

**Поспелов А.В., Касач А.А.,
Куницкая В.И., Курило И.И., Цыганов А.Р.**
(Белорусский государственный технологический университет)

ЗАЩИТНЫЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ WE43 НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

В зависимости от назначения ортопедические имплантаты можно разделить на следующие группы: эндопротезы суставов, пластины и винты для фиксации костей, диски для позвоночника, зубные имплантаты. В каждой из этих групп можно выделить две основные категории: имплантаты, которые должны оставаться в теле для обеспечения правильной функциональности обработанной кости (искусственные запасные части), и имплантаты для временной фиксации кости, которые обеспечивают ее механическую поддержку до момента регенерации.

В настоящее время имплантаты, предназначенные для фиксации костей, обычно изготавливаются из нержавеющей стали и сплавов титана [1]. Эти материалы были оптимизированы для данного применения и могут обеспечивать механическую поддержку при нагрузке в течение всего времени заживления кости. Однако наряду с неоспоримыми преимуществами нержавеющей стали и титановые сплавы обладают определенными недостатками, к которым можно отнести часто возникающие инфекции и аллергические реакции организма на материал имплантата, некроз мягких тканей вокруг него [2]. Кроме того, после заживления кости эти имплантаты часто требуют удаления, что влечет за собой хирургические осложнения в связи с оперативным вмешательством, а также способствует увеличению затрат на медицинское обслуживание [3]. Избежать проблем, сопряженных с проведением повторных операций по извлечению имплантатов, можно используя биорезорбируемые материалы. Такими материалами являются биополимеры, например, полилактид (PLA) [4]. Однако, полимеры обладают низкими механическими свойствами, что ограничивает их применение в качестве несущих конструкций. С этой точки зрения, металлические системы являются более предпочтительными.

Перспективным вариантом для разработки биорезорбируемых металлических имплантационных материалов является магний и его сплавы, которые характеризуются хорошей переносимостью организмом и естественной склонностью к деградации в биологических средах.

Известно [5], что без дополнительной обработки магний и его сплавы в биологических средах подвергаются быстрой коррозии, которая

протекает с водородной деполяризацией и может приводить к нарушению механической целостности имплантата до того, как произойдет заживление кости. Композиционные покрытия, состоящие из неорганического и органического (биополимерного) слоев, могут обладать высоким защитным эффектом. Биополимер поддерживает рост клеток, обеспечивает биосовместимость, контролируемую биодеградацию и защиту от коррозии. Неорганический слой улучшает механические свойства материала, биоактивность и остеоинтеграцию.

Целью данной работы было изучение антикоррозионных свойств композиционных покрытий (CaP-PLA) на легированном редкоземельными металлами сплаве магния WE43 в растворе Хэнка (pH 7.4).

Формирование конверсионных фосфатсодержащих покрытий на поверхности образцов сплава WE43 осуществляли в течение 60 мин в растворе следующего состава, моль/дм³: H₃PO₄ – 0.2; Ca(NO₃)₂ – 0.2; NaOH до pH 3. Температура раствора – 70±2°C. Формирование полимерных покрытий на поверхности образцов после фосфатирования проводили методом их окунания в 5% раствор полилактида в хлороформе. Скорость поднятия образцов из раствора PLA составляла 60 мм/мин. Сушку образцов проводили в течение 48 ч при температуре 20 ± 2°C.

Электрохимические исследования коррозии полученных образцов проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N в трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода в растворе Хэнка (pH 7.4) следующего состава, г/дм³: NaCl – 8; KCl – 0.2; CaCl₂ – 0.14; MgSO₄·7H₂O – 0.1; MgCl₂·7H₂O – 0.1; Na₂HPO₄·2H₂O – 0.06; KH₂PO₄ – 0.06; NaHCO₃ – 0.35. Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см². В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а противоиэлектрода – платиновую проволоку. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 мВ до +500 мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 0.001 В/с. Время установления стационарного потенциала – 30 мин. Температура коррозионной среды во всех опытах составляла 37±0.5°C. Измерение pH раствора Хэнка до и после коррозионных испытаний проводили с помощью автотитратора TitroLine easy.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые (ПК) исследуемых образцов в растворе Хэнка. По сравнению с исходным образцом сплава WE43 потенциал коррозии образца с композиционным покрытием CaP-PLA смещен в область более отрицательных значений на 0.20 В. Ход анодной ветви поляризационной зависимости образца WE43-CaP-PLA свидетельствует о смешанной кинетике анодного процесса. Монотонное возрастание плотности тока от $\approx 10^{-8}$ до $\approx 10^{-7}$ А/см²

при увеличении потенциала от -1.55 до -1.11 В объясняется равномерным формированием слоя продуктов коррозии, обеспечивающего высокую защитную способность композиционного покрытия.

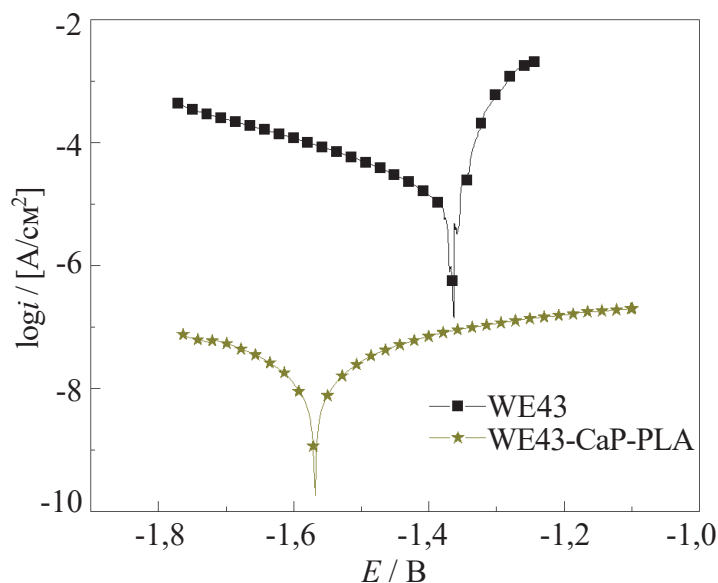


Рисунок 1 – Поляризационные кривые образцов сплава WE43 в растворе Хэнка

В таблице представлены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов в растворе Хэнка. Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 составляет $1.7 \cdot 10^{-5}$ А/см². Формирование на поверхности сплава двухслойного покрытия CaP-PLA позволяет снизить скорость коррозии магниевой подложки практически в 500 раз ($i_{\text{корр}} = 3.4 \cdot 10^{-8}$ А/см²). Высокая защитная способность покрытия CaP-PLA, вероятно, обусловлена заполнением микротрещин полимером, что приводит к уплотнению фосфатного слоя и в дальнейшем препятствует непосредственному контакту коррозионной среды с магниевой матрицей.

Таблица – Электрохимические параметры процесса коррозии образцов сплава WE43

Образец	a_k , В	b_k , В	a_a , В	b_a , В	$E_{\text{корр}}$, В	$i_{\text{корр}}$, А/см ²
WE43	-2.70 ± 0.06	-0.29 ± 0.01	-1.09 ± 0.11	0.05 ± 0.01	-1.34 ± 0.04	$1.7 (\pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
WE43-CaP-PLA	-2.55 ± 0.45	-0.12 ± 0.05	-0.20 ± 0.13	0.18 ± 0.02	-1.58 ± 0.06	$3.4 (\pm 1.1) \cdot 10^{-8}$

При нанесении слоя полилактида на поверхность предварительно фосфатированного сплава WE43 формируется двухслойное покрытие CaP-PLA. Поляризационные исследования в растворе Хэнка показали,

что скорость коррозии образца WE43-CaP-PLA снижается в ≈ 500 раз по сравнению с исходным сплавом WE43.

Предложенный способ получения биосовместимых двухслойных покрытий CaP-PLA на сплаве магния WE43 позволяет обеспечить долговременную антикоррозионную защиту сплавов магния в физиологических средах и может быть рекомендован для разработки биоразлагаемых имплантационных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibbons, D. Introduction to medical implant materials / D. Gibbons // ASM Handbook - Materials for medical devices.: ASM International. – 2012. – Vol. 23.

2. Ratner, B.D. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. / B.D. Ratner [et al.]. – Academic Press. – 1997. – 497 p.

3. Staiger, M.P. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review / M. P. Staiger [et al.] // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27. – P. 1728–1734.

4. Denkena, A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – Adjusted surface and subsurface properties by machining Processes / A. Denkena, B. Lucas // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 2007. – Vol. 56. – P. 113-116.

5. Kharitonov, D. Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions / D. Kharitonov [et al.] // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 190, 109664.

УДК 678.21

Карманова О.В., Ронжин А.В., Голякевич А.А.

(Воронежский государственный университет инженерных технологий)

Тихомиров С.Г.

(ООО «Совтех»)

Лешкевич А.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АКТИВАТОРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

Практически все рецептуры резиновых смесей на основе каучуков общего назначения содержат активатор вулканизации оксид цинка, который обеспечивает образование повышенного количества поперечных связей различной силы и природы, что обуславливает формирование прочной сетчатой структуры вулканизата [1]. Широкое применение