir polimerizacija vyksta tik labai ploname plėvelės sluoksnyje. Ši problema tampa neaktuali naudojant lazerinę spinduliuotę ir netiesinę sugertį.

2008 metais Kinijos mokslininkų grupė pastebėjo gryną akrilatinių monomerų polimerizaciją, apšvietus juos 780 nm (80 fs, 80 MHz) lazerio spinduliuote [32]. Kadangi naudotų monomerų sugertis išauga ties 350 nm, polimerizacijos reakcija aiškinama ne kaip atsiradusi dėl dvifotonės sugerties, bet dėl elektronų generacijos vykstant griūtinei jonizacijai ir terminių efektų, šilumai akumuliuojantis dėl naudojamos didelio intensyvumo ir didelio pasikartojimo dažnio spinduliuotės. Taip pat 2010 metais Graikijos mokslininkų grupė stebėjo gryno bei sumaišyto su koiniciatoriumi diakrilatų polimerizaciją apšvietus medžiagą 800 nm (80 fs, 80 MHz) spinduliuote [31]. Polimerizacijos mechanizmas aiškinamas termine akumuliacija dėl didelio lazerio pasikartojimo dažnio. Svarbu paminėti, kad nenaudojant iniciatorių gauti dariniai buvo minkšti ir išsiskyrė dideliu traukimusi. Tai galima aiškinti tuo, kad polimerizacijos procesas nenaudojant fotoiniciatorių nėra labai efektyvus, taigi spinduliuotės poveikio zonoje lieka daug nesureagavusių monomerų, kurie ryškinimo metu išplaunami ir dėl to darinys susitraukia, o retas polimerinis tinklas nesuteikia mechaninio tvirtumo. Taip pat svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad dėl mažo generuojamų radikalų kiekio formavimas nenaudojant FI yra daug jautresnis gesinimui deguonimi [42].

Taip pat yra parodyta hibridinio polimero SZ2080 tiesioginė polimerizacija lazeriu [21]. Polimerizacijos reakcija aiškinama laisvųjų radikalų generacija dėl cheminių ryšių fotolizės. Pademonstruota, kad formuojant iš šio fotorezisto, formavimo langas yra labai siauras. Be to, tais pačiais fokusavimo parametrais (13 TW/cm<sup>2</sup> židinyje, naudojant 300 fs, 1 kHz, 1030 nm spinduliuotę) formuojant fotoninius kristalus iš gryno SZ2080 bei naudojant du skirtingus fotoiniciatorius, gryno rezisto atveju skyra gaunama pastebimai geresnė.



# 2 SKYRIUS

## Darbo metodika

Šiame skyriuje bus pristatytos eksperimentinių tyrimų metu naudotos medžiagos, jų paruošimo lazeriniam struktūrizavimui ir ryškinimo parametrai, bei formavimo ir matavimo sistemų schemas.

### 2.1 Medžiagos

Kaip jau buvo minėta, viena iš TLR polimerų pirmtakuose stipriųjų pušių – platus apdirbamų medžiagų pasirinkimas. Pirmieji eksperimentai šio metodo pagrindu buvo atlikti su akrilatiniais polimerų pirmtakais [1], be to, juose iki šiol pasiekta ir geriausia erdvinė raiška, siekianti mažiau nei 20 nm [49]. Šios medžiagos pasirenkamos ir naujų raiškos gerinimo būdų demonstracijoms, tokioms kaip STED-TLR (angl. *stimulated emission depletion*) [50]. Akrilatai yra patrauklūs dėl keleto priežasčių. Visų pirma – jie skaidrūs regimojoje bei artimojoje IR srityse, taigi puikiai tinka formavimui TLR metodu; yra lengvai formuojami dėl efektyviai vykstančios radikalinės polimerizacijos; gali būti naudojami įvairių akrilatinų monomerų ir oligomerų mišiniai, kas leidžia pagal poreikį derinti medžiagos savybes – sumažinti traukimąsi, padidinti mechaninį tvirtumą ir pan. Be to, pademonstruota galimybė akrilatus funkcionalizuoti pridedant papildomų medžiagų, pavyzdžiui, legiravus nanodalelėmis galima keisti jų lūžio rodiklį [51], suteikti medžiagai magnetinių savybių [52]. Vis dėlto gana žymus iš akrilatų suformuotų darinių traukimasis, kuris nors ir gali būti panaudotas erdvinės raiškos gerinimui [53], tačiau dažniausiai yra nepageidaujamas, tad tenka naudoti formos kompensavimo strategijas siekiant to išvengti [54].

Vėliau TLR taikymuose pradėjo sparčiai populiarėti komerciškai priemonos epoksidinės dervos, tokios kaip SCR-701 [55] ir SU-8 [56–58]. Dauguma atveju formavimo metu jos būna kietos agregatinės būsenos, be to, jų polimerizacijos mechanizmas skiriasi nuo akrilatinių medžiagų. Epoksidinių medžiagų tinklinimas vyksta katijoninio proceso metu po lazerinės apšvitos vykstančio kaitinimo metu. Taip pat yra parodyta galimybė kombinuoti akrilatines bei epoksidines medžiagas ir iš tokio mišinio sėkmingai formuoti trimačius darinius, nors abiejų sudedamųjų dalių polimerizacijos mechanizmai yra skirtingi [59].

Toliau vystant TLR-PP metodą pradėta labiau orientuotis į konkrečius taikymus. Viena iš labiausiai plėtojamų sričių – trimačiai mikrodariniai medicininiam taikymams, kuriems svarbus žingsnis į priekį buvo žengtas pradėjus trimačių darinių formavimui naudoti įvairias biomedžiagas, tarp jų ir hidrogelius [60]. Hidrogeliai yra stipriai vandenyje brinkstantys polimeriniai tinklai, galintys ženkliai padidinti savo tūrį nesutraukant vidinių ryšių. Įprastuose hidrogeliuose sauso polimero masė tesudaro 0,5–20% visos masės, likusią dalį sudaro vanduo [61]. Dėl šios priežasties jie gali gerai atkartoti tarpląstelinę matricą, yra minkšti, t.y. gali būti elastingi kaip audiniai ir dėl to pastaruosius mažiau pažeisti nei kietos medžiagos [62]. Jau yra pademonstruota galimybė lazeriu formuoti įvairius hidrogelių pirmtakus, tarp jų natūralius (kolageną [63], chitozaną [64], hialurono rūgštį [65], fibronektiną [66], fibrinogeną [66,67], galvijų serumo albuminą (angl. *bovine serum albumin*, BSA) [67]), sintetinius (polietilenglikolius, poli(aminorūgštis) bei jų vedinius [68]), ir hibridinius [64,69].

Siekiant turėti kuo universalesnes ir geriau valdomas medžiagas yra vykdomas ir naujų kūrimas. Taip atsirado hibridiniai organiniai-neorganiniai Ormocer (angl. *organically modified ceramics*) ir Ormosil (angl. *organically modified silica*) klasės polimerų pirmtakai. Jų koncepcija paremta organinių medžiagų savybių (tvirtumas, funkcionalizavimas, apdirbimas žemose temperatūrose) kombinavimu su neorganinių (kietumas, cheminis ir terminis stabilumas) [70]. Pagrindinis privalumas – modifikuojant organinės ir neorganinės dalių santykį galima pasiekti norimas chemines, optines ir mechanines savybes, taip pritaikant medžiagą norimam panaudojimui.

Konkrečias šiame darbe naudotas polimerines medžiagas aptarsime kiek plačiau.

### 2.1.1 SZ2080

Tai yra hibridinis Ormosil klasės zolių-gelių sintezės metu gaunamas polimero pirmtakas. Jo neorganinį karkasą sudaro  $\text{–Si–O–Zr–O}$  tinklas, prie kurio yra prisijungusios metakrilatinės polimerizuojamos atšakos. Skaičiai pavadinime nurodo, kad 20% mišinio sudaro neorganinė, o 80% – organinė medžiaga. Keičiant šį santykį galima modifikuoti polimero lūžio rodiklį 1,49–1,53 ribose. Be to, ši medžiaga yra optiškai skaidri 400–2700 nm intervale, biosuderinama bei išsiskiria itin mažu traukimusi [36]. Taip yra dėl to, kad polimero pirmtako lašas susitraukia jį kaitinant prieš formavimą – išgarinus tirpiklius lieka pusiau kietos fazės stiklo matrica, prie kurios kovalentiniais ryšiais yra prisijungusios organinės metakrilatų grupės. Polimero pirmtake esant fotoiniciatoriaus lazerio apšvita sukuria radikalus, kurie tiksliai toje pačioje vietoje inicijuoja nesočiųjų junginių polimerizaciją. Šio žingsnio metu nevyksta joks medžiagos pašalinimas ar tūrio sumažėjimas, kadangi vyksta tik monomerų prijungimas prie reakcijos centrų [71]. Dėl savo agregatinės būsenos SZ2080 yra labai patogus ir formavimo atžvilgiu, kadangi dėl pusiau kietos jo fazės galima laisvai parinkti formavimo algoritmą, nes nėra pavojaus, kad polimero tūryje pradėtas gaminti darinys nuplauks. Tai daugeliu atveju sudaro sąlygas išvengti pluošto iškraipymo jam sklindant per jau supolimerizuotas dalis.

### 2.1.2 OrmoComp

Tai Ormocer klasei priklausantis polimero pirmtakas, gaunamas zolių-gelių būdu iš skystų uretano ir tioeterio metakrilatų alkoksisilanų (tiksliai cheminė sudėtis yra *Micro Resist Technology GmbH* kompanijos komercinė paslaptis). Kaip ir SZ2080 polimero pirmtake organinę bei neorganinę dalis sieja stiprūs kovalentiniai ryšiai. Jo sudėtyje esantis FI (1,8% Irgacure 369 [72]) efektyviai sugeria 300–410 nm srityje, o polimerizacijos reakcija vyksta radikaliniu būdu. OrmoComp yra itin tinkamas optiniams taikymams dėl didelio skaidrumo artimojoje IR bei regimojoje srityje iki 350 nm. Jis tai pat patrauklus biologiniams taikymams, nes gali prisijungti baltymus [73] bei yra suderinamas su įvairiomis ląstelių linijomis [72]. Formavimo požiūriu OrmoComp „neįnoringas“ – nereikalauja specialaus paruošimo, tačiau dėl tos pačios priežasties – kadangi yra apdirbamas sa-

vo įprastinės, tiršto skysčio, būsenos – susiduriama su suformuotų darinių traukimusi, nors anot gamintojų jis neviršija 7% [74].

### 2.1.3 SU-8 3025

SU-8 yra epoksidinis polimero pirmtakas, sukurtas dar 1982 m. *IBM* kompanijoje. Pagal originalų receptą pagamintą rezistą sudaro oktofunkcinė (turinti aštuonias reaktingas epoksigrupes kiekvienoje molekulėje) epoksidinė derva EPON SU-8, fotorūgščių generatorius, sugeriantis 350–400 nm spinduliuotę (triarilsulfonio druskos) bei gama-butirolaktono tirpiklis [75–77]. Ši sudėtis tik nežymiai skiriasi nuo mūsų darbe naudoto *Microchem* kompanijos SU-8 3000 serijos komercinio polimero pirmtako. Apšvitinus SU-8 lazerio spinduliuote yra sugeneruojamos rūgštys, kurių erdvinis pasiskirstymas atitinka ekspozicijos dozę. Po apšvitos sekančios kaitinimo fazės metu inicijuojamas tinklinimas [57]. Taigi, kadangi formavimo metu polimerizacija nevyksta<sup>4</sup>, lazerio apšvitos metu šio polimero pirmtako lūžio rodiklis pakinta labai nežymiai. Viena vertus, tai apsunkina proceso stebėjimą realiu laiku, tačiau yra naudinga iš formavimo pusės, kadangi neatsiranda pluošto iškraipymo dėl jo sklidimo per jau supolimerizuotas vietas. Be to, šis polimero pirmtakas formavimo metu kaip ir SZ2080 yra pusiau kietos fazės, tad formavimo algoritmas jame gali būti parenkamas laisvai.

### 2.1.4 PEG-DA

Polietilenglikoliai (PEG) dėl savo biosuderinamumo, bioskaidumo (yra patvirtinti medicininiais taikymams JAV Maisto ir vaistų asociacijos (angl. *Food and Drug Administration, FDA*) [78]) bei hidrogelinių savybių yra labai patrauklūs ir tyrinėjami audinių inžinerijos taikymams. Daugiafotonei polimerizacijai jie yra pritaikomi prijungiant polimerizuojamas akrilatinės grupės. Taip gaunami vadinamieji polietilenglikolio diakrilatai, PEG-DA-XXX. Čia XXX yra skaičiai, nurodantys medžiagos vidutinę molekulinę masę. Šiame darbe buvo naudoti PEG-DA-575 bei PEG-DA-700 (*Sigma Aldrich*), žinomi dėl savo lazerinio formavimo galimybių [68, 69]. Abu jie

---

<sup>4</sup>Bendru atveju sakoma, kad polimerizacija vyksta po formavimo vykstančio kaitinimo metu, vis dėlto mūsų eksperimentuose formavimą atliekant 515 nm bangos ilgio ( $\tau = 300$  fs,  $\nu = 200$  kHz) lazerine spinduliuote polimerizacija stebėta ir be papildomo kaitinimo.

kambario temperatūroje yra skysti, tad formavimas juose algoritmo parinkimo atžvilgiu yra sudėtingas.

### 2.1.5 PETA

Pentaeritritolio triakrilatas (PETA, *Sigma Aldrich*) – tai trifunkcinis akrilatinis monomeras, daugiausiai naudojamas UV ir elektronų pluoštu kietinamų dažų, klijų bei dangų pramonėje [79]. Eksperimentiškai pademonstruota galimybė jį formuoti interferencinės litografijos [80] bei TLR [23] metodais. PETA gali būti papildomai funkcionalizuojamas legiruojuojant jį įvairiomis dalelėmis. Pavyzdžiui, legiravimas fluorescenciniais dažais gali padidinti šios medžiagos jautrumą lazerio spinduliutei [81], be to, iš tokio mišinio gaunami selektyviai fluorescuojantys dariniai [82]. Iš fotochrominėmis molekulėmis legiruoto PETA pagamintų polimerinių plėvelių drėkinimo savybės gali būti keičiamos apšvietus jas UV spinduliute ir taip inicijuojant fotocheminę reakciją, dėl kurios pakinta plėvelės paviršiaus įtempis [83], kas atveria galimybes taikymams mikrotekniuose lustuose.

### 2.1.6 SR368

Dar vienas darbe naudotas akrilatas – tris(2-akriloksietil)isocianuratas (SR368) (*Sartomer Company, Inc.*). Jis dažnai yra naudojamas kaip viena iš sudėtinių polimero pirmtako dalių, suteikianti formuojamam dariniui tvirtumą [84, 85]. Ši medžiaga kambario temperatūroje yra kieta, ir prieš formavimą turi būti pakaitinama, kad suskystėtų. Dėl to atsiranda pagrin dinis SR368 trūkumas – dariniai iš jo turi būti suformuojami bei išryškunami labai greitai, per pusvalandį-valandą, kadangi vėliau medžiaga pradeda kietėti ir tampa nebetinkama formavimui.

### 2.1.7 PDMS

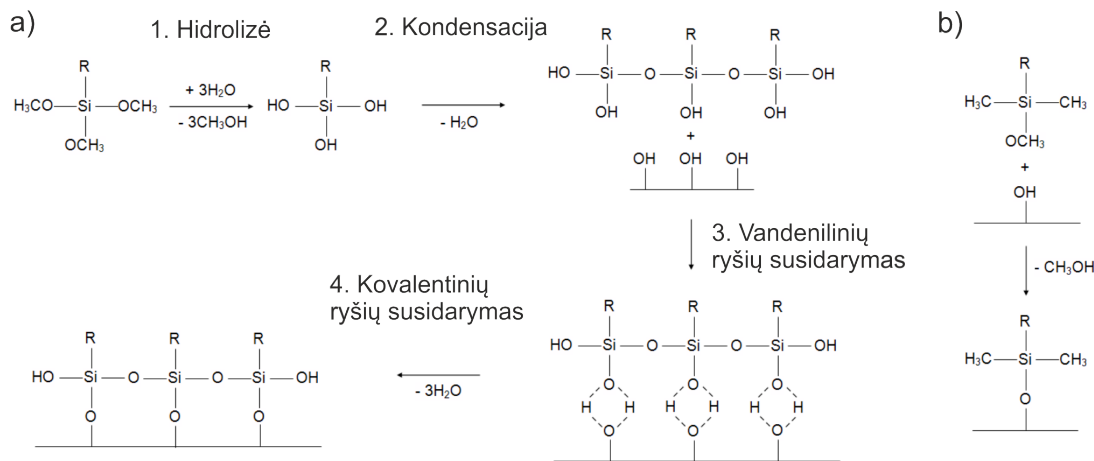
Polidimetilsiloksanas yra siloksanų klasės polimeras, išsiskiriantis tokio- mis savybėmis kaip elastingumas [86], cheminis inertiškumas [87], terminis stabilumas [88], pralaidumas dujoms [89], be to yra sąlyginai pigus [90], biosuderinamas [91], optiškai pralaidus regimajame optinio spektro ruože [92]. Daugiausiai PDMS yra naudojimas mikrotekinių lustų, ypač skirtų biologiniams tyrimams, prototipavimui [93, 94]. Tam yra pasitelkiama minkšto-

sios litografijos technika, kuomet PDMS sumaišomas su tinklinimo reagentu (angl. *curing agent*), užpilamas ant neigiamo šablono bei sukietinamas šildant. Dėl žemos PDMS paviršiaus energijos bei elastingumo sukietintos formos nuėmimo metu nepažeidžiamas nei šablonas, nei pati PDMS forma. Be to, tokią formą yra lengva uždaryti – tereikia prispausti prie lygaus tokio paties PDMS, stiklo ar kitos medžiagos pagrindo ir yra gaunamas uždaras mikrotekinis lustas [95]. Taip pat PDMS yra taikomas optikos srityje – gaminami mechanškai derinami mikrolešiai [96], pluošto dalikliai [97] – bei biomedicinoje – gaminami mikrošulinėliai ląstelių sąveikos tyrimams [98], lankstūs karkasai [99], naudojamas kateterių, membraninių oksigenatorių gamyboje, ausų, smakro ir nosies rekonstrukcijoje [100, 101].

## 2.2 Formavimo pagrindo paruošimas

Įprastai darinių formavimas TLR-PP metodu yra atliekamas polimero pirmtako lašą paskleidus ant stiklinio padėklo. Norint charakterizuoti gautą objektą bei daugumai praktinių taikymų yra būtina, kad suformuotas darinys būtų pakankamai tvirtai prikibęs prie šio padėklo ir nuo jo neatliptų. Dėl šios priežasties, ypač naudojant organinius polimerų pirmtakus, stikliukai yra padengiami papildomais organosilaniniais surišančiais reagentais (angl. *coupling agent*). Jų tipinė struktūra gali būti užrašoma  $X_3\text{-Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-R}$ . Čia  $R$  yra organofunkcinė grupė, galinti prisijungti prie organinio polimero. 3-metakriloksipropiltrimetoksisilano (MAPTMS), naudoto šiame darbe, atveju tai yra metakrilatinė grupė, turinti lengvai nutraukiamą dvigubą ryšį. Tuo tarpu  $X$  yra hidrolizuojama grupė, galinti reaguoti su padėklo paviršiuje esančiomis hidroksilinėmis grupėmis (stiklo atveju –  $\text{Si-OH}$ ) ir sudaryti oksaninį ryšį ( $\text{Si-O-Si}$ ), t.y. silanizavimo proceso metu ryšys tarp  $X$  ir Si atomo yra pakeičiamas ryšiu tarp neorganinio pagrindo ir Si atomo.

Neorganinio pagrindo silanizavimas dažniausiai yra atliekamas pamerkiant jį į stipriai praskiestą silaninių kontaktinių medžiagų vandeninį tirpalą ir po to išdžiovinant [102]. Tokiu atveju silanizacija vyksta keturiais etapais. Pirmajame etape vanduo veikia kaip katalizatorius hidrolizės reakcijai, kurios metu suformuojamos silanolinės grupės ( $\text{Si-O-H}$ ) (2.1 pav., a) 1 dalis). Po hidrolizės vyksta silanolinių grupių kondensacija į siloksanines struktūras ( $\text{Si-O-Si}$ , 2.1 pav., a) 2 dalis). Trečiajame etape šios struktūros



2.1 pav. Paviršių silanizavimas: a) vandeninis ir b) bevandenis.

sudaro vandenilinius ryšius su pagrindo OH grupėmis (2.1 pav., a) 3 dalis). Ir, galiausiai, paviršiui džiūstant, formuojasi kovalentiniai ryšiai, o kartu išsiskiria vanduo (2.1 pav., a) 4 dalis). Reikia pastebėti, kad šiam procesui nėra būtinas vandeninis silanų tirpalas – hidrolizei reikalingas vanduo gali būti paimamas iš atmosferos arba būti sunaudojamas jau esantis ant padėklo paviršiaus. Be to, neorganiniai paviršiai gali būti silanizuojami ir bevandenėmis sąlygomis (2.1 pav., b) [103].

Organofunkcinė grupė gali sudaryti kovalentinius ryšius su polimerine matrica jos formavimosi metu – kadangi tai yra dvigubą C=C ryšį turinti grupė, vykstant radikalinei polimerizacijai šis ryšys nutrūksta ir silanas prisijungia prie polimerinio tinklo. Šioje disertacijoje atliekamiems eksperimentams naudotų stikliukų silanizavimas buvo atliekamas užmerkiant juos MAPTMS ir dichlormetano (sumaišytų santykiu 1:80) tirpale 24 valandoms. Ištraukti iš surišančiojo reagento tirpalo stikliukai buvo praskalaujami etanolyje ir išdžiovinami suspausto oro srove.

## 2.3 Bandinių paruošimas ir ryškinimas

Lazeriniam formavimui buvo atliekamas standartizuotas bandinio paruošimas: polimero pirmtakas užlašinamas ant dengiamojo stikliuko, pakaitinamas ant kaitinimo plytelės, kad išgaruotų jame esantys tirpikliai (SZ2080, SU-8 ir PDMS+FI atveju), ir tuomet bandinys eksponuojamas lazerine spinduliuote. Po formavimo stikliukai su polimero pirmtako lašu pamerkami į atitinkamus tirpiklius 10–30 minučių taip nuplaunant nesu-

2.1 lentelė. Naudotų polimerų pirmtakų paruošimo ir ryškinimo parametrai.

Polimero pirmtakas	Paruošimas formavimui	Ryškinimas
SZ2080 (+FI)	40–70–90°C (po 20 min)	30 min PEN
OrmoComp	–	30 min PEN
SU-8 3025 <sup>5</sup>	95°C (10 min)	10 min PGMEA <sup>6</sup> (skalauti 2-propanolyje)
PEG-DA-XXX (+FI)	–	10 min vandenyje (skalauti etanolyje)
PETA (+FI)	–	15 min 2-propanolyje
SR368 (+FI)	55°C (kol suskystėja)	20 min etanolyje
PDMS	–	30 min PEN
PDMS +FI	100°C (30 min)	30 min PEN

polimerizuotus monomerus. Įvairių polimerų pirmtakų paruošimo ir ryškinimo parametrai pateikti 2.1 lentelėje (ryškiklių pilni pavadinimai pateikti Trumpinių sąrašė, 7 psl.).

## 2.4 Lazerinės sistemos

Atliekant šioje disertacijoje aprašomus eksperimentus buvo naudotos trys skirtingos lazerinės sistemos. Visos jos sudarytos iš penkių pagrindinių dalių: a) lazerinės spinduliuotės šaltinio, b) optinės pluošto nukreipimo bei valdymo posistemės, c) bandinio pozicionavimo posistemės, d) mikroskopo bei e) automatizavimo programinės įrangos. Pagrindinius skirtumus tarp sistemų sudarė naudojamo spinduliuotės šaltinio parametrai bei pluošto pozicijos keitimo bandinio atžvilgiu būdas. Visų trijų lazerinių sistemų spinduliuotės parametrai apibendrinti 2.2 lentelėje.

### 2.4.1 Yb:KGV lazerinė sistema

Didžioji dalis eksperimentų atlikti Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Nanofotonikos laboratorijos lazerine sistema (2.2 pav.). Jos lazerinės spinduliuotės šaltinis yra femtosekundinis Yb:KGV lazeris Pharos (*Šviesos konversija*), generuojantis 300 fs trukmės 1030 nm centrinio bangos ilgio impulsus derinamu pasikartojimo dažniu 1–200 kHz ribose (darbe nau-

<sup>5</sup>Polimero pirmtako lašas buvo paskleidžiamas ant formavimo pagrindo sukimo būdu.

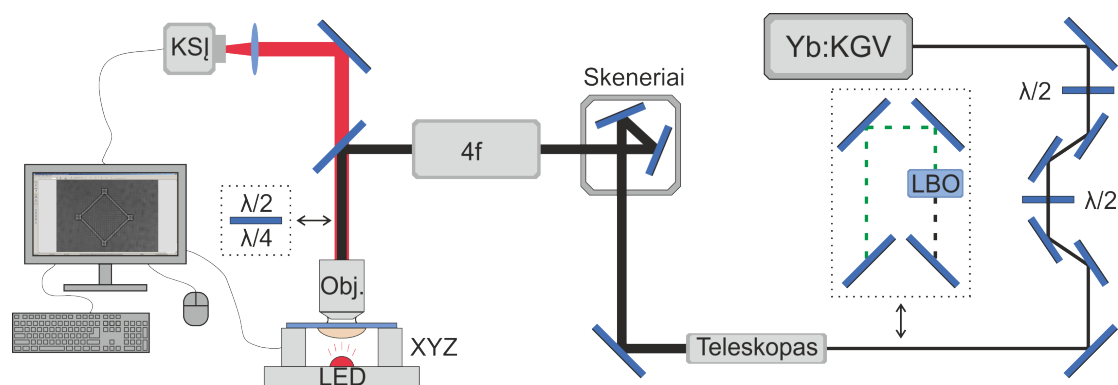
<sup>6</sup>Po formavimo bandinys atkaitinamas: 1 min 65° – 1 min 95°.



2.2 lentelė. Darbe naudotų lazerinių sistemų parametrai.

Nr.	Aktyvioji terpė	$\lambda$ , nm	$\nu$ , Hz	$\tau$ , fs
1 (LT)	Yb:KGV	1030	$200 \times 10^3$	300
2 (GR)	Ti:Safyras	800	$75 \times 10^6$	20
3 (JP)	Ti:Safyras	800	$80 \times 10^6$	100

dotas 200 kHz). Optinis pluošto nukreipimas atliekamas didelio atspindžio dielektriniais veidrodžiais. Spinduliuotės galia keičiama dviem  $\lambda/2$  plokštelės ir poliarizatoriaus poromis – pirmąja pora rankiniu būdu yra apribojama maksimali galia, reikalinga eksperimentui, o antroji gali būti derinama kompiuteriu 1  $\mu$ W tikslumu. Daliai eksperimentų naudota antroji harmonika buvo gaunama nukreipiant lazerio pluoštą į ličio triborato (LBO) netiesinį kristalą. Pluoštas papildomai tris kartus išplečiamas iš dviejų lęšių sudarytu teleskopu bei nukreipiamas į galvanometrinius skenerius (HurryScan II, *ScanLab*), kurio veidrodžiais gali būti valdomas jo judėjimas  $x$  bei  $y$  kryptimis. Už skenerių esanti  $4f$  optinė sistema leidžia keisti pluošto kritimo kampą nepakeičiant jo padėties objektyvo apertūros atžvilgiu. 3 skyriuje aprašomiems tyrimams prieš objektyvą buvo įstatoma  $\lambda/2$  ar  $\lambda/4$  fazinė plokštelė tam, kad būtų galima valdyti tiesinės poliarizacijos kryptį arba sukurti apskritiminės poliarizacijos pluoštą. Bandinio pozicionavimo sistemoje sudaryta iš linijinio poslinkio stalų ANT130-110-XY valdančių judėjimą  $x$  ir  $y$  kryptimis bei ANT130-060-L-Z –  $z$  kryptimi (*Aerotech*) ir suteikiančių  $11 \times 11 \times 6$  cm<sup>3</sup> darbinį lauką. Mikroskopo sistemoje leidžia stebėti formavimą realiu laiku ir yra sudaryta iš 630 nm bangos ilgio šviestuko (polimerų pirmtakų nesugeriamo spinduliuotė), fokusuojančio objektyvo, vaizdą pro-



2.2 pav. Tiesioginio lazerinio rašymo eksperimentinė schema.

jektuojančio lęšio bei krūvio sąsajos įtaiso (KSI, angl. *charge-coupled device*, *CCD*). Formavimas valdomas programiniu paketu 3DPoli (*Femtika*) [104]. Reikia paminėti, kad šioje sistemoje yra galimybė lazerio pluošto padėti bandinio atžvilgiu keisti trimis būdais: tik linijiniais poslinkio stalais, tik galvanometriniiais skeneriais arba IFV (angl. *infinite field of view*) režimu, t.y. kombinuojant stalų ir skenerių judėjimą. Kaip pamatysime tolimesniuose skyriuose, tinkamas režimo pasirinkimas priklauso nuo konkretaus formuojamo darinio bei naudojamos medžiagos.

### 2.4.2 Ti:Safyro lazerinė sistema (GR)

Dalis 6 skyriuje aprašytų eksperimentų atlikti dr. M. Farsari grupės laboratorijoje FORTH institute, Graikijoje. Lazerinės spinduliuotės šaltinis – femtosekundinis Ti:Safyro osciliatorius Fusion (*Femtolasers*) generuojantis 20 fs trukmės 800 nm centrinio bangos ilgio impulsus 75 MHz pasikartojimo dažniu. Formavimo metu lazerio pluošto blokavimui naudojama mechaninė sklendė (*Uniblitz*), pluošto judėjimas  $x$  ir  $y$  kryptimis valdomas galvanometriniiais skeneriais (*HurryScan 10*, *ScanLab*), tuo tarpu  $z$  ašis valdoma bei bandinio perstūmimas didesniais atstumais atliekamas linijiniais poslinkio stalais (*PI Instruments*). Pluošto fokusavimui naudotas 1,4 skaitinės apertūros ( $NA$ ) objektyvas (*Zeiss*). Formavimas valdomas programiniu paketu SAMLight (*SCAPS*), kuriuo, skirtingai nuo 3DPoli, galimas tik pasluoksninis formavimas iš kompiuterinio projektavimo (CAD) failų.

### 2.4.3 Ti:Safyro lazerinė sistema (JP)

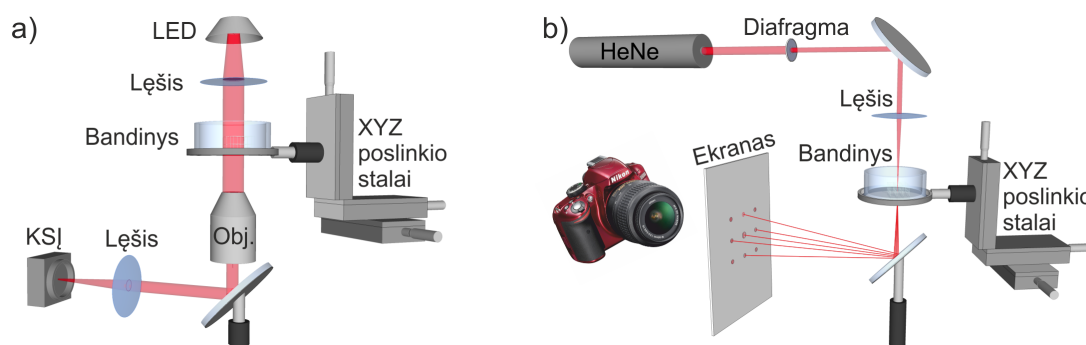
Dalis 3 ir 4 skyriuose aprašytų eksperimentų atlikti prof. V. Mizeikio grupės laboratorijoje Šizuokos universitete, Japonijoje. Lazerinės spinduliuotės šaltinis – femtosekundinis Ti:Safyro osciliatorius MaiTai (*Spectra Physics*) generuojantis 100 fs trukmės 800 nm centrinio bangos ilgio impulsus 80 MHz pasikartojimo dažniu. Kaip pluoštą valdanti sklendė buvo naudojamas akustooptinis modulatorius. Bandinys pozicionuojamas didelio tikslumo pjezoelektriniais stalais (P-563.3CD, *PI Instruments*). Pluošto fokusavimui naudotas 1,35 skaitinės apertūros objektyvas (*Olympus*). Spinduliuotės galia bei bandinio pozicionavimas valdomas programiniu paketu 3DPoli.

## 2.5 Polimerinių darinių deformacijų tyrimo metodika

Polimerinių darinių deformacijų įvairiuose tirpikliuose tyrimui buvo surinktos dvi optinės sistemos. Pirmoji sistema buvo invertuoto mikroskopo tipo, skirta darinių optiniam analizavimui (2.3 pav., a). Ji sudaryta iš laikiklio stiklinei lėkštei su bandiniu, pritvirtinto prie mikrometrinio poslinkio stalų, leidžiančių tiksliai pozicionuoti bandinį  $xyz$  kryptimis. Kolimuota raudono šviestuko spinduliuotė apšviečia bandinį bei pro jį praėjusi patenka į 40 kartų didinantį objektyvą ( $NA = 0,95$ ) ir yra fokusuojama į KSI dviem lęšiais. Keičiant šių lęšių padėtį KSI atžvilgiu keičiamas ant matricos krentančio atvaizdo dydis, kas leidžia valdyti sistemos didinimą.

Antroji sistema skirta difrakcijos nuo polimerinių gardelių stebėjimui (2.3 pav., b). Šviesos šaltinis – nuolatinės veikos 5 mW vidutinės galios He-Ne lazeris (HNL050L, *Thorlabs*) emituojantis 633 nm bangos ilgio spinduliuotę. Į sistemą patenka pluošto daliklio atskirta dalis jau išplėtos lazerio spinduliuotės, tad pluoštas apribojamas diafragma. Lazerio spinduliuotė fokusuojama 150 mm židinio nuotolio lęšiu į bandinį, kurio laikiklis yra pritvirtintas prie mikrometrinio poslinkio stalų. Nuo polimerinio darinio difragavęs pluoštas veidrodžiu nukreipiamas į ekraną, ant kurio fotoaparatu yra registruojamas difrakcinis vaizdas. Siekiant kuo didesnio duomenų tikslumo, matavimai buvo kalibruojami pagal žinomo periodo (neišryškinto bandinio) gardelės difrakcinį vaizdą.

Abi sistemos sukonstruotos taip, kad tirpiklis, kuriame patalpintas bandinys, turėtų minimalią įtaką stebėjimo rezultatams, todėl apšvietimo/zon-



2.3 pav. a) Darinių optinio analizavimo ir b) difrakcijos nuo polimerinių gardelių registravimo sistemos.

davimo spinduliuotė visais atvejais į bandinį yra nukreipiama iš viršaus ir skysčio lygis lėkštelėje nedaro įtakos gaunamam vaizdui.

# 3 SKYRIUS

## Poliarizacijos įtaka TLR metodu formuojamų polimerinių darinių erdvinei raiškai

*Šio skyriaus medžiaga publikuota [A6] leidinyje.*

Elektromagnetinė banga vadinama poliarizuota, jeigu jos elektrinio lauko vektoriaus svyravimas yra apibrėžtas tam tikru dėsnio. Kai elektrinio vektoriaus projekcijos į plokštumą, statmeną bangos sklidimo kryptį, galas juda tiese – sakoma, kad tokia banga yra poliarizuota tiesiškai, jei apskritimu – apskritimiškai, o jei elipse – elipsiškai [105].

Pluošto poliarizacija turi gana didelę įtaką lazerinės (ir ne tik) spinduliuotės sąveikai su medžiaga. Nuo jos priklauso tokie sąveikos parametrai kaip:

- šviesos kiekis, atspindėtas nuo skiriamosios ribos tarp dviejų terpių;
- medžiagos sugeriamos spinduliuotės kiekis;
- spinduliuotės sklaida medžiagose;
- anizotropinių medžiagų lūžio rodiklis;
- poliarizacijos savaiminis ar priverstinis (sukeltas išorinio elektrinio ar magnetinio lauko) sukimas, stebimas tam tikrose medžiagose.

Nenuostabu, kad poliarizacijos įtaka įvairių medžiagų apdirbimui femtosekundiniais lazeriais yra gana plačiai tyrinėta. Ji pasireiškia raibulių, dažniausiai orientuotų statmena elektrinio lauko vektoriaus kryptimi, formavimusi metalų [106, 107], puslaidininkių [106, 108], dielektrikų [109, 110] bei polimerų [111, 112] paviršiuje vykstant abliacijai. Apdirbant medžiagas tūryje galimas nanogardelių formavimasis, kurių orientacija taipogi priklauso nuo lazerio pluošto poliarizacijos krypties. Tokie dariniai yra stebimi

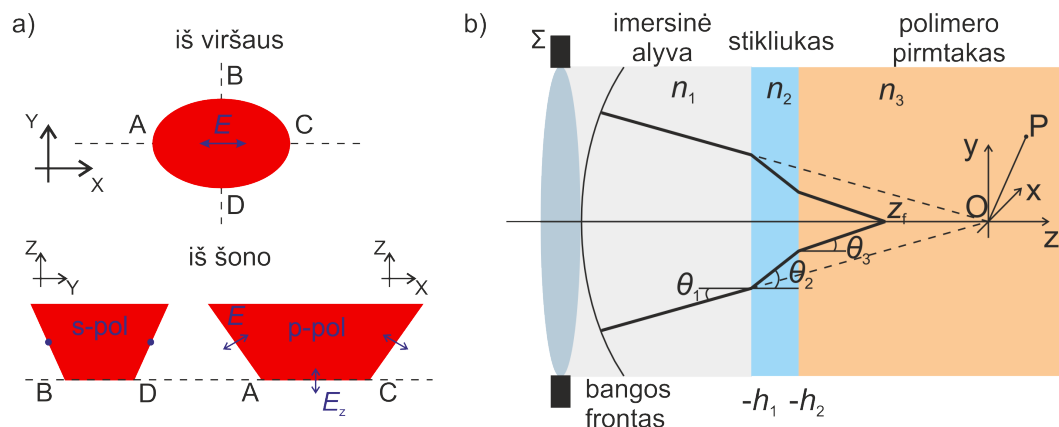
įvairiose skaidriose terpėse – stikluose [113, 114] bei kristalinėse medžiagose [115]. Taip pat poliarizacijos įtaka gali pasireikšti kaip medžiagos pažeidimo metu atsirandančio kraterio formos [116, 117] ar net pažeidimo slenksčio pokytis [116].

Nėra pagrindo manyti, kad naudojamos spinduliuotės poliarizacija negali turėti visiškai jokios įtakos polimerinių darinių formavimui TLR metodu. Vis dėlto TLR taikant daugiafotonės polimerizacijos eksperimentams lazerio pluošto poliarizacija ar jos kryptis retai yra bent paminima kaip vienas iš spinduliuotės parametrų, sudarant išpūdį, kad tai nėra svarbus ar polimerizacijos reakcijai įtaką darantis veiksnys. Tiesa, viename *S. Kawata* grupės straipsnyje [118] buvo parodyta, kad formuojant pavienius vokselius TLR būdu jų forma priklauso nuo spinduliuotės poliarizacijos krypties. Naudojant apskritiminę poliarizaciją gaunami beveik idealiai apvalūs vokseliai, tuo tarpu tiesinės poliarizacijos pluoštu – ištęsti poliarizacijos vektoriaus kryptimi. Vis dėlto šis efektas ar kaip tai veikia funkcinių darinių formavimą nebuvo nuodugniau tyrinėtas.

Norint suprasti, kokią įtaką šviesos poliarizacija gali turėti polimerizacijos reakcijai bei suformuotų darinių erdvinei raiškai, būtina giliau panagrinėti šviesos fokusavimo teoriją, ypač – naudojant aukštos  $NA$  objektyvus. Svarbu paminėti, kad tokiu atveju jau nebeužtenka paraksialinio artinio, o turi būti naudojamos detalesnės teorijos, be to, reikia atsižvelgti į tokius veiksnius kaip:

- apodizacija – intensyvumo pasiskirstymo pokytis optinės sistemos išėjimo vyzdyje palyginus su įėjimo vyzdžiu;
- depoliarizacija – krentančiam elektriniam laukui esant orientuotam viena kryptimi ( $x$ ), židinio taške atsirandančios šio lauko  $y$  ir  $z$  komponentės.

Kaip vėliau bus parodyta, būtent depoliarizacijos reiškiniu galima aiškinti elektrinio lauko intensyvumo sukimosi simetrijos praradimą. Geriau suprasti šį reiškinį galima panagrinėjus 3.1 paveikslą (a). Jame pavaizduoti didelės  $NA$  objektyvu fokusuojamo tiesiškai poliarizuoto pluošto intensyvumo skirstiniai įvairiose plokštumose. Pažvelgus į šį vaizdą iš šono matome, kad vykstant fokusavimui statmena elektrinio vektoriaus kryptimi BD poliarizacijos (s-poliarizacijos) kryptis nekinta. Jei pažvelgsime lygiagrečia elektriniam vektoriui kryptimi AC pamatysime, kad vykstant aštriam fokusavimui  $E$  vektorius pasikreipia fokusavimo plokštumos atžvilgiu, dėl ko



3.1 pav. a) Tiesiškai poliarizuoto pluošto aštraus fokusavimo schematinis vaizdas. b) Lazerio spinduliūtės fokusavimas per tris terpes – imersinę alyvą, stikliuką bei polimero pirmtaką. Koordinatžių pradžia  $O$  žymi neabejuotos sistemos židinio tašką, tuo tarpu  $z_f$  – realų židinio tašką.

atsiranda vertikali komponentė  $z$  ašies kryptimi ( $E_z$ ). Taip pat, pasižiūrėjus fokusavimą kažkuria tarpine AC ir BD kryptimi pamatytume, kad dėl tos pačios priežasties atsiranda ir statmenos komponentės, kurių nebuvo prieš objektyvą.

TLR-PP metu šviesa dažniausiai būna fokusuojama per tris terpes – orą/imersinę alyvą, stikliuką bei polimero pirmtaką. Šviesos fokusavimas per kelių terpių sluoksnius bei dėl to atsirandančios sferinės aberacijos nagrinėtos dar 1991 m. *S.F Gibson* ir *F. Lani* [119]. Nors ir išsamus, vis dėlto jų pasiūlytas modelis nebuvo tinkamas nagrinėti fokusavimą aukštos  $NA$  objektyvais. Tai buvo ištaisyta 1997 m. publikuotame *P. Török* ir *P. Varga* modelyje [120], kuriame yra naudojama vektorinė Debajaus teorija, sudaranti sąlygas tiksliai apskaičiuoti dideliais kampais krentančių spindulių įtaką. Šis modelis bei jo pritaikymas disertaciniame darbe bus smulkiau aprašytas tolimesniuose skyreliuose.

## 3.1 Skaitmeninis fokusavimo modeliavimas

### 3.1.1 Török–Varga modelis

Norint įvertinti lazerio pluošto poliarizacijos įtaką polimerinių darinių formavimui mums reikia žinoti, koks yra spinduliūtės intensyvumo skirstinys židinio taške. Tai galima įvertinti apskaičiavus taško sklaidos funkciją (TSF, angl. *point spread function, PSF*) – sistemos atsaką į begalybę

esantį taškinį šviesos šaltinį, – kuri atitinka elektrinio lauko pasiskirstymą židinyje. Šiame poskyryje bus aprašytas *Török–Varga* matematinis modelis, skirtas optinių mikroskopų TSF apskaičiavimui.

Modelyje yra nagrinėjama optinė sistema, turinti optinę ašį  $z$  (3.1 pav., b). Paprastumo dėlei nagrinėsime konkretų atvejį, atitinkantį TLR-PP situaciją – šviesos fokusavimą per trijų terpių aplinką (bendras formules, skirtas  $N$  terpių su skirtingais lūžio rodikliais, galima rasti literatūros šaltiniuose [120–122]). Tokioje sluoksniuotoje aplinkoje yra du skiriamieji paviršiai plokštumose  $z = -h_1$  (stikliuko ir oro/imersinės alyvos sandūra) bei  $z = -h_2$  (polimero pirtako ir stikliuko sandūra). Tariaama, kad sluoksniai yra homogeniški bei izotropiniai, o jų lūžio rodikliai yra atitinkamai  $n_1$  (imersinė alyva),  $n_2$  (stikliukas) ir  $n_3$  (polimero pirtakas). Taškinis šviesos šaltinis, spinduliuojantis tiesiškai poliarizuotą, monochromatinę bei koherentinę spinduliuotę, yra taške  $z = -\infty$ . Ši banga krenta ant apertūros  $\Sigma$  (lęšio), kuri sukuria konverguojančią bangą atvaizdo erdvėje. Modeliavime naudojamos Dekarto koordinatų sistemos pradžios taškas  $O$  sutampa su neaberuotų spindulių Gauso židinio tašku (tašku, kuriame būtų sufokusuojama spinduliuotė, jeigu vyktų sklidimas vienalyte terpe), o elektrinis laukas nustatomas taške  $P(x,y,z)$ , kuris yra židinio taško aplinkoje. Yra daroma prielaida, kad apertūros dydis ir taško  $P$  atstumas nuo apertūros yra dideli palyginus su bangos ilgiu, o krentančios spinduliuotės elektrinio vektoriaus svyravimas orientuotas  $x$  kryptimi.

Aprašytomis sąlygomis sprendinys elektriniam laukui taške  $P$  ( $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ ) yra apibrėžiamas lygtimis:

$$\begin{cases} E_x = iK(I_0 + I_2 \cos 2\phi_p), \\ E_y = iK I_2 \sin 2\phi_p, \\ E_z = 2K I_1 \cos \phi_p, \end{cases} \quad (3.1)$$

tuo tarpu apskritiminės poliarizacijos pluoštui:

$$\begin{cases} E_x = i\frac{\sqrt{2}}{2}K(I_0 + I_2 \cos 2\phi_p + iI_2 \sin 2\phi_p), \\ E_y = i\frac{\sqrt{2}}{2}K(iI_0 + I_2 \sin 2\phi_p - iI_2 \cos 2\phi_p), \\ E_z = \sqrt{2}K(I_1 \cos \phi_p + iI_1 \sin \phi_p), \end{cases} \quad (3.2)$$

čia  $K$  yra konstanta, o  $\phi_p$  – azimuto kampas. Integralai  $I_0$ ,  $I_1$  ir  $I_2$  išreiš-



kiami:

$$I_0 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta_1} \sin \theta_1 \exp[ik_0 \Psi] (T_s + T_p \cos \theta_3) \times J_0(k_1 r \sin \theta_1) \exp(ik_3 z \cos \theta_3) d\theta_1, \quad (3.3)$$

$$I_1 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta_1} \sin \theta_1 \exp[ik_0 \Psi] T_p \sin \theta_3 \times J_1(k_1 r \sin \theta_1) \exp(ik_3 z \cos \theta_3) d\theta_1, \quad (3.4)$$

$$I_2 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta_1} \sin \theta_1 \exp[ik_0 \Psi] (T_s - T_p \cos \theta_3) \times J_2(k_1 r \sin \theta_1) \exp(ik_3 z \cos \theta_3) d\theta_1, \quad (3.5)$$

čia  $\alpha$  – apertūros kampas ( $NA = n_1 \sin(\alpha)$ ),  $k_3 = k_0 n_3 = 2\pi n_3 / \lambda_0$  – 3-iosios terpės bangos vektorius,  $\lambda_0$  – bangos ilgis vakuume,  $J_n$  – pirmosios rūšies ir  $n$ -tosios eilės Beselio funkcija,  $r$  – radialinė koordinatė.  $\sqrt{\cos(\theta_1)}$  yra apodizacijos funkcija, tenkinanti taip vadinamą Abės sinusinę sąlygą, t.y. praėjusių ir kritusių spindulių kampų (matuojamų nuo optinės ašies) sinusai yra proporcingi visame matymo lauke. Dažniausiai tariama, kad komerciniai objektyvai tenkina šią sąlygą, nors negalima sakyti, kad ji yra visiškai teisinga aukštos  $NA$  objektyvams [123].

$T_s$  ir  $T_p$  yra sluoksniuotosios aplinkos pralaidumo koeficientai atitinkamai  $s$  ir  $p$  poliarizacijos šviesai, sklindančiai per 3 terpes, išreiškiami kaip:

$$T_{s,p} = \frac{t_{12s,p} t_{23s,p} \exp(i\beta)}{1 + r_{12s,p} r_{23s,p} \exp(2i\beta)}, \quad (3.6)$$

čia  $\beta = k_2 |h_2 - h_1| \cos \theta_2$ , o Frenelio pralaidumo bei atspindžio koeficientai užrašomi:

$$t_{nn+1,s} = \frac{2n_n \cos \theta_n}{n_n \cos \theta_n + n_{n+1} \cos \theta_{n+1}}, \quad (3.7)$$

$$t_{nn+1,p} = \frac{2n_n \cos \theta_n}{n_{n+1} \cos \theta_n + n_n \cos \theta_{n+1}}, \quad (3.8)$$

$$r_{nn+1,s} = \frac{n_n \cos \theta_n - n_{n+1} \cos \theta_{n+1}}{n_n \cos \theta_n + n_{n+1} \cos \theta_{n+1}}, \quad (3.9)$$

$$r_{nn+1,p} = \frac{n_{n+1} \cos \theta_n - n_n \cos \theta_{n+1}}{n_{n+1} \cos \theta_n + n_n \cos \theta_{n+1}}. \quad (3.10)$$

Tokios trijų terpių sistemos aberacijos funkcija išreiškiama:

$$\Psi = -h_1 n_1 \cos \theta_1 + h_2 n_3 \cos \theta_3. \quad (3.11)$$

Tariant, kad visos terpės yra panašaus lūžio rodiklio (kaip iš tikrųjų ir yra formavimą atliekant imersiniu objektyvu), 3.6 formulės vardiklis gali būti prilygintas vienetui, ir tuomet  $T$  išraišką galima išskirti į dvi dalis – amplitudinę ( $T_{s,p}^A$ ) bei fazinę ( $T_{s,p}^\phi$ ):

$$T_{s,p} = \frac{t_{12s,p} t_{23s,p} \exp(i\beta)}{1 + r_{12s,p} r_{23s,p} \exp(2i\beta)} \approx t_{12s,p} t_{23s,p} \times \exp(i\beta) = T_{s,p}^A \times T_{s,p}^\phi, \quad (3.12)$$

čia narys  $T_{s,p}^\phi = \exp(i\beta)$  yra papildomas fazinis faktorius, kurį pridėję prie pradinės aberacijos funkcijos gausime pilnąją aberacijos funkciją<sup>7</sup>:

$$\Psi = -h_1 n_1 \cos \theta_1 + h_2 n_3 \cos \theta_3 + (h_1 - h_2) n_2 \cos \theta_2. \quad (3.13)$$

Ši išraiška aiškiai parodo aberacijas, kurios atsiranda dėl spinduliuotės fokusavimo sluoksniuotoje aplinkoje. Pirmasis 3.13 formulės narys žymi pradines aberacijas, t.y. atsirandančias fokusuojant tik imersinės alyvos aplinkoje (tariant, kad tai yra vienintelė medžiaga, kuria sklinda spinduliuotė). Antrasis narys aprašo aberacijas, atsirandančias dėl spinduliuotės fokusavimo tam tikrame polimero pirmtako gylyje (t.y. ne stikliuko paviršiuje), o trečiasis – aberacijas, atsirandančias dėl stikliuko storio.

### 3.1.2 Török–Varga modelis su korekcijomis

Praeitame poskyryje pateiktos formulės skirtos naudoti nagrinėjant atvejus, kuomet spinduliuotė yra fokusuojama idealiu lęšiu. Vis dėlto šiuolaikiniai objektyvai yra sudėtingos optinės sistemos. Atsižvelgiant į tai, kad dažniausiai jie naudojami fokusavimui per stikliuką, ir siekiant kuo tikslesnio analizuojamo bandinio atvaizdavimo, jau gaminant objektyvus yra parenkami tokie elementai, kurie įneštų aberacijas, kompensuojančias tas, kurios atsiranda dėl fokusavimo naudojant imersinę alyvą ir stikliuką (t.y. įvedama tokia kompensuojanti aberacija, kad ties apatiniu stikliuko paviršiumi pluoštas būtų neaberuotas). Šias objektyvo aberacijas būtina įskai-

<sup>7</sup>Iškėlus fazinį narį į aberacijos funkciją  $\Psi$  formulėse (3.3-3.5)  $T_{s,p}$  narys tampa lygus tik amplitudinei daliai, t.y.  $T_{s,p} = T_{s,p}^A$ .

čiuoti modeliuojant taško sklaidos funkciją. Tai ir padarė *M.J. Nasse* ir *J.C. Woehl* [122] pridėdami papildomus narius 3.3–3.5 formulėse, kurie leidžia įskaičiuoti įvestas pataisas konkrečiam imersinės alyvos lūžio rodikliui bei naudojamam stikliuko storiui bei lūžio rodikliui (čia ir toliau objektyvo parametrus pritaikyti nariai bus pažymėti žvaigždute):

$$I_0 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta_1^*} \sin \theta_1 \exp[ik_0(\Psi - \Psi^*)](T_s + T_p \cos \theta_3) \times J_0(k_1 r \sin \theta_1) \exp(ik_3 z \cos \theta_3) d\theta_1, \quad (3.14)$$

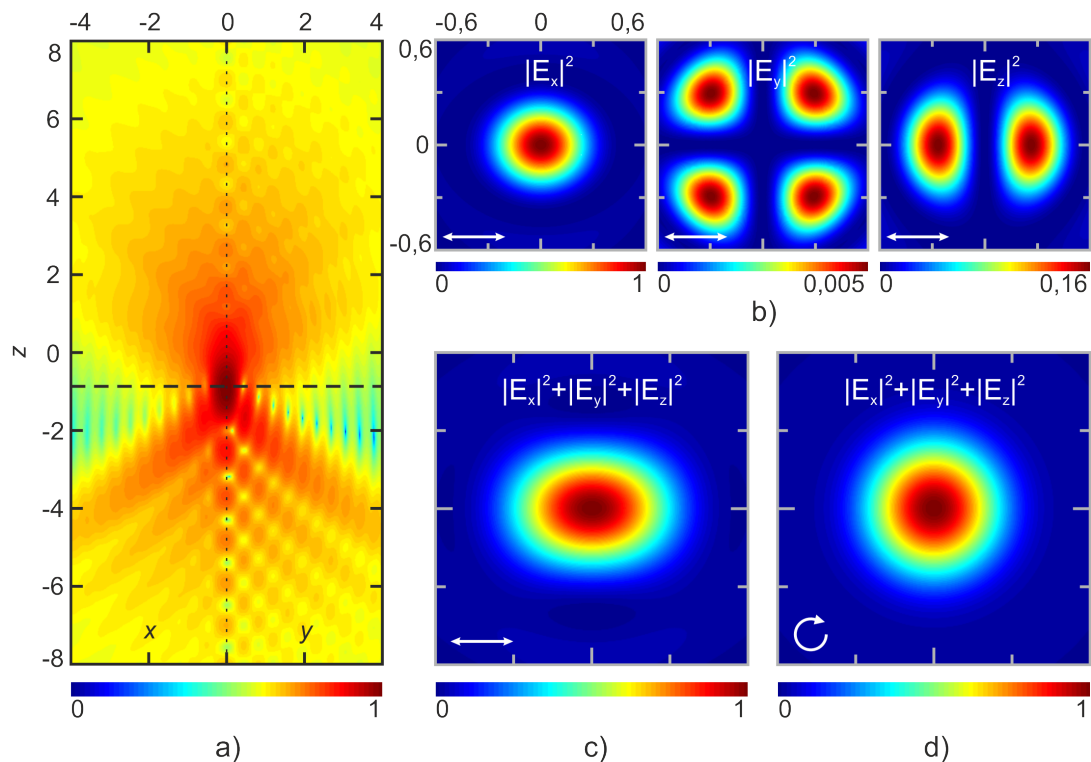
$$I_1 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta_1^*} \sin \theta_1 \exp[ik_0(\Psi - \Psi^*)] T_p \sin \theta_3 \times J_1(k_1 r \sin \theta_1) \exp(ik_3 z \cos \theta_3) d\theta_1, \quad (3.15)$$

$$I_2 = \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta_1^*} \sin \theta_1 \exp[ik_0(\Psi - \Psi^*)](T_s - T_p \cos \theta_3) \times J_2(k_1 r \sin \theta_1) \exp(ik_3 z \cos \theta_3) d\theta_1, \quad (3.16)$$

čia  $\Psi^* = -h_1^* n_1^* \cos \theta_1^*$  atitinka pradinę aberacijos funkciją, apskaičiuotą objektyvo dizaino parametrus. Kadangi objektyvai būna optimizuoti fokusavimui antrajame medžiagų sankirtos paviršiuje, t.y.  $h_2^* = 0$ , jos matematinė formulė atitinka dviejų terpių atvejį (priešingai nei 3.11 formulė) ir dėl to yra sudaryta tik iš vieno nario.  $\beta^* = k_0 n_2^* |h_1^*| \cos \theta_2^*$  ( $\theta_2^*$  nėra pastovus dydis, o susietas su integravimo kintamuoju  $\theta_1$  pagal sąryšį  $n_2^* \sin \theta_2^* = n_1^* \sin \theta_1^* = n_1 \sin \theta_1$ ), čia  $h_1^*$  yra stikliuko storis, kuriam yra optimizuotas objektyvas.

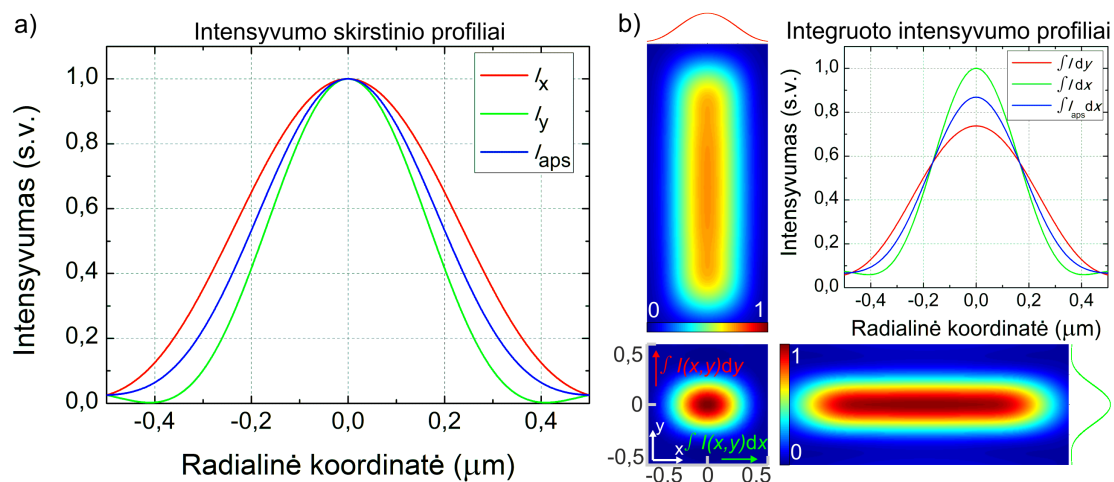
### 3.1.3 Skaitmeninio modeliavimo rezultatai

Skaitmeninis TSF modeliavimas buvo atliktas *Matlab* programiniu paketu naudojant 3.1.2 poskyryje pateiktas formules. Kadangi formuojant polimerinius darinius iš skirtingų medžiagų fokusavimo principai yra tie patys (skirtumai atsiranda tik dėl skirtingo lūžio rodiklio), tad plačiau aptarsime matematinio modeliavimo rezultatus tik vienam – SZ2080 – polimero pirmakui, darydami prielaidą, kad gautieji rezultatai kokybiškai gali būti pritaikomi ir kitoms medžiagoms. Modeliavimo rezultatai formuojant SZ2080 1030 nm bangos ilgio  $x$  kryptimi tiesiškai poliarizuota lazerine spinduliuote pateikti 3.2 paveiksle. Fokusuojama per tris terpes – imersinę alyvą



3.2 pav. Kompiuterinio modeliavimo rezultatai SZ2080 polimero pirmtake (matavimo vienetai skalėse – mikrometrai). Naudoti parametrai:  $NA = 1,4$ ,  $\lambda = 1030$  nm bangos ilgio  $x$  ašies kryptimi tiesiškai poliarizuota spinduliuotė fokusuojama per tris terpes (imersinę alyvą ( $n_1 = 1,518$ ), stikliuką ( $n_2 = 1,523$ ) bei polimero pirmtaką ( $n_3 = 1,504$ )). a) Intensyvumo skirstinys  $xz$  bei  $yz$  plokštumose (intensyvumas atvaizduotas logaritminėje skalėje), didžiausio intensyvumo taškas pasislinkęs per  $0,941 \mu\text{m}$  prieš koreguotą Gauso židinio tašką (tašką, kuriame būtų sufokusuotas pluoštas visoms sąlygoms atitinkant objektyvo dizaino parametrus); b) elektrinio lauko komponentių intensyvumo skirstiniai  $xy$  plokštumoje realiame židinio taške bei c) šių komponentių suma. d) Tomis pačiomis sąlygomis fokusuoto apskritiminės poliarizacijos pluošto intensyvumo skirstinys  $xy$  plokštumoje. Pradinio elektrinio lauko vektoriaus kryptis pavaizduota baltomis rodyklėmis.

( $n_1 = 1,518$ ), stikliuką ( $n_2 = 1,523$ ,  $h_1 = 160 \mu\text{m}$ ) ir polimero pirmtaką ( $n_2 = 1,504$ ,  $h_2 = 10 \mu\text{m}$ )  $NA = 1,4$  objektyvu. Laikome, jog objektyvas yra optimizuotas tokiems parametrams:  $n_2^* = 1,5255$ ,  $d = h_1^* = 170 \mu\text{m}$ ,  $n_1^* = 1,518$  [124]. 3.2 paveiksle (a) matyti, kad fokusuojamo pluošto intensyvumo skirstiniai skiriasi lyginant  $xz$  bei  $yz$  plokštumas. Be to, realus židinio taškas (pažymėtas horizontalia punktyrine linija) yra pasislinkęs per  $0,941 \mu\text{m}$  prieš koreguotą Gauso židinio tašką. Šiame taške apskaičiuojant TSF, kuri atitinka spinduliuotės intensyvumo pasiskirstymą židinio taške, gauname, kad ji yra išstijusi  $x$  ašies (elektrinio lauko vektoriaus) kryptimi.



3.3 pav.  $x$  kryptimi poliarizuoto bei apskritiminės poliarizacijos pluošto TSF modeliavimo rezultatai. a) Intensyvumo skirstiniai židinio taške ir b) šių skirstinių suintegruoti profiliai bandinio transliavimo kryptimi.

Panagrinėjus atskiras elektrinio lauko komponentes (3.2 pav., b) matyti, kad aštriai fokusuojant atsiradusi  $|E_y|^2$  komponentė yra nedidelė (maksimali vertė siekia vos 0,5%  $|E_x|^2$  vertės), tad didžiausią įtaką TSF simetrijos praradimui turi  $|E_z|^2$  komponentė (siekia iki 16%  $|E_x|^2$  vertės). Tuo tarpu atlikę modeliavimą tokiomis pačiomis sąlygomis apskritiminės poliarizacijos pluoštui gauname, kad TSF yra simetrinė visomis kryptimis (3.2 pav., d).

3.3 paveiksle (a) pateikti intensyvumo skirstinių profiliai  $x$  ir  $y$  kryptimis tiesinės bei  $x$  kryptimi apskritiminės poliarizacijos atveju. Jų puspločių santykiai yra  $1_{x/x}:1,19_{x/aps}:1,39_{x/y}$ , taigi matoma ryški poliarizacijos įtaka intensyvumo skirstiniui židinio taške. Kyla klausimas, kokią įtaką tai daro polimerizuojamų darinių erdvinei raiškai?

Aukščiau pateikti skaičiai tinkami tik pavienių polimerizuotų taškų nagrinėjimui. Negalima tikėtis, kad linijų, suformuotų transliuojant bandinį kryptimis, sudarančiomis su poliarizacijos vektoriumi tam tikrus kampus, pločių santykiai proporcingai atitiks židinio intensyvumo pasiskirstymo profilių puspločių santykius, kadangi transliuojant bandinį vyksta impulsų sanklota (200 kHz pasikartojimo dažnio ir 100 μm/s bandinio transliavimo greičio atveju impulsų sanklota siekia  $\approx 99\%$ ). Norint korektiškai aiškinti linijos formavimo dinamiką, reikia nagrinėti integruotą (suminį) intensyvumo skirstinį bandinio transliavimo kryptimi. Taip gaunamas įvestos energijos profilis, tiksliau atitinkantis realią situaciją. Tokio integravimo rezultatai pateikti 3.3 paveiksle (b). Matome, kad transliuojant bandinį išilgai elekt-

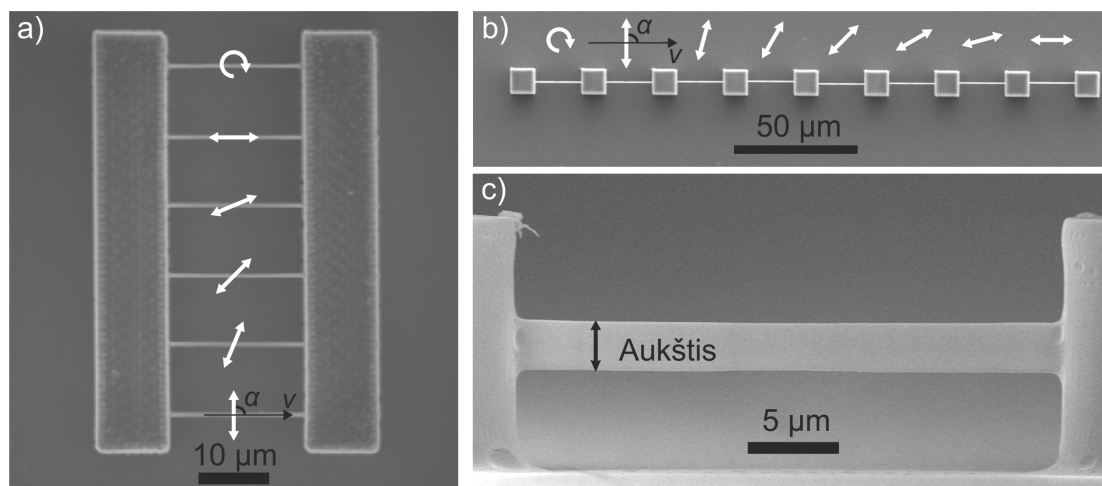
3.1 lentelė. Matematinio modeliavimo rezultatai įvairiems polimerų pirmtakams.

$NA$	$\lambda$ , nm	Polimero pirmtakas	$n$	$z_f$ , $\mu\text{m}$	$\frac{FWHM_x}{FWHM_y}$	$\frac{FWHM_x}{FWHM_{aps}}$
1,35	800	SZ2080	1,504	-0,840	1,34	1,17
	1030	SZ2080	1,504	-0,941	1,38	1,19
1,4	515	SZ2080	1,504	-0,890	1,31	1,16
		OrmoComp	1,518	-0,650	1,35	1,17
		PEG-DA-575	1,467	-1,170	1,28	1,14
		PETA	1,483	-0,990	1,24	1,12

rinio lauko vektoriaus krypties bei suintegravus intensyvumo pasiskirstymą šia kryptimi yra gaunamas didesnės smailinės vertės, bet siauresnis profilis negu statmena kryptimi. Panagrinėjus šias kreives galima padaryti keletą išvadų. Visų pirma, profiliai tarpusavyje kertasi, vadinasi galima manyti, kad egzistuoja tam tikra spinduliuotės intensyvumo vertė, ties kuria nepriklausomai nuo bandinio transliavimo krypties poliarizacijos atžvilgiu suformuotos linijos turėtų būti to paties pločio. Taip pat seka kita, įdomesnė, išvada – linijų pločio santykis statmenomis kryptimis priklauso nuo spinduliuotės intensyvumo ir, ko nebuvo tikėtasi nagrinėjant tik intensyvumo skirstinius, transliuojant bandinį išilgai poliarizacijos krypties suformuotos linijos gali būti platesnės, negu skenuojant statmena kryptimi. 3.1 lentelėje pateikti matematinio modeliavimo, fokusuojant įvairiuose polimerų pirmtakuose, rezultatai. Lyginant 515 nm bei 1030 nm bangos ilgio pluoštų fokusavimą toje pačioje medžiagoje (SZ2080) gaunamas labai nežymus santykinis skirtumas tarp intensyvumo skirstinio puspločio (FWHM, angl. *full width at half maximum*)  $x$  bei  $y$  kryptimis ( $\frac{FWHM_x}{FWHM_y}$ ). Lyginant tarpusavyje tomis pačiomis sąlygomis vykstantį fokusavimą skirtinguose polimerų pirmtakuose galima pastebėti, kad mažiausias santykinis skirtumas tarp intensyvumo skirstinių puspločių skirtingomis kryptimis yra fokusuojant PETA polimero pirmtake, o didžiausias – OrmoComp.

## 3.2 Eksperimentinis tyrimas

Eksperimentiškai lazerio pluošto poliarizacijos įtaka polimerizuojamų darinių erdvinei raiškai gali būti tiriama dviem būdais: pluošto poliarizaci-



3.4 pav. a) Raiškos tiltai, formuoti tik linijų pločio matavimams – tarp dviejų sienų kabančios trimatės linijos, formuojamos keičiant kampą  $\alpha$  tarp bandinio transliavimo krypties ir pluošto poliarizacijos vektoriaus. Linijų ant stulpų, formuotų išilginės raiškos matavimams, b) vaizdas iš viršaus bei c) iš šono. Pluošto elektrinio lauko vektoriaus kryptis pažymėta baltomis rodyklėmis.

ją išlaikant pastovią ir keičiant darinio formavimo kryptį arba išlaikant pastovią darinio formavimo kryptį ir keičiant poliarizaciją. Buvo pasirinktas antrasis būdas, kadangi jis leidžia išvengti lazerio pluošto formos eliptiškumo įtakos. Ant dengiamojo stikliuko buvo formuojami *raiškos tiltai* – dvi tvirtos  $15\ \mu\text{m}$  aukščio sienos, nutolusios viena nuo kitos per  $20\ \mu\text{m}$ , tarp kurių  $10\ \mu\text{m}$  aukštyje pakabinamos pavienės linijos (3.4 pav., a). Esant poreikiui pamatuoti ne tik linijų plotį, bet ir aukštį, buvo formuojami šiek tiek kitokie dariniai – vienoje linijoje tarp tvirtų kolonų pakabintos linijos (3.4 pav., b ir c), kurias buvo galima apžiūrėti iš šono įdėjus stikliuką į skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM)  $90^\circ$  kampu. Visais atvejais buvo išlaikomas pastovus  $100\ \mu\text{m}/\text{s}$  bandinio transliavimo greitis, o pluošto poliarizacijos kryptis buvo keičiama kas  $15^\circ$  prieš pat objektyvą patalpinta  $\lambda/2$  plokštele (apskritiminės poliarizacijos pluoštas buvo gaunamas vietoje  $\lambda/2$  plokštelės įstačius  $\lambda/4$  plokštele). Eksperimentai su kiekvienu iš polimero pirmtakų prasidėdavo nuo formavimo lango suradimo.

**Formavimo langas** yra lazerio spinduliuotės vidutinės galios (intensyvumo) intervalas, kuriame su tam tikru parametru rinkiniu ( $v$ ,  $d_{xy}$ ,  $dz$  ir pan.) galima suformuoti konkretų darinį.

Apatinė šio lango riba ( $P_{sl}$ ) atitinka mažiausią spinduliuotės galios ver-

tę, kuriai esant linijos dar išsilaiko po ryškinimo proceso, o viršutinė ( $P_v$ ) – didžiausią formavimui tinkamą galios vertę, kuriai esant dar nėra stebimi mikrosprogimai. Tuomet tolimesniems tyrimams buvo pasirenkama vidurinė galios vertė iš šio intervalo. Eksperimente naudotų medžiagų formavimo lango vertės, išmatuotos formuojant linijas apskritimiškai poliarizuota spinduliuote, pateiktos 3.2 lentelėje. Kiekvieno eksperimento metu buvo gaminami bent trys rinkiniai linijų su vienodais parametrais statistiniam įvertinimui.

Siekiant kiek įmanoma panaikinti žmogiškojo veiksnio įtaką linijų pločių/aukščių matavimams SEM nuotraukos buvo apdorojamos specialiai tam parašyta *Matlab* programinio paketo paprograme. Linijos plotis buvo apibrėžtas kaip atstumas tarp dviejų kraštinių vidutinę pilkumo vertę turinčių taškų ir galutinė vertė apskaičiuojama suvidurkinus 50-ies matavimų skirtingose linijos vietose rezultatus.

Tyrimas buvo atliktas naudojant 2.4.1 poskyryje aprašytą Yb:KGV lazerinę sistemą nustačius 200 kHz impulsų pasikartojimo dažnį su fundamentine (1030 nm, tirta medžiaga – SZ2080+1% BIS<sup>8</sup>) ir antrosios harmonikos (515 nm, tirtos medžiagos – SZ2080 be FI bei su 1% IRG, OrmoComp, PEG-DA-575+1% IRG, PETA+1% IRG) spinduliuote. Iniciatoriai, kuriais buvo legiruoti polimerų pirmtakai, parinkti pagal naudotos spinduliuotės bangos ilgį – kad jis kuo tiksliau atitiktų FI sugerties juostą. Naudotas  $NA = 1,4$  objektyvas (*Zeiss*). Po formavimo bandiniai buvo ryškinami kritinio taško džiovintuve (K850, *Quorum Technologies*), o prieš SEM (TM-1000, *Hita-*

3.2 lentelė. Tyrime naudotų polimerų pirmtakų formavimo langai dviems objektyvams naudojant apskritimiškai poliarizuotą spinduliuotę bei bandinį transliuojant 100  $\mu\text{m/s}$  greičiu.

$NA$	$\lambda$ , nm	Polimero pirmtakas	$P_{sl}$ , mW	$P_v$ , mW	$P_{vid}$	$P_v/P_{sl}$
1,35	800	SZ2080 + 1% BIS	11,10	36,10	23,6	3,25
	1030	SZ2080 + 1% BIS	0,450	2,150	1,3	4,78
1,4	515	SZ2080 be FI	0,045	0,155	0,10	3,44
		SZ2080 + 1% IRG	0,035	0,125	0,08	3,57
		OrmoComp	0,040	0,140	0,90	3,5
		PEG-DA-575 + 1% IRG	0,100	0,580	0,34	5,8
		PETA + 1% IRG	0,035	0,125	0,08	3,57

<sup>8</sup>FI pilni pavadinimai pateikti Trumpinių sąraše, 7 psl.



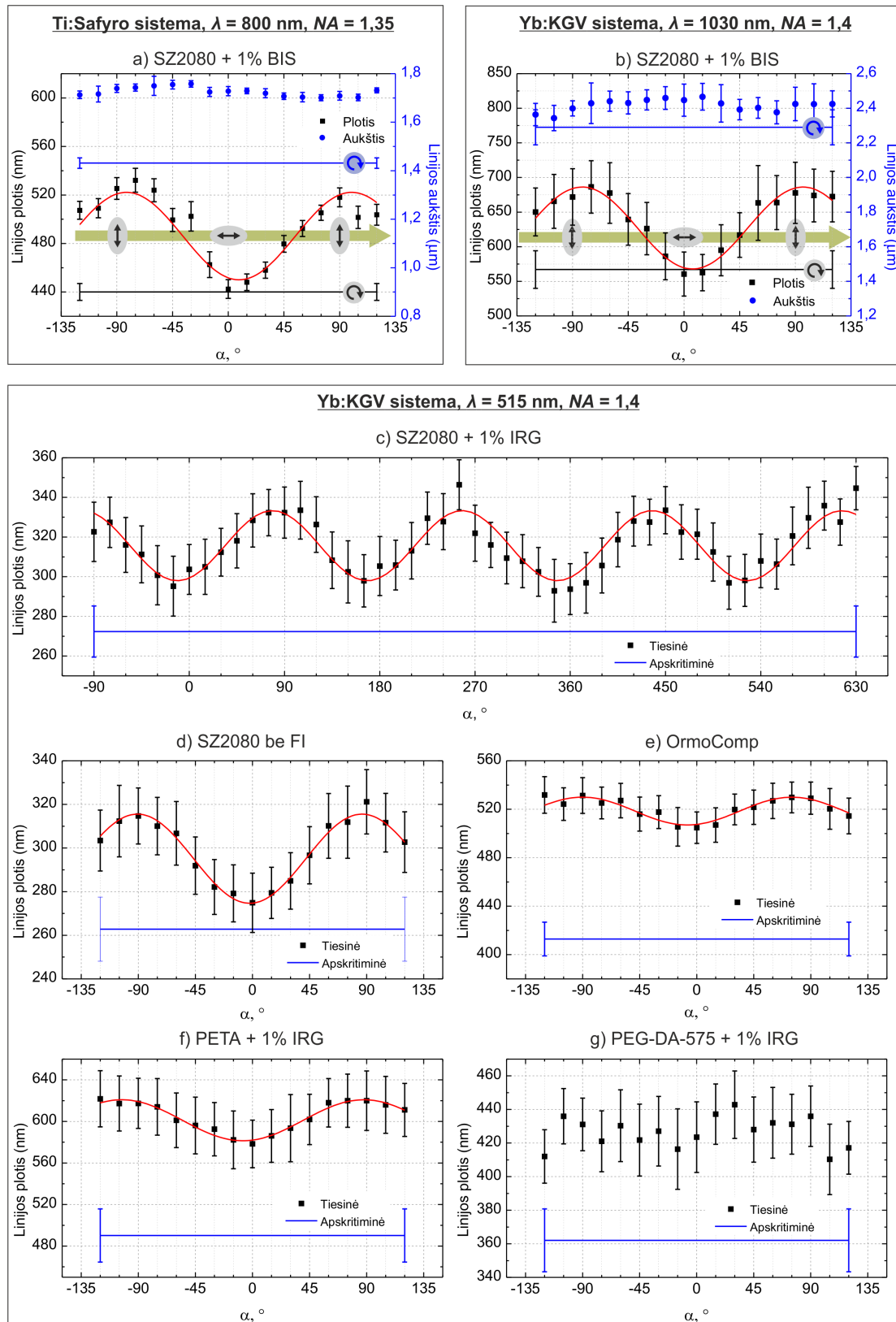
*chi*) apžiūrą padengiami 20 nm aukso sluoksniu metalizatoriumi (Q150R S, *Quorum Technologies*).

Taip pat buvo siekta išsiaiškinti, ar poliarizacijos įtaka formuojamų darinių erdvinei raiškai yra universalus reiškinys ir nėra pririštas prie konkrečios lazerinės sistemos ar jos parametrų. Dėl to dalis tyrimo buvo atlikta prof. V. Mizeikio grupėje Šizuokos universitete Japonijoje. Tam buvo naudota Ti:Safyro lazerinė sistema, aprašyta 2.4.3 poskyryje ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau = 100$  fs,  $\nu = 80$  MHz) bei  $NA = 1,35$  objektyvas (*Olympus*). Tirtas SZ2080+1% BIS polimero pirmtakas. Darinių apžiūra atlikta *Jeol JSM-7600F* skenuojančiu elektroniniu mikroskopu prieš tai bandinius padengus 20 nm aukso sluoksniu.

#### 3.2.1 Eksperimentinio tyrimo rezultatai

TLR metodu suformuotų linijų matmenų priklausomybės tyrimo nuo poliarizacijos rezultatai pateikti 3.5 paveiksle. Į akis krenta vienas dalykas – apskritiminės poliarizacijos pluoštu suformuotos linijos visais atvejais yra plonesnės, negu naudojant tiesiškai poliarizuotą pluoštą. Tai atrodo stebėtina, kadangi iš teorinių intensyvumo skirstinių buvo galima tikėtis, kad šios linijos pločiu turėtų užimti tarpinę padėtį tarp storiausios ir ploniausios linijų, suformuotų naudojant tiesinę poliarizaciją. Vis dėlto iš 3.5 paveiksle (a ir b) pavaizduotų linijų aukščio matavimų matyti, kad išilginiai linijų matmenys taip pat mažesni nei suformuotų naudojant tiesinę poliarizaciją. Turint omenyje, kad daugiafotonės sugerties skerspjūvis apskritimiškai poliarizuotam pluoštui gali būti mažesnis nei tiesiškai poliarizuotam pluoštui [125–127] (ypač tai pastebima aukštesnių eilių daugiafotoniams procesams [128]), mažesnius skersinius bei išilginius matmenis galima aiškinti būtent skirtingais sugerties skerspjūviais, o ne tiesiogine poliarizacijos įtaka. Priešingu atveju skirtumai tarp linijų matmenų turėtų būti stebimi tik matuojant jų skersinius matmenis.

Taip pat matyti, kad SZ2080 polimero pirmtake tiesiškai poliarizuoto pluošto elektrinio lauko vektoriaus kryptis neturi įtakos suformuojamų linijų aukščiui (3.5 pav., a ir b). Tuo remiantis galime daryti išvadą, kad keičiant lazerinės spinduliuotės poliarizacijos kryptį formavimo trajektorijos atžvilgiu galime valdyti suformuojamo darinio skersinę raišką, nedarydami įtakos išilginei, kas nėra įmanoma kitais būdais (pavyzdžiui, keičiant spinduliuotės



3.5 pav. Linijų matmenų (pločio ir/ar aukščio) priklausomybės nuo kampo tarp poliarizacijos vektoriaus bei bandinio transliavimo kryptių skirtinguose polimerų pirmtakuose. Formavimui naudotos a) Ti:Safyro ( $NA = 1,35$ ) bei b) Yb:KGV ( $NA = 1,4$ ) lazerinės sistemos. Gautos priklausomybės apytiksliai atitinka  $\sin(x)$  funkciją (raudonos kreivės). Paklaidos rodo standartinę nuokrypį.

intensyvumą ar bandinio transliavimo greitį). Tai įveda papildomą laisvės laipsnį formuojamo darinio matmenų valdymui.

Čia buvo aptartos eksperimentinių rezultatų bendros tendencijos, o toliau atskiri atvejai bus nagrinėjami smulkiau.

#### **SZ2080**

SZ2080 polimero pirmtakas buvo pasirinktas išsamiam tyrimui dėl savo puikių mechaninių savybių. Jis išsiskiria itin mažu traukimusi po formavimo [36], kas leido tikėtis nesunkiai stebėti poliarizacijos įtaką darinių erdvinei raiškai nekreipiant dėmesio į galimas linijų deformacijas ryškinimo proceso metu. Eksperimentų rezultatai skirtingais lazerinės spinduliuotės parametrais pavaizduoti 3.5 paveiksle (a-d). Visais tirtais atvejais matyti aiški linijų pločio priklausomybė nuo pluošto poliarizacijos krypties, kurią galima aproksimuoti  $\sin(x)$  funkcija. Ploniausios linijos buvo gautos elektrinio lauko vektoriaus kryptčiai sutampant su bandinio transliavimo kryptimi ( $\alpha \approx 0^\circ$ ), o storiausios – esant statmenai ( $\alpha \approx 90^\circ$ ). Ti:Safyro lazerine sistema buvo pasiektas didžiausias 20% skirtumas tarp storiausios ir ploniausios linijų (vidutinis<sup>9</sup> siekė 19%), Yb:KGV 1030 nm su BIS FI – 22% (vidutinis – 22%), 515 nm su IRG FI – 18% (vidutinis – 14%), 515 nm be FI – 17% (vidutinis – 16%). Šiuos skaičius tarpusavyje lyginti nėra visiškai korektiška, kadangi skiriasi daugiau nei vienas formavimo parametras – ne tik bangos ilgis bei impulsų pasikartojimo dažnis, bet ir naudoti spinduliuotės intensyvumai, taigi negalime daryti konkrečių išvadų apie tai, koku atveju efektas pasireiškia labiau.

Siekiant įvertinti bangos ilgio įtaką gaunamai priklausomybei nuo pluošto poliarizacijos, buvo formuoti linijų masyvai keičiant lazerio spinduliuotės intensyvumą visame formavimo lango intervale ir įrašant linijas tik esant  $0^\circ$  ir  $90^\circ$  kampams tarp elektrinio lauko vektoriaus bei bandinio transliavimo krypties. Apskaičiavus šių linijų pločių santykius gauta, kad ties tam tikromis intensyvumo vertėmis 515 nm spinduliuote galima pasiekti 2–18% skirtumą tarp ploniausios ir storiausios linijų, o naudojant 1030 nm – 6–22%. Taigi galime teigti, kad lazerio bangos ilgis ženkliai įtakos priklausomybės dydžiui neturi.

---

<sup>9</sup>Apskaičiuotas suvidurkinus gretimų grafiko ekstremumuose esančių linijų pločių santykius.

### **OrmoComp**

OrmoComp polimero pirmtako tyrimo metu buvo tikimasi gauti panašius rezultatus, kaip ir SZ2080 atveju, kadangi šios medžiagos savo sudėtimi yra labai panašios. Be to, žinoma, kad OrmoComp traukimasis po ryškiniavimo proceso irgi yra sąlyginai mažas (anot gamintojų siekia 5-7% [129]).

3.5 paveiksle (e) pavaizduota iš OrmoComp suformuotų linijų pločio priklausomybė nuo kampo tarp pluošto poliarizacijos vektoriaus ir bandinio transliavimo krypties. Matome, kad ji nėra tokia ryški, kaip SZ2080 atveju – didžiausias skirtumas tarp statmenomis poliarizacijomis suformuotų linijų pločių siekia vos 5% (vidutinis – 5%). Turint omenyje, kad linijų pločių matavimo standartinis nuokrypis yra apie 14 nm, priklausomybė vos stebima paklaidų fone. Vis dėlto, ji taip pat sėkmingai aproksimuojama  $\sin(x)$  funkcija.

### **PETA + 1% IRG bei PEG-DA-575 + 1% IRG**

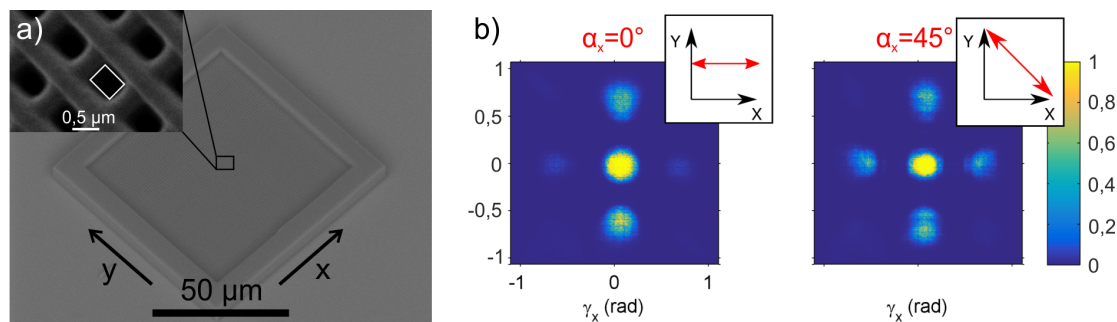
PETA bei PEG-DA-575 polimerų pirmtakai eksperimentams buvo pasirinkti kaip tipinės TLR naudojamos akrilatinės medžiagos. 3.5 paveiksle (f) pavaizduota iš PETA+1% IRG suformuotų linijų pločio priklausomybė nuo kampo tarp pluošto poliarizacijos vektoriaus ir bandinio transliavimo krypties. Priklausomybė yra aiškiai stebima, nors ne tokia ryški kaip SZ2080 atveju, tačiau kiek geriau išskiriama nei OrmoComp net ir turint omenyje, kad suformuotų linijų vidutinis standartinis nuokrypis gana didelis – 26 nm. Didžiausias skirtumas tarp skirtingomis poliarizacijomis suformuotų linijų pločių siekia 7% (vidutinis – 7%).

Atlikus tyrimą su PEG-DA-575 polimero pirmtaku linijų pločių priklausomybė nuo poliarizacijos krypties nebuvo pastebėta (3.5 pav., g). Viena iš priežasčių gali būti pačio polimero pirmtako savybės, t.y. didelis traukimasis po formavimo, kas įneša papildomas deformacijas ryškavimo metu bei gali užgožti poliarizacijos įtakos apraiškas. Taip spręsti leidžia ir tas faktas, kad SEM nuotraukose matyti linijų netolygumas, t.y. kraštinių dalių susiaurėjimas, kas padidina matavimo paklaidas. Vis dėlto buvo pastebėta, kad ši medžiaga apdirbimui naudojamo lazerio pluošto poliarizacijai yra jautri kiek kitaip – nustatyta formavimo lango priklausomybė nuo poliarizacijos. Esant  $0^\circ$  kampui tarp pluošto poliarizacijos ir bandinio transliavimo krypties formavimo langas atitinka 0,08–0,90 mW ( $I_p = 0,23$ –

$2,56 \text{ TW/cm}^2$ )<sup>10</sup> intervalą, o esant  $90^\circ$  jis žymiai susiaurėja ir atitinka  $0,08\text{--}0,24 \text{ mW}$  ( $I_p = 0,23\text{--}0,68 \text{ TW/cm}^2$ ). Matyti, kad keičiasi tik polimero viršutinė formavimo lango vertė, tuo tarpu polimerizacijos slenkstis yra vienodas. Tą patį galima pasakyti ir apie formavimą apskritiminės poliarizacijos pluoštu, bet šiuo atveju pažaidos slenkstis yra beveik tiksliai ties vidurine verte tarp tiesinės poliarizacijos verčių –  $0,58 \text{ mW}$  ( $I_p = 1,65 \text{ TW/cm}^2$ ). Tai gi PEG-DA-575 polimero pirmtako sugerties savybės galimai yra jautrios spinduliuotės poliarizacijai. Dėl šios priežasties 3.5 paveiksle (g) pateikta priklausomybė gauta ne naudojant vidurinę formavimo lango vertę, o pasirinkus  $P_{vid} = 0,2 \text{ mW}$  ( $I_p = 0,57 \text{ TW/cm}^2$ ).

### 3.3 Praktinis pritaikymas

Tirtas reiškinys yra svarbus ne tik fundamentiniu požiūriu, tačiau gali turėti įtakos ir formuojamiems praktiškai taikomiems dariniams. Pavyzdys pateiktas 3.6 paveiksle. Iš SZ2080+1% BIS buvo suformuoti du malkų rietuvės tipo fotoniniai kristalai (3.6 paveikslas (a), periodas  $x$  ir  $y$  kryptimis  $dxy = 1 \mu\text{m}$ ,  $z$  kryptimi  $dz = 6 \mu\text{m}$ ). Buvo naudojamas tiesiškai poliarizuotas pluoštas, tačiau vieno kristalo atveju rašančiojo pluošto elektrinio lauko vektoriaus kryptis sutapo su kristalo  $x$  ašimi ( $\alpha_x = 0^\circ$ , dėl to susidaręs linijų pločio skirtumas siekė 8%), tuo tarpu antrojo – sudarė  $45^\circ$  kampą.



3.6 pav. a) Fotoninio kristalo, suformuoto lazerio pluošto poliarizacijos vektoriui sutampant su kristalo  $x$  kryptimi, SEM vaizdas; įklijoje priartinta dalis, kurioje matyti dėl linijų storio skirtumo susidaręs nesimetrinis tarpas. b) Difrakciniai vaizdai, gauti sufokusavus  $633 \text{ nm}$  bangos ilgio lazerio pluoštą į fotoninius kristalus, suformuotus esant  $\alpha_x = 0^\circ$  (kairėje) bei  $\alpha_x = 45^\circ$  (dešinėje) poliarizacijos vektoriaus kampui su kristalo  $x$  ašimi.

<sup>10</sup>Čia ir kitur pateikiamos lazerio spinduliuotės galios vertės matuotos prieš objektyvą, o intensyvumai perskaičiuoti židinyje (įskaičiavus objektyvo pralaidumą).

3.6 paveiksle (b) pateikti difrakciniai vaizdai, gauti į kristalus sufokusavus HeNe lazerio pluoštą  $NA = 0,25$  objektyvu. Matyti, kad kristalu, kuris buvo suformuotas pluoštu su poliarizacijos vektoriumi, nukreiptu kampe  $\alpha_x = 0^\circ$ , gaunamas asimetrinis difrakcinis vaizdas (kairėje), tuo tarpu antruoju kristalu ( $\alpha_x = 45^\circ$ ) – simetrinis (dešinėje). Tai leidžia daryti išvadą, kad poliarizacijos sąlygoti geometrijos iškreipimai sukelia fotoninio kristalo nesimetrinį veikimą.

### 3.4 Apibendrinimas

Šiame skyriuje buvo nagrinėjama lazerio spinduliuotės poliarizacijos įtaka TLR metodu formuojamų darinių erdvinei raiškai. Atliktas fokusavimo polimero pirmtake aukštos skaitinės apertūros ( $NA > 1,35$ ) objektyvu kompiuterinis modeliavimas pasitelkiant Debajaus teoriją atskleidė, kad intensyvumo skirstinys židinio taške yra išplitęs poliarizacijos vektoriaus kryptimi. Toks rezultatas leido tikėtis formuojamų linijų skersinių matmenų priklausomybės nuo kampo tarp bandinio transliavimo krypties ir poliarizacijos vektoriaus ( $\alpha$ ). Empiriškai nustatyta, kad SZ2080, OrmoComp bei PETA polimerų pirmtakuose formuojant trimates linijas, jų plotis būna didžiausias, kai minėtas kampas yra  $\alpha = 90^\circ$ , o mažiausias, kai  $\alpha = 0^\circ$ . Tai atitinka kompiuterinio modeliavimo rezultatus. Eksperimentiškai tirtos priklausomybės linijų įrašymui naudojant lazerio galią, kuri atitinka tos medžiagos formavimo lango vidurinę vertę. Tiriant SZ2080 polimero pirmtaką Ti:Safyro lazerine sistema buvo pasiektas didžiausias 20% skirtumas tarp storiausios ir ploniausios linijų (vidutinis siekė 19%); Yb:KGV sistema  $\lambda = 1030$  nm su BIS FI – 22% (vidutinis – 22%),  $\lambda = 515$  nm su IRG FI – 18% (vidutinis – 14%),  $\lambda = 515$  nm be FI – 17% (vidutinis – 16%). OrmoComp polimero pirmtake gautas 5% skirtumas (vidutinis – 5%), o PETA su IRG FI – 7% (vidutinis – 7%). Be to, visuose polimerų pirmtakuose galimai dėl mažesnės apskritiminės poliarizacijos spinduliuotės sugerties, ja suformuotų linijų skersiniai matmenys yra mažesni, nei tiesinės poliarizacijos pluoštu.

Be to, SZ2080 polimero pirmtake nustatyta, kad pluošto poliarizacijos kryptis nedaro įtakos linijos išilginei raiškai. Kitos medžiagos nebuvo tirtos, tačiau tikėtina, kad jose būtų stebimas toks pat efektas. Taigi poliarizacijos valdymas sudaro sąlygas dinamiškai keisti formuojamų darinių aukščio ir

pločio santykį.

PEG-DA-575 polimero pirmtake erdvinių matmenų priklausomybės nuo poliarizacijos nepastebėta. Tai galima aiškinti dideliu šios medžiagos traukimusi, kuris galimai užgožė norėtą stebėti efektą. Kita vertus, PEG-DA-575 su IRG FI stebėtas kitas reiškinys – formavimo lango (tiksliau pažaidos slenksčio vertės) kitimas keičiant poliarizaciją – plačiausias langas gaunamas kai  $\alpha = 0^\circ$ , siauriausias – kai  $\alpha = 90^\circ$ .

Be to, iš SZ2080 polimero pirmtako buvo suformuoti fotoniniai kristalai valdant lazerio pluošto poliarizacijos kryptį, o kartu ir gaunamą linijų raišką. Jų difrakciniuose vaizduose buvo stebimas asimetrinis veikimas, sukeltas dėl poliarizacijos sąlygoto kristalo anizotropijos. Tai rodo, kad praktiniuose taikymuose reikia atsižvelgti į apdirbimui naudojamo pluošto poliarizaciją.





# 4 SKYRIUS

## Polimerinių darinių grįžtamosios deformacijos

*Šio skyriaus medžiaga publikuota [A3, A7–A9] leidiniuose ir pristatyta [C1–C7, C11, C12] konferencijose.*

Kaip jau buvo minėta, TLR polimerų pirmtakuose metodas yra patrauklus galimybe formuoti bet kokios architektūros trimačius darinius. Vis dėlto galutinis produktas ne visada pilnai atitinka kompiuterinį modelį, pagal kurį buvo kuriamas. Dėl medžiagos traukimosi efektų, pasireiškiančių po ryškinimo proceso, polimeriniai dariniai deformuojasi [34, 130]. Tai pastebėję kai kurie tyrėjai šį reiškinį panaudojo super-raiškos (angl. *super-resolution*) pademonstravimui [53], kuomet gaunami difrakciškai neapribotos raiškos dariniai būtent dėl traukimosi ryškinimo metu. Deja, daugumai taikymų medžiagos traukimasis yra nepageidaujamas reiškinys, ypač jeigu dariniai deformuojasi netolygiai, pavyzdžiui, kai objektas yra prisitvirtinęs prie formavimo padėklo. Tuomet deformacijų dydis priklauso nuo atstumo iki padėklo – kuo jis didesnis, tuo darinys gali labiau susitraukti, kadangi turi daugiau laisvės.

Norint pažaboti ar bent sumažinti nepageidaujamus dėl darinių deformacijos atsirandančius defektus gali būti panaudojami keli metodai. Viena galimybė, jeigu nėra prisirišta prie konkrečios medžiagos, naudoti tokios sudėties polimero pirmtaką, kuris išsiskiria itin mažu traukimusi [36]. Jei tokios galimybės nėra – visiškai išvengti deformacijų padeda mechaninis darinio stabilizavimas tvirtu aplink jį suformuotu rėmu [57]. Netolygias deformacijas galima eliminuoti formavimu virš pagrindo papildomame narve, kuris neleidžia dariniui nuplaukti ryškinimo metu [130]. Kita galimybė – kompensuoti netolygų traukimąsi formavimo algoritmu, t.y. potencialiai

susitraukiančias dalis modeliuoti didesnių matmenų [54].

Polimeriniai dariniai taip pat demonstruoja kitą deformacijų rūšį – plėtimąsi dėl brinkimo, kai jie yra įmerkiami į tam tikrus tirpiklius [53, 131]. Vis dėlto šis efektas yra mažiau pastebimas ir retai minimas literatūroje, kadangi ryškinimo procesas dažniausiai nėra stebimas *in situ*, o po jo pasireiškiantis darinio susitraukimas nustelbia išsiplėtimą ryškiklyje. Pavykus suderinti abu aptartų deformacijų tipus viename darinyje atsivertų kelias protingų medžiagų (angl. *smart materials*) taikymams. Jau kuris laikas tokių medžiagų idėja kelia didelį susidomėjimą mokslininkų bendruomenėje. Yra pademonstruoti įvairūs dariniai, kurių atsakas į aplinką pasireiškia kaip formos pasikeitimas. Tokie elementai gali būti jautrūs šilumai [132], elektriniam laukui [133], skysčiams (forma keičiasi dėl plėtimosi [134, 135] ar atsiradusių kapiliarinių jėgų [136]). Vis dėlto dauguma darbų šioje srityje atlikti makroskopiniame lygmenyje tam panaudojant 3D spausdintuvus, UV litografiją ar dalių klijavimą silikonine plėvele. Tokių darinių formavimui panaudojus TLR-PP ir kartu perėjus į mikrometrinį lygmenį atsiveria naujos taikymų perspektyvos. Mokslinėje literatūroje galima aptikti keletą TLR metodu suformuotų darinių deformacijų tirpikliuose taikymų: gradientinis hidrogelio formavimas buvo panaudotas mikrosferos manipuliavimui [137], iš metakrilato pagrindo polimero pirmtako buvo sukurtas į tirpiklį reaguojantis mikromechanizmas [138]. Vis dėlto literatūroje vis dar pasigendama gilesnio tyrimo apie TLR metodu mikrostruktūrizavimui plačiai taikomuose polimerų pirmtakuose atsirandančias deformacijas. Taip pat nėra kompozitinių darinių, išnaudojančių deformacijas tirpikliuose, pavyzdžių.

Šiame skyriuje bus pristatyti iš įvairių polimerų pirmtakų suformuotų trimačių mikrodarinių deformacijų tirpikliuose tyrimų rezultatai. Bus parodyta, kad vykstančios deformacijos (brinkimas ir traukimas) yra grįžtamos ir jų laipsnis gali būti modifikuojamas keičiant tirpiklį arba tirpiklių mišinio procentinę sudėtį, pademonstruoti praktiškai panaudojami dariniai, veikiantys kaip aplinkos jutikliai, mechaniniai akuatoriai bei derinami difrakciniai-optiniai elementai (DOE, angl. *diffractive optical element*).

Eksperimentams buvo pasirinkti keletas plačiai TLR-PP metodu apdirbamų polimerų pirmtakų: hibridiniai organinis-neorganinis SZ2080 ir OrmoComp, akrilatiniai PETA ir PEG-DA-575. SZ2080, PETA ir PEG-DA-575 buvo fotojautrinti pridedant 1% pagal masę IRG fotoiniciatoriaus.

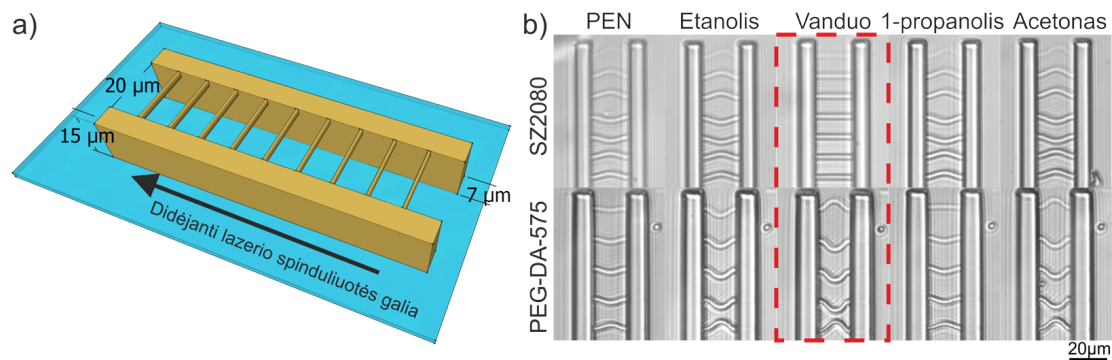
Darinių stebėjimas ryškinimo metu ir jų deformacijos skirtinguose tirpikliuose (PEN, etanolyje, 1-propanolyje, 2-propanolyje, acetone, vandenyje) buvo atliekamas invertuotu mikroskopu patalpinus bandinius skaidriose stiklinėse lėkštelėse su tirpikliu. Eksperimentų metu skysčiai buvo keičiami neleidžiant bandiniams išdžiūti. Dažniausiai stikliukas su dariniu būdavo perdedamas iš lėkštelės su vienu tirpikliu, į lėkštelę su kitu, išskyrus tada, kai buvo naudojamas vanduo. Kadangi tik ištraukus stikliuką iš vandens šis iš karto nudžiūna (stikliukas yra hidrofobiškas), skysčiai buvo sukeičiami nusiurbiant pirmojo perteklių ir užpilant kitą, šį ciklą pakartojant bent tris kartus, kad būtų pašalinama kuo daugiau pradinio tirpiklio. Kai kurie bandiniai taip pat buvo išdžiovinami ir apžiūrimi SEM.

Atliktą tyrimą galima suskirstyti į keturias atskiras dalis: 1) medžiagų deformacijų skirtinguose tirpikliuose nustatymas ir, remiantis gautais rezultatais, praktiškai pritaikomų mikrodarinių, veikiančių kaip 2) mikromechaniniai ar 3) difrakciniai-optiniai jutikliai bei 4) iš kelių polimerų pirmtakų suformuotų jutiklių demonstravimas. Kiekviena dalis yra smulkiau aptariama atskiruose skyreliuose.

## 4.1 Medžiagų deformacijų tyrimas

Siekiant ištirti, kokią įtaką skirtingi tirpikliai turi dariniams, suformuotiems TLR-PP metodu, buvo gaminami raiškos tiltai, sudaryti iš dviejų standžių sienų, tvirtai prikibusių prie stikliuko ir nutolusių viena nuo kitos per 20  $\mu\text{m}$ . Tarp jų buvo suformuojamos virš padėklo kabančios linijos transliuojant bandinį pastoviu 100  $\mu\text{m/s}$  greičiu ir kiekvieną liniją formuojant naudojant skirtingą lazerio vidutinę galią, kuri keičiama visame formavimo lango intervale (4.1 pav., a). Taip buvo gautos plonos kintančio diametro ( $<1,5 \mu\text{m}$ ) linijos. Naudota 2.4.1 poskyryje aprašyta Yb:KGV lazerinė sistema ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ,  $\nu = 200 \text{ kHz}$ ,  $NA = 1,4$ ). Reikia atkreipti dėmesį, kad tokia tiriamojo darinio sandara leidžia stebėti tik medžiagos brinkimą, kuris pasireiškia kaip linijų susilenkimas, tačiau nesuteikia galimybės daryti išvadų apie galimą traukimąsi.

Eksperimentų metu pastebėta, kad visos naudotos medžiagos brinksta PEN, acetone ir alkoholiuose (skiriasi tik brinkimo laipsnis), tačiau linijos iš karto išsitiesina, darinius patalpinus vandenyje (išskyrus PEG-DA-575, kuris bus aptartas atskirai).



4.1 pav. a) Raiškos tiltų CAD modelis ir b) optiniu mikroskopu gauti iš SZ2080 ir PEG-DA-575 suformuotų darinių įvairiuose tirpikliuose vaizdai; punktyrine linija išskirtas skirtingas polimerizuoto darinio elgesys tame pačiame tirpiklyje.

Kaip pavyzdys bus aptarta, kas atsitinka dariniuose, suformuotuose iš SZ2080 polimero pirmtako (žr. 4.1 paveikslą (b) viršutinę eilę; tą patį poveiklį galima naudoti kaip aiškinimą to, kas vyksta OrmoComp ir PE-TA polimerų pirmtakuose, nes, kaip jau minėjome, šos medžiagos elgiasi vienodai, skiriasi tik deformacijų lygis). Ryškinant darinį PEN tirpiklyje, suformuotos tiesios linijos iš karto išsilenkia, kai tik yra išplaunamos nesu-polimerizuotos sritys. PEN sukeitus su etanolio linijos išlieka sulinkusios, tačiau jeigu etanolį pakeičiame vandeniu – išsitiesina. Toks darinių elgesys (išsilenkimas ir išsitiesimas) atsikartoja periodiškai keičiant tirpiklius bent devynis ciklus. Taip pat pastebėta, kad linijos išlieka jautrios tirpikliams net po to, kai bandiniai išdžiovinami ir ilgesnį laiką (iki trijų savaičių) paliekami kambario temperatūroje.

Deformacijų atsiradimą galima aiškinti tokiu būdu: ryškinimo metu tirpiklio (PEN) molekulės įsiskverbia į suformuoto darinio polimerinį tinklą. Taip yra išplaunami likę nesutinkinti monomerai, o jų vietą užima tirpiklis. Kadangi polimerinis tinklas dauguma atvejų nėra tankus, medžiaga turi vietos plėstis, kas ir įvyksta tirpikliui skverbiantis gilyn. Kadangi raiškos tiltuose linijos yra įtvirtintos abiejuose galuose, šis išsiplėtimas pasireiškia linijų išlinkimu. Pakeitus lėkštelėje PEN etanolio ryškinimo molekulės polimeriniame tinkle yra pakeičiamos etanolio molekulėmis – PEN dėl gradiento difunduoja į išorę, o jo vietą užima etanolis. Dėl šios priežasties linijos lieka išlinkusios. Šį darinį įmerkus į vandenį linijos išsitiesina. Tai atsitinka todėl, kad tirpiklis polimeriniame tinkle difunduoja į išorę, tačiau jo vietos neužima vandens molekulės, kadangi SZ2080 yra hidrofobinis (drėkinimo

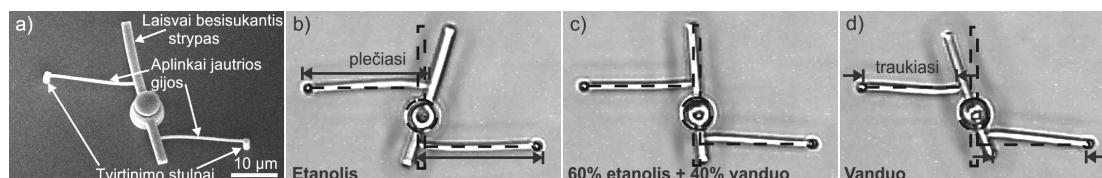
kampas siekia  $73^\circ$  [139]).

Kiek kitokiu nei SZ2080 elgesiu išsiskyrė iš PEG-DA-575 suformuoti dariniai. Kadangi šis polimeras puikiai sugeria vandenį [140]. Dėl šios priežasties PEG-DA-575 linijos lieka išlinkusios net tada, kai darinys yra panardinamas į vandenį (žr. 4.1 paveikslo (b) apatinę eilę). Faktas, kad kai kurios polimerinės medžiagos tame pačiame tirpiklyje elgiasi skirtingai, sudaro sąlygas platesniam tiriamų grįžtamųjų deformacijų panaudojimui praktiniams taikymams.

Be to, nebuvo nustatyta pastebimos linijų storio įtakos jų elgesiui tirpikliuose, tad galima teigti, kad stebėtos tendencijos polimerinėms linijoms (visose tirtose medžiagose) galioja bent tol, kol jų skersinis diametras neviršija  $1,5 \mu\text{m}$ .

## 4.2 Mikromechaniniai jutikliai

Remiantis ankstesniame skyrelyje aprašytais rezultatais, ypač tuo, kad tas pats polimerinis darinys gali skirtingai reaguoti į skirtingus tirpiklius, buvo sumodeliuotas mikromechaninis elementas, galintis veikti kaip aplinkai jautrus jutiklis. Juo dėl skysčio pokyčio vykstantis medžiagos plėtimasis ar traukimasis yra paverčiami mechaniniu veiksmu – strypo pasisukimu. Darinys buvo sudarytas iš mechaniškai tvirtų bei pastebimai nesideformuojančių dalių – stovo bei ant jo laisvai galinčio besisukti strypo. Naudota 2.4.3 poskyryje aprašyta Ti:Safyro lazerinė sistema ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau = 100 \text{ fs}$ ,  $\nu = 80 \text{ MHz}$ ,  $NA = 1,35$ ), formavimo parametrai:  $P_{vid} = 7 \text{ mW}$ ,  $I_p = 0,050 \text{ TW/cm}^2$ ,  $v = 50 \mu\text{m/s}$ , skersinis bei išilginis poslinkiai parinkti tokie, kad būtų užtikrintas ne mažesnis kaip 50% pluošto sanklota bent viena kryptimi užtikrinant tankų polimerinį tinklą. Prie strypo dviejose vietose prikabintos aplinkai jautrios plonos gijos, kurių skersinis diametras buvo mažesnis nei  $1 \mu\text{m}$ , suformuotos raštriškai 1–3 kartus skenuojant linijas  $dx = 0,3 \mu\text{m}$  skersiniu poslinkiu (formavimo parametrai:  $P_{vid} = 8–9 \text{ mW}$ ,  $I_p = 0,058–0,065 \text{ TW/cm}^2$ ,  $v = 50 \mu\text{m/s}$ ). Šių gijų antri galai buvo prikabinoti prie stulpų, kurie pritvirtinti prie stikliuko (4.2 pav., a). Kadangi strypas buvo suformuotas taip, kad galėtų laisvai sukis ant ašies (t.y. buvo fiziškai neprijungtas prie ašies bei apribotas  $z$  kryptimi storesniais diskais, kad neišsinertų), besideformuodamos gijos galėjo pasukti strypą pagal (brinkimas) arba prieš (traukimasis) laikrodžio rodyklę. Nors 4.1 skyrelyje



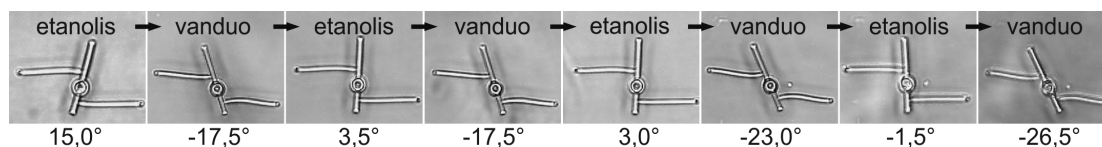
4.2 pav. Laisvai besisukantis strypas, suformuotas iš SZ2080 bei galintis nustatyti skysčio, kuriame yra patalpintas, sudėtį: a) SEM vaizdas ir b)-d) optinio mikroskopo vaizdai, demonstruojantys jo veikimą. Punktyrinės linijos žymi modelio orientaciją erdvėje.

atliktų tyrimų metu buvo pastebėta, kad SZ2080 deformuojasi santykinai mažiau, negu kitos tirtos medžiagos, tačiau ji buvo pasirinkta šiam eksperimentui dėl kitų savo savybių, tokių kaip mechaninis stabilumas ir lengvas formavimo algoritmo parinkimas.

Sumodeliuotas besisukantis darinys turi du privalumus prieš raiškos tiltus – jis yra tinkamas stebėti ne tik medžiagos plėtimąsi, bet ir traukimąsi, kadangi strypas gali būti pasukamas į abi puses. Antrasis privalumas – galima lengviau nustatyti brinkimo bei susitraukimo lygį, kadangi jis yra paverčiamas į posūkio kampą, kuris yra aiškesnis ir lengviau išmatuojamas negu linijos išlinkimas.

Kai aukščiau aprašytos architektūros mikromechaninis jutiklis yra patalpinamas skystyje, prie strypo prikabintos gijos gali išsiplėsti (pvz., etanolyje, 4.2 pav., b) arba susitraukti (vandenyje, 4.2 pav., d) taip pasukdamas strypą atitinkamai pagal arba prieš laikrodžio rodyklę. Jeigu naudojamas skystis yra kelių tirpiklių mišinys, tuomet priklausomai nuo procentinės jo sudėties (v/v%) strypas gali užimti tarpinę padėtį (pvz., vandens ir etanolio mišinyje, 4.2 pav., c). Eksperimentų metu pastebėta, kad didžiausias gijų išsiplėtimas vyksta ryškinant bandinį PEN, vėlesnis pamerkimas etanolyje strypo pasisukimą šiek tiek sumažina, nors jis išlieka aiškiai stebimas. Darinį įmerkus į vandenį gijos susitraukia kartu patraukdamos strypą į priešingą pusę.

Tokio jutiklio veikimui yra būtina, kad gija būtų mechaniškai stipri, t.y. sugebėtų pastumti strypą pati nesulinkdama. Eksperimentų metu nustatyta, kad nors gija, suformuota vienu lazerio pluošto praskenavimu, deformuojasi labiau, tačiau turi ir didesnę tikimybę sulinkti, o ne pastumti strypą brinkdama, tad toks jutiklis yra mažai patikimas. Kita vertus, gija suformuota iš trijų lygiagrečių lazerio pluošto praskenavimų yra stores-



4.3 pav. Strypo posūkio kampai skysčių keitimo eigoje.

nė, o kartu ir mechaniškai tvirtesnė, tad ne taip greitai sulinksta. Jutiklio, kurio gijos suformuotos trimis lazerio praskenavimais, strypo posūkio kampai (suvidurkintos vertės iš keturių skirtingų bandinių) įvairiuose tirpikliuose pateikti 4.1 lentelėje. Matyti, kad posūkio kampas priklauso nuo pasirinktos darinio geometrijos (gijos ilgio  $l$ ) ir formavimui naudotos lazerio spinduliuotės parametru (vidutinės galios  $P_{vid}$ ). Kuo ilgesnė gija, tuo didesnė absoliučioji deformacija yra pasiekama ir tuo didesniu kampu yra atlenkiamas strypas. Tačiau svarbu atkreipti dėmesį, kad per ilgą giją gali neišsilaikyti ir nusvirti ant stikliuko prie jo prilipdamos. Tokiu atveju darinys praranda veiksmingumą. Be to, kuo mažesnė lazerio spinduliuotės vidutinė galia, tuo gijos deformuojasi labiau. Tai galima paaiškinti tuo, kad mažesnis intensyvumas lemia mažesnę metakrilinių jungčių konversiją polimero pirmtake [141], dėl ko supolimerizuotas tinklas yra retesnis ir turi daugiau laisvės deformuotis.

Taip pat būtina pastebėti, kad nors galima pasiekti iki  $40^\circ$  posūkio amplitudę pirmaisiais tirpiklio keitimo etapais, tačiau po tolimesnių skysčio keitimų brinkimas pastebimai susilpnėja (žr. 4.3 pav.). Tuo tarpu traukimasis, atrodytų, net sustiprėja. Vis dėlto, vienareikšmiškai pastaruoju teiginiu pasitikėti negalima dėl jutiklio architektūros ypatybių – stebimas strypo pokrypio kampas pagal laikrodžio rodyklę niekada nebus didesnis,

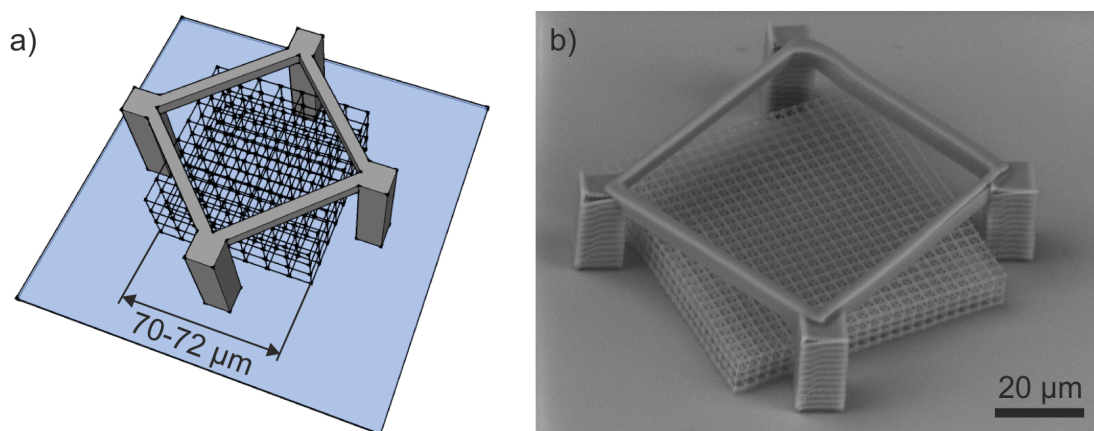
4.1 lentelė. Strypų posūkio kampai skirtinguose skysčiuose (strypo modelio orientacija atitinka  $0^\circ$ ). Teigiamos kampų vertės rodo pasisukimą pagal, o neigiamos – prieš laikrodžio rodyklę. Čia  $l$  yra gijos ilgis,  $P_{vid}$  – vidutinė lazerio spinduliuotės galia, naudota gijų formavimui.

$l, \mu\text{m}$	$P_{vid}, \text{mW}$	PEN	Etanolis	Vanduo
20	8	$14,5^\circ$	$9,5^\circ$	$-13,0^\circ$
	9	$11,0^\circ$	$8,0^\circ$	$-8,0^\circ$
30	8	$21,0^\circ$	$15,0^\circ$	$-20,0^\circ$
	9	$17,0^\circ$	$12,0^\circ$	$-11,5^\circ$

negu gali būti sąlygotas dėl medžiagos plėtimosi, kadangi didesnį pokrypį sustabdys baigtinis gijos ilgis. Tuo tarpu stebimas pokrypis prieš laikrodžio rodyklę gali būti didesnis, kadangi nėra kas sulaikytų strypą ir jis gali atsi-  
lenkti daugiau nei susitraukia gija jai užlinkus link stikliuko. Šis ribojimas iš dalies gali būti apeitas keičiant jutiklio architektūrą.

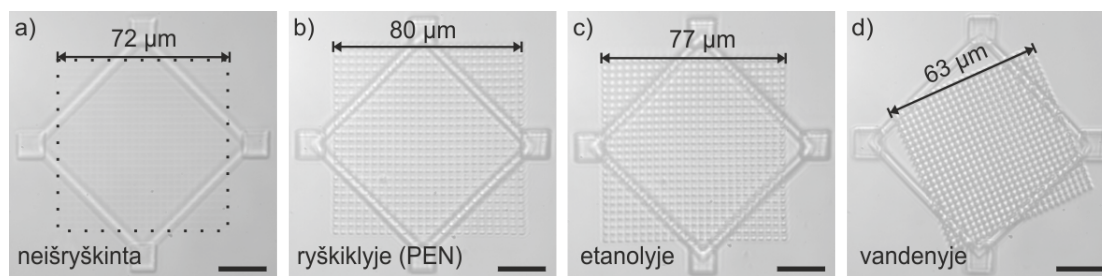
### 4.3 Difrakciniai jutikliai

Iki šiol aprašyti tyrimai rėmėsi optine bandinių apžiūra, kuriai yra bū-  
tinas mikroskopas. Vis dėlto, polimerinių darinių deformacijų stebėjimą  
galima supaprastinti pasitelkus šviesos sklidimo per periodinius darinius  
dėsnius, t.y. pasinaudojant difrakcijos reiškiniu. Šiam tyrimui iš SZ2080  
polimero pirmtako buvo formuoti difrakciniai optiniai elementai – kubinės  
gardelės architektūros dariniai. Tam, kad jų deformacijos nebūtų varžomos  
mechaninio kontakto su formavimo pagrindu, šie elementai buvo formuoja-  
mi atskirti nuo stikliuko, tačiau jų judėjimas apribojamas narvu, sudarytu  
iš keturių kolonų šonuose bei keturkampio laikiklio viršuje. Narvas bu-  
vo skirtas sulaikyti DOE, kad jie nepradingtų ryškinimo metu, o jo dydis  
buvo parinktas toks, kad netrukdytų plėtimuisi, bet ir neleistų DOE išsi-  
laisvinti (4.4 pav.). Buvo formuotos 70–72  $\mu\text{m}$  skersmens ( $x$  ir  $y$  kryptimis)  
 $d = 3\text{--}6 \mu\text{m}$  periodo gardelės, sudarytos iš trijų sluoksnių  $z$  kryptimi, nau-  
dota 22–50  $\mu\text{W}$  vidutinė lazerio galia ( $I_p = 0,12\text{--}0,26 \text{ TW}/\text{cm}^2$ ) bandinį  
transliuojant 100  $\mu\text{m}/\text{s}$  greičiu. Naudota 2.4.1 poskyryje aprašyta Yb:KGV  
lazerinė sistema ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ,  $\nu = 200 \text{ kHz}$ ,  $NA = 1,4$ ).



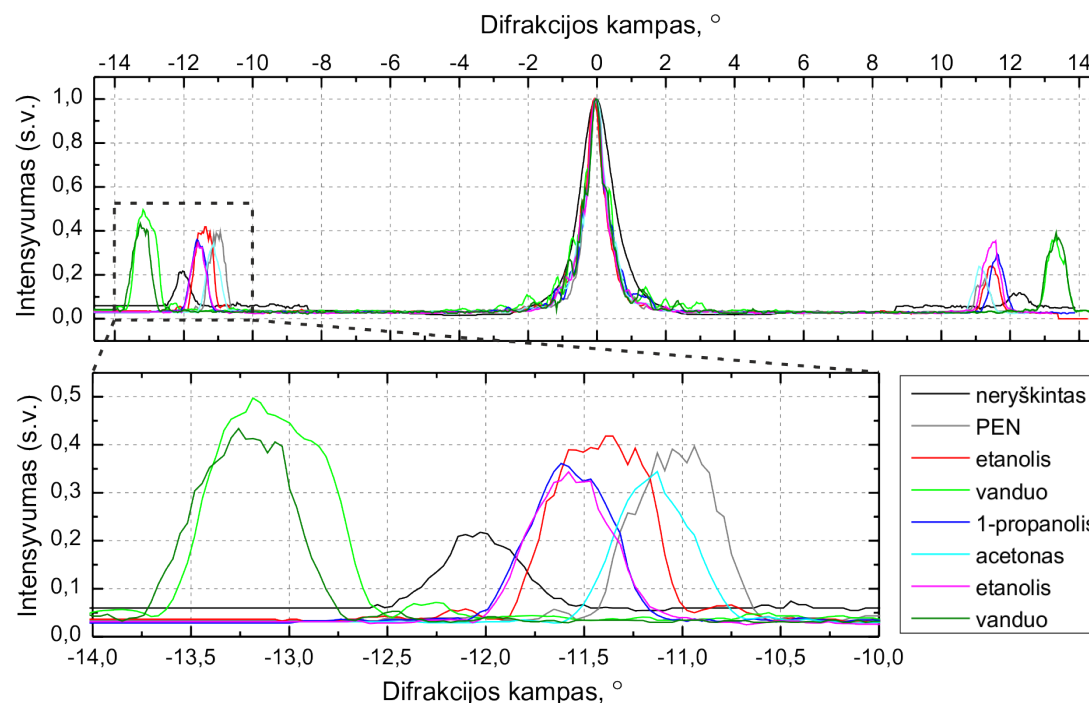
4.4 pav. Difrakcinio jutiklio a) kompiuterinis modelis bei b) suformuoto darinio SEM vaizdas.





4.5 pav. Difrakcinių optinių elementų deformacijos: a) darinys prieš ryškinimą, b) ryškinimo metu (PEN), c) etanolyje bei d) vandenyje. Skalės žymeklis – 20  $\mu\text{m}$ .

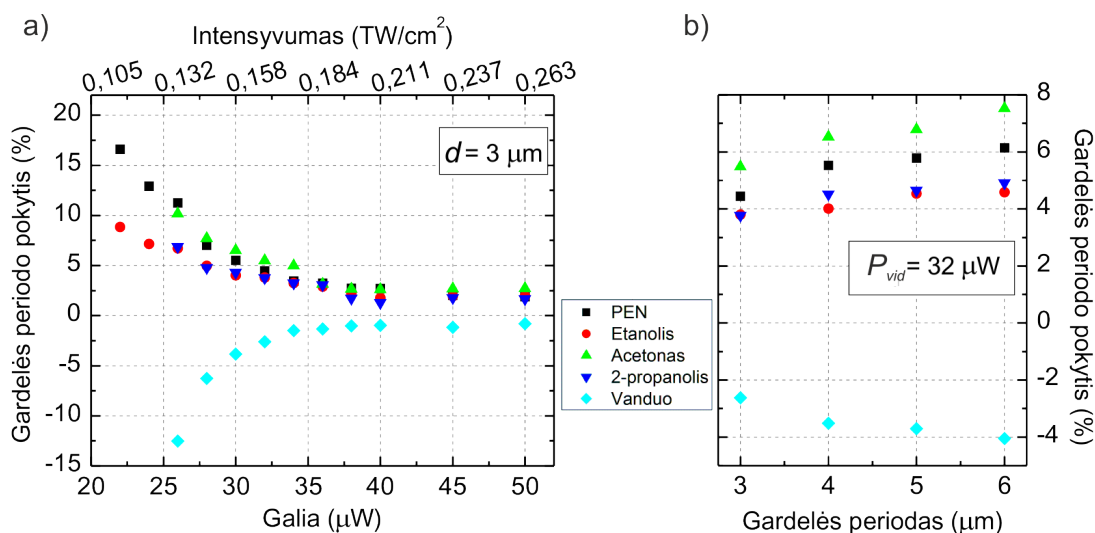
Vienas iš tokių elementų ( $d = 3 \mu\text{m}$ , formavimui naudota  $P_{vid} = 26 \mu\text{W}$ ,  $I_p = 0,14 \text{ TW}/\text{cm}^2$ ) bei jo deformacijų vaizdai, gauti optiniu mikroskopu, pateikti 4.5 paveiksle. Matyti, kad prieš ryškinimą DOE plotis yra 72  $\mu\text{m}$ , tuo tarpu ryškiklyje (PEN) bei etanolyje elementas išsiplečia, vos tilpdamas jį prilaikančiame narve, o skersiniai matmenys padidėja atitinkamai iki 80 ir 77  $\mu\text{m}$ . Etanolį pakeitus vandeniu stebimas žymus darinio susitraukimas iki 63  $\mu\text{m}$ . Šiuo konkrečiu atveju gardelės matmenų pokyčio amplitudė siekia beveik 24%.



4.6 pav. 3  $\mu\text{m}$  periodo kubinės gardelės ( $P_{vid} = 26 \mu\text{W}$ ,  $I_p = 0,14 \text{ TW}/\text{cm}^2$ ) difrakcinio vaizdo ant ekrano pjūviai įvairiuose tirpikliuose. Legenda pateikta skysčių sukeitimų eilės tvarka.

HeNe lazerio pluošto difrakcija nuo tokių elementų buvo registruojama naudojant 2.5 skyrelyje aprašytą matavimo sistemą. 3  $\mu\text{m}$  periodo gardelės difrakcinių vaizdų pjūviai ant ekrano įvairiuose tirpikliuose pavaizduoti 4.6 paveiksle (legendoje pateikiamas skysčių pavadinimų išdėstymas atitinka jų sukeitimo eiliškumą). Juoda spalva pavaizduotas neryškinto bandinio difrakcinio vaizdo pjūvis – matyti, kad keičiant skysčius maksimumų padėtys pasislenka arčiau (brinkimas) arba toliau (traukimasis) nuo centrinio maksimumo. Išmatavus šiuos kampus galima apskaičiuoti difrakcinės gardelės periodo pokytį.

4.7 paveiksle pateikti grafikai, kuriuose pavaizduota gardelės periodo pokyčio priklausomybė nuo a) formavimui naudotos lazerio galios ( $d = \text{const}$ ) bei b) nuo periodo ( $P_{\text{vid}} = \text{const}$ ) skirtinguose tirpikliuose. Matyti, kad didžiausios deformacijos stebimos naudojant mažiausią lazerio galią – darbinėje srityje (t.y. galių intervale, kuriuo suformuoti difrakciniai elementai išsilaiko visuose tirpikliuose) pasiekama 24% gardelės periodo pokyčio amplitudė (nuo  $-12\%$  vandenyje iki  $+12\%$  PEN). Didinant formavimo galią, o kartu ir sutinklinimo laipsnį, deformacijos pastebimai slopsta, kol ties  $P_{\text{vid}} = 38 \mu\text{W}$  ( $I_p = 0,20 \text{ TW/cm}^2$ ) įsisotina. Įdomu pastebėti, kad traukimasis įsisotina ties  $\approx -1\%$ , kas patvirtina skelbiamą SZ2080 itin mažą traukimąsi [36] (bent jau esant pakankamai dideliame medžiagos sutinklini-



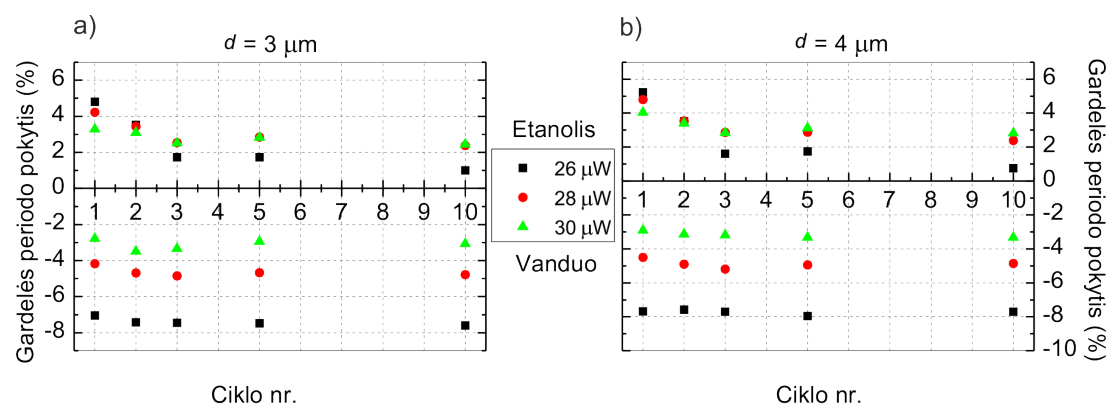
4.7 pav. Gardelių periodo pokyčio priklausomybė a) nuo formavimo galios (gardelės periodas 3  $\mu\text{m}$ ) bei b) nuo gardelės periodo (suformuotoms 32  $\mu\text{W}$  vidutine lazerio galia ( $I_p = 0,17 \text{ TW/cm}^2$ )). Legenda pateikta skysčių sukeitimų eilės tvarka.

mo laipsniui). Tuo tarpu plėtimosi sotes riba nežymiai priklauso nuo tirpiklio ir svyruoja tarp 2–3%. Tos pačios tendencijos buvo stebimos ir 4–6  $\mu\text{m}$  periodo gardelėse. Didelio periodo ir mažos formavimo galios kombinavimą jutiklių gamybai apsunkina mechaninės DOE savybės – itin mažėja tvirtumas ir gardelės galiausiai deformuojasi, tapdamos nepanaudojamomis.

Iš 4.7 paveiksle (b) pavaizduoto grafiko matyti, kad didesnės santykinės deformacijos yra stebimos didesnio periodo gardelėse. Tai galima paaiškinti tuo, kad mažo  $d$  elementuose yra daugiau lazerinės ekspozicijos erdvinės sanklotos taškų (linijų sankirtų), kuriuose sutinklinimo laipsnis yra didesnis, negu vieną kartą eksponuotose dalyse.

Šiame skyrelyje pateikti eksperimentų rezultatai gauti formuojant DOE lazerio pluošto poliarizacijai sudarant  $\alpha = 90^\circ$  kampą su gardelės  $x$  ašimi. Nors atlikus darinių SEM apžiūrą matomas skirtingomis kryptimis formotų linijų skirtingas storis, tačiau nepastebėta, kad jis darytų kažkokią įtaką gardelių deformacijoms. Iš to galima daryti išvadą, kad struktūrinių elementų skersiniai matmenys nėra itin svarbus parametras, lemiantis pastebimą deformacijų dydžio kitimą. Daug svarbesnis yra būtent sutinklinimo laipsnis, proporcingas formavimo galiai. Skersiniai matmenys svarbūs tampa tik tada, kai yra didesni, nei tirpiklio molekulių įsiskverbimo gylys. Tuomet nors išorinis darinio sluoksnis būtų linkęs plėstis, bet vidinė dalis, kurios tirpiklio molekulės nepasiekia, galimai deformacijas sulaiko.

Kitas labai svarbus veiksnys, kurį būtina patikrinti tikintis tokius darinius panaudoti praktiškai, yra deformacijų atsikartojamumas. 4.2 skyrelyje buvo aprašytas mikromechaninių rodyklių eksperimento atsikartojamumo



4.8 pav. Gardelių periodo santykiniai pokyčiai skirtinguose skysčių (vanduo-etanolis) keitimo cikluose, kai pradinis gardelės periodas yra a) 3 ir b) 4  $\mu\text{m}$ .

tyrimas bei stebėta, kad jis nėra daug žadantis. Vis dėlto, dėl mechaninių darinio savybių buvo sudėtinga padaryti vienareikšmes išvadas. Tuo tarpu kubinės gardelės architektūra sudaro gana geras sąlygas kiekybiškai įvertinti kaip gerai atsikartoja deformacijų vertė vykdant kelis skysčių sukeitimo ciklus. Tam itin padeda, visų pirma, lengvas pamatuojamumas išnaudojant difrakcijos reiškinį bei galimybė tirti trumpesnius besideformuojančius segmentus, kurie yra labiau apriboti visuose trijuose matmenyse ir kartu mechaniškai tvirtesni.

Buvo matuojama difrakcija nuo 3 ir 4  $\mu\text{m}$  periodo gardelių skirtinguose skysčių (vanduo-etanolis) keitimo cikluose. Gauti rezultatai pateikti 4.8 paveiksle. Matyti, kad plėtimasis jau po pirmųjų skysčių sukeitimų nuslopsta iki kol nusistovi ties pastovia verte, kuri priklauso nuo formavimui naudotos lazerio galios. Kalbant apie gardelių traukimąsi vandenyje galima pastebėti, kad jis svyruoja apie pastovią vertę ir nenuslopsta net po dešimties ciklų.

### 4.4 Kompozitiniai jutikliai

Šiame skyrelyje trumpai pristatysime kompozitinių darinių formavimo metodiką bei jos panaudojimą kompozitinių jutiklių, veikiančių dėl polimerinių medžiagų grįžtamųjų deformacijų, konstravimui. Pristatomi darbai atlikti naudojant 2.4.1 poskyryje aprašytą Yb:KGV lazerinę sistemą ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ,  $\nu = 200 \text{ kHz}$ ).

#### 4.4.1 Kompozitinių darinių formavimas

Kaip jau buvo minėta ankstesniuose skyriuose, TLR-PP išsiskiria gausiu apdirbamų medžiagų pasirinkimu. Vis dėlto, ne visada pavyksta konkrečiam taikymui rasti medžiagą, kurios visos savybės idealiai tiktų formuojamam mikrodariniui. Tokiu atveju vienas iš galimų sprendimo būdų – skirtingų polimerų pirmtakų tarpusavio maišymas, kaip yra dažnai daroma naudojant akrilatus. Taip pat galimas polimerų pirmtakų legiravimas įvairiomis nanodalelėmis [51, 52, 142] ar funkcinėmis molekulėmis [143–145]. Tačiau ne visada tokio elementaraus skirtingų komponentų sumaišymo pakanka. Pavyzdžiui, iš tokio medžiagų mišinio pagamintas darinys bus vienalytis, t.y. visame tūryje medžiaga turės vienodas fizikines ir chemines savybes. Žinoma, pastarasis faktas ne visada bus trūkumu, tačiau formuo-

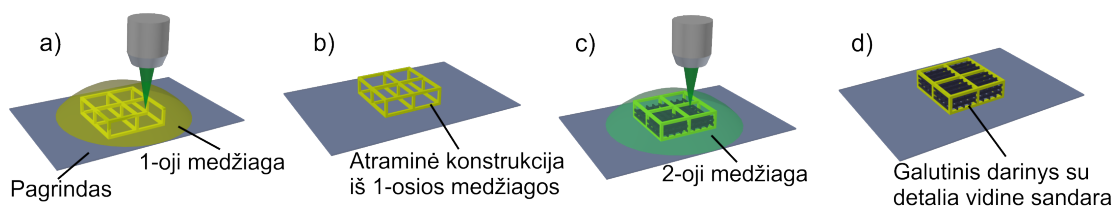
jant įvairius darinius TLR-PP metodu kartais kyla poreikis vienoje jo dalyje turėti vienokias savybes, o kitoje kitokias, pavyzdžiui, sudaryti ląstelėms patinkančių savybių gradientą jų judėjimo valdymui ar turėti vieną hidrofobinę, o kitą hidrofilinę mikrotekinio lusto atšaką. Tam reikia sugebėti kombinuoti kelias medžiagas vieno darinio formavimui.

Bendra prasme kompozitiniu dariniu gali būti bet koks objektas, suformuotas naudojant kelias medžiagas, įskaitant ir jau minėtus jų mišinius. Tokiu atveju netgi įprastinis TLR metodu formuojamas polimerinis darinys iš polimero pirmtako, sumaišyto su fotoiniciatoriumi, irgi atitinka šią sąvoką. Vis dėlto šiame skyriuje bus pristatomi kiek kitokie kompozitiniai dariniai, kurie apibrėžiami taip:

**kompozitinis darinys** – objektas, kurio tam tikri elementai yra suformuoti iš skirtingų polimerų pirmtakų atskirų procesų metu.

Kompozitinių darinių formavimas atskirų žingsnių metu kombinuojant įvairias medžiagas gali būti naudingas ir apdirbimo atžvilgiu. Kaip buvo minėta, įvairūs TLR naudojami polimerų pirmtakai skiriasi ne tik savo fizikinėmis ar cheminėmis savybėmis, bet ir apdirbimo sudėtingumu. Dėl to net turint polimero pirmtaką, kuris išsiskiria visomis pageidaujamosiomis savybėmis, nebūtinai pavyks iš jo suformuoti norimą darinį. Koją gali pakišti sudėtingas jo apdirbimas lazeriu. Pavyzdžiui, kaip bus parodyta 6 skyriuje, PDMS yra labai patrauklus biologiniams taikymams, vis tik pasiekiamas jo apdirbimo našumas statistiniams tyrimams *in vivo* yra kol kas per mažas. Vis dėlto, tokios savybės, kaip PDMS minkštumas galėtų būti išnaudojamas iš kietesnės medžiagos suformuotų darinių „paminkštinimui“ papildomai prijungiant PDMS sluoksnį prie darinio išorės. Skystų medžiagų apdirbimą palengvinti taip pat galėtų atraminio karkaso, pagaminto iš kietos medžiagos, naudojimas. Labiau tikėtina, jog prie tokio karkaso pripolimerizuoti dariniai išliktų po ryškinimo. Norint, kad iš to paties PDMS ar PEG-DA polimero pirmtakų suformuotas darinys išliktų stovėti, reikia formuoti palyginti mažo aukščio/pločio santykio darinius, t.y. jeigu sienos aukštis bus žymiai didesnis už jos plotį, tokia linija neišsilaikys, o nuvirs ant pagrindo. Tuo tarpu jei ji bus periodiškai įtvirtinta dar ir vertikaloje ašyje, tuomet yra tikimybė, jog liks stovėti.

TLR-PP išsiskiria dideliu formavimo tikslumu, tad puikiai tinka pre-



4.9 pav. Kompozitinio darinio formavimo eiga: a) suformuojamas darinys iš pirmojo polimero pirtako bei b) bandinys išryškinimas atitinkamame tirpiklyje. Tuomet c) ant suformuoto darinio uždedamas antrojo polimero pirtako lašas, kuriame suformuojamas antrasis darinys ir d) po antrojo ryškinimo etapo gaunamas kompozitinis darinys.

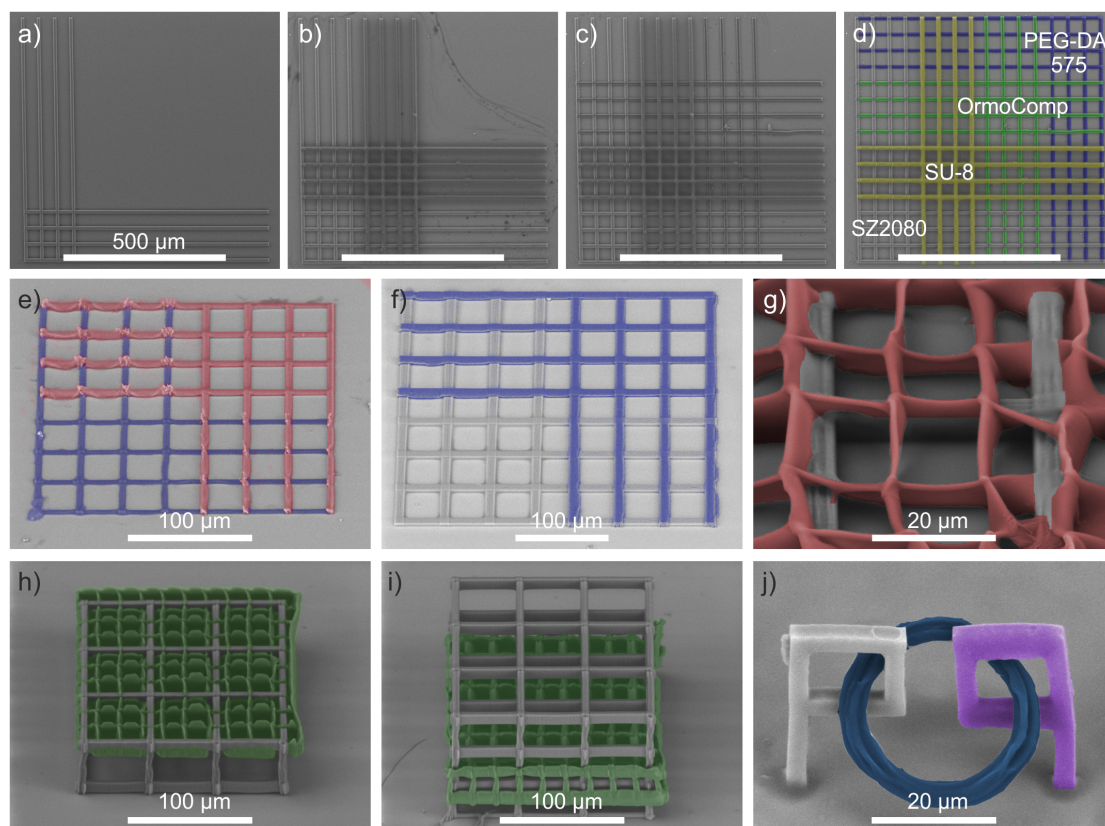
cizinio medžiagų prijungimo tyrimams. Jau yra žengti pirmieji žingsniai selektyvaus antrosios medžiagos prijungimo kryptimi – *M. Wegener* grupė pademonstravo dvikomponentį darinį iš skirtingas baltymų prisijungimo savybes turinčių medžiagų bei tokio darinio panaudojimą valdyti ląstelių prikibimui [73], o *P.J. Campagnola* grupė prie iš BSA suformuoto karkaso prijungė baltymus ląstelių judėjimo valdymui [146]. Tuo tarpu šiame skyrelyje bus smulkiau nagrinėjami tokio formavimo ypatumai, tiriama galimybė naudoti daugiau nei dvi medžiagas bei demonstruojamas kompozitinių darinių panaudojimas jutiklių konstravimui.

#### 4.4.2 Formavimo metodika

Kompozitinio darinio formavimo eiga pavaizduota 4.9 paveiksle. Iš pradžių yra suformuojamas dvimatis ar trimatis objektas iš pirmojo polimero pirtako (4.9 pav., a), tuomet jis išryškinamas (4.9 pav., b) ir ant pirmojo darinio uždedamas antrojo polimero pirtako lašas. Bandinys dedamas į trimačio pozicionavimo stalus ir suformuojamas antrasis darinys (4.9 pav., c). Po šio žingsnio bandinys išryškinamas antrojo polimero pirtako tirpiklyje ir gaunamas kompozitinis objektas (4.9 pav., d). Tokiu pačiu būdu gali būti pridama ir daugiau medžiagų.

Kompozitinio darinio formavimo metu kyla keletas sunkumų:

- bandinio trimatis pozicionavimas – norint darinį iš antrosios medžiagos suformuoti konkrečioje vietoje yra būtinas labai preciziškas bandinio išstatymas  $xy$  stalų atžvilgiu bei tikslus lazerio pluošto židinio taško nustatymas;
- medžiagos turi būti atsparios tolimesniais etapais formuojamų polimerų pirtakų paruošimui (pavyzdžiui, kaitinimui) bei tirpikliams.



4.10 pav. a)-d) Dvimačio keturkompozicio karkaso SEM vaizdai po kiekvieno iš keturių polimerų pirmtakų polimerizacijos. e)-g) Dvikomponenčiai karkasai, suformuoti kombinuojant įvairius polimerų pirmtakus. h)-j) Trimačiai kompozitiniai dariniai.<sup>11</sup>

Įvairių dvimačių bei trimačių kompozitinių darinių, atskleidžiančių tokio formavimo ypatumus, SEM vaizdai pateikti 4.10 paveiksle. (a-d) pavaizduoti keturkompozicio darinio SEM vaizdai po kiekvieno iš keturių formavimo žingsnių. Matome, kad nėra jokių pakartotinės ekspozicijos ar kelių ryškinimų sąlygotų darinio pažeidimų, taigi prijungiamų medžiagų skaičius nėra iš esmės ribojimas. Šis darinys buvo formuotas eksponuojant polimero pirmtaką per stikliuką, o kartu ir per jau suformuotas gardeles. Dėl šios priežasties netinkamai parinkus spinduliuotės parametrus dėl pluošto iškraipymo ties susikirtimais su jau buvusiomis formavimo metu gardelėmis atsiranda tuščios erdvės. Vis dėlto galima taip parinkti parametrus, kad antroji medžiaga užklotų pirmąją iš viršaus taip išvengiant tuščių ertmių.

<sup>11</sup>Šiose ir kitose SEM nuotraukose polimerai atvaizdavimo paprastumui yra nuspalvinti skirtingomis spalvomis ir tas pats spalvinis kodavimas naudojamas visame skyriuje, t.y.: SZ2080 – pilka, SU-8 – geltona, PEG-DA-575/700 – mėlyna, OrmoComp – žalia, PDMS – raudona, SR368 – violetinė.

Formuojant kompozitinius darinius reikia atkreipti dėmesį, kad tinkami formavimui parametrai antram ir kitiems polimerų pirmtakams skirsis nuo įprastinių darinių formavimo. Taip yra dėl to, kad sandūroje su kita medžiaga polimero pirmtako pažaidos slenkstis yra žemesnis, negu tūryje. Taigi netinkamai parinkus formavimo parametrus ties sandūromis jau gali vykti mikrosprogimai, kurių pasekmės matyti 4.10 paveiksle (e). Pavyzdžiui, 4.10 paveiksle (f) pavaizduota gardelė iš PEG-DA-700 (be FI) ant gardelės iš SZ2080 (be FI) formuota naudojant  $P_{vid} = 3,0$  mW ( $I_p = 8,09$  TW/cm<sup>2</sup>) bei transliuojant bandinį 200 μm/s greičiu. PEG-DA-700 linijos gautos glotnios, tuo tarpu padidinus vidutinę lazerio galią iki 3,5 mW ( $I_p = 9,44$  TW/cm<sup>2</sup>) ant stikliuko formavimas vyko gerai, tačiau ties sandūromis su SZ2080 buvo stebimi mikrosprogimai.

Vienas iš atvejų, kuomet kompozitinis darinys turi aiškių privalumų prieš vienkomponentį pavaizduotas 4.10 paveiksle (g). Plonos ir aukštos PDMS linijos pačios savaime formos neišlaiko, tad laisvai stovintis darinys su tokiais PDMS sienų matmenimis negalėtų būti suformuotas. Tačiau pirma suformavus tvirtą gardelę iš SZ2080 su tinkamai parinktais tarpais, PDMS linijos prisitvirtina prie šios sienelių ir išlieka nesugriuvusios.

Viena yra formuoti naudojant kelias medžiagas, kai visos yra prikibusios prie stikliuko, vis dėlto praktiniams naudojimams reikia sugebėti prijungti polimerines medžiagas vienas prie kitos. 4.10 paveiksle (h-i) pavaizduoti kompozitiniai dariniai demonstruoja galimybę įrašyti elementus iš antrojo polimero pirmtako laisvai parenkant jų vietą visuose trijuose matmenyse. 4.10 paveiksle (h) matome trimatės gardelės iš SZ2080 viršutinėje dalyje įrašytą dvimatę gardelę iš OrmoComp, o (i) – trimatį darinį viduriniajame trimatės gardelės sluoksnyje. Akivaizdu, kad abiem atvejais OrmoComp yra tvirtai prikibęs prie SZ2080.

Esant poreikiui, taip pat yra galimybė formuoti *laisvus* 3D darinius iš kelių medžiagų. Tokio darinio pavyzdys yra pavaizduotas 4.10 paveiksle (j) – per du stulpus pravertas laisvai kabantis žiedas. Visi trys komponentai sudaryti iš skirtingų polimerų, pavaizduotuoju atveju – stulpai iš SZ2080 bei SR368, o žiedas – iš PEG-DA-700. Nelygus žiedo paviršius gautas dėl to, kad jis buvo formuotas ne vienu lazerio pluošto skenavimu, o pirmais skenavimais suformuotos dalys vykstant kitiems skenavimams judėjo, kadangi PEG-DA-700 yra skysta medžiaga. Dėl šios priežasties iš PEG-DA-700 bei kitų skystų polimerų pirmtakų negali būti pagaminami tiksliai modelį at-



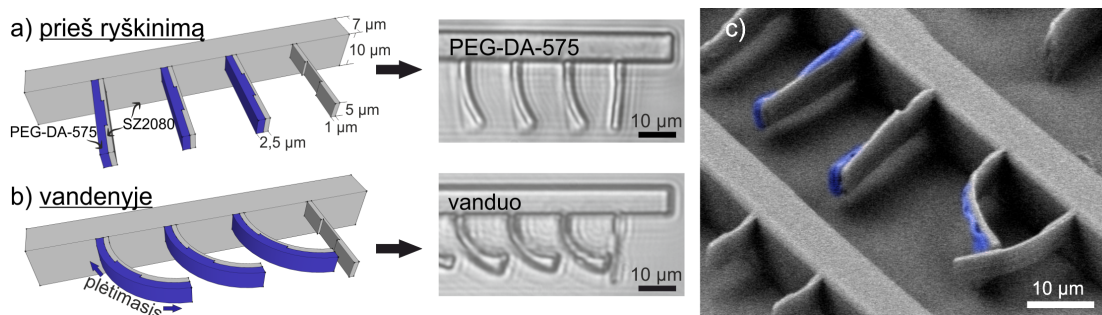
tinkantys dariniai, jei formavimas pradedamas ne nuo stikliuko paviršiaus. Be to, svarbu parinkti pakankamai didelį formavimo greitį, kad toks žiedas iš viso susiformuotų. Kita vertus, jeigu trečiasis polimero pirmtakas (iš kurio gaminamas žiedas) yra kietas lazerinio apdirbimo metu (pavyzdžiui, SZ2080 ar SU-8) galima gauti tiksliai modelį atitinkantį darinį. Šitoks laisvas, o ne prijungiamas formavimo metodas, žinoma, ne visada gali būti tikslingai išnaudojamas, tačiau tam tikromis aplinkybėmis turi privalumų. Pavyzdžiui, jeigu du polimerai tarpusavyje nelimpa.

Iš esmės vienas iš didžiausių sunkumų kompozitinių darinių formavime – sudėtingas lazerio pluošto židinio taško bei norimo įrašyti darinio geometrinio išsidėstymo erdvėje atitaikymas. Ši problema gali būti išspręsta naudojant tokias sistemas, kaip *autofokusavimas* bei *mašininė rega* (angl. *machine-vision*). Tai padėtų gerokai paprasčiau itin tiksliai prijungti elementus visuose trijuose matmenyse, kas šiame darbe buvo vykdoma rankiniu būdu.

### 4.4.3 Kompozitinių jutiklių tyrimas

Atliekant medžiagų tyrimą, aprašytą 4.1 skyrelyje, buvo pastebėta, kad SZ2080, išsiskiriantis mechaniniu stabilumu bei apdirbimo paprastumu, demonstruoja mažiausias deformacijas, tuo tarpu minkštame ir ne tokia patogiame formavimui TLR metodu PEG-DA-575 stebimos stipriausios deformacijos. Be to, abi šios medžiagos visiškai skirtingai reaguoja į vandenį. Turint omenyje šiuos faktus bei praeitame poskyryje aprašytą galimybę formuoti darinius kombinuojant skirtingas medžiagas buvo sumodeliuotas jutiklis, veikiantis panašiu principu kaip bimetalinis strypelis – elementas, išsilenkiantis dėl aplinkos poveikio (šiuo atveju – skysčio pasikeitimo). Tokiu elementu pasiekiami keli tikslai. Visų pirma, sudaromos sąlygos jutiklio gamybai panaudoti sunkiau formuojamą medžiagą. Be to, galima pasiekti lengvesnį aplinkos pasikeitimo detektavimą.

Jutiklis buvo sudarytas iš tvirtos prie formavimo pagrindo pritvirtintos sienos ir iš jos atsikišusių plonų strypelių. Ši jutiklio dalis buvo suformuota iš SZ2080 (4.11 pav., a ir b, pažymėta pilka spalva, formavimo parametrai:  $P_{vid} = 0,1$  mW,  $I_p = 0,53$  TW/cm<sup>2</sup>,  $v = 100$  μm/s). Po lazerinio formavimo bandinys buvo ryškinamas PEN ir, išdžiovinus, ant jo užpilamas PEG-DA-575 polimero pirmtakas. Tuomet prie atsikišusių strypų iš vienos pusės



4.11 pav. Kompozitinio jutiklio CAD modelis ir optinio mikroskopo vaizdai: a) tik suformavus (po PEG-DA-575 sluoksnio pridėjimo, prieš paskutinį ryškinimą) ir b) vandenyje. CAD modelyje SZ2080 nuspalvintas pilka, o PEG-DA-575 – mėlyna spalva. c) Jutiklio SEM vaizdas.

buvo pripolimerizuojami PEG-DA-575 sluoksniai (4.11 pav., mėlyna spalva, formavimo parametrai:  $P_{vid} = 0,15$  mW,  $I_p = 0,79$  TW/cm<sup>2</sup>,  $v = 50$  μm/s) ir bandinys dar kartą išryškinamas.

Buvo išbandyti įvairūs kompozitinio jutiklio modeliai – pradedant PEG-DA-575 sluoksnio pridėjimu tik centrinėje strypo dalyje iki jo pilno padengimo ir geriausi rezultatai gauti pastaruoju variantu. Veikiančio jutiklio pavyzdys pateiktas 4.11 paveiksle (a ir b). Jis sudarytas iš keturių strypų, suformuotų iš SZ2080, iš kurių trys turi prikabintą PEG-DA-575 sluoksnį viename šone (ketvirtasis strypas naudojamas kaip atskaitinis, kad būtų galima palyginti kaip jutiklio veikimas priklauso nuo jo sandaros). Vykstant PEG-DA-575 prijungimui prie strypo šono lazerio pluoštas yra skenuojamas palei strypą ir dėl vykstančio polimerinio tinklo augimo plonas darinys pradeda judėti. Dėl šios priežasties iš karto po darinio suformavimo galima pastebėti jo sulinkimą (4.11 pav., a). Ryškinimo vandenyje metu PEG-DA-575 sluoksnis brinksta ir plečiasi, tuo tarpu SZ2080 traukiasi. Toks priešingas elgesys lemia, kad bipolimerinis strypas sulinksta atraminio strypo kryptimi (4.11 pav., b). Keičiant skystį, kuriame panardintas jutiklis, sulinkimo laipsnis keičiasi – mažėja, kadangi vandenyje PEG-DA-575 brinksta labiausiai. Net ir kituose skysčiuose buvo stebimas bipolimerinio strypo lenkimasis atskaitinio strypo kryptimi. Taip yra dėl to, kad nors šiuo atveju abi medžiagos elgiasi vienodai, bet jų reakcijos laipsnis skiriasi – visais atvejais SZ2080 deformuojasi mažiau. Darinių SEM vaizduose matyti, kad jie yra mechaniškai stabilūs ir strypai nenulinksta žemyn dėl papildomo medžiagos pridėjimo, o po išdžiovinimo vėl išsitiesina  $xy$  plokštumoje (žr. 4.11 pav., c). Gaminant tokius elementus reikia atkreipti dėmesį, kad būtina vengti

tiesioginio kontakto tarp atskirų jutiklo dalių (pavyzdžiui tarp strypų), kadangi susilietę jie gali sulipti paviršdami jutiklį netinkamu naudojimui. Tai galima stebėti 4.11 paveiksle (c), kur matyti, kad trečiasis strypas su hidrogelio sluoksniu dėl per didelio išsilenkimo susilietė su atskaitiniu strypu ir jie liko susikabinę net po išdžiovinimo.

Kompozitinio darinio reikalingumą galima paašškinti taip: jeigu šiame poskyryje aprašyto jutiklio aplinkai jautrūs strypai būtų suformuoti tik iš PEG-DA-575 jie sunkiai išlaikytų formą, kadangi ši medžiaga yra gan minkšta ir ploni bei ilgi strypai nulinktų žemyn arba laisvai judėtų skystyje. Be to, tokio darinio išsiplėtimas pasireikštų kaip stypo pailgėjimas, ką yra sunkiau pastebėti, negu atlinkimą, ypač jei strypai yra trumpi. Jeigu visas darinys būtų suformuotas tik iš SZ2080 – jis būtų pakankamai mechaniškai tvirtas išsilaikyti, tačiau jo deformacijos būtų taip pat sunkiai pastebimos (žr. atskaitinį strypą 4.11 pav., a ir b). Kita vertus, susilenkimas gali būti daug lengviau detektuojamas optiškai. Be to, galima būtų panaudoti ir kitokius detektavimo būdus, pavyzdžiui šviesos atspindžio nuo strypo šono, kuriam užtektų paprastos ir kompaktiškos stebėjimo sistemos. Taigi, atsižvelgus į polimerų pirmtakų mechanines bei jautrumo aplinkai savybes ir siekiant naudoti paprastesnius deformacijų stebėjimo būdus išryškėja kompozitinio darinio privalumai.

### 4.5 Apibendrinimas

Šiame skyriuje aprašyti eksperimentai bei jų rezultatai rodo, kad TLR-PP metodu suformuotų darinių elgesys priklauso nuo juos supančios aplinkos, t.y. skirtinguose skysčiuose tokie dariniai gali plėstis arba trauktis, be to, šios deformacijos yra grįžtamosios. Iš SZ2080, OrmoComp ir PETA polimerų pirmtakų suformuotos linijos brinksta PEN, acetone ir alkoholiuose (skiriasi tik išsiplėtimo laipsnis), tačiau iš karto išsitiesina, darinius patalpinus vandenyje. PEG-DA-575 demonstravo tokį patį veikimą visuose tirpikliuose išskyrus vandenį, kuriame irgi plėtėsi. Nustatytos tendencijos polimerinėms linijoms (visose tirtose medžiagose) galioja bent tol, kol jų skersinis diametras neviršija 1,5  $\mu\text{m}$ .

Pagal mikromechaninių elementų bei difrakcinių optinių elementų tyrimų rezultatus galima daryti išvadą, kad deformacijų dydis priklauso nuo

formavimui naudojamos vidutinės lazerio galios. Tai galima sieti su pasiekiamu medžiagos sutinklinimo laipsniu – kuo mažesnė formavimui naudota lazerio galia, tuo gaunamas mažesnis sutinklinimo laipsnis, kas reiškia, retesnę (porėtesnę) polimerinį tinklą, todėl elementai turi daugiau laisvės deformuotis. Darbiniame intervale galima pasiekti iki 24% gardelių periodo pokyčio amplitudę.

Deformacijų atsikartojamumo tyrimai parodė, kad 3 bei 4  $\mu\text{m}$  periodo gardelių susitraukimas vandenyje net po dešimties skysčių apkeitimo ciklų lieka praktiškai nepakitęs, tuo tarpu plėtimasis jau po antrojo ciklo nuslopssta, kol įsisotina ties 2–3% (priklausomai nuo  $P_{vid}$ ).

Medžiagų skirtingas elgesys tuose pačiuose tirpikliuose sudaro sąlygas kompozitinių darinių formavimui, leidžiančiam maksimaliai išnaudoti deformacijų sąlygotą polimerinių objektų funkcionalumą. Tuo tikslu buvo iširta kompozitinių darinių formavimo galimybė, pademonstruota, kad tam gali būti panaudota iki keturių skirtingų medžiagų. Be to, galimas laisvas antrosios medžiagos prijungimas visuose trijuose matmenyse. Pademonstruotas kompozitinių darinių formavimas leido išnaudoti dviejų medžiagų pageidaujamas savybes (SZ2080 tvirtumą ir PEG-DA-575 jautrumą vandeniui) bipolimeriniame jutiklyje.

Polimeriniuose dariniuose, suformuotuose TLR metodu, atsirandančios grįžtamosios deformacijos, bei galimybė tarpusavyje kombinuoti keletą skirtingu elgesiu išsiskiriančių medžiagų viename darinyje atveria visiškai naują *protinių medžiagų* panaudojimo spektrą. Pavyzdžiui, tokie dariniai gali būti tinkami skysčių atpažinimui, kadangi skirtingi skysčiai skirtingai veikia medžiagas. Tam gali būti panaudoti įvairūs mechaniniai bei difrakciniai-optiniai elementai. Taip pat jie gali būti taikomi skysčių procentinės sudėties nustatymui. Be to, skysčiams jautrių bei atsparių dalių panaudojimas viename darinyje gali pasitarnauti savilanksčių darinių formavimui, kurie galėtų veikti kaip savireguliuojantys jutikliai. Pavyzdžiui jautrių dalių, gebančių susitraukti ar išsiplėsti priklausomai nuo supančios aplinkos patalpinimas mikrotekiniame luste galėtų atidaryti ar uždaryti tam tikrą kanalą.

# 5 SKYRIUS

*Sugydyti lūžusį kaulą galiu per sekundę.  
Bet išauginti, jeigu jo nebėra...*

Madam Pomfri

## Karkasų formavimas audinių inžinerijos taikymams

*Šio skyriaus medžiaga publikuota [A4, A5] leidiniuose ir pristatyta [C8] konferencijoje.*

Nuo neatmenamų laikų žmonės svajojo apie galimybę atauginti prarastas galūnes, persodinti audinius, o drąsiausieji – netgi kaip sukurti gyvybę. Turbūt vienas iš geriausiai žinomų tokios fantazijos pavyzdžių yra istorija apie Prometėją, kurį už bausmę Dzeusas prikalė prie akmens ir atsiuntė erelių kiekvieną dieną ėsti jo kepenis. Prometėjas buvo pasmerktas amžinoms kančioms, kadangi per naktį šios regeneruodavo ir kitą dieną plėšrūnas pradėdavo savo puotą iš naujo. Panašių istorijų apie savaimę ataugančius organus ar galūnes galima atrasti ir lietuvių liaudies pasakose (pavyzdžiui, *Moteris nukirstomis rankomis*). Dar daugiau, literatūros klasikų kūrinuose aprašomi fantastiniai bandymai sukurti gyvą žmogų pasitelkiant alchemiją (J.W. Goethe *Faustas*) ar medicinos žinias (M. Shelley *Frankenšteinas*). Žvelgiant dar toliau, pirmuoju klonavimo eksperimento pavyzdžiu žmonių sąmonėje galima vadinti Biblijoje aprašytą Ievos sukūrimą.

Iš tikrųjų labai svarbu, kad tokios vizijos egzistavo jau nuo senų laikų, kadangi be įsivaizdavimo, kad kažką galima padaryti, niekas nesiimtų to bandyti įgyvendinti. Šiais laikais audinių bei organų ar jų funkcijų netekimas yra viena svarbiausių sveikatos apsaugos sistemos problemų, kainuo-

jančių ne tik daugybę pinigų, bet ir skaudžiai atsiliepiančių žmonių darbinumui ar net atimančių gyvybes. Tad nenuostabu, kad po truputį mituose bei pasakose iškeltos idėjos buvo pradėtos perkelti į realybę. Taip atsirado audinių inžinerijos mokslas, dabar vis plačiau pasitelkiamas į pagalbą siekiant gražinti žmones į pilnavertį gyvenimą atsitikus nelaimei.

Audinių inžinerijos terminą mokslo pasaulyje pirmą kartą paminėjo *J.R. Wolter* ir *R. Meyer* dar 1984 m. [147], tuo tarpu tikslų šio termino apibrėžimą galima rasti 1993 m. *R. Langer* ir *J. Vacanti* straipsnyje žurnale *Science* [148]:

**audinių inžinerija** yra tarpdisciplininė sritis, kuri taiko inžinerijos ir gyvybės mokslų principus biologinių pakaitalų, atnaujinančių, palaikančių ar pagerinančių audinių funkcijas, vystymui.

Pirmaisiais dar nedrąšiais žingsniais audinių inžinerijos link galima laikyti ankstyvuosius bandymus prarastą kūno dalių funkcionalumą (bent iš dalies) atstatyti dirbtiniais protezais. Protezavimas – seniausias ir iš esmės labiausiai inžinerinis sprendimas, į pagalbą pasitelkiantis ne biologines, bet biosuderinamas medžiagas. Ilgą laiką tai buvo vienintelis būdas, leidžiantis „atauginti“ prarastą kūno dalį. Seniausiu protezo pavyzdžiu laikomas ant Egipto mumijos kojos rastas dirbtinis kojos pirštas, pagamintas iš medžio ir odos bei datuojamas apie 750–900 metų prieš Kristų [149]. Geležiniai dantų implantai pasirodo egzistavo dar pirmuosiuose mūsų eros amžiuose [150], o turtingesni viduramžių riteriai karo lauke netekę rankos ar kojos galėdavo sau leisti jas pakeisti mediniais ar geležiniais jų atitikmenimis. Žinoma, pirmieji tokie protezai dažniausiai atliko tik kosmetinę funkciją, o realiai nebuvo pajėgūs daryti kažką daugiau nei, pavyzdžiui, prilaikyti pritvirtintą prie protezo skydą. Bėgant laikui bei tobulėjant amatams, tačiau neturint pakankamai medicinos žinių, visos pastangos pagerinti nukentėjusiųjų dalį apsistodavo ties protezo inžineriniu tobulinimu. Taip po truputį pradėjo rasti dirbtinės rankos, galinčios pasisukti delnu į viršų arba į apačią, per kelį besilankstančios kojos ir pan. Šiais laikais tokia operacija, kaip tarkim klubo sąnario keitimas implantu, jau nieko nestebina, o mokslo pažanga leidžia kurti netgi valdomas bionines galūnes [151]. Vis dėlto, pilnai funkcionuojančio organo, tokio kaip širdis, protezo pagaminti kol kas nepavyks.

Tokiais atvejais gelbsti persodinimo procedūros, kurių metu sveikas do-

noru audinys ar visas organas yra perkeliama pacientui. Persodinimų istorijos aušra bei labai svarbiu žingsniu link audinių inžinerijos iš medicinos pusės galima laikyti sudėtingų odos transplantacijos procedūrų atsiradimą. Dar 600 m. pr. Kr. Indijos chirurgas *Sushruta* detaliai aprašė odos persodinimo operaciją, kurios metu pacientui ant sužalotos nosies buvo perkeltas odos lopas nuo skruosto [152]. Renesanso metu ši technika buvo prikelta naujam gyvenimui bei ištobulinta *G. Tagliacozzi*, kuris išvystė persodinimą atliekamą atpjaunant lopą iš tolimesnės kūno vietos, pavyzdžiui, viršutinės rankos dalies [153]. Vystantis medicinai buvo pereita prie sudėtingesnių transplantacijos procedūrų – operacijos, kurių metu persodinami gyvybiškai svarbūs organai, tokie kaip širdis, kepenys, inkstai, išgelbsti milijonus gyvybių kiekvienais metais. Tiesa, transplantacija turi savo trūkumų. Visų pirma – tinkamo organo suradimas yra komplikotas ir kartais netgi neįmanomas. Taip pat labai didelės problemos kyla dėl atmetimo reakcijų, ypač jeigu donoras nėra kraujo giminaitis. Tokiu atveju žmonės dažnai yra priversti vaistais slopinti savo imuninę sistemą, kad ji nepridarytų daugiau žalos nei naudos. Idealus variantas – iš dalies kombinuoti protezavimą bei persodinimą. Būtent tai ir daro audinių inžinerija.

Norint suprasti kaip vyksta audinio kūrimas bei su kokiais iššūkiais yra susiduriama, visų pirma reikia suvokti, kas sudaro audinį. Galima išskirti dvi jo sudėtinės dalis – ląsteles ir tarpląstelinę matricą (TLM). TLM yra pačių ląstelių sekrecijos produktas, kurio sudėtis ir struktūra priklauso nuo veiksnų, kurie įtakoja šių ląstelių fenotipą, pavyzdžiui, veikiančios mechaninės jėgos, pH, deguonies poreikis, biocheminė aplinka [154]. Savo ruožtu TLM įtakoja jame esančių ląstelių elgesį bei fenotipą, t.y. ląstelės su TLM yra dinaminėje pusiausvyroje. Iš viso to seka, kad geriausias karkasas dirbtiniam audiniui turėtų būti to audinio TLM arba tiksliai ją atkartojantis darinys, tačiau dėl sudėtingos sandaros tokį karkasą sukurti yra sunku. Dažniausiai tenkinamasi paprastesniu, pagrindinius reikalavimus atitinkančiu dariniu. Būtiniausios tenkinti savybės yra šios [155]:

- tinkama architektūra – turi būti užtikrintas pakankamas porėtumas naujo audinio augimui, reikalingų medžiagų pernašai ar/ir naujų kraujagyslių susidarymui;
- biosuderinamumas – gamybai naudojamos medžiagos turi būti biologiškai suderinamos su auginamomis ląstelėmis bei nesukelti implantacijos vietoje uždegimo;

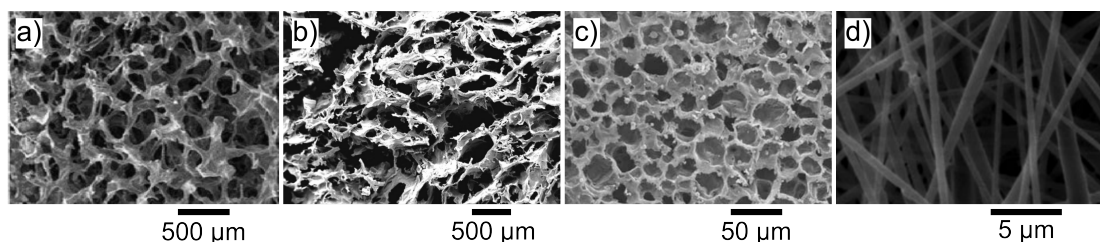
- mechaninis bei formos stabilumas – medžiagos mechaninės savybės turi sutapti su audinio natyvinėmis savybėmis.

Šiame disertacijos skyriuje bus apžvelgiamas TLR panaudojimas karkasų, skirtų audinių inžinerijai, formavimui – šio metodo privalumai bei trūkumai. Bus pristatyta tokių karkasų gamyba iš SZ2080 polimero pirmtako bei aptarti išskylantys iššūkiai parenkant optimalius formavimo parametrus. Taip pat bus pademonstruotas tokių darinių jų praktinis pritaikymas tyrimais *in vitro* bei *in vivo*.

## 5.1 Karkasų ląstelėms formavimo metodai

Šiuo metu egzistuoja daugybė karkasų gamybos metodų, tokie kaip putinimas (angl. *gas foaming*) [156], fazių atskyrimas (angl. *phase separation*) [157, 158], druskingų porų ėsdinimas (angl. *solvent casting/particulate leaching*) [159], liofilizavimas (angl. *freeze drying*) [160], elektroverpimas [161, 162] ir kitos (žr. 5.1 pav.). Dauguma jų galima sąlyginai per trumpą laiko tarpą pagaminti norimo dydžio ir porėtumo karkasus iš biosuderinamų medžiagų. Vis dėlto, jiems dažnai trūksta mechaninio tvirtumo, gamybos metu sudėtinga reguliuoti gaunamų porų dydį, formą, išsidėstymą bei tarpusavio susietumą, tuo tarpu visi šie veiksniai daro įtaką ląstelėms bei jų sugebėjimui formuoti sveiką audinį. Yra žinoma, kad karkaso mikrosandara įtakoja ląstelių adheziją [163, 164], diferenciaciją [164, 165], proliferaciją [166], orientaciją [167] bei kitą joms būdingą elgesį. Skirtingiems ląstelių tipams sėkmingai prisitvirtinti bei daugintis reikalingi skirtingo porų dydžio karkasai. Dėl šios priežasties karkasų gamybai būtini trimačio formavimo metodai, galintys užtikrinti visišką formos bei geometrijos valdymą.

Minėtus reikalavimus atitinka lydziosios masės formavimas [168] bei įvairūs lazeriniu apdirbimu grįsti metodai – selektyvusis lazerinis sukepi-



5.1 pav. Karkasai, suformuoti a) druskingų porų ėsdinimo [159], b) liofilizavimo [160], c) fazių atskyrimo [157] bei d) elektroverpimo [162] metodais.



nimas [169] ir išlydimas [170], mikrostereolitografija [171], lydimas elektronų pluoštu [172]. Daugumos šių procesų metu apdirbimas vyksta aukštoje temperatūroje, dėl ko jie yra netinkami naudoti karščiui jautrių polimerų su bioaktyviais priedais formavimui. Be to, jų pasiekiamą raišką dažniausiai siekia dešimtis-šimtus mikrometrų. Išsiskiria tik mikrosterolitografija, galinti pasiekti kelių mikrometrų raišką. Tuo tarpu TLR polimerų pirm-takuose pasiekiamą atkartojama mažesnė nei 100 nm erdvinė raiška [2], o medžiaga apdirbama beveik be terminio poveikio, kas leidžia dirbti gyvo audinio aplinkoje. Tai buvo parodyta uždarant ląsteles konstrukte, suformuotame modifikuojant lazeriu želatinos ir ląstelių mišinį [173] bei įtvirtinant gyvą organizmą hidrogelio karkase [174]. Nors TLR metodas yra labai imlus laikui dėl savo pataškinio rašymo būdo, tačiau kitos savybės daro jį labai patrauklų formuojant karkasus ląstelėms [175]. Pavyzdžiui, galima visiškai kontroliuoti darinio geometriją. Tai reiškia, jog porų formą, dydį bei išdėstymą riboti gali tik naudojamos medžiagos mechaninės savybės, kas irgi nėra didelė problema, kadangi, kaip jau buvo minėta, šiuo metodu apdirbamų medžiagų spektras yra labai platus.

TLR yra tinkamas formuoti darinius iš įvairių biopolimerų, tokių kaip BSA [176], kolageno [63], fibronektino [66], šilko [177]. Jeigu naudojami fotoiniciatoriai nėra citotoksiški, iš tokių biopolimerų pagaminti karkasai gerai atkartoja cheminę ląstelių mikroaplinką, tačiau jiems trūksta mechaninio tvirtumo. Tai gali būti ištaisoma kombinuojant biopolimerą bei sintetinį polimerą viename darinyje [178]. Sintetiniai polimerai, kad galėtų būti naudojami karkasams audinių inžinerijai, privalo būti biosuderinami bei turėti tinkamas mechanines savybes. Jeigu tikimasi, kad karkasas laikui bėgant sunyks ir jo vietoje liks tik regeneravęs audinys, naudojamas polimeras taip pat turi būti ir bioskaidus. Tokie yra polietilenglikolio diakrilatai, polilaktinė rūgštis bei polikaprolaktonas. Jei nėra būtinybės, kad karkasas suirtų, ypač kai yra atliekami tik tyrimai *in vitro*, o galutinis tikslas yra ne karkaso implantacija į gyvą organizmą, o ląstelių elgsenos priklausomybės nuo karkaso geometrijos ar sudėties ištyrimas, gali būti naudojami ir ne bioskaidūs polimerai, tokie kaip Ormocer ar Ormosil, epoksidai, įvairūs akrilatai. Kai kurie iš pastarųjų jau yra panaudoti karkasų ląstelėms formavimui ir tyrimų rezultatai rodo, kad jie yra biosuderinami [3, 72, 179, 180].

TLR metodu suformuoti karkasai sėkmingai yra naudojami medžiagų biosuderinamumo [181] bei biofunkcionalizavimo [182] tyrimuose, parody-

ta, kad karkaso geometrija galima valdyti ląstelių orientavimąsi [183] bei migraciją [85, 184]. Vis dėlto iki šiol tokie konstruktai nebuvo panaudoti eksperimentams *in vivo*. Viena iš galimų to priežasčių – gana mažas formavimo našumas. Tokiems tyrimams jau neužtenka kelių šimtų mikrometrų dydžio darinių, o ir suformuoti reikia ne vieną, o gerokai daugiau karkasų, kurių užtektų statistiniam įvertinimui. Be to, *in vivo* tyrimuose dažniau yra orientuojamasi į bioskaidžių medžiagų panaudojimą. Tokiu atveju reikia atkreipti dėmesį į naudojamą fotoiniatorių.

Formuojant darinius TLR-PP metodu polimerų pirmtakai praktiškai visada yra fotojautrinami iniciatoriais. Reikia nepamiršti, kad FI ne tik palengvina formavimą, tačiau kartu ir daro įtaką galutinio produkto savybėms. Karkasų formavimui renkantis medžiagas yra labai svarbu, kad jos būtų necitotoksiškos, t.y. nekenksmingos ląstelėms, tuo tarpu fotoiniatoriai dėl didelio savo reakingumo gali būti pavojingi. Visai išvengti neigiamos FI įtakos biologinei sistemai galima karkasus formuojant iš nefotojautrintų polimerų pirmtakų.

Šiame skyriuje pristatomiems darbams buvo pasirinktas SZ2080 polimero pirmtakas itin patrauklus audinių inžinerijos taikymams ne tik dėl patogaus apdirbimo lazeriu, kas leidžia pasiekti aukštą formavimo našumą, tačiau ir dėl savo biosuderinamumo [3], bei galimybės formuoti nenaudojant FI [21]. Pastaroji savybė sudaro sąlygas įvertinti FI įtaką ląstelių augimui ant nebioskaidaus karkaso.

## 5.2 Biosuderinamų karkasų formavimas TLR metodu

### 5.2.1 Eksperimento metodika

Visi šiame skyriuje aprašyti karkasai buvo formuojami iš SZ2080 polimero pirmtako (nefotojautrinto arba fotojautrinto 1% IRG) naudojant  $NA = 0,8$  (*Zeiss*) objektyvą. Bandinio paruošimas kiek skyrėsi nuo aprašyto 2.3 skyrelyje dėl tam tikrų šių darinių ypatumų. Kadangi karkasų matmenys yra žymiai didesni, nei ankstesniuose skyriuose aprašytų darinių (aukštis siekė apie 200  $\mu\text{m}$ , o plotis milimetrų eilės), be to, ant vieno stikliuko buvo gaminama iš karto 10–15 tokių karkasų, įprastinio polimero pirmtako

lašo neužtenka. Ant stikliuko buvo paskleidžiamas apie  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$  ploto polimero sluoksnis bei iškaitinamas įprastiniais parametrais. Atvėsinus stikliuką ant suželėjusio polimero pirmtako paskleidžiamas naujas sluoksnis ir vėl kaitinamas. Taip po dviejų-trijų kaitinimo etapų pasiekiamas reikiamas polimero pirmtako lašo aukštis.

Ryškinimo trukmė taip pat buvo modifikuota atsižvelgiant į bandinio matmenis. Dėl didelio polimero pirmtako lašo ir sąlyginai mažos dalies jame polimerizuoto tūrio ryškiklis labai greitai užsiteršia nesupolimerizuotomis dalelėmis. Dėl to karkasai turi būti ryškinami ilgiau nei įprasti bandiniai. Karkasai buvo paliekami tirpiklyje apie valandą, kol nusiplaudavo matomas polimero pirmtako sluoksnis. Tada užterštas tirpiklis atsargiai išsiurbiamas iš lėkštelės nenusausinant bandinių ir įpilama švaraus tirpiklio bei paliekama ryškintis keletą valandų. Po to dar mažiausiai du kartus pakartojama tirpiklio pakeitimo procedūra bent 2 valandų tarpu ir tik tada karkasai išimami iš tirpiklio.

Kadangi gaminti karkasai buvo skirti praktiniam naudojimui – implantacijai, – jie buvo formuoti taip, kad nebūtų prikibę prie stikliuko paviršiaus. Dėl šios priežasties jų SEM analizė po formavimo galima tik iš viršaus ir nėra galimybės saugiai apžiūrėti šonines poras, nepažeidžiant bandinio SEM analizės metu. Dėl šios priežasties norint įsitikinti, kad suformuoti dariniai atitinka jiems keliamus reikalavimus, ant stikliuko pagrindo kartu su laisvais karkasais buvo suformuojamas vienas atskaitinis karkasas identiškais parametrais, skirtas SEM apžiūrai. Karkasų tinkamumas tyrimams buvo vertinamas vizualiai, tad neišvengiamai aptariant formavimo subtilybes bus vartojama nelabai aiški sąvoka *gera kokybė*. Aiškumo dėlei čia apibrėžiama, ką šio skyriaus kontekste tai reiškia. Pagrindiniai parametrai, pagal kuriuos buvo sprendžiama apie bandinių kokybę yra šie:

- vizualus mechaninis tvirtumas (dariniai išlaikantys formą, neišsikraipę ir nesugriuvę);
- mechaninių defektų (įtrūkimų, išsiskyrusių linijų) nebuvimas;
- neišryškintų plėvių nebuvimas.

Taip pat reikia atkreipti dėmesį, kad tokių karkasų vizualūs defektai (pavyzdžiui, didelio paviršiaus šiurkštumo balkiai), neturintys įtakos pačio karkaso mechaniniam tvirtumui, nėra būtinai vengtini. Svarbiausia, kad jie atsikartotų visuose bandiniuose ir taip nepakenktų statistiniams tyrimams. Tokie artefaktai netgi gali pasitarnauti, kadangi yra pastebėta, jog nano-

bei mikrošiuurkštumas skatina ląstelių diferenciaciją [185, 186].

## 5.2.2 Formavimo parametrų optimizavimas

Praktiniam naudojimui karkasai turi būti patogūs chirurgui valdyti, tad nebeužtenka įprastinių dešimčių-šimtų mikrometrų eilės dydžio darinių. Šiuolaikinės lazerinio apdirbimo staklės, tokios kaip *Aerotech*, turi kelių dešimčių kvadratinį centimetrų darbinį plotą, tad gamybos ribojančiu veiksniu yra ne apdirbimo plotas, o laikas, kurio reikia suformuoti karkasui. TLR yra pataškinis formavimo būdas, kas reiškia, jog kiekvienas darinio taškas yra atskirai eksponuojamas lazerio spinduliuote. Kadangi reikalinga mikrometrinė raiška (smulkioji karkasų sandara kelių-keliolikos mikrometrų eilės) žemos skaitinės apertūros objektyvo naudojimas spartai pagerinti ne visada tinkamas.

Siekiant optimizuoti karkaso formavimo trukmę svarbu tinkamai parinkti apdirbimo parametrus. Svarbiausi yra šie:

- atstumas tarp gretimų pravažiavimų  $xy$  bei  $z$  kryptimis (atitinkamai  $dxy$  ir  $dz$ );
- bandinio transliavimo greitis ( $v$ );
- lazerio spinduliuotės vidutinė galia ( $P_{vid}$ ) ar intensyvumas ( $I_p$ ).

Optimizavimo uždavinį sunkina tai, kad visi šie parametrai yra tarpusavyje susieti, taigi keičiant vieną iš jų reikia įvertinti, kaip reikės pakeisti kitą, kad būtų gautas norimas rezultatas. Reikia atkreipti dėmesį, kad naudojamas bandinio transliavimo greitis bei spinduliuotės intensyvumas lemia formuojamo darinio skersinius bei išilginius matmenis, tad nuo jų priklausys koks turi būti nustatytas atstumas tarp gretimų pluošto praskenavimų  $xy$  bei  $z$  kryptimis. Didinant greitį mažėja formuojamo vokselio matmenys, tad turi būti mažinami atstumai  $dxy$  bei  $dz$  – padidinamas pravažiavimų skaičius, o kartu ir formavimo trukmė. Dėl šios priežasties negalima sakyti, kad optimizavimo uždavinio esmė yra pasiekti kiek įmanomą didesnę bandinio pozicionavimo greitį. Optimizavimo tikslas – surasti parametrų rinkinį, užtikrinantį geros kokybės darinius bei didžiausią formavimo našumą, kuris apibrėžiamas taip:

**formavimo našumas (sparta)** yra per laiko vienetą polimerizuotas tūris, matuojamas kubiniais mikrometraisi per sekundę ( $\mu\text{m}^3/\text{s}$ ).

Visą darinį formuojant vienodais parametrais bei nesant sanklotų tarp pluošto trajektorijų našumą galima apskaičiuoti pagal formulę  $dx \times dy \times dz \times v$ . Mūsų atveju skirtingos karkasų dalys buvo formuojamos naudojant skirtingus greičius bei buvo neišvengta sanklotų, tad našumas paprastumo dėlei bus skaičiuojamas kaip viso polimerizuoto tūrio bei laiko, kurį užtruko formavimas, santykis:  $V_{pol}/t$ .

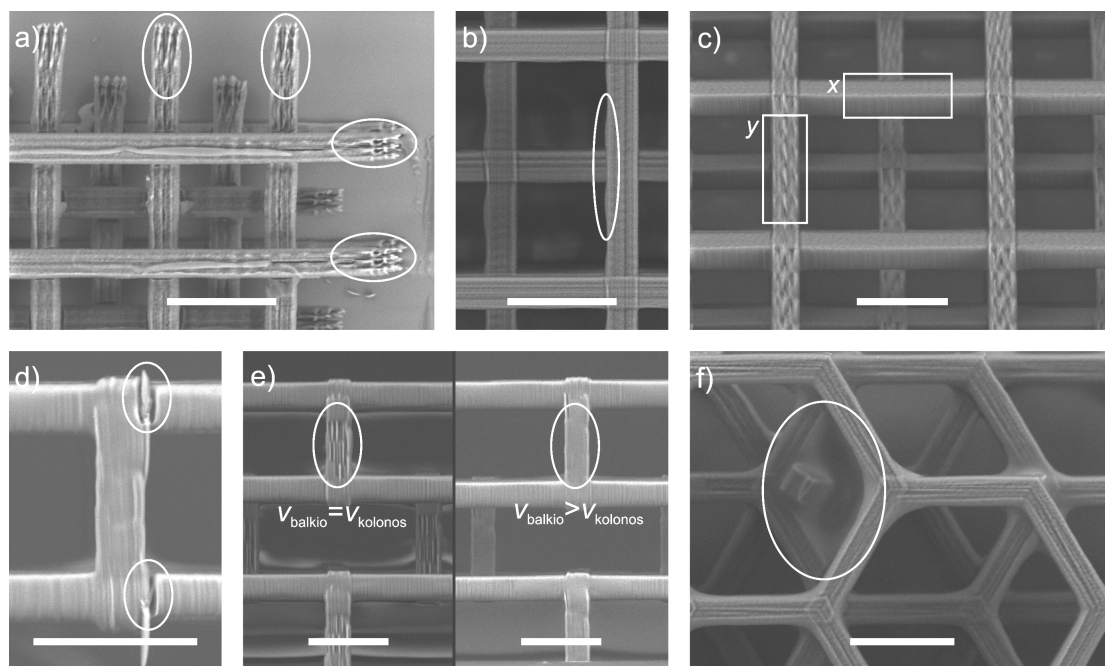
Pagrindiniai veiksniai, į kuriuos būtina atsižvelgti ieškant formavimo parametrų, leidžiančių pasiekti optimalų našumą išvengiant nepageidaujamų defektų, yra šie: 1) medžiagos savybės, 2) naudojamos aparatinės bei programinės įrangos ribojimai bei 3) karkaso geometrija. Aptarkime juos bei dėl jų atsirandančius defektus plačiau.

### **Medžiagos savybės**

Kalbant apie medžiagas, iš kurių yra formuojamas karkasas, pagrindinė problema formuojant TLR-PP metodu gali būti jos agregatinė būseną. Skystų polimerų pirmtakų, tokių kaip PEG-DA, lašai bandinį judinant dideliu pagreičiu dėl inercijos juda, tad formavimas visą laiką vyksta besikeičiančioje medžiagoje. Iš dalies šį ribojimą galima pašalinti naudojant galvanometrinius skenerius – tokiu atveju yra judinamas lazerio pluoštas ir išvengiama bandinio judėjimo. Vis dėlto, didesnių matmenų karkasai tuomet turėtų būti gaminami atskirais blokais, kadangi apdirbamo lauko plotas skeneriais yra ribotas ir gali tesiekti porą šimtų mikrometrų. Be to, kiekvienas polimero pirmtakas turi savo *tinkamumą* formavimui – vienos itin lengvai pasiduooda formos suteikimui ir turi itin platų formavimo langą, tuo tarpu kitos yra sunkiai pasiduodančios apdirbimui.

### **Įrangos ribojimai**

Aparatinės įrangos ribojimas itin pasireiškia bandinio pozicionavimui naudojant pjezoelektrinius stalus. Jų apdirbimo laukas tesiekia kelis šimtus mikrometrų, o greičiai irgi neviršija kelių šimtų mikrometrų per sekundę. Šio ribojimo nelieka naudojant linijinio poslinkio stalus, tokius kaip *Aerotech*. Atrodytų, kad optimalus našumas gali būti pasiektas pasirinkus maksimalų apdirbimo staklių palaikomą greitį. Praktikoje viskas yra kiek sudėtingiau. Visų pirma, pozicionavimo stalų maksimalus greitis negali būti išnaudojamas karkasų formavimui dėl jų inercijos – dideliu greičiu formuo-



5.2 pav. Galimų karkasų formavimo defektų pavyzdžiai: a) dėl stalų inercijos atsirandantis linijų išsiskyrimas bei b) vingiavimas, c) formavimo  $x$  ir  $y$  ašimis skirtumai, d) įtrūkimai dėl pereksponavimo, e) netinkamas parametrų atitaikymas konkrečiai geometrijai (kairėje pusėje  $v_{balkio} = v_{kolonos}$ , dešinėje –  $v_{balkio} > v_{kolonos}$ ), f) plėvė, susidariusi dėl netinkamų ryškinimo parametrų. Skalės žymeklis visuose paveikslėliuose – 50  $\mu\text{m}$ .

jant darinių bei staigiai keičiant važiavimo kryptį balių galuose atsiranda defektai – išsiskyrusios linijos (5.2 pav., a). To išvengti galima naudojant kombinuotą stalų ir skenerio judėjimą – 2.4.1 poskyryje minėtą IFV režimą. Šiuo atveju maksimalus tinkamas naudoti greitis padidėja, tačiau išlieka kiti ribojimai. Dėl stalų inercijos taip pat atsiranda programiškai ištaisomi defektai, tokie kaip pirmo ir paskutinio pravažiavimų išsikreivinimas (5.2 pav., b). Be to, egzistuoja ir formavimo skirtingomis ašimis skirtumai (5.2 pav., c). Didinant bandinio transliavimo greitį, bet siekiant išlaikyti tą pačią erdvinę raišką, reikia didinti lazerio pluošto vidutinę galią. Tuomet susiduriama su lazerio pluošto uždarymo delsa – pavėluotas sklendės uždarymas sukelia pereksponavimą ir balių gale vyksta mikroprogimas (5.2 pav., d). Dėl šios priežasties karkase atsiranda nepageidaujami defektai, galintys sumažinti jo mechaninį tvirtumą.

Labai svarbūs, nors dažnai ir įveikiami, yra pačios programinės įrangos bei kompiuterio resursų sąlygojami ribojimai. Formuojant ypač sudėtingos geometrijos ir didelių matmenų karkasus kompiuterio pajėgumai gali

pasirodyti per menki kodo, aprašančio pozicionavimo stalų judėjimą, sugeravimui.

### **Karkaso geometrija**

Karkaso geometrija taip pat turi didžiulę įtaką ieškomiems optimaliems parametrams. Parametrai, atrasti stačiakampio darinio formavimui gali visiškai netikti šešiakampio formos darinio formavimui, kadangi ilgų ir tiesių linijų piešimas stalų judėjimo atžvilgiu nėra adekvatus trumpų ir keičiančių kryptį linijų formavimui. Pastaruoju atveju realūs tinkami naudojimui greičiai dauguma atvejų bus mažesni dėl stalų inercijos. Taip pat, jei skirtingos karkaso dalys sudarytos iš skirtingų struktūrinių elementų, gali tekti derinti formavimo parametrus kiekvienam iš jų atskirai. Tų pačių ilgų tiesių linijų formavimo parametrai nebus tinkami plonų kolonų formavimui (5.2 pav., e). Be to, dėl didelių karkaso matmenų ir dėl to reikalingo itin didelio polimero pirmtako sluoksnio ant stikliuko netinkamai parinkti ryškinimo parametrai lemia plėvių susidarymą karkaso porose (5.2 pav., f).

Aptarus visus galimus formavimo ribojimus bei dėl jų atsirandančius defektus tampa aišku, kad kiekvieno skirtingos geometrijos ar iš kitos medžiagos gaminamo karkaso formavimas tampa atskiru technologiniu uždaviniu, kuriam globalaus sprendimo nėra. Netgi naudojant tą pačią įrangą bei medžiagą, optimalūs parametrai turi būti surandami kiekvienam karkasui atskirai, atsižvelgiant į jo geometriją.

## **5.2.3 Karkasų formavimas**

### **Karkasų tipai**

Buvo formuojami kelių tipų karkasai, skirti sąnario kremzlės regeneracijos tyrimams.

**Balkių rietuvės** tipo karkasas buvo sudarytas iš 10  $\mu\text{m}$  pločio bei 15  $\mu\text{m}$  aukščio balkių, išdėliotų 50  $\mu\text{m}$  periodu (5.3 pav., a). Kiekvienas sluoksnis pasuktas prieš tai esančio sluoksnio atžvilgiu 90° kampu. Kas antras sluoksnis paslenkamas per pusę periodo.  $z$  kryptimi vieną karkasą sudarė septyniolika sluoksnių.

**Šešiakampio** tipo karkasas buvo sudarytas iš šešiakampių narvelių pra-

einamų iš visų pusių (5.3 pav., b). Šešiakampio apotema buvo  $50\ \mu\text{m}$ , šoninės poros aukštis  $45\text{--}55\ \mu\text{m}$ , o plotis  $51\ \mu\text{m}$ . Kiekvienas tokių narvelių sluoksnis paslenkamas prieš tai buvusio sluoksnio atžvilgiu viena kryptimi taip, kad žiūrint į karkasą iš viršaus susidarytų trys rombo formos praeinamosios poros. Karkasų balkių aukščio bei pločio vertės buvo keičiamos  $10\text{--}15\ \mu\text{m}$  ribose.  $z$  kryptimi vieną karkasą sudarė trys sluoksniai. Šiam karkasų tipui formuoti naudoti du formavimo algoritmo paruošimo būdai. Pirmuoju į 3DPoli programinį paketą buvo importuojamas CAD modelis *.stl* formatu. Buvo pastebėta, kad netinkamai parinkus atstumą  $dx$  susidarydavo įtrūkimai, per kuriuos *in vitro* tyrimų metu karkaso balkiai buvo linkę nulūžti. Kadangi šiuo metodu formuojant buvo taip pat susidurta su programinėmis problemomis (nepakankami kompiuterio resursai viso karkaso apdorojimui), tad tolimesni darbai buvo atliekami apsirašius formavimo algoritmą antruoju būdu – *3DPoli* programinio paketo sintakse. Taip buvo pasiekti du dalykai: 1) net atsiradus nežymiems linijų nesulipimams, dėl formavimo algoritmo ypatumų jie visame darinyje būtų išsidėstę išilgai ilgesniosios balkio kraštinės, dėl ko sumažėja nuskilimo tikimybė, bei 2) sumažinti programiniai reikalavimai įrangai.

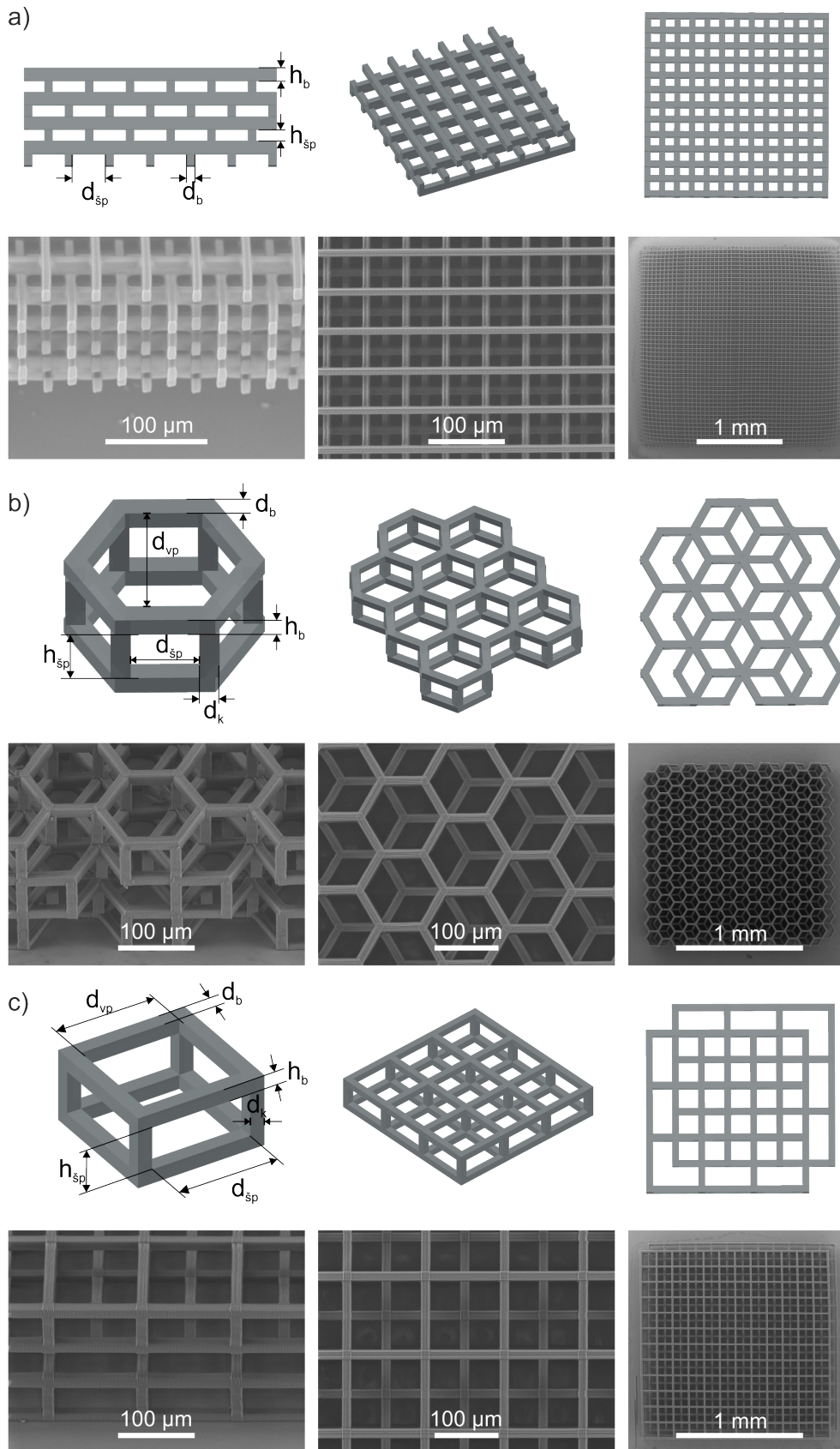
**Stačiakampio** tipo karkasas buvo sudarytas iš stačiakampių narvelių, kaip ir šešiakampio karkaso atveju, praeinamų iš visų pusių (5.3 pav., c). Karkasų balkiai buvo  $15\ \mu\text{m}$  pločio ir aukščio, narvelio viršutinės poros dydis –  $105 \times 105\ \mu\text{m}^2$ , o šoninės –  $105 \times 45\ \mu\text{m}^2$ . Kiekvienas narvelių sluoksnis buvo abiem ( $x$  ir  $y$ ) kryptimis paslenkamas per pusę periodo.  $z$  kryptimi vieną karkasą sudarė trys sluoksniai.

### Suformuoti karkasai

Pirmieji formavimo darbai buvo atlikti gaminant balkių rietuvės bei šešiakampio tipo karkasus, tačiau tolimesniems eksperimentams pirmojo tipo karkasai buvo atmesti, kadangi tirtosios ląstelės nesugebėjo įsiskverbti į jų poras (žr. kitą šio skyrelio poskyrį).

Kadangi TLR metodu galima laisvai valdyti formuojamo darinio geometriją, šis darinių formavimo būdas puikiai tinka iširti porų dydžio bei formos įtaką ląstelių augimui. Svarbu, kad visi kiti parametrai (poros praeinamumas, dydis, karkaso porėtumas, balkių storiai) būtų išlaikomi kuo panašesnių verčių, kad būtų galima izoliuoti rezultatų pokyčio priežastį.





5.3 pav. a) Balkių rietuvės, b) šešiakampio ir c) stačiakampio tipo karkasų CAD modeliai ir suformuotų darinių iš SZ2080 SEM vaizdai.

Palyginimui su šešiakampio tipo karkasu buvo pasirinktas labai panašios geometrijos tik stačiakampio tipo konstruktas. Kadangi visų parametrų išlaikyti vienodų neįmanoma, atsižvelgiant į šešiakampių karkasų, su kuriais buvo gauti pirmieji teigiami rezultatai, matmenis bei remiantis literatūra buvo atrinkti šie:

- viršutinės poros praeinamumas pagal plotą (kiaurai per karkasą matomos ertmės dydis, žiūrint į jį iš viršaus)  $\approx 2090 \mu\text{m}^2$ ;
- vieno narvelio viršutinės poros dydis  $d_{vp} \approx 100 \mu\text{m}$ ;
- porėtumas (apskaičiuojamas kaip karkasą sudarančių ertmių tūrio bei viso karkaso užimamo tūrio santykis)  $>85\%$ ;
- šoninės poros mažiausias praeinamumas (mažiausias šoninės poros dydis bet kuria kryptimi)  $h_{sp} \approx 45 \mu\text{m}$ ;
- vienodi balkių matmenys ( $h_b = d_b = d_k = 15 \mu\text{m}$ ).

Remiantis šiais parametrais buvo paruošti karkasų CAD modeliai bei apsirrašyti formavimo algoritmai. Formavimui naudotas IFV režimas – poslinkio stalų judėjimas buvo kombinuojamas su galvanometriniiais skeneriais. Taip buvo, bent iš dalies, išvengta stalų inertiškumo įnešamų neigiamų efektų, bei buvo galima formuoti milimetrų eilės darinius, o ne apribotus objektyvo darbinio ploto, kaip būtų formuojant tik skeneriais.

Karkasams buvo rasti optimalūs formavimo parametrai: abiejų tipų konstruktams naudoti tokie patys atstumai tarp pluošto praskenavimų  $xy$  ir  $z$  kryptimis –  $d_{xy} = 0,5 \mu\text{m}$  bei  $d_z = 7,5 \mu\text{m}$  – ir vienodas kolonų formavimo greitis –  $v_{kol} = 6 \text{ mm/s}$ . Skyrėsi tik balkių sluoksnio formavimui naudotas greitis – šešiakampio tipo karkasams  $v_{balk} = 10 \text{ mm/s}$ , o stačiakampio –  $v_{balk} = 15 \text{ mm/s}$ . Matome, kad šešiakampio tipo karkasų formavimas yra kiek lėtesnis dėl sudėtingesnio formavimo algoritmo, kadangi net kombinuotas stalų bei skenerių judėjimas didesniais nei  $10 \text{ mm/s}$  greičiais nesugebėjo teisingai išvažinėti nurodytos trajektorijos. Tuo tarpu stačiakampio karkaso atveju ribojančiu veiksniumi buvo formavimo  $x$  ir  $y$  ašimis skirtumai. Matant vizualesius skirtumus tarp balkių paviršiaus lygumo buvo nuspręsta greičių daugiau nedidinti siekiant išvengti mechaninio tvirtumo sumažėjimo vienoje ašyje.

Taip pat buvo gaminti stačiakampio tipo karkasai iš SZ2080 be FI planuojant juos panaudoti fotoiniciatoriaus įtakos ląstelių augimui tyrimams. Visų pirma, šiems karkasams balkiai buvo gaminami iš dviejų sluoksnių, kadangi dėl pasiekiamos aukštesnės erdvinės raiškos  $15 \mu\text{m}$  bal-

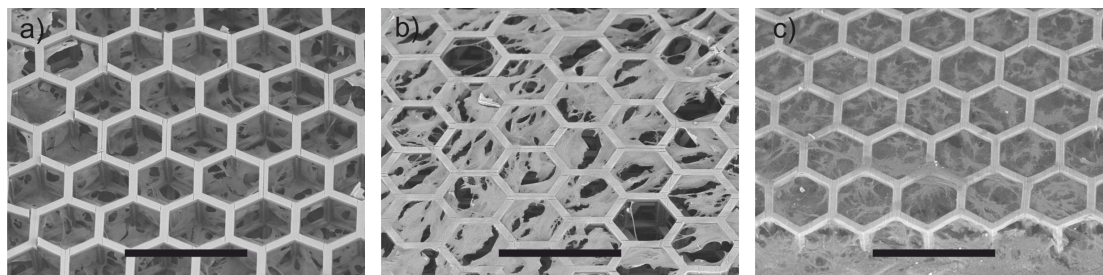
5.1 lentelė. Karkasų, formuotų iš SZ2080 polimero pirmtako, parametrai.

Karkaso tipas	Porėtumas, %	Dydis, $\mu\text{m}^3$	Trukmė, min.	Našumas, $\mu\text{m}^3/\text{s}$
Šešiakampis	87	$1581 \times 1525 \times 195$	37	27500
Stačiakampis	89	$1515 \times 1515 \times 195$	16	51300
Stačiakampis <sup>be FI</sup>	89	$1515 \times 1515 \times 195$	50	16400

kiams suformuoti reikalinga galia buvo labai didelė ir jų galuose atsirado defektai dėl peregsonavimo. Optimalūs formavimo parametrai buvo tokie:  $dx_y = 0,4 \mu\text{m}$ ,  $dz_{balk} = 4,5 \mu\text{m}$ ,  $dz_{kol} = 7 \mu\text{m}$ ,  $v_{kol} = 5 \text{ mm/s}$  ir  $v_{balk} = 8 \text{ mm/s}$ . Mažesnis greitis nei fotojautrintam polimero pirmtakui buvo parinktas dėl gaunamos aukštesnės erdvinės raiškos – naudojant didesnius greičius būtų reikėję dar labiau sutankinti pravažiuojimus  $xy$  kryptimis, o  $z$  kryptimi pridėti dar papildomą sluoksnį, kas būtų tik prailginę formavimo trukmę. Pasiękti našumai tipinių formuotų matmenų karkasams pateikti 5.1 lentelėje.

### Tyrimai *in vitro* bei *in vivo*

Bendradarbiaujant su *Lietuvos sveikatos mokslų universitetu (LSMU)*, pagaminti polimeriniai karkasai buvo naudoti sąnario kremzlės regeneracijos priešklinikiniais tyrimais. Užsėjus balių rietuvės bei šešiakampio tipo karkasus izoliuotais alogeniniais triušių chondrocitais po trijų dienų inkubacijos ant pirmojo tipo karkasų ląstelių prisitvirtinimo ar išsiskverbimo į vidų nepastebėta. Tuo tarpu į šešiakampio tipo karkaso poras ląstelės išsiskverbė bei prisitvirtino prie sienelių. Atlikta šių karkasų SEM analizė parodė, kad ląstelių pasiskirstymas vidinėse porose pastoviai didėjo ir po trijų dienų inkubacijos (5.4 pav., a) chondrocitai bei TLM užėmė  $41,6 \pm 10,4\%$  poros ploto, po 7 dienų (5.4 pav., b) –  $65 \pm 5\%$ , o po 14 dienų (5.4 pav., c) –  $76,6 \pm 10,4\%$ . Imunohistocheminis tyrimas parodė, kad karkaso viduje vyksta TLM formavimas. Tolimesnių tyrimų metu į triušio sąnario defektą buvo implantuoti polimeriniai karkasai be chondrocitų, bei apauginti chondrocitais (praėjus 14 dienų nuo užsėjimo). Jų tinkamumas kremzlinio audinio regeneracijai buvo nustatomas apžiūrėjus implantacijos vietą po 1, 3 ir 6 mėnesių bei palyginus rezultatus su implantuotomis komercinėmis kolageninėmis membranomis (tai pat apaugintomis chondrocitais ir



5.4 pav. Šešiakampio tipo karkasai apauginti chondrocitais po a) 3 dienų, b) 7 dienų ir c) 14 dienų inkubacijos. Skalė žymeklis – 200  $\mu\text{m}$ .

ne). Kontrolei naudotas polimerizuotas fibrinas.

Apžiūrų metu nustatyta, kad polimeriniai karkasai implantavimo vietoje nesukėlė uždegimo ar imuninės reakcijos. Be to, jie geriau integravosi į natyvinį audinį ir regeneravo kremzlę nei komercinė kolageninė membrana. Be to, iš anksto apauginti chondrocitais karkasai demonstravo geresnius rezultatus, negu karkasai, įsodinti be ląstelių.

### 5.3 Apibendrinimas

Šiame skyriuje buvo aptarta karkasų ląstelėms svarba audinių inžinerijos tyrimų srityje, jų kūrimo būdai. Smulkiau apžvelgtas TLR-PP metodo tinkamumas tokių karkasų formavimui, jo privalumai bei trūkumai, pateikta formavimo našumą ribojančių veiksnių analizė. Iš SZ2080 polimero pirmtako su IRG fotoiniciatoriumi buvo suformuoti trijų skirtingų geometrijų karkasai, kurių dydis siekė iki  $2,1 \times 2,1 \times 0,21 \text{ mm}^3$ . Pasiektas  $27500 \mu\text{m}^3/\text{s}$  ir  $51300 \mu\text{m}^3/\text{s}$  formavimo našumas atitinkamai šešiakampio bei stačiakampio tipo karkasams. Tokia sparta sudaro sąlygas didelio kiekio, pakankamo statistiniams tyrimams, karkasų gamybai. Bendradarbiaujant su *LSMU* mokslininkais buvo atlikti šių konstrukčių tyrimai *in vitro* bei pademonstruoti pirmieji TLR-PP metodu suformuotų karkasų tyrimai *in vivo*. Gauti rezultatai rodo, kad šešiakampio tipo konstruktai, suformuoti iš SZ2080+1% IRG polimero pirmtako, yra tinkami sąnario kremzlės regeneracijai ir demonstruoja geresnius rezultatus nei įprastai naudojamos kolageninės membranos.

Taip pat suformuoti stačiakampio tipo karkasai iš SZ2080 be fotoiniciatoriaus, pasiektas mažesnis našumas ( $16400 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ), negu formuojant su FI, tačiau vis dar pakankamas statistiniams tyrimams. Karkasų formavi-

mas nenaudojant citotoksiškų FI pagerintų jų biosuderinamumą, o kartu ir tinkamumą audinių inžinerijos taikymams. Šiuo metu šie karkasai yra naudojami tyrimams, kuriais siekiama palyginti iš gryno bei fotojautrinto polimero pirmtakų suformuotų karkasų biosuderinamumą.



# 6 SKYRIUS

## Lazerinis trimačių darinių formavimas iš polidimetilsiloksano

*Šio skyriaus medžiaga publikuota [A1, A2, A8] leidiniuose ir pristatyta [C3, C4, C7, C9, C10] konferencijose.*

5 skyriuje buvo aprašytas biosuderinamų karkasų formavimas iš SZ2080. Šis polimero pirmtakas puikiai tiko kremzlės regeneracijos tyrimams, tačiau ar tai reiškia, kad jį galima naudoti ir kitų audinių regeneracijai? Kaip buvo minėta, pageidautina, kad karkasams gaminti naudojama medžiaga turėtų regeneruojamą audinį atitinkančias mechanines savybes, ypač jei implantuojamas konstruktas yra ne bioskaidus. Dėl šios priežasties SZ2080 tipo medžiagos yra tinkamos kietųjų audinių (kaulo, kremzlės) inžinerijai. Pavyzdžiui, įvairių dantų sudarančių audinių kietumas ( $H$ ) siekia 0,01–10 GPa, o elastingumo modulis ( $E$ ) 1–100 GPa [187], tuo tarpu hibridinių polimerų pirmtakų mechaninės savybės kaip tik ir patenka į šį intervalą ( $H = 0,2–0,8$  GPa,  $E = 0,9–5,2$  GPa [188]). Tuo tarpu minkštiesiems audiniams (tokiais kaip raumenys, riebalai ar kraujagyslės) tinkamos medžiagos turi būti lankstesnės ir minkštesnės. Šių audinių regeneracijos tyrimams reikalingų karkasų gamybai puikus kandidatas yra polidimetilsiloksanas (PDMS), itin patrauklus ne tik dėl biosuderinamumo, bet ir dėl derinamų mechaninių savybių. Kaip jau buvo minėta 2.1.7 poskyryje, į PDMS įprastai yra įmaišomas tinklinimo reagentas ir sukietinimas vyksta šiluminiu būdu. Keičiant kaitinimo trukmę [189], temperatūrą [190] arba paties PDMS sudėtį [191] galima derinti jo elastingumo modulio vertę nuo keleto kPa iki keleto MPa, t.y. trijų eilių ribose. Šis diapazonas puikiai tiktų daugumai minkštųjų

audinių [192].

Minkštosios litografijos metodu iš PDMS gali būti formuojami įvairūs dvimačiai dariniai, vis dėlto norint pilnai išnaudoti visus šios medžiagos privalumus yra svarbu išmokti jį formuoti visuose trijuose matmenyse mikrometriniame lygmenyje, kas iki šiol yra gana sunkiai įgyvendinama. Dabar naudojami metodai, skirti gaminti darinius su trimate struktūra iš PDMS, yra druskingų porų ėsdinimas, jeigu užtenka netvarkios vidinės sandaros [193,194], arba įvairių dvimačių formų sluoksniavimas viena ant kitos, kuomet reikia valdomos geometrijos darinio [195,196]. Šiais būdais galima suformuoti gan riboto spektro architektūros darinius, tuo tarpu TLR pritaikymas trimačių objektų iš PDMS gamybai stipriai praplėstų galimų geometrijų diapazoną.

FI legiruoto PDMS lazerinio formavimo galimybė buvo pademonstruota dar 2004 m. *C. Coenjarts* ir bendraautorių [197]. Iš PDMS buvo suformuoti paprasti, tačiau trimačiai, mikrodariniai – kapiliariniai vamzdeliai ant stiklinio padėklo. 2006 m. pasirodė *S. Maruo* grupės straipsnis [198], kuriame aprašytas trimačio mikromechaninio rotoriaus iš PDMS gaminimas lazeriu ir pademonstruotas šio elemento integravimas į mikrotekinį kanalą bei jo valdymas lazerio pluoštu. Visai neseniai *H.-B. Sun* grupė TLR-PP metodu suformavo skysčiais derinamus PDMS mikroležsius [199]. Be to, yra pademonstruotas lazerinis formavimas iš PDMS, legiruoto šiluminiu tinklinimo reagentu [47]. Vis dėlto pasiektas rezultatas buvo tik pavienė virš pagrindo kabanti linija, o ne koks sudėtingesnis trimatis darinys, turintis potencialą praktiniams taikymams. Visais minėtais trimačio formavimo atvejais pasiektas našumas (ne didesnis nei  $12 \mu\text{m}^3/\text{s}$ , apskaičiuotas iš [197,198] šaltiniuose pateiktų duomenų<sup>12</sup>) yra gerokai per mažas praktiniams naudojimams, ypač jeigu tikslas yra polimerinių karkasų formavimas, kur reikalingi itin didelio ploto mikrostruktūrizuoti dariniai.

Šiame skyriuje bus pristatyti gryno PDMS bei legiruoto įvairiais fotoiniciatoriais fotostruktūrinimo tyrimai Ti:Safyro bei Yb:KGV lazerinėmis sistemomis, aptarti pasiekti formavimo našumai, juos įtakojantys veiksniai bei nagrinėjami polimerizaciją inicijuojantys mechanizmai.

---

<sup>12</sup>[199] šaltinyje pateikta per mažai duomenų našumo apskaičiavimui, tačiau duota vieno taško ekspozicijos vertė ( $t = 1 \text{ ms}$ ) neleidžia manyti, kad jis būtų labai aukštas.



## 6.1 Darinių formavimo iš PDMS Ti:Safyro ir Yb:KGV lazerinėmis sistemomis tyrimas

Trimačių darinių formavimo iš PDMS elastomero eksperimentams buvo naudotas komercinis PDMS elastomero rinkinys (Sylgard 184, *Dow Corning*). Polimero pirmtakas fotoiniciatoriais legiruotas tokiu būdu: kadangi tiesiogiai į PDMS įpylus FI miltelius jie nesimaišo (PDMS yra per tirštas), fotoiniciatoriai buvo ištirpinami tetrahidrofurane (THF) ir tuomet supilami į PDMS. Gautas mišinys iš pradžių buvo paliekamas maišytis uždarame inde ant magnetinės maišyklės 1 valandą, tada buteliuko dangtelis nuimamas ir toliau maišoma apie 12 valandų (kad išgaruotų kuo daugiau tirpiklio). Pasvėrus mišinius prieš maišymą bei po nustatyta, kad ne visas THF išgaravo, tad jo likučių pašalinimui prieš lazerinį formavimą bandiniai buvo ruošiami pakaitinant polimero pirmtako lašą  $\approx 100^\circ\text{C}$  temperatūroje 30 minučių.

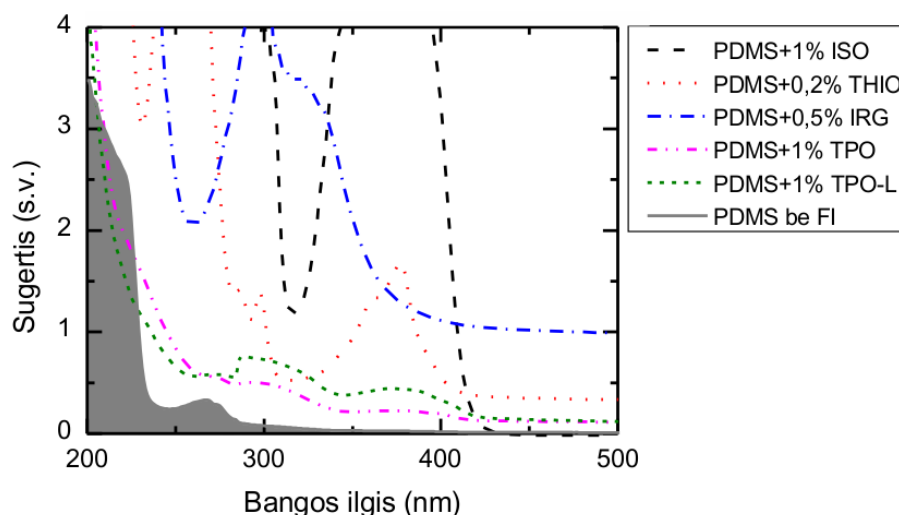
Eksperimentai buvo atlikti naudojant dvi lazerines sistemas – Ti:Safyro ( $\lambda = 800\text{ nm}$ ,  $\tau = 20\text{ fs}$ ,  $\nu = 75\text{ MHz}$ ,  $NA = 1,4$  (*Zeiss*), aprašyta 2.4.2 poskyryje) bei Yb:KGV ( $\lambda = 515\text{ nm}$ ,  $\tau = 300\text{ fs}$ ,  $\nu = 200\text{ kHz}$ ,  $NA = 1,25$  (*Olympus*), aprašyta 2.4.1 poskyryje). Formavimo našumas šio tyrimo ribose apibrėžiamas taip: iš naudotų  $dxy$ ,  $dz$  ir  $v$ , kuriais gaunami modelį atitinkančios formos dariniai be pastebimų defektų, pagal formulę  $dxy \times dz \times v$  apskaičiuojamas sukietinamas tūris per laiko vienetą.

### 6.1.1 Ti:Safyro lazerinė sistema

Tyrimas buvo atliekamas keturiais etapais:

1. *FI tinkamumo lazeriniam struktūrinimui įvertinimas.* Buvo naudoti 12 skirtingų fotoiniciatorių (PDMS, legiruoto su keletu iš jų, optinio pralaidumo spektrai pavaizduoti 6.1 paveiksle<sup>13</sup>). FI santrumpos pateiktos 6.1 lentelėje, o pilnus pavadinimus galima rasti Trumpinių sąrašė, 7 psl. Mišiniai buvo ruošiami legiruojant PDMS 0,5% fotoiniciatoriaus pagal masę ir gauti bandiniai eksponuojami  $P_{vid} = 53\text{ mW}$  lazerio spindu-

<sup>13</sup>Ne visų naudotų fotoiniciatorių spektrai turi sugerties juostas ties 400 nm, kas atitiktų Ti:Safyro spinduliuotės dvifotonę sugertį. Vis dėlto, kaip jau buvo minėta 1.4 skyrelyje, iniciatorių tinkamumas apibrėžiamas ne tik spektru, bet ir dvifotonės sugerties skerspjūviu bei kvantiniu našumu. Be to, polimerizacijos reakcija gali vykti ir dėl trifotonės ar aukštesnių eilių sugerties. Dėl šių priežasčių sugerties spektras nebuvo naudojamas kaip FI atmetimo veiksnys.



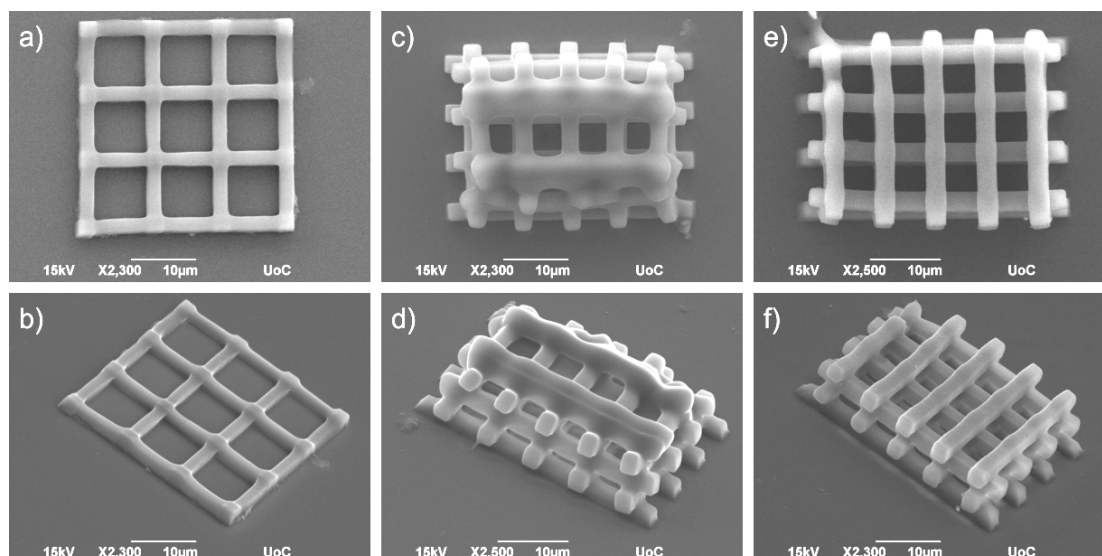
6.1 pav. Gryno PDMS, bei sumaišyto su FI optinio pralaidumo spektrai. Matuoti 1  $\mu\text{m}$  storio mišinių sluoksniai, suspausti tarp dviejų kvarcinių stikliukų.

liuote ( $I_p = 4,35 \text{ TW}/\text{cm}^2$ ). Buvo tikrinama ar realiu laiku yra vizualiai matoma vykstanti polimerizacija skenuojant pluoštą įvairiais greičiais ( $v < 10 \mu\text{m}/\text{s}$ ).

2. *Tirpumo bandymai.* FI, kuriais legiruotame PDMS buvo stebima polimerizacija (ISO, TPO, TPO-L, IRG, BISM ir THIO), buvo įmaišomi didesniais kiekiais. Tokiu būdu pavyko pasiekti 1% PDMS legiravimą ISO, TPO ir TPO-L fotoiniciatoriais vizualiai dar nestebint pokyčių mišinių homogeniškume.

3. *Dvimačių gardelių formavimas.* Maksimaliai FI legiruotuose mišiniuose buvo formuojamos dvimatės gardelės. Iš PDMS, legiruoto THIO, IRG, bei ISO fotoiniciatoriais, suformuoti dariniai išliko po ryškinimo. Tolimesniems tyrimams pasirinktas PDMS legiruotas ISO, kadangi jame pasiektas gardelių formavimo greitis (o kartu ir našumas) buvo žymiai didesnis (iki  $120 \mu\text{m}/\text{s}$ ) nei kituose mišiniuose ( $40 \mu\text{m}/\text{s}$  su THIO ir IRG). 6.2 paveiksle (a ir b) pavaizduota dvimatė gardelė, sudaryta iš šešių sluoksnių  $z$  kryptimi ( $dz = 0,5 \mu\text{m}$ ) esant skersiniam pluošto poslinkiui  $dxy = 0,2 \mu\text{m}$ . Naudota  $P_{vid} = 64 \text{ mW}$  lazerio galia ( $I_p = 5,25 \text{ TW}/\text{cm}^2$ ), bandinio transliavimo greitis –  $v = 150 \mu\text{m}/\text{s}$ .

4. *Trimačių darinių formavimas.* Šiame etape iš 1% ISO legiruoto PDMS buvo formuojami trimačiai balkių rietuvės tipo dariniai, sudaryti iš 4–5 sluoksnių balkių, kiekvienas sluoksnis pasuktas  $90^\circ$  kampu prieš tai buvusio atžvilgiu. Buvo susidurta su problema – kadangi PDMS yra skystas,



6.2 pav. Darinių, suformuotų iš PDMS+1% ISO Ti:Safyro lazerine sistema, SEM vaizdai. a) ir b) dvimatė gardelė bei c)–f) trimačiai balkių rietuvės tipo dariniai: c) ir d) suformuotas didėjančios galios algoritmu, e) ir f) suformuotas antrinio skenavimo algoritmu.

dariniai turėjo būti pradedami formuoti nuo stikliuko gilyn į polimero pirm-taką. Dėl šios priežasties toliau esantys sluoksniai formuojami lazerio pluoštui praeinant per jau polimerizuotas (pakitusio lūžio rodiklio) sritis, dėl ko formavimo metu pluoštas yra sklaidomas ir nebe taip efektyviai vyksta fokusavimas. Tai buvo sprendžiama didinant ekspozicijos dozę tolimesniems sluoksniams dviem būdais: 1) giliau polimero pirmtake esantiems sluoksniams formuoti naudota didesnė lazerio spinduliuotės galia (didėjančios galios algoritmas) arba 2) gilesni sluoksniai skenuojami kelis kartus (antrinio skenavimo algoritmas). Pirmuoju būdu gautas trimatis darinys pavaizduotas 6.2 paveiksle (c ir d). Jis sudarytas iš penkių balkių sluoksnių, pirmieji du įrašyti naudojant 62 mW, kiti du – 64 mW, ir paskutinis – 67 mW vidutinę lazerio spinduliuotės galią (atitinkamai  $I_p = 5,09\text{--}5,25\text{--}5,50\text{ TW/cm}^2$ ,  $v = 150\text{ }\mu\text{m/s}$ ). Skersinis ir išilginis pluošto poslinkis buvo atitinkamai  $d_{xy} = 0,2\text{ }\mu\text{m}$  ir  $d_z = 0,5\text{ }\mu\text{m}$ , o pasiektas trimačio formavimo našumas  $20\text{ }\mu\text{m}^3/\text{s}$ . Antruoju būdu gautas trimatis darinys pavaizduotas 6.2 paveiksle (e ir f). Jis sudarytas iš keturių balkių sluoksnių, kurie įrašyti pirmajam skenavimui naudojant  $P_{vid} = 64\text{ mW}$  ( $I_p = 5,25\text{ TW/cm}^2$ ), o paskutiniai du sluoksniai dar papildomai eksponuoti antru skenavimu  $P_{vid} = 55\text{ mW}$  galios pluoštu ( $I_p = 4,51\text{ TW/cm}^2$ ). Visi kiti formavimo parametrai analogiški prieš tai aprašytam dariniui. Dėl reikalingo papildomo skenavimo tokio

formavimo našumas yra kiek mažesnis –  $15 \mu\text{m}^3/\text{s}$ , vis dėlto, iš (c ir e) SEM nuotraukų matyti, kad naudojant antrinio skenavimo algoritmą gauti kiek geresni rezultatai medžiagos traukimosi atžvilgiu. Matyti, kad palyginus su pirmuoju sluoksniu, kuris yra prikibęs prie stiklo, tad turi mažiau laisvės deformuotis, trečiasis sluoksnis naudojant tik didėjančios galios algoritmą yra pastebimai susitraukęs. Tuo tarpu naudojant antrinį skenavimą trečiojo sluoksnio balkiai yra praktiškai tokių pačių matmenų kaip pirmojo. Tokį rezultatą galima aiškinti didesniu medžiagos sutinklinimu atliekant dvigubą to paties ploto ekspoziciją lazerio spinduliuote, kadangi padidėja bendra į erdvės vienetą kritusi spinduliuotės dozė. Tai galima pastebėti ir dvimatėje gardelėje 6.2 paveiksle (b) – du kartus lazerio pluoštu eksponuotos dalys (horizontalių ir vertikalinių linijų sankirtoje) yra pastebimai aukštesnės.

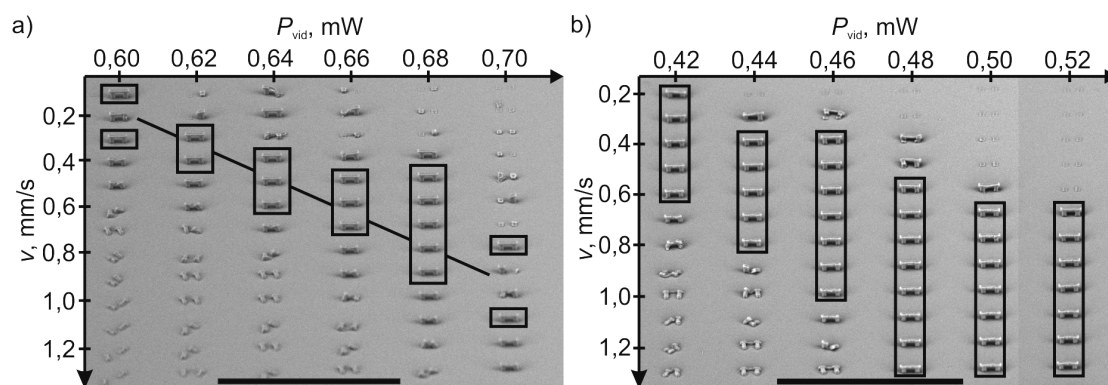
Didžiausi pasiekti dvimačio ir trimačio PDMS struktūrinimo našumai Ti:Safyro lazerine sistema buvo atitinkamai  $30 \mu\text{m}^2/\text{s}$  ir  $20 \mu\text{m}^3/\text{s}$  (rezultatai apibendrinti 6.1 lentelėje).

### 6.1.2 Yb:KGV lazerinė sistema

Naudojant šią sistemą eksperimentai buvo atliekami su trimis skirtingais bandiniais – grynu PDMS, geriausias rezultatus eksperimentuose su Ti:Safyro sistema demonstravusiu ISO (0,5 %) bei gerai 515 nm spinduliuotę dvifotoniškai sugeriančiu THIO (0,2 %). Eksperimentai su skirtingais mišiniais buvo atliekami formuojant to paties darinio – vartų (dvi kolonos su balkiu viršuje) – masyvus. Skersinis pluošto poslinkis visais atvejais buvo  $dx_y = 0,3 \mu\text{m}$ , o išilginis –  $dz = 0,4 \mu\text{m}$ . 6.3 paveiksle pavaizduoti tokių masyvų pavyzdžiai: iš nelegiruoto PDMS (a) bei legiruoto 0,5% ISO (b). Vertikalia kryptimi buvo keičiamas pluošto skenavimo greitis, o horizontalia – vidutinė galia. Stačiakampiais pažymėti vizualiai geros kokybės dariniai (nesuklypę, nesugriuvę, neišsprogę). Aiškiai matyti, kad formavimo langas legiruotame PDMS yra žymiai platesnis, t.y. galime rinktis iš didesnio parametrų intervalo, negu apdirbant nelegiruotą PDMS, kas gerokai supaprastina formavimo uždavinį. Gautų darinių skersinė erdvinė raiška siekė  $\approx 5 \mu\text{m}$ , o išilginė  $\approx 3 \mu\text{m}$ . Svarbu paminėti, kad tai nebūtinai yra geriausias pasiekiamas rezultatas PDMS polimero pirmtake – šiame skyriuje aprašomų eksperimentų tikslas buvo nustatyti trimačio lazerinio rašymo PDMS polimero pirmtake galimybę, o ne pasiekti kiek įmanoma geresnę raišką.

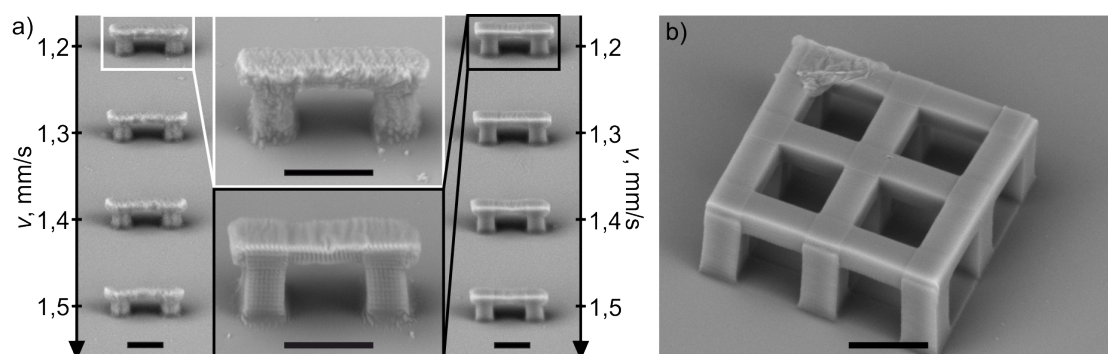
6.1 lentelė. PDMS formavimo Ti:Safyro ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau = 20$  fs,  $\nu = 75$  MHz) bei Yb:KGV ( $\lambda = 515$  nm,  $\tau = 300$  fs,  $\nu = 200$  kHz) lazerinėmis sistemomis rezultatai.

Lazerinė sistema	Nr.	FI	FI koncentracija %	Mišinys		Stebima		Išlieka po ryškimo Taip(+) Ne(-)	3D našumas, $\mu\text{m}^3/\text{s}$
				homoeniškas Taip(+) Ne(-)	homogeniškas Taip(+) Ne(-)	polimerizacija Taip(+) Ne(-)	ryškimo Taip(+) Ne(-)		
Ti:Safyro	1	IRG	0,5 (1)	+	(-)	+		+	
	2	BISM	0,2 (0,5)	+	(-)	+		-	
	3	THIO	0,2 (0,5)	+	(-)	+		+	
	4	IRG2	0,5	-		-		-	
	5	BIS	0,5	-		-		-	
	6	ISO	0,5 (1) [1,5]	+	(+)	+	(+)	+	(+)
	7	TPO	0,5 (1) [1,5]	+	(+)	+	(+)	-	(-)
	8	TPO-L	0,5 (1) [1,5]	+	(+)	+	(+)	-	(-)
	9	HYD	0,5	-		-		-	
	10	PHE	0,5	-		-		-	
	11	CAM	0,5	+		-		-	
	12	DIM	0,5	+		-		-	
	13	-	-	-	+		-	-	
Yb:KGV	3	THIO	0,2	+		+		+	180
	6	ISO	0,5	+		+		+	720
	13	-	-	+		+		+	180



6.3 pav. Vartų masyvai a) gryname PDMS ir b) legiruotame 0,5% ISO. Skalės žymeklis – 200  $\mu\text{m}$ .

Prieš pristatant tyrimų rezultatus reikia aptarti vieną labai svarbų veiksni, kuris, kaip paaikškėjo darbo eigoje, daro ženklia įtaką pasiekiamam formavimo našumui. Tai yra lazerio pluošto pozicionavimo bandinyje būdas. Buvo pastebėta, kad gaunamų darinių kokybė labai priklauso nuo to, ar formuojant yra naudojami tik linijinio poslinkio stalai, ar kombinuojamas skenerių ir stalų judėjimas (IFV režimas). Siekiant, kad suformuoti iš PDMS dariniai kuo tiksliau atkartotų kompiuterinį modelį, būtina naudoti pastarąjį, ypač formuojant mažų matmenų objektus dideliu greičiu. Taip yra išvengiama medžiagos judėjimo formavimo metu ir dariniai gaunasi tiksliau apibrėžtos formos. 6.4 paveiksle (a) pavaizduoti tais pačiais parametrais suformuoti vartai, naudojant tik poslinkio stalus (kairėje) bei IFV režimą (dešinėje). Nors abiem atvejais galima sakyti, kad gautas trimatis darinys, tačiau pirmuoju atveju matome ne glotnaus, o grūdėto paviršiaus objek-



6.4 pav. a) Suformuoti vartai iš PDMS, legiruoto 0,5% ISO, tik linijinio poslinkio stalais (kairėje) ir naudojant IFV režimą (dešinėje). b) Iš nelegiruoto PDMS suformuotas karkasas (antrinio skenavimo algoritmu,  $v = 100 \mu\text{m/s}$ ). Skalės žymeklis – 10  $\mu\text{m}$ .

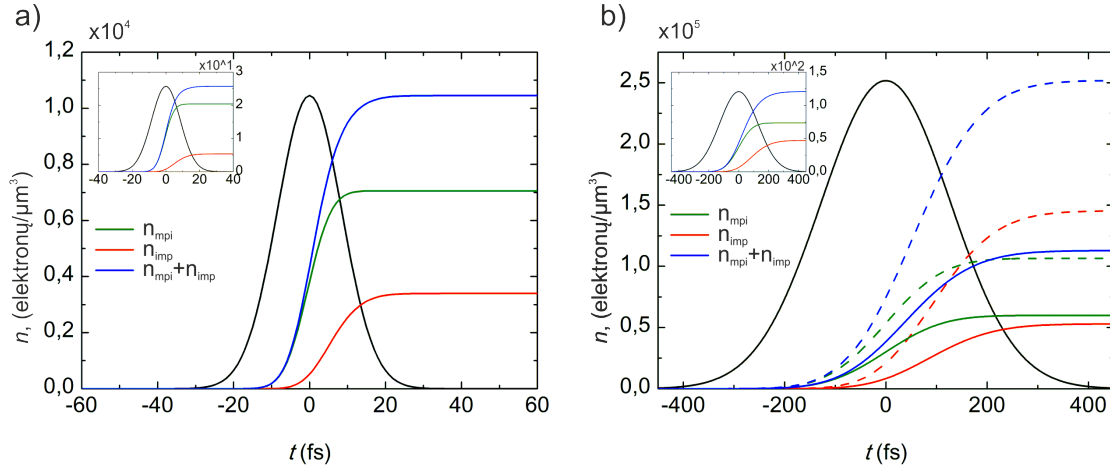
tą užapvalintais kampais. Tuo tarpu dirbant IFV režimu darinio kokybė žymiai geresnė. Vis dėlto, norint išgauti kiek įmanoma statesnius kampus būtina stipriai sutinklinti PDMS matricą – skenuoti pluoštą sąlyginai mažu greičiu ( $\approx 100 \mu\text{m/s}$ ) bei naudoti antrinio skenavimo algoritmą. Taip suformuoto darinio pavyzdys pateiktas 6.4 paveiksle (b). Atsižvelgiant į tai, kad minėtas  $100 \mu\text{m/s}$  greitis yra dažnai aptinkamas literatūroje TLR-PP tematika, tai nėra didelis nepatogumas, jeigu orientuojamasi į didelio tikslumo, o ne išėigos reikalaujančius taikymus.

Turint omenyje, kad formavimo našumas buvo apibrėžtas per darinio vizualinę kokybę, pasiekus bandinio pozicionavimo greitį, kurį naudojant darinys yra suformuojamas, tačiau su pastebimais defektais, buvo laikoma, kad formavimas nevyksta. Dėl šios priežasties našumas, pasiekiamas naudojant IFV režimą, yra visais atvejais didesnis, negu naudojant vien tik *Aero-tech* stalus. Pozicionavimą atliekant tik linijiniais stalais iš PDMS, legiruoto 0,2% THIO, buvo gauti kokybiški dariniai naudojant bandinio transliavimo greičius, siekiančius  $1,0 \text{ mm/s}$  ( $P_{vid} = 0,68 \text{ mW}$ ,  $I_p = 1,63 \text{ TW/cm}^2$ , formavimo našumas  $120 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ); iš legiruoto 0,5% ISO –  $1,5 \text{ mm/s}$  ( $P_{vid} = 0,5 \text{ mW}$ ,  $I_p = 1,20 \text{ TW/cm}^2$ , našumas  $180 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ); iš gryno PDMS –  $1,0 \text{ mm/s}$  ( $P_{vid} = 0,7 \text{ mW}$ ,  $I_p = 1,68 \text{ TW/cm}^2$ , našumas  $120 \mu\text{m}^3/\text{s}$ ). Tuo tarpu naudojant IFV režimą našumai padidėjo iki  $180 \mu\text{m}^3/\text{s}$  apdirbant gryną PDMS bei legiruotą 0,2% THIO fotoiniciatoriaus ( $v = 1,5 \text{ mm/s}$ ) bei  $720 \mu\text{m}^3/\text{s}$  ( $v = 6 \text{ mm/s}$ ) apdirbant PDMS legiruotą 0,5% ISO (žr. 6.1 lentelę).

## 6.2 PDMS polimerizaciją inicijuojantys mechanizmai

Siekiant suprasti PDMS apdirbimo Ti:Safyro bei Yb:KGV lazerinėmis sistemomis skirtumus bus aptarti galimi PDMS polimerizaciją inicijuojantys mechanizmai. Šios sistemos tarpusavyje skiriasi generuojamos spinduliuotės bangos ilgiu, impulso trukme bei pasikartojimo dažniu. Visi šie parametrai yra svarbūs polimerizacijos procesui.

Kontroliuojamai polimerizacijai prasidėti svarbu pasiekti tam tikrą minimalų lazeriu indukuotą laisvųjų radikalų tankį, kuriame jau prasideda polimerizacijos reakcija, bet svarbu neviršyti ir kritinio laisvųjų krūvininkų tankio, kuriam esanti prasideda medžiagos pažeidimas. Šie du kriterijai ir



6.5 pav. Sumodeliuotas laisvųjų elektronų tankio kitimas dėl daugiafotonės bei griūtinės jonizacijų ( $n_{mpi} + n_{imp}$ ) bei jų atskiros komponentės (atitinkamai  $n_{mpi}$  ir  $n_{imp}$ ) PDMS polimero pirmtake. a) Ti:Safyro sistemai, legiravus FI bei įklijoje – nelegiruotam PDMS, (abiem atvejais ties darbinium 5,2  $\text{TW}/\text{cm}^2$  intensyvumu). b) Yb:KGV sistemai, legiravus FI: ištisine linija pažymėtos elektronų generavimo kreivės esant darbiniam 1,2  $\text{TW}/\text{cm}^2$  intensyvumui, o punktyrine – 1,6  $\text{TW}/\text{cm}^2$  intensyvumui, ties kuriuo jau stebimi mikrosprogimai; įklijoje pateiktos kreivės nelegiruotam PDMS ties darbinium 1,6  $\text{TW}/\text{cm}^2$  intensyvumu.

apsprendžia apatinį ir viršutinį darbinius polimerizacijos slenksčius bei nulemia kaip „lengvai“ medžiagą galima polimerizuoti. Žinodami netiesinės jonizacijos spartas, galime įvertinti ir laisvųjų radikalų generacijos spartą bei palyginti formavimo režimus medžiagą apdirbant skirtingomis lazerinėmis sistemomis bei grynam ir legiruotam PDMS.

THIO ir ISO fotoiniciatoriais legiruotame PDMS polimerizacija buvo efektyvi tik prie santykinai didelio intensyvumo, siekiančio  $5,2 \text{ TW}/\text{cm}^2$ , tuo tarpu gryname PDMS ties tokia verte tinklinimasis nebuvo stebimas. Norėdami suprasti ką slepia šie skaičiai, bei kokia yra formavimo Ti:Safyro ir Yb:KGV sistemomis skirtumų priežastis, sumodeliavome laisvųjų krūvininkų generacijos kitimą polimero pirmtaką paveikus ultratrumpuoju lazerio impulsu. Kompiuterinis modeliavimas atliktas naudojant spartų išraiškas, pateiktas 1.3 skyrelyje (rezultatai pavaizduoti 6.5 paveiksle<sup>14</sup> bei 6.2 lentelėje). Gryno PDMS sugerties juosta prasideda ties 225 nm ( $J_i = 5,5 \text{ eV}$ , žr. 6.1 pav.), todėl 800 nm spinduliuotės sugertį nulemia keturfotonė sugertis bei griūtinė jonizacija. Tuo tarpu legiruoto PDMS sugerties juostos kraštas

<sup>14</sup>Pateikti grafikai yra kokybiniai, skirti parodyti kaip konkrečios jonizacijos spartos vertės įtakoja elektronų tankio kitimą esant skirtingoms trukmės impulsams, tačiau netinka kiekybiniam vertinimui.



6.2 lentelė. Daugiafotonės bei griūtinės jonizacijos spartų įvertinimas PDMS polimero pirmtake.

$\lambda$ , nm	FI	$I_p$ , TW/cm <sup>2</sup>	$n_{ph}$	$w_{mpi}$ , $\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$w_{imp}$ , $\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$
515	–	1,6	3	0,004	299
	ISO, THIO	1,2	2	2,65	374
800	–	5,2	4	0,019	2263
	ISO, THIO		3	5,74	3772

pasislenka link 375 nm ( $J_i = 3,3$  eV) taip įgalindamas trifotonę sugertį. Kaip matome iš 6.5 paveikslo (a), abiem atvejais pagrindinis laisvųjų elektronų generacijos šaltinis yra daugiafotonė sugertis (žalia kreivė), tačiau lyginant jonizacijos spartas, aiškiai dominuoja griūtinė jonizacija (žr. 6.2 lentelę,  $w_{imp} \gg w_{mpi}$ ). Tai reiškia, jog jei medžiagoje bus pakankamai daug laisvųjų krūvininkų, griūtinė jonizacija taps vyraujanti ir gali nesunkiai sukelti medžiagos pažeidimą. Čia tampa svarbus ir didelis impulsų pasikartojimo dažnis, nes jis sukelia akumuliacinį efektą: tiek terminį (medžiaga nespėja ataušti iki kito impulso – vyksta kaitimas, kuris gali sąlygoti terminę laisvųjų krūvininkų generaciją) [22], tiek sukuriant liekamuosius defektus (formuojasi defektai turintys mažą draustinių juostų tarpą) [200]. Todėl kontroliuoti polimerizacijos procesą Ti:Safyro sistema yra problematiška. Nelegiruotame PDMS laisvųjų krūvininkų generacijos sparta dėl daugiafotonės jonizacijos yra kone penkiomis eilėmis mažesnė už griūtinės jonizacijos, tad per impulso trukmę medžiagoje neatsiranda pakankamai laisvųjų elektronų prasidėti pastarajam procesui ir polimerizacija nėra inicijuojama. Legiruotame PDMS, neįskaičius akumuliacijos, laisvųjų krūvininkų/laisvųjų radikalų tankis išauga trimis eilėmis palyginus su nelegiruotu PDMS – pasiekia iki  $10^4 \mu\text{m}^{-3}$ , kurio jau pakanka polimerizacijai.

Kiek kitokia situacija yra naudojant ilgesnės trukmės Yb:KGV lazerio impulsus. 515 nm bangos ilgiui dominuoja trifotonės (nelegiruotam, efektyviausia polimerizacija vyksta esant  $\approx 1,6$  TW/cm<sup>2</sup> intensyvumui) ir dvifotonės (legiruotam, efektyviausia  $\approx 1,2$  TW/cm<sup>2</sup>) sugerties sugeneruoti laisvieji elektronai, o griūtinės jonizacijos sparta yra visa eile mažesnė nei 800 nm bangos ilgiui. Sumodeliavus laisvųjų elektronų skaičiaus augimą legiruotam PDMS ties 1,6 TW/cm<sup>2</sup> intensyvumu (6.5 pav., b) punktyrinės

kreivės), pastebime, kad šiuo atveju griūtinės jonizacijos indėlis jau lenkia daugiafotonę sugertį, kuo galima paaiškinti ties tokiu intensyvumu stebimus mikrosprogimus. Yb:KGV sistemos atveju akumuliaciniai efektai taip pat mažesni nei Ti:Safyro, dėl mažesnio impulso pasikartojimų dažnio, ir nors terminė akumuliacija turėtų būti nedidelė [22], defektų akumuliacija vis tiek yra pastebima ir prie mažesnių dažnių [141]. Šiuo atveju laisvųjų radikalų tankis pasiekia iki  $10^2 \mu\text{m}^{-3}$  (nelegiruotam PDMS) ir  $10^5 \mu\text{m}^{-3}$  (legiruotam PDMS), kurie taip pat neviršija kritinio tankio, o didesnis radikalų skaičiaus formavimasis nelegiruotam PDMS, palyginus su Ti:Safyro sistema, įgalina šią medžiagą polimerizuoti ir be papildomų fotoiniciatorių.

### 6.3 Apibendrinimas

Šiame skyriuje buvo aptarti darinių iš PDMS elastomero lazerinio formavimo ypatumai Ti:Safyro ir Yb:KGV lazerinėmis sistemomis. Abiem atvejais geriausi rezultatai gauti legiravus PDMS ISO radikaliniu fotoiniciatoriumi. Ti:Safyro sistema pasiektas trimačio formavimo našumas  $20 \mu\text{m}^3/\text{s}$ , tuo tarpu Yb:KGV lazerine sistema –  $720 \mu\text{m}^3/\text{s}$ , t.y. 60 kartų geresnis rezultatas, negu iki šiol buvo pademonstruotas mokslinėje literatūroje. Ti:Safyro lazerine sistema darinių iš nefotojautrinto PDMS formavimas nebuvo pasiektas. Tai galima aiškinti labai maža daugiafotonės jonizacijos sparta ( $w_{mpi} = 1,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  palyginus su  $w_{imp} = 2,3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) – daugiafotonė sugertis nesugeba inicijuoti polimerizacijos reakcijos, o dėl trumpo impulso ( $\tau = 20 \text{ fs}$ ) nespėja prasidėti griūtinė jonizacija. Yb:KGV lazerine sistema gryno PDMS formavimas buvo pademonstruotas  $180 \mu\text{m}^3/\text{s}$  našumu. Daugiafotonės jonizacijos sparta šiuo atveju yra didesnė dėl trumpesnio bangos ilgio ir žemesnės sugerties eilės ( $w_{mpi} = 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) ir nors griūtinės jonizacijos sparta mažesnė nei Ti:Safyro atveju ( $w_{imp} = 3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), tačiau dėl ilgesnio impulso ji turi daugiau laiko pasireikšti. Apskaičiavę daugiafotonės bei griūtinės jonizacijos spartas grynam bei legiruotam fotoiniciatoriais PDMS parodėme, kad medžiagos fotojautrinimas padidina pirmąją dviemtrimis eilėmis, tuo tarpu antroji lieka beveik nepakitusi. Galima teigti, kad legiravimas fotoiniciatoriais sukuria valdomą elektronų generaciją, kuri padeda inicijuoti polimerizacijos reakciją.

Taigi, mūsų tyrimai rodo, kad naudojant Yb:KGV lazerinę sistemą dari-

nių formavimas iš PDMS elastomero TLR metodu yra galimas ir legiravus šį polimero pirmtaką fotoiniciatoriais ir jo nefotojautrinus. Gerai modelį atitinkantys dariniai gaunami kombinuojant galvanoskenerių ir linijinio poslinkio stalų judėjimą, taip išvengiant medžiagos judėjimo formavimo metu. Norint pasiekti itin didelį darinio atitikimą modeliui reikia užtikrinti efektyvų medžiagos sutinklinimą. Tai įgyvendinama formavimui naudojant nedidelį  $\approx 100 \mu\text{m/s}$  greitį ir/ar antrinio skenavimo algoritmą.



## Išvados

---

1. SZ2080, OrmoComp bei PETA polimerų pirmtakuose formuojant trimates linijas tiesiškai poliarizuotu lazerio pluoštu, jų plotis būna didžiausias, kai kampas tarp spinduliuotės poliarizacijos vektoriaus ir bandinio transliavimo krypties yra  $\alpha = 90^\circ$ , o mažiausias, kai  $\alpha = 0^\circ$ . Tai atitinka kompiuterinio modeliavimo, atlikto taikant vektorinę Debajaus teoriją, rezultatus, pagal kuriuos pluoštą fokusuojant aukštos skaitinės apertūros ( $NA > 1,35$ ) objektyvu gaunamas poliarizacijos vektoriaus kryptimi išplitęs intensyvumo skirstinys. Eksperimentiškai ištyrus minėtuosius polimerų pirmtakus buvo nustatyta, kad skirtumas tarp storiausios ir ploniausios linijų gali siekti iki 20%.
2. SZ2080, OrmoComp, PETA bei PEG-DA-575 polimerų pirmtakuose apskritimiškai poliarizuotu pluoštu suformuotų linijų skersiniai matmenys yra mažesni, nei formuojant tiesinės poliarizacijos pluoštu. Ištyrus išilginę raišką SZ2080 polimero pirmtake nustatyta, kad ji taip pat gaunama aukštesnė. Šis rezultatas gali būti paaiškintas galimai mažesniu medžiagų daugiafotonės sugerties skerspjūviu apskritiminei poliarizacijai.
3. SZ2080 polimero pirmtake nustatyta, kad pluošto tiesinės poliarizacijos kryptis nedaro įtakos linijos išilginei raiškai. Taigi, poliarizacijos valdymas sudaro sąlygas dinamiškai kontroliuoti formuojamų darinių aukščio/pločio santykį.
4. TLR polimerų pirmtakuose metodu suformuoti dariniai patiria grįžtamąsias deformacijas (plėtimąsi ir traukimąsi) patalpinti tirpikliuose. Nustatytos tendencijos polimerinėms linijoms (visose tirtose medžiagose) galioja bent tol, kol jų skersinis diametras neviršija  $1,5 \mu\text{m}$ . Šią savybę galima panaudoti jutiklių ar mikromanipuliatorių formavimui, kurių jautrumas aplinkai nenusloptų net po keleto skysčių keitimo ciklų.

5. TLR-PP metodu galima formuoti kompozitinius darinius panaudojant iki keturių skirtingų polimerų pirmtakų be pastebimos įtakos galutinio objekto kokybei. Yra galimas laisvas antrosios medžiagos prijungimas laisvai pasirinktoje pozicijoje visuose trijuose matmenyse. Kompozitinių darinių formavimo metodikos kombinavimas su grįžtamosiomis polimerinių elementų deformacijomis sudaro sąlygas išnaudoti dviejų medžiagų pageidaujamas savybes formuojant bipolimerinius jutiklius.
6. Nefotojautrintas bei legiruotas 1% IRG fotoiniciatoriaus SZ2080 polimero pirmtakas yra tinkamas didelio kiekio mikrostruktūrizuotų karkasų formavimui statistiniams ląstelių tyrimams. Šešiakampio ir stačiakampio tipo karkasai, kurių dydis siekė iki  $2,1 \times 2,1 \times 0,21 \text{ mm}^3$ , gali būti formuojami atitinkamai  $27500 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{s}$  ir  $51300 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{s}$  našumu iš legiruoto SZ2080 išlaikant  $15 \text{ } \mu\text{m}$  elementų raišką. Nelegiruotame polimero pirmtake formuojant stačiakampio tipo konstruktus pasiekiamas  $16400 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{s}$  našumas. Tyrimai *in vivo* rodo, kad šešiakampio tipo karkasai yra tinkami sąnario kremzlės regeneracijai ir demonstruoja geresnius rezultatus nei įprastai naudojamos kolageninės membranos.
7. Legiravus PDMS polimero pirmtaką ISO radikaliniu fotoiniciatoriumi Ti:Safyro lazerine sistema galima pasiekti  $20 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{s}$  trimačio formavimo našumą, o Yb:KGV lazerine sistema –  $720 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{s}$ . Pastarąją lazerinę sistemą darinių iš gryno PDMS formavimas buvo pademonstruotas  $180 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{s}$  našumu. Geresnius rezultatus, gaunamus fotojautrinus PDMS galima aiškinti tuo, kad legiravimas fotoiniciatoriais sukuria valdomą elektronų generaciją dėl daugiafotonės sugerties, kuri padeda inicijuoti polimerizacijos reakciją, kas buvo patvirtinta teorinių skaičiavimų rezultatais.

# Literatūra

---

1. S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, *Opt. Lett.* **22**(2), 132 (1997).
2. W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, J. W. Perry, 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography, *Opt. Express* **15**(6), 3426 (2007).
3. P. Danilevicius, S. Rekstyte, E. Balciunas, A. Kraniauskas, R. Jarasiene, R. Sirmenis, D. Baltriukiene, V. Bukelskiene, R. Gadonas, M. Malinauskas, Micro-structured polymer scaffolds fabricated by direct laser writing for tissue engineering, *J. Biomed. Opt.* **17**(8), 0814051–0814057 (2012).
4. [www.nanoscribe.de](http://www.nanoscribe.de) (tikrinta 2016-05-24).
5. C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, R. A. Farrer, Multiphoton fabrication, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**(33), 6238–6258 (2007).
6. S. Maruo, J. Fourkas, Recent progress in multiphoton microfabrication, *Laser Photon. Rev.* **2**(1-2), 100–111 (2008).
7. T. Weiß, G. Hildebrand, R. Schade, K. Liefeth, Two-photon polymerization for microfabrication of three-dimensional scaffolds for tissue engineering application, *Eng. Life Sci.* **9**(5), 384–390 (2009).
8. G. von Freymann, A. Ledermann, M. Thiel, I. Staude, S. Essig, K. Busch, M. Wegener, Three-dimensional nanostructures for photonics, *Adv. Funct. Mater.* **20**(7), 1038–1052 (2010).
9. S. M. Eaton, C. De Marco, R. Martinez-Vazquez, R. Ramponi, S. Turri, G. Cerullo, R. Osellame, Femtosecond laser microstructuring for polymeric lab-on-chips, *J. Biophotonics* **5**(8-9), 687–702 (2012).
10. D. S. Correa, M. R. Cardoso, V. Tribuzi, L. Misoguti, C. R. Mendonça, Femtosecond laser in polymeric materials: Microfabrication of doped structures and micromachining, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **18**(1), 176–186 (2012).
11. A. Selimis, V. Mironov, M. Farsari, Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing, *Microelectron. Eng.* **132**, 83–89 (2015).
12. X. Zhou, Y. Hou, J. Lin, A review on the processing accuracy of two-photon polymerization, *AIP Advances* **5**(3), 030701 (2015).
13. I. Roy, M. N. Gupta, Smart polymeric materials, *Chem. Biol.* **10**(12),

- 
- 1161–1171 (2003).
14. Z. X. Khoo, J. E. M. Teoh, Y. Liu, C. K. Chua, S. Yang, J. An, K. F. Leong, W. Y. Yeong, 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing, *Virtual. Phys. Prototyp.* **10**(3), 103–122 (2015).
  15. U. Okoroanyanwu, in *Chemistry and Lithography* (SPIE, 2010).
  16. J.-P. Fouassier, J. Rabek (eds.), *Radiation Curing in Polymer Science and Technology* (Springer, 1993).
  17. S. Maruo, K. Ikuta, Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization, *Appl. Phys. Lett.* **76**(19), 2656–2658 (2000).
  18. M. Thiel, J. Fischer, G. von Freymann, M. Wegener, Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm, *Appl. Phys. Lett.* **97**(22), 221102 (2010).
  19. I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser, *Opt. Lett.* **27**(15), 1348 (2002).
  20. H.-B. Sun, S. Kawata, Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems, *J. Lightwave Technol.* **21**(3), 624–633 (2003).
  21. M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkazis, Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, *Opt. Express* **18**(10), 10209–10221 (2010).
  22. M. Malinauskas, P. Danilevičius, S. Juodkazis, Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses, *Opt. Express* **19**(6), 5602 (2011).
  23. T. Baldacchini, S. Snider, R. Zadayan, Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses, *Opt. Express* **20**(28), 29890 (2012).
  24. J. B. Mueller, J. Fischer, Y. J. Mange, T. Nann, M. Wegener, In-situ local temperature measurement during three-dimensional direct laser writing, *Appl. Phys. Lett.* **103**(12), 123107 (2013).
  25. J. Fischer, J. B. Mueller, J. Kaschke, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, M. Wegener, Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate, *Opt. Express* **21**(22), 26244 (2013).
  26. S. M. Eaton, H. Zhang, P. R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A. Y. Arai, Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate, *Opt. Express* **13**(12), 4708 (2005).
  27. M. Malinauskas, M. Farsari, A. Piskarskas, S. Juodkazis, Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances, *Phys. Rep.* **533**(1), 1–31 (2013).



- 
28. H. Misawa, S. Juodkazis, *3D laser microfabrication: principles and applications* (John Wiley & Sons, 2006).
  29. C. G. Williams, A. N. Malik, T. K. Kim, P. N. Manson, J. H. Elisseeff, Variable cytocompatibility of six cell lines with photoinitiators used for polymerizing hydrogels and cell encapsulation, *Biomaterials* **26**(11), 1211–1218 (2005).
  30. K. J. Schafer, J. M. Hales, M. Balu, K. D. Belfield, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators, *J. Photochem. Photobiol. A* **162**(2), 497–502 (2004).
  31. I. Ftilis, M. Fakis, I. Polyzos, V. Giannetas, P. Persephonis, Two-photon polymerization of a diacrylate using fluorene photoinitiators–sensitizers, *J. Photoch. Photobio. A* **215**(1), 25–30 (2010).
  32. J. Xue, Y. Zhao, J. Wu, F. Wu, Novel benzylidene cyclopentanone dyes for two-photon photopolymerization, *J. Photochem. Photobiol. A* **195**(2), 261–266 (2008).
  33. R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, L. Fröhlich, W.-S. Kim, Impact of photoinitiators on the photopolymerization and the optical properties of inorganic–organic hybrid polymers, *Appl. Phys. Lett.* **84**(7), 1105–1107 (2004).
  34. A. Ovsianikov, X. Shizhou, M. Farsari, M. Vamvakaki, C. Fotakis, B. Chichkov, Shrinkage of microstructures produced by two-photon polymerization of Zr-based hybrid photosensitive materials, *Opt. Express* **17**(4), 2143 (2009).
  35. H. Kaczmarek, P. Gałka, Effect of Irgacure 651 initiator on poly (methyl methacrylate) photostability studied by UV-Vis spectroscopy, *Open Process Chemistry Journal* **1**(1), 8–11 (2008).
  36. A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, C. Fotakis, Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication, *ACS Nano* **2**(11), 2257–2262 (2008).
  37. T. Atsumi, J. Murata, I. Kamiyanagi, S. Fujisawa, T. Ueha, Cytotoxicity of photosensitizers camphorquinone and 9-fluorenone with visible light irradiation on a human submandibular-duct cell line in vitro, *Arch. Oral Biol.* **43**(1), 73–81 (1998).
  38. A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, B. Chichkov, S. Gittard, R. Narayan, M. Löbler, K. Sternberg, K.-P. Schmitz, A. Haverich, Three-dimensional laser micro- and nano-structuring of acrylated poly(ethylene glycol) materials and evaluation of their cytotoxicity for tissue engineering applications, *Acta Biomater.* **7**(3), 967–974 (2011).
  39. C. Carlini, L. Angiolini, D. Caretti, E. Corelli, Recent advances on photosensitive polymers: Polymeric photoinitiators, *Polym. Adv. Technol.* **7**(5-6), 379–384 (1996).

- 
40. G. Temel, N. Arsu, One-pot synthesis of water-soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process, *J. Photochem. Photobiol. A* **202**(1), 63–66 (2009).
  41. G. Temel, B. Aydogan, N. Arsu, Y. Yagci, Synthesis and characterization of one-component polymeric photoinitiator by simultaneous double click reactions and its use in photoinduced free radical polymerization, *Macromolecules* **42**(16), 6098–6106 (2009).
  42. T. Scherzer, Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: A study with real-time fourier transform infrared spectroscopy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **42**(4), 894–901 (2004).
  43. E. Kabouraki, A. N. Giakoumaki, P. Danilevicius, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, Redox multiphoton polymerization for 3D nanofabrication, *Nano Lett.* **13**(8), 3831–3835 (2013).
  44. M. Sangermano, L. Vescovo, N. Pepino, A. Chiolerio, P. Allia, P. Tiberto, M. Coisson, L. Suber, G. Marchegiani, Photoinitiator-free UV-cured acrylic coatings containing magnetite nanoparticles, *Macromol. Chem. Phys.* **211**(23), 2530–2535 (2010).
  45. N. B. Cramer, J. P. Scott, C. N. Bowman, Photopolymerizations of thiol-ene polymers without photoinitiators, *Macromolecules* **35**(14), 5361–5365 (2002).
  46. N. B. Cramer, S. K. Reddy, M. Cole, C. Hoyle, C. N. Bowman, Initiation and kinetics of thiol-ene photopolymerizations without photoinitiators, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **42**(22), 5817–5826 (2004).
  47. H. Selvaraj, B. Tan, K. Venkatakrisnan, Maskless direct microstructuring of PDMS by femtosecond laser localized rapid curing, *J. Micromech. Microeng.* **21**(7), 075018 (2011).
  48. S. Aliwi, C. Bamford, Photoactive polymers containing vanadium: 1. Preparation, characterization and photoreactions, *Polymer* **18**(4), 375–380 (1977).
  49. D. Tan, Y. Li, F. Qi, H. Yang, Q. Gong, X. Dong, X. Duan, Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500, *Appl. Phys. Lett.* **90**(7), 071106 (2007).
  50. J. Fischer, M. Wegener, Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy, *Opt. Mater. Express* **1**(4), 614 (2011).
  51. X.-M. Duan, H.-B. Sun, K. Kaneko, S. Kawata, Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication, *Thin Solid Films* **453-454**, 518–521 (2004).
  52. J. Wang, H. Xia, B.-B. Xu, L.-G. Niu, D. Wu, Q.-D. Chen, H.-B. Sun, Remote manipulation of micronanomachines containing magnetic

- 
- nanoparticles, *Opt. Lett.* **34**(5), 581 (2009).
53. X.-M. Takada, KDuan, Q.-D. Chen, S. Shoji, H. Xia, S. Kawata, H.-B. Sun, Size-dependent behaviors of femtosecond laser-prototyped polymer micronanowires, *Opt. Lett.* **34**(5), 566–568 (2009).
  54. H.-B. Sun, T. Suwa, K. Takada, R. P. Zaccaria, M.-S. Kim, K.-S. Lee, S. Kawata, Shape precompensation in two-photon laser nanowriting of photonic lattices, *Appl. Phys. Lett.* **85**(17), 3708 (2004).
  55. S. Maruo, A. Takaura, Y. Saito, Optically driven micropump with a twin spiral microrotor, *Opt. Express* **17**(21), 18525 (2009).
  56. G. Witzgall, R. Vrijen, E. Yablonovitch, V. Doan, B. J. Schwartz, Single-shot two-photon exposure of commercial photoresist for the production of three-dimensional structures, *Opt. Lett.* **23**(22), 1745 (1998).
  57. M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, C. M. Soukoulis, Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications, *Nat. Mater.* **3**(7), 444–447 (2004).
  58. W. H. Teh, U. Dürig, G. Salis, R. Harbers, U. Drechsler, R. F. Mahrt, C. G. Smith, H.-J. Güntherodt, SU-8 for real three-dimensional subdiffraction-limit two-photon microfabrication, *Appl. Phys. Lett.* **84**(20), 4095 (2004).
  59. R. Winfield, S. O’Brien, Two-photon polymerization of an epoxy–acrylate resin material system, *Appl. Surf. Sci.* **257**(12), 5389–5392 (2011).
  60. J. Torgersen, X.-H. Qin, Z. Li, A. Ovsianikov, R. Liska, J. Stampfl, Hydrogels for two-photon polymerization: A toolbox for mimicking the extracellular matrix, *Adv. Funct. Mater.* **23**(36), 4542–4554 (2013).
  61. R. Landers, U. Hübner, R. Schmelzeisen, R. Mülhaupt, Rapid prototyping of scaffolds derived from thermoreversible hydrogels and tailored for applications in tissue engineering, *Biomaterials* **23**(23), 4437–4447 (2002).
  62. A. I. Ciuciu, P. J. Cywiński, Two-photon polymerization of hydrogels – versatile solutions to fabricate well-defined 3D structures, *RSC Adv.* **4**(85), 45504–45516 (2014).
  63. K. Kuetemeyer, G. Kensah, M. Heidrich, H. Meyer, U. Martin, I. Gruh, A. Heisterkamp, Two-photon induced collagen cross-linking in bioartificial cardiac tissue, *Opt. Express* **19**(17), 15996 (2011).
  64. O. Kufelt, A. El-Tamer, C. Sehring, M. Meißner, S. Schlie-Wolter, B. N. Chichkov, Water-soluble photopolymerizable chitosan hydrogels for biofabrication via two-photon polymerization, *Acta Biomater.* **18**, 186–195 (2015).
  65. O. Kufelt, A. El-Tamer, C. Sehring, S. Schlie-Wolter, B. N. Chichkov, Hyaluronic acid based materials for scaffolding via two-photon polymerization, *Biomacromolecules* **15**(2), 650–659 (2014).

- 
66. S. Basu, P. J. Campagnola, Properties of crosslinked protein matrices for tissue engineering applications synthesized by multiphoton excitation, *J. Biomed. Mater. Res.* **71A**(2), 359–368 (2004).
  67. J. D. Pitts, P. J. Campagnola, G. A. Epling, S. L. Goodman, Submicron multiphoton free-form fabrication of proteins and polymers: studies of reaction efficiencies and applications in sustained release, *Macromolecules* **33**(5), 1514–1523 (2000).
  68. E. Kapyla, T. Sedlacık, D. B. Aydogan, J. Viitanen, F. Rypacek, M. Kellomaki, Direct laser writing of synthetic poly(amino acid) hydrogels and poly(ethylene glycol) diacrylates by two-photon polymerization, *Mater. Sci. Eng. C* **43**, 280–289 (2014).
  69. W. Zhang, S. Chen, Femtosecond laser nanofabrication of hydrogel biomaterial, *MRS Bull.* **36**(12), 1028–1033 (2011).
  70. R. Houbertz, S. Steenhusen, T. Stichel, G. Sextl, *Two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid polymers as scalable technology using ultra-short laser pulses*, volume 7 (InTech, 2010).
  71. M. Farsari, M. Vamvakaki, B. N. Chichkov, Multiphoton polymerization of hybrid materials, *J. Opt.* **12**(12), 124001 (2010).
  72. A. Ovsianikov, S. Schlie, A. Ngezhahayo, A. Haverich, B. N. Chichkov, Two-photon polymerization technique for microfabrication of CAD-designed 3D scaffolds from commercially available photosensitive materials, *J. Tissue Eng. Regener. Med.* **1**(6), 443–449 (2007).
  73. F. Klein, B. Richter, T. Striebel, C. M. Franz, G. von Freymann, M. Wegener, M. Bastmeyer, Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture, *Adv. Mat.* **23**(11), 1341–1345 (2011).
  74. [www.microresist.de](http://www.microresist.de) (tikrinta 2016-05-20).
  75. D. M. Altpeter, Description of SU-8, [mesaplusnanolab.ewi.utwente.nl/mis/generalinfo/downloads/equipment/Delta%2020%20SU-8/Description%20of%20SU.pdf](http://mesaplusnanolab.ewi.utwente.nl/mis/generalinfo/downloads/equipment/Delta%2020%20SU-8/Description%20of%20SU.pdf) (tikrinta 2016-05-20).
  76. SU-8 3000 saugumo duomenų lapas, [cleanroom.ien.gatech.edu/media/uploads/msds/SU-8\\_3000\\_Series\\_MSDS.pdf](http://cleanroom.ien.gatech.edu/media/uploads/msds/SU-8_3000_Series_MSDS.pdf) (tikrinta 2016-05-20).
  77. R. Ghodssi, P. Lin, *MEMS materials and processes handbook*, volume 1 (Springer Science & Business Media, 2011).
  78. [www.fda.gov](http://www.fda.gov) (tikrinta 2016-05-12).
  79. [www.sartomer.com](http://www.sartomer.com) (tikrinta 2016-05-12).
  80. A. Lasagni, D. Yuan, P. Shao, S. Das, Fabrication of periodic microstructures in pentaerythritol triacrylate through femtosecond laser interference two-photon polymerization, *Adv. Eng. Mater.* **11**(7), 595–599 (2009).
  81. G. de Miguel, M. Duocastella, G. Vicidomini, A. Diaspro,  $\lambda/20$  axial

- 
- control in 2.5D polymerized structures fabricated with DLW lithography, *Opt. Express* **23**(19), 24850 (2015).
82. G. de Miguel, G. Vicidomini, M. Duocastella, A. Diaspro, Selective fluorescence functionalization of dye-doped polymerized structures fabricated by direct laser writing (DLW) lithography, *Nanoscale* **7**(47), 20164–20170 (2015).
  83. A. Athanassiou, M. Varda, E. Mele, M. Lygeraki, D. Pisignano, M. Farsari, C. Fotakis, R. Cingolani, S. Anastasiadis, Combination of microstructuring and laser-light irradiation for the reversible wettability of photosensitised polymer surfaces, *Appl. Phys. A* **83**(3), 351–356 (2006).
  84. A. J. G. Otuka, J. M. P. Almeida, V. Tribuzi, M. R. Cardoso, A. C. Hernandez, D. S. Correa, C. R. Mendonça, Femtosecond lasers for processing glassy and polymeric materials, *Mat. Res.* **17**(2), 352–358 (2014).
  85. P. Tayalia, C. R. Mendonça, T. Baldacchini, D. J. Mooney, E. Mazur, 3D cell-migration studies using two-photon engineered polymer scaffolds, *Adv. Mater.* **20**(23), 4494–4498 (2008).
  86. F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, U. Wallrabe, Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for optical MEMS, *Sensor Actuat. A-Phys.* **151**(2), 95–99 (2009).
  87. W.-C. Tian, E. Finehout, *Microfluidics for biological applications*, volume 16 (Springer Science & Business Media, 2009).
  88. D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H. Heise, Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication, *Opt. Mater.* **30**(7), 1157–1161 (2008).
  89. T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **38**(3), 415–434 (2000).
  90. D. Armani, C. Liu, N. Aluru, Re-configurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining, in *Proc. of the IEEE Micro Electro Mechanical Systems* (IEEE, 1999), 222–227.
  91. M.-C. Bélanger, Y. Marois, Hemocompatibility, biocompatibility, inflammatory and in vivo studies of primary reference materials low-density polyethylene and polydimethylsiloxane: A review, *J. Biomed. Mater. Res.* **58**(5), 467–477 (2001).
  92. C. T. Pan, Y. C. Chen, P.-H. Lin, C. C. Hsieh, F. T. Hsu, P.-H. Lin, C. M. Chang, J. H. Hsu, J. C. Huang, Lens of controllable optical field with thin film metallic glasses for UV-LEDs, *Opt. Express* **22**(12), 14411 (2014).
  93. J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane), *Electrophoresis* **21**(1), 27–40 (2000).

- 
94. J. C. McDonald, G. M. Whitesides, Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices, *Acc. Chem. Res.* **35**(7), 491–499 (2002).
  95. J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. Schueller, G. M. Whitesides, Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane), *Electrophoresis* **21**(1), 27–40 (2000).
  96. A. Werber, H. Zappe, Tunable microfluidic microlenses, *Appl. Opt.* **44**(16), 3238 (2005).
  97. J. Vila-Planas, Poly(dimethyl-siloxane) (PDMS) based micro-optical beam splitters, *Optica Pura Apl.* **45**(2), 209–213 (2012).
  98. Y. Mi, Y. Chan, D. Trau, P. Huang, E. Chen, Micromolding of PDMS scaffolds and microwells for tissue culture and cell patterning: A new method of microfabrication by the self-assembled micropatterns of diblock copolymer micelles, *Polymer* **47**(14), 5124–5130 (2006).
  99. T. Masuda, T. Anada, I. Takahashi, F. Arai, T. Fukuda, O. Suzuki, Fabrication of PDMS scaffold with controlled configurations, 2007 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (2007).
  100. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine* (Academic press, 2004).
  101. R. Lanza, R. Langer, J. P. Vacanti, *Principles of tissue engineering* (Academic press, 2011).
  102. M. Chaudhury, T. Gentle, E. Plueddemann, Adhesion mechanism of polyvinyl chloride to silane primed metal surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1**(1), 29–38 (1987).
  103. Gelest Inc., Silane coupling agents, [www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-couplingagents.pdf](http://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-couplingagents.pdf) (tikrinta 2016-05-24).
  104. <http://www.femtika.lt/software/> (tikrinta 2016-05-12).
  105. V. A. Šalna, *Optika* (Enciklopedija, 2004).
  106. J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *J. Laser Appl.* **24**(4), 042006 (2012).
  107. Y. Tang, J. Yang, B. Zhao, M. Wang, X. Zhu, Control of periodic ripples growth on metals by femtosecond laser ellipticity, *Opt. Express* **20**(23), 25826 (2012).
  108. A. Borowiec, H. K. Haugen, Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* **82**(25), 4462 (2003).
  109. R. Buividas, L. Rosa, R. Šliupas, T. Kudrius, G. Šlekys, V. Datsyuk, S. Juodkasis, Mechanism of fine ripple formation on surfaces of (se-

- 
- mi)transparent materials via a half-wavelength cavity feedback, *Nanotechnology* **22**(5), 055304 (2010).
110. J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S. V. Pandelov, Ripples revisited: Non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics, *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 891–895 (2002).
  111. S. Baudach, J. Bonse, W. Kautek, Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **69**(7), S395–S398 (1999).
  112. S. Yada, M. Terakawa, Femtosecond laser induced periodic surface structure on poly-l-lactic acid, *Opt. Express* **23**(5), 5694 (2015).
  113. Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, K. Hirao, Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses, *Phys. Rev. Lett.* **91**(24), 247405 (2003).
  114. S. Richter, C. Miese, S. Döring, F. Zimmermann, M. J. Withford, A. Tünnermann, S. Nolte, Laser induced nanogratings beyond fused silica - periodic nanostructures in borosilicate glasses and ULE<sup>TM</sup>, *Opt. Mater. Express* **3**(8), 1161 (2013).
  115. Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, P. G. Kazansky, Nano modification inside transparent materials by femtosecond laser single beam, *Mod. Phys. Lett. B* **19**(05), 225–238 (2005).
  116. K. Venkatakrishnan, B. Tan, P. Stanley, N. R. Sivakumar, The effect of polarization on ultrashort pulsed laser ablation of thin metal films, *J. Appl. Phys.* **92**(3), 1604 (2002).
  117. J.-M. Guay, A. Villafranca, F. Baset, K. Popov, L. Ramunno, V. R. Bhardwaj, Polarization-dependent femtosecond laser ablation of polymethyl methacrylate, *New J. Phys.* **14**(8), 085010 (2012).
  118. H.-B. Sun, M. Maeda, K. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, S. Kawata, Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two-photon photopolymerization, *Appl. Phys. Lett.* **83**(5), 819 (2003).
  119. S. F. Gibson, F. Lanni, Experimental test of an analytical model of aberration in an oil-immersion objective lens used in three-dimensional light microscopy, *J. Opt. Soc. Am. A* **8**(10), 1601 (1991).
  120. P. Török, P. Varga, Electromagnetic diffraction of light focused through a stratified medium, *Appl. Opt.* **36**(11), 2305 (1997).
  121. O. Haeblerlé, Focusing of light through a stratified medium: a practical approach for computing microscope point spread functions. Part I: Conventional microscopy, *Opt. Commun.* **216**(1–3), 55–63 (2003).
  122. M. J. Nasse, J. C. Woehl, Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy, *J. Opt. Soc. Am. A* **27**(2), 295 (2010).
  123. M. Gu, Effect of apodization on axial resolution with a high-aperture objective, *Proc. SPIE* **2655**, 53–61 (1996).

- 
124. [www.micro-shop.zeiss.com](http://www.micro-shop.zeiss.com) (tikrinta 2016-05-24).
125. J. Thorne, Y. Ohsako, J. Zeigler, R. Hochstrasser, Two-photon spectroscopy of polysilanes, *Chem. Phys. Lett.* **162**(6), 455–460 (1989).
126. A. Dharmadhikari, A. Sandhu, J. Dharmadhikari, A. Mishra, G. Kumar, Measurement of two-photon absorption cross-section in organic molecular salt with linear and circular polarized radiation, *Appl. Phys. B* **79**(2), 235–238 (2004).
127. M. Kauert, P. C. Stoller, M. Frenz, J. Rička, Absolute measurement of molecular two-photon absorption cross-sections using a fluorescence saturation technique, *Opt. Express* **14**(18), 8434 (2006).
128. V. V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, D. von der Linde, Multiphoton ionization in dielectrics: Comparison of circular and linear polarization, *Phys. Rev. Lett.* **97**(23), 237403 (2006).
129. [www.microchem.com](http://www.microchem.com) (tikrinta 2016-05-10).
130. Q. Sun, K. Ueno, H. Misawa, In situ investigation of the shrinkage of photopolymerized micro/nanostructures: the effect of the drying process, *Opt. Lett.* **37**(4), 710 (2012).
131. S. Kuebler, A. Narayanan, D. Karas, K. Wilburn, Low-distortion surface functionalization of polymeric microstructures, *Macromol. Chem. Phys.* **215**(16), 1533–1542 (2014).
132. S. Felton, M. Tolley, B. Shin, C. Onal, E. Demaine, D. Rus, R. Wood, Self-folding with shape memory composites, *Soft Matter*. **9**(32), 7688–7694 (2013).
133. M. Pineirua, J. Bico, B. Roman, Capillary origami controlled by an electric field, *Soft Matter*. **6**(18), 4491 (2010).
134. K.-U. Jeong, J.-H. Jang, D.-Y. Kim, C. Nah, J. H. Lee, M.-H. Lee, H.-J. Sun, C.-L. Wang, S. Z. D. Cheng, E. L. Thomas, Three-dimensional actuators transformed from the programmed two-dimensional structures via bending, twisting and folding mechanisms, *J. Mater. Chem.* **21**(19), 6824 (2011).
135. T. Campbell, S. Tibbits, B. Garrett, The programmable world, *Sci. Amer.* **311**, 60–65 (2014).
136. C. Py, P. Reverdy, L. Doppler, J. Bico, B. Roman, C. N. Baroud, Capillary origami: Spontaneous wrapping of a droplet with an elastic sheet, *Phys. Rev. Lett.* **98**(15) (2007).
137. Z. Xiong, M.-L. Zheng, X.-Z. Dong, W.-Q. Chen, F. Jin, Z.-S. Zhao, X.-M. Duan, Asymmetric microstructure of hydrogel: two-photon microfabrication and stimuli-responsive behavior, *Soft Matter*. **7**(21), 10353 (2011).
138. Y. Tian, Y.-L. Zhang, H. Xia, L. Guo, J.-F. Ku, Y. He, R. Zhang, B.-Z. Xu, Q.-D. Chen, H.-B. Sun, Solvent response of polymers for micromachine manipulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(11), 4835



- 
- (2011).
139. V. Banchelli, *Nicchie staminali ingegnerizzate tramite grafting di idrogel polimerici sulla superficie di scaffold tridimensionali fabbricati con polimerizzazione a due fotoni*, Master's thesis, Politecnico Di Milano (2013).
  140. Q. Nguyen, Y. Hwang, A. Chen, S. Varghese, R. Sah, Cartilage-like mechanical properties of poly (ethylene glycol)-diacrylate hydrogels, *Biomaterials* **33**(28), 6682–6690 (2012).
  141. A. Žukauskas, I. Matulaitienė, D. Paipulas, G. Niaura, M. Malinauskas, R. Gadonas, Tuning the refractive index in 3D direct laser writing lithography: towards grin microoptics, *Laser Photon. Rev.* **9**(6), 706–712 (2015).
  142. W.-S. Kuo, C.-H. Lien, K.-C. Cho, C.-Y. Chang, C.-Y. Lin, L. L. H. Huang, P. J. Campagnola, C. Y. Dong, S.-J. Chen, Multiphoton fabrication of freeform polymer microstructures with gold nanorods, *Opt. Express* **18**(26), 27550 (2010).
  143. C. R. Mendonca, T. Baldacchini, P. Tayalia, E. Mazur, Reversible birefringence in microstructures fabricated by two-photon absorption polymerization, *J. Appl. Phys.* **102**(1), 013109 (2007).
  144. M. Farsari, A. Ovsianikov, M. Vamvakaki, I. Sakellari, D. Gray, B. N. Chichkov, C. Fotakis, Fabrication of three-dimensional photonic crystal structures containing an active nonlinear optical chromophore, *Appl. Phys. A* **93**(1), 11–15 (2008).
  145. A. Žukauskas, M. Malinauskas, L. Kontenis, V. Purlys, D. Paipulas, M. Vengris, R. Gadonas, Organic dye doped microstructures for optically active functional devices fabricated via two-photon polymerization technique, *Lith. J. Phys.* **50**(1), 55–61 (2010).
  146. Y. Da Sie, Y.-C. Li, N.-S. Chang, P. J. Campagnola, S.-J. Chen, Fabrication of three-dimensional multi-protein microstructures for cell migration and adhesion enhancement, *Biomed. Opt. Express* **6**(2), 480 (2015).
  147. J. R. Wolter, R. Meyer, Sessile macrophages forming clear endothelium-like membrane on inside of successful keratoprosthesis, *Trans. Am. Ophthalmol. Soc.* **82**, 187 (1984).
  148. R. Langer, J. Vacanti, Tissue engineering, *Science* **260**(5110), 920–926 (1993).
  149. J. Finch, The ancient origins of prosthetic medicine, *The Lancet* **377**(9765), 548–549 (2011).
  150. E. Crubézy, P. Murail, L. Girard, J.-P. Bernadou, False teeth of the Roman world, *Nature* **391**(6662), 29–29 (1998).
  151. [www.touchbionics.com](http://www.touchbionics.com) (tikrinta 2016-05-03).
  152. K. L. Bhishagratna (ed.), *An English translation of the Sushruta Samhita based on original Sanskrit text*, volume 1 (Wilkin's Press, 1907).

- 
153. A. Ehrenfried, Reverdin and other methods of skin-grafting, *Boston Med. Surg. J.* **161**(26), 911–917 (1909).
  154. S. F. Badylak, Xenogeneic extracellular matrix as a scaffold for tissue reconstruction, *Transpl. Immunol.* **12**(3–4), 367–377 (2004).
  155. B. P. Chan, K. W. Leong, Scaffolding in tissue engineering: general approaches and tissue-specific considerations, *Eur. Spine J.* **17**(S4), 467–479 (2008).
  156. Y.-C. Huang, D. Mooney, Gas foaming to fabricate polymer scaffolds in tissue engineering, in *Scaffolding In Tissue Engineering* (Informa UK Limited, 2005), 155–167.
  157. L. Budyanto, Y. Q. Goh, C. P. Ooi, Fabrication of porous poly(l-lactide) (PLLA) scaffolds for tissue engineering using liquid–liquid phase separation and freeze extraction, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **20**(1), 105–111 (2008).
  158. J. J. Blaker, J. C. Knowles, R. M. Day, Novel fabrication techniques to produce microspheres by thermally induced phase separation for tissue engineering and drug delivery, *Acta Biomater.* **4**(2), 264–272 (2008).
  159. D. Sin, X. Miao, G. Liu, F. Wei, G. Chadwick, C. Yan, T. Friis, Polyurethane (PU) scaffolds prepared by solvent casting/particulate leaching (SCPL) combined with centrifugation, *Mat. Sci. Eng. C* **30**(1), 78–85 (2010).
  160. N. Sultana, M. Wang, PHBV/PLLA-based composite scaffolds fabricated using an emulsion freezing/freeze-drying technique for bone tissue engineering: surface modification and in vitro biological evaluation, *Biofabrication* **4**(1), 015003 (2012).
  161. S. Soliman, S. Pagliari, A. Rinaldi, G. Forte, R. Fiaccavento, F. Pagliari, O. Franzese, M. Minieri, P. D. Nardo, S. Licoccia, Multiscale three-dimensional scaffolds for soft tissue engineering via multimodal electrospinning, *Acta Biomater.* **6**(4), 1227–1237 (2010).
  162. L. Lao, Y. Wang, Y. Zhu, Y. Zhang, C. Gao, Poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite nanofibrous scaffolds fabricated by electrospinning for bone tissue engineering, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **22**(8), 1873–1884 (2011).
  163. F. O’Brien, B. Harley, I. Yannas, L. Gibson, The effect of pore size on cell adhesion in collagen-GAG scaffolds, *Biomaterials* **26**(4), 433–441 (2005).
  164. A. Matsiko, J. P. Gleeson, F. J. O’Brien, Scaffold mean pore size influences mesenchymal stem cell chondrogenic differentiation and matrix deposition, *Tissue Eng. Part A* **21**(3–4), 486–497 (2015).
  165. G. Kumar, C. K. Tison, K. Chatterjee, P. S. Pine, J. H. McDaniel, M. L. Salit, M. F. Young, C. G. Simon, The determination of stem cell fate by 3D scaffold structures through the control of cell shape, *Biomaterials* **32**(35), 9188–9196 (2011).

- 
166. C. M. Murphy, M. G. Haugh, F. J. O'Brien, The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen-glycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* **31**(3), 461–466 (2010).
167. G. C. Engelmayr, M. Cheng, C. J. Bettinger, J. T. Borenstein, R. Langer, L. E. Freed, Accordion-like honeycombs for tissue engineering of cardiac anisotropy, *Nat. Mater.* **7**(12), 1003–1010 (2008).
168. D. Espalin, K. Arcaute, D. Rodriguez, F. Medina, M. Posner, R. Wicker, Fused deposition modeling of patient-specific polymethylmethacrylate implants, *Rapid Prototyping J.* **16**(3), 164–173 (2010).
169. N. Sudarmadji, J. Tan, K. Leong, C. Chua, Y. Loh, Investigation of the mechanical properties and porosity relationships in selective laser-sintered polyhedral for functionally graded scaffolds, *Acta Biomater.* **7**(2), 530–537 (2011).
170. M. Lindner, S. Hoeges, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Smeets, R. Telle, R. Poprawe, H. Fischer, Manufacturing of individual biodegradable bone substitute implants using selective laser melting technique, *J. Biomed. Mater. Res.* **97A**(4), 466–471 (2011).
171. J. W. Lee, G. Ahn, J. Y. Kim, D.-W. Cho, Evaluating cell proliferation based on internal pore size and 3D scaffold architecture fabricated using solid freeform fabrication technology, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **21**(12), 3195–3205 (2010).
172. L. Murr, K. Amato, S. Li, Y. Tian, X. Cheng, S. Gaytan, E. Martinez, P. Shindo, F. Medina, R. Wicker, Microstructure and mechanical properties of open-cellular biomaterials prototypes for total knee replacement implants fabricated by electron beam melting, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **4**(7), 1396–1411 (2011).
173. A. Ovsianikov, S. Mühleder, J. Torgersen, Z. Li, X.-H. Qin, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, W. Holnthoner, H. Redl, R. Liska, et al., Laser photofabrication of cell-containing hydrogel constructs, *Langmuir* **30**(13), 3787–3794 (2014).
174. J. Torgersen, A. Ovsianikov, V. Mironov, N. Pucher, X. Qin, Z. Li, K. Cicha, T. Machacek, R. Liska, V. Jantsch, et al., Photo-sensitive hydrogels for three-dimensional laser microfabrication in the presence of whole organisms, *J. Biomed. Opt.* **17**(10), 105008 (2012).
175. M. T. Raimondi, S. M. Eaton, M. M. Nava, M. Laganá, G. Cerullo, R. Osellame, Two-photon laser polymerization: From fundamentals to biomedical application in tissue engineering and regenerative medicine, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* **10**(1), 56–66 (2012).
176. S. Turunen, E. Käpylä, K. Terzaki, J. Viitanen, C. Fotakis, M. Kellomäki, M. Farsari, Pico- and femtosecond laser-induced crosslinking of protein microstructures: evaluation of processability and bioactivity, *Biofabrication* **3**(4), 045002 (2011).

- 
177. Y.-L. Sun, Q. Li, S.-M. Sun, J.-C. Huang, B.-Y. Zheng, Q.-D. Chen, Z.-Z. Shao, H.-B. Sun, Aqueous multiphoton lithography with multifunctional silk-centred bio-resists, *Nat. Commun.* **6** (2015).
178. S. Engelhardt, E. Hoch, K. Borchers, W. Meyer, H. Krüger, G. E. M. Tovar, A. Gillner, Fabrication of 2D protein microstructures and 3D polymer-protein hybrid microstructures by two-photon polymerization, *Biofabrication* **3**(2), 025003 (2011).
179. T. Weiss, R. Schade, T. Laube, A. Berg, G. Hildebrand, R. Wyrwa, M. Schnabelrauch, K. Liefeth, Two-photon polymerization of biocompatible photopolymers for microstructured 3D biointerfaces, *Adv. Eng. Mater.* **13**(9), B264–B273 (2011).
180. A. Matei, M. Zamfirescu, C. Radu, E. C. Buruiana, T. Buruiana, C. Mustaciosu, I. Petcu, M. Radu, M. Dinescu, Producing ORMOSIL scaffolds by femtosecond laser polymerization, *Appl. Phys. A* **108**(1), 91–97 (2012).
181. K. Terzaki, M. Kissamitaki, A. Skarmoutsou, C. Fotakis, C. A. Charitidis, M. Farsari, M. Vamvakaki, M. Chatzinikolaidou, Pre-osteoblastic cell response on three-dimensional, organic-inorganic hybrid material scaffolds for bone tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res.* **101A**(8), 2283–2294 (2013).
182. K. Terzaki, E. Kalloudi, E. Mossou, E. P. Mitchell, V. T. Forsyth, E. Rosseeva, P. Simon, M. Vamvakaki, M. Chatzinikolaidou, A. Mitraiki, M. Farsari, Mineralized self-assembled peptides on 3D laser-made scaffolds: a new route toward 'scaffold on scaffold' hard tissue engineering, *Biofabrication* **5**(4), 045002 (2013).
183. V. Melissinaki, A. A. Gill, I. Ortega, M. Vamvakaki, A. Ranella, J. W. Haycock, C. Fotakis, M. Farsari, F. Claeysens, Direct laser writing of 3D scaffolds for neural tissue engineering applications, *Biofabrication* **3**(4), 045005 (2011).
184. M. T. Raimondi, S. M. Eaton, M. Laganá, V. Aprile, M. M. Nava, G. Cerullo, R. Osellame, Three-dimensional structural niches engineered via two-photon laser polymerization promote stem cell homing, *Acta Biomater.* **9**(1), 4579–4584 (2013).
185. B. Vagaská, L. Bacáková, E. Filová, K. Balík, Osteogenic cells on bio-inspired materials for bone tissue engineering, *Physiol. Res.* **59**(3), 309–322 (2010).
186. G. Balasundaram, D. M. Storey, T. J. Webster, Novel nano-rough polymers for cartilage tissue engineering, *Int. J. Nanomed.* **9**, 1845 (2014).
187. M. S. Zafar, N. Ahmed, Nano-mechanical evaluation of dental hard tissues using indentation technique, *World Appl. Sci. J.* **28**(10), 1393–1399 (2013).
188. A. Skarmoutsou, G. Lolas, C. A. Charitidis, M. Chatzinikolaidou,

- 
- M. Vamvakaki, M. Farsari, Nanomechanical properties of hybrid coatings for bone tissue engineering, *J. Mech. Behav. Biomed.* **25**, 48–62 (2013).
189. J. K. Deuschle, E. J. de Souza, E. Arzt, S. Enders, Nanoindentation studies on crosslinking and curing effects of PDMS, *Int. J. Mater. Res.* **101**(8), 1014–1023 (2010).
  190. I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, M. C. Tracey, Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering, *J. Micromech. Microeng.* **24**(3), 035017 (2014).
  191. R. N. Palchesko, L. Zhang, Y. Sun, A. W. Feinberg, Development of polydimethylsiloxane substrates with tunable elastic modulus to study cell mechanobiology in muscle and nerve, *PLoS ONE* **7**(12), e51499 (2012).
  192. C. T. McKee, J. A. Last, P. Russell, C. J. Murphy, Indentation versus tensile measurements of young's modulus for soft biological tissues, *Tissue Eng. Part B Rev.* **17**(3), 155–164 (2011).
  193. P. K. Yuen, H. Su, V. N. Goral, K. A. Fink, Three-dimensional interconnected microporous poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices, *Lab. Chip* **11**(8), 1541 (2011).
  194. E. Pedraza, A.-C. Brady, C. A. Fraker, C. L. Stabler, Synthesis of macroporous poly(dimethylsiloxane) scaffolds for tissue engineering applications, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **24**(9), 1041–1056 (2013).
  195. Y. Luo, R. N. Zare, Perforated membrane method for fabricating three-dimensional polydimethylsiloxane microfluidic devices, *Lab. Chip* **8**(10), 1688 (2008).
  196. M. Zhang, J. Wu, L. Wang, K. Xiao, W. Wen, A simple method for fabricating multi-layer PDMS structures for 3D microfluidic chips, *Lab. Chip* **10**(9), 1199 (2010).
  197. C. Coenjarts, C. Ober, Two-photon three-dimensional microfabrication of poly(dimethylsiloxane) elastomers, *Chem. Mater.* **16**(26), 5556–5558 (2004).
  198. T. Hasegawa, K. Oishi, S. Maruo, Three-dimensional microstructuring of PDMS by two-photon microstereolithography, *IEEE* **06**, 158–161 (2006).
  199. D.-X. Lu, Y.-L. Zhang, D.-D. Han, H. Wang, H. Xia, Q.-D. Chen, H. Ding, H.-B. Sun, Solvent-tunable PDMS microlens fabricated by femtosecond laser direct writing, *J. Mater. Chem. C* **3**(8), 1751–1756 (2015).
  200. A. M. Alshehri, K. L. N. Deepak, D. T. Marquez, S. Desgreniers, V. R. Bhardwaj, Localized nanoclusters formation in PDMS upon irradiation with femtosecond laser, *Opt. Mater. Express* **5**(4), 858 (2015).