

Исследование свойств сереброзамещенного гидроксиапатита и биоконпозиционных наноструктурированных покрытий на его основе

Аннотация

В статье изложена методика синтеза порошка сереброзамещенного гидроксиапатита, а также приведены технология и режимы плазменного напыления покрытий на его основе. Отражены результаты исследований морфологических и физико-химических параметров полученных серебросодержащих гидроксиапатитовых покрытий с использованием методов РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, оптической микроскопии, СЭМ и др.

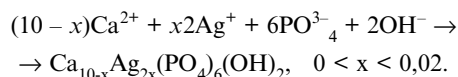
Введение

Гидроксиапатит (ГА) является одним из основных материалов, применяемых для компенсации костных дефектов различной этиологии и протяженности, поскольку обладает высокой биологической совместимостью и может применяться в составе композиционных материалов и покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов [1]-[3]. Еще одним несомненным преимуществом ГА является его способность к химическому модифицированию, а именно катионным замещениям ионами металлов [1], [2], [4]. Модифицированный, в частности сереброзамещенный, ГА (Ag-ГА) представляет особый интерес, поскольку обладает выраженной антимикробной активностью и безопасен для живых организмов [4], [5]. Ранее нами проводились исследования покрытий на основе серебросодержащего ГА, полученных методом плазменного напыления, однако для получения исходного порошка использовался метод импрегнирования, что несколько снижало антимикробную активность образцов [5].

Целями представленной работы являлись синтез и электроплазменное напыление порошка Ag-ГА с последующей идентификацией продуктов его разложения и исследованием физико-химических свойств полученных плазмонапыленных наноструктурированных Ag-ГА-покрытий.

Материалы и методы

Синтез порошка Ag-ГА проводился методом осаждения из водных растворов по реакции [4] при комнатной температуре $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности воздуха 58 %; pH раствора поддерживался на уровне 9...12:



Расчетное количество растворов нитратов кальция и серебра помещали в химический стакан с мешалкой и в течение 1 ч прикапывали раствор диаммонийфосфата. Для поддержания pH раствора добавляли NH_4OH , разведенный водой 1:10. Полученный в результате синтеза осадок оставляли на созревании на 24 ч в химическом стакане, отфильтровывали через бумажный фильтр, сушили при температуре 90...95 $^{\circ}\text{C}$, а затем для удаления остатков NH_4NO_3 в течение 2 ч при температуре 200 $^{\circ}\text{C}$ и далее в течение 6 ч при температуре 600 $^{\circ}\text{C}$ прокаливали для придания ему кристаллической структуры. Полученный порошок остужали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего размалывали в керамической ступе нажатием пестика в течение 15 мин и выполняли фракционирование с применением сит.

Для исследования морфологии и фазового состава плазмонапыленного Ag-ГА-покрытия использовались цилиндрические титановые образцы (BT1-0) высотой 1,5 мм и диаметром 6,5 мм, адгезионные характеристики определялись на плоских титановых образцах размером 10 × 30 × 2 мм.

Для подготовки поверхности образцов к напылению проводились их очистка и обезжиривание в установке ультразвуковой очистки «УЗУМИ-2» (ООО «ТРИМА», г. Саратов) в водном растворе ПАВ при температуре от 35 до 40 $^{\circ}\text{C}$ и частоте 18 кГц в течение 3 мин. Следующим подготовительным этапом был процесс воздушно-абразивной обработки, который осуществлялся при помощи аппарата «АСОЗ 1.2 МЕГА» (ООО «ВЕГА-ПРО», г. Екатеринбург) порошком электрокорунда Белэкт № 25 (ТУ 9391-094-45814830-2003) дисперсностью 250...300 мкм в течение 5 мин.

Плазменное напыление покрытий производилось на полуавтоматической установке УПН-28 (НПО «РЕМПЛАЗМА», г. Москва), режимы напыления приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурный фазовый анализ порошкообразного Ag-ГА и образцов с Ag-ГА-покрытием, сформированным электроплазменным напылением, проводился на дифрактометре «Xcalibur/Gemini A» с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K_α -излучение). Для анализа дифрактограмм применялась программная среда «Match!» («Crystal Impact», Bonn, Germany) с использованием баз данных American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) и Crystallography Open Database (COD).

Исследование ИК-спектров Ag-ГА проводилось с применением Фурье-спектрометра FT-801 (ООО НПФ «Симмекс», г. Новосибирск) в интервале волновых чисел 500...4000 cm^{-1} , таблетки с KBr.

Дополнительно порошок Ag-ГА исследовался с применением просвечивающей электронной микроскопии на спектрофотометре «Dual Atomizer Zeeman AA iCE 3500» («Thermo Scientific Inc.», USA).

Исследования морфологии поверхности образцов проводились с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 и цифрового фотоаппарата «Sony DSC-W710».

Анализ морфологии и химического элементного состава поверхности был проведен с использованием автономно-го сканирующего электронного микроскопа «MIRA 2 LMU», производство фирмы «Tescan», оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа «INCA Energy 350». Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора «INCA Energy» – 133 эВ/10 mm^2 . Способ исследования – энергодисперсионный (ЭДС). Исследования проводились в режиме вакуума порядка 10^{-2} Па.

Таблица 1

Режимы плазменного напыления покрытий

Тип порошка	Ток дуги, А	Дисперсность порошка, мкм	Расход плазмообразующего газа (аргон), л/мин	Дистанция напыления, мм
Титан	300	100...150	20	До 150
Ag-ГА	350	До 90	20	До 50

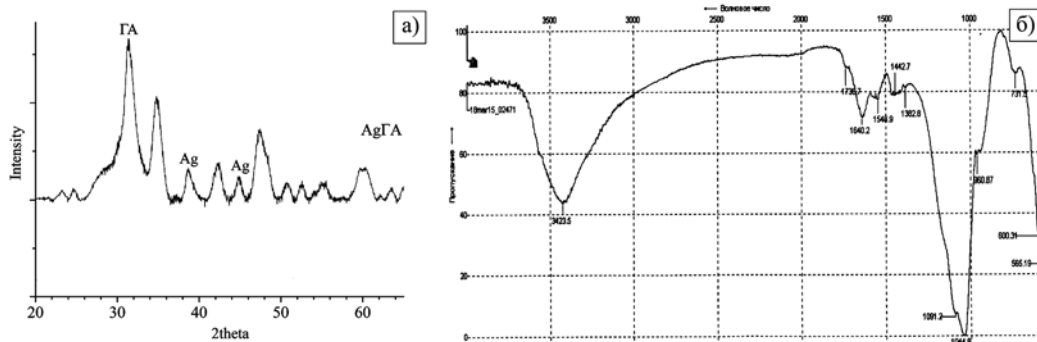


Рис. 1. Дифрактограмма (а) порошка Ag-ГА после электроплазменного напыления на титановую основу и ИК-спектр (б) порошка Ag-ГА

Адгезионные характеристики Ag-ГА-плазмонапыленного покрытия определялись методом сдвига (ГОСТ 14759-69) при помощи испытательной универсальной машины ИР 5082-100 (ООО «Импульс», г. Иваново) при скорости перемещения рабочей траверсы 0,5 мм/мин. Для определения адгезии покрытия по методу нормального отрыва сдвига образцы попарно склеивали напыленными поверхностями. В качестве клея использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ТУ 2252-003-62517430-01) с полиэтиленполиаминовым отвердителем, которая выдерживает удельные нагрузки на разрыв 35...40 МПа. Для надежного склеивания образцы прижимали друг к другу с помощью грузов и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный фазовый анализ порошка Ag-ГА выявил наличие характерных пиков, характеризующих наличие в образцах фазы гидроксиапатита и серебра (рис. 1а). ИК-анализ порошка Ag-ГА (рис. 1б) показал наличие характеристических линий валентных колебаний PO_4^{3-} – интенсивной полосы трижды вырожденных антисимметричных валентных колебаний ν_3 с максимумами 1044,8, 1091,2, 960,87 cm^{-1} , а также структурированной полосы деформационных плоскостного и внеплоскостного колебаний PO_4^{3-} (O-P-O) с максимумами 600,31 и 565,19 cm^{-1} , в основном соответствующих образцу синтетического ГА. Также имеются линии с частотами 3423,5 и 600,31 cm^{-1} , определяющие степень монокристалличности ГА [3].

По данным ПЭМ, размер частиц Ag-ГА составляет порядка 450...600 нм (рис. 2а). Частицы имеют вытянутую цилиндрическую и шаровидную формы. Замечено также, что при размоле и в процессе плазменного напыления порошок образует агломераты частиц, что предположительно связано с получением достаточно мелкой фракции порошка.

Микрофотография поверхности образцов с плазмонапыленным Ag-ГА-покрытием показана на рис. 2б. Анализ полученных изображений показал, что плазмонапыленное Ag-ГА-покрытие состоит из отдельных частиц порошка размером порядка 20...70 мкм, равномерно распределенных по всей поверхности образца. Полученное покрытие отличается менее плотной упаковкой частиц по сравнению с ГА-покрытиями, полученными при аналогичных режимах плазменного напыления [3].

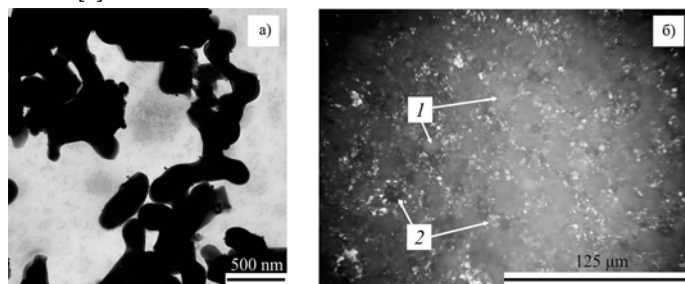


Рис. 2. Данные ПЭМ порошка Ag-ГА (а) и морфология поверхности (б) плазмонапыленного сереброзамещенного гидроксиапатитового покрытия: 1 – напыленные частицы Ag-ГА; 2 – напыленный подслой порошка титана

Данные СЭМ показывают, что поверхность плазмонапыленного Ag-ГА-покрытия состоит преимущественно из частиц округлой формы (рис. 3б), размерами порядка 50...100 мкм, а также наночастицы напыленного порошка, равномерно распределенных по всей поверхности, размерами порядка 50...100 нм (рис. 3а).

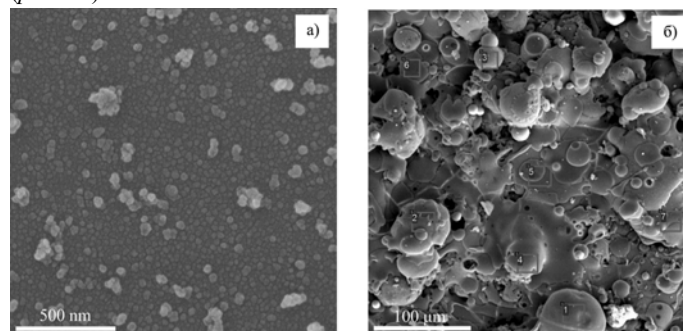


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности плазмонапыленного Ag-ГА на титановой подложке

Анализ химического элементного состава покрытий производился не менее чем в шести точках поверхности образцов (рис. 3б) и показал, что плазмонапыленное покрытие содержит преимущественно кислород, кальций, фосфор и серебро (табл. 2). Наличие серебра фиксируется на всех исследованных участках поверхности, что свидетельствует о равномерности распределения частиц серебра в плазмонапыленном покрытии.

Таблица 2

Элементный состав плазмонапыленного Ag-ГА-покрытия (% вес.)

Спектр	O	P	Ca	Ag
1	33,48	20,10	31,49	14,93
2	30,94	22,45	42,29	4,32
3	41,47	16,89	26,52	15,12
4	39,32	19,84	28,36	12,48
5	31,94	21,03	41,28	5,75
6	27,42	22,85	40,55	9,18
7	41,85	19,94	34,78	3,43
Макс.	41,85	22,85	49,74	15,12
Мин.	27,42	16,89	26,52	3,43

Адгезия определялась как среднее отношение усилия отрыва склеенных образцов к площади участка отрыва (ГОСТ 27890-88). Максимальное усилие, при котором произошел отрыв плазмонапыленного покрытия, составило 1,8 кН. Адгезия плазмонапыленного Ag-ГА-покрытия составила 7,8...8,0 МПа, что ниже средних показателей адгезии для ГА-плазмонапыленных покрытий [3]. Причем отрыв образцов произошел преимущественно внутри покрытия, что свидетельствует о снижении когезионных свойств покрытия, предположительно связанном

со сложностью получения плотноупакованного слоя напыленных частиц.

На основании проведенных исследований и анализа литературных данных можно заключить, что полученные электроплазменным напылением Ag-ГА-покрытия весьма перспективны для применения в медицинской практике, в том числе в дентальной имплантологии и травматологии, однако необходимо добиваться повышения адгезивно-когезионных характеристик за счет регулирования режимов напыления и термомеханической обработки исходных порошков.

Заключение

Проведен синтез Ag-ГА методом осаждения из водных растворов нитратов кальция и серебра, диаммонийфосфата и гидроксида аммония, подтверждена его структура методами РФА и ИК-спектроскопии. При этом размер частиц полученного сереброзамещенного ГА составил порядка 450...600 нм. Также установлено, что плазмонапыленное Ag-ГА-покрытие состоит из отдельных частиц порошка размерами порядка 20...70 мкм, равномерно распределенных по всей поверхности образца, но менее плотно упакованных по сравнению с плазмонапыленными ГА-покрытиями, вследствие чего выявлено снижение адгезивно-когезионных характеристик Ag-ГА-покрытия по сравнению с ГА-плазмонапыленными покрытиями. Установлено, что плазмонапыленное Ag-ГА-покрытие содержит преимущественно кислород, кальций, фосфор и серебро. Выявлено наличие наночастиц порошка Ag-ГА размерами порядка 50...100 нм, равномерно распределенных по всей поверхности плазмонапыленного покрытия, что скорее всего повысит биологическую активность покрытий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-02767 а, а также грантов Президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ – докторов наук МД-462.2014.8 и кандидатов наук МК-457.2014.8, стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

Список литературы:

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. № 4 (1). С. 24-47.

2. Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // Вісник СумДУ. Серія «Фізика, математика, механіка». 2007. № 2. С. 33-59.
3. Лясникова А.В., Мазанов К.В., Протасова Н.В., Верецагина Л.А., Лепилин А.В., Серянов Ю.В. Некоторые физико-химические свойства порошкового и плазмонапыленного гидроксиапатита // Клиническая имплантология и стоматология. 2000. № 3-4. С. 17-18.
4. Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Комлев В.С., Медвецкий Л., Фомин А.С., Гурин А.Н., Баринов С.М. Цинк и серебро-содержащие гидроксиапатиты: синтез и свойства // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442. № 6. С. 780-783.
5. Лясникова А.В., Лепилин А.В., Вениг С.Б., Захаревич А.М., Смирнов Д.А., Мостовая О.С. Исследования морфологии и химических свойств биокомпозиционного серебро-содержащего покрытия дентальных имплантатов // Российский стоматологический журнал. 2011. № 2. С. 6-9.

*Александра Владимировна Лясникова,
д-р техн. наук, профессор,
зав. кафедрой «Биотехнические
и медицинские аппараты и системы»,
Владимир Николаевич Лясников,
д-р техн. наук, профессор,
зав. кафедрой «Физическое материаловедение
и технология новых материалов»,
Ольга Анатольевна Маркелова,
аспирант,
Олеся Александровна Дударева,
канд. техн. наук, доцент,
Сергей Яковлевич Пичхидзе,
д-р техн. наук, профессор,
Ирина Петровна Гришина,
ассистент,
кафедра «Биотехнические
и медицинские аппараты и системы»,
Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А.,
г. Саратов,
e-mail: kafbma2011@yandex.ru*

Л.П. Ичкитидзе, С.В. Селищев, А.Ю. Герасименко, В.М. Подгаецкий

Механические свойства объемного нанокомпозитного биоматериала

Аннотация

Проведены исследования механических свойств объемных нанокомпозитов (ОНК) из биологического материала [25 % мас. бычьего сывороточного альбумина (БСА), ~ 0,4 % мас. углеродных нанотрубок (УНТ), остальное – вода], изготовленных под действием лазерного излучения. В эксперименте варьировались мощность и время облучения, концентрация и тип УНТ (однослойные и многослойные), время и температура сушки образцов. Плотность ОНК была 1200...1250 кг/м³, твердость по шкале Виккерса HV ~ 350 МПа и прочность на разрыв $\sigma \sim 35$ МПа. Твердость материала в 4...5 раз больше, чем у высушенного альбумина. Удельные твердость 0,28 МПа/(кг/м³) и прочность ~ 0,026 МПа/(кг/м³) наноматериала находятся на уровне соответствующих показателей человеческой пористой костной ткани. Предложен возможный механизм упрочнения наноматериала с образованием объемного каркаса из нанотрубок.

Введение

Высокие значения механических параметров типичны для углеродных нанотрубок (УНТ), например для однослойных УНТ (ОУНТ), модуль Юнга $E \sim 5$ ТПа [1], что на несколько порядков больше, чем для высокопрочной стали. Подобная же ситуация реализуется в многослойных УНТ (МУНТ). Кроме того, при введении УНТ в различные композиционные материалы (полимеры, керамики и т. п.), даже при весьма малой концентрации нанотрубок $C \sim 0,1$ % мас. наблюдается улучшение механических свойств материалов. Добавки УНТ так-

же повышают механические свойства различных биологических материалов. Например, при исследовании механических свойств композитного наноматериала на основе хитозана с 2 % мас. МУНТ достигнуты значения $\sigma \approx 70$ МПа, $H_V \approx 150$ МПа и $E \approx 2$ ГПа, что заметно ниже соответствующих параметров человеческой костной ткани ($\sigma \sim 150$ МПа, $H_V \approx 500$ МПа, $E \approx 15$ ГПа [2], [3]).

В медицине за последние 20 лет в качестве заполняющего материала при имплантации костной ткани обычно используется гидроксиапатит (ГАП). Механические свойства такого материала, в том числе при добавлении в него УНТ, также за-