

УДК 666:546.41 185

Дорошенко А.Е., Крутько В.К.,
Мусская О.Н., Кулак А.И.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЙФOSФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА В СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Введение. В настоящее время в клинической практике широко используются синтетические биоматериалы для замены костной ткани на основе кальцийфосфатов (КФ), в частности гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, что связано с его сходством с минеральной компонентой костной ткани [1], биосовместимостью и биоактивностью. Брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является метастабильной в физиологических условиях КФ фазой [2], что позволяет его использовать в качестве матрицы для роста слоев ГА. Брушитное покрытие на имплантате значительно повышает его сродство к кости. Метод электрохимического осаждения позволяет получать однородные КФ покрытия на токопроводящих подложках при комнатной температуре [3]. Электрохимические реакции, протекающие на катоде, приводят к локальному повышению значения рН и последующему зарождению и росту КФ.

Электрохимический синтез КФ с использованием высокомолекулярных соединений является одним из способов регулирования их фазового состава, структуры и физико-химических свойств. Формирование структуры КФ происходит при взаимодействии ионов кальция с отрицательно заряженными функциональными группами высокомолекулярного соединения (гидроксильными, карбоксильными, сульфатными и др.). Такой механизм взаимодействия исходных компонентов в определенной мере подобен процессу биоминерализации при остеогенезе [4].

Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из наиболее широко используемых полимеров в биомедицинской инженерии и фармацевтической технологии благодаря своей биосовместимости, способности образовывать сшитые структуры, а также простой структуре, которую можно легко адаптировать в зависимости от цели применения [5].

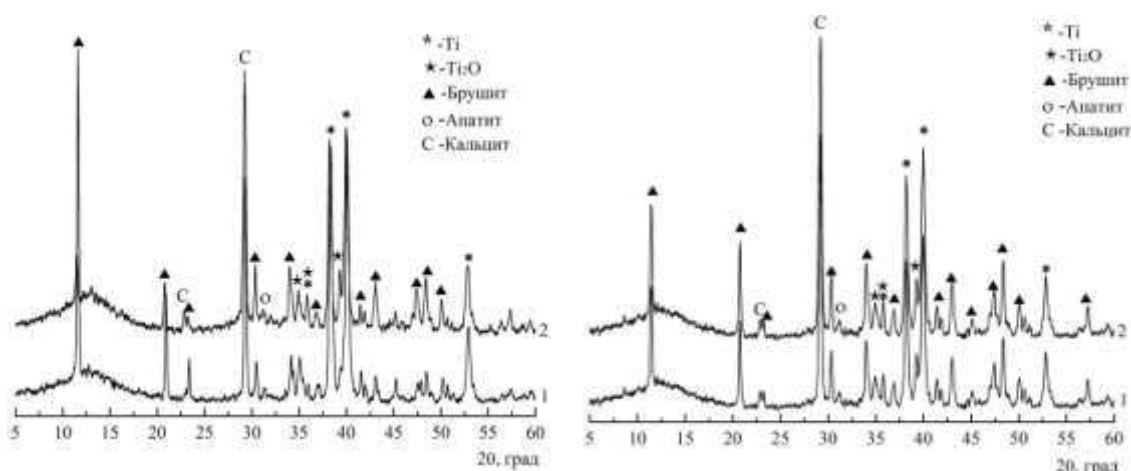
Целью данной работы являлось получение и исследование КФ покрытий, их состава и структуры поверхности в условиях электрохимического синтеза в присутствии ПВС.

Экспериментальная часть. Электрохимическое осаждение проводили в условиях постоянной плотности тока в электролите 0,776 М CaCO_3 / 0,332 М $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Carl Roth $\geq 99\%$, р.а.), при величине рН 5, комнатной температуре и постоянном перемешивании. Электроосаждение проводили с использованием системы электрофореза «CONSORT NV» (Бельгия) в электролитической ячейке с электролитом объемом 50 мл. В качестве анода и катода использовали титан (ВТ 1–0), который предварительно очищали механически и обезжировали этиловым спиртом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $Cu_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ с использованием баз данных ICDD PDF-2.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия).

Результаты и обсуждение. Процесс электрохимического синтеза протекал интенсивно, сопровождался выделением большого количества газа и образованием значительного количества мелкодисперсного осадка в объеме электрохимической ячейки. На титане из электролита CaCO_3 / $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ осаждались плотные и неоднородные покрытия. Осадок кроме не прореагировавшего карбоната кальция модификации кальцит содержал брушит и апатит.



а

б

1– 20 mA/cm^2 ; 2– 30 mA/cm^2 ;

Рисунок 1 – Рентгендифрактограммы КФ покрытий, электроосажденных в течение 10 мин при различных плотностях тока без (а) и в среде 0,005% ПВС (б)

Толщина и масса покрытий возрастала до 7 мг пропорционально увеличению плотности тока до 30 mA/cm^2 и времени осаждения до 20 мин. С увеличением времени осаждения КФ покрытие становится более неоднородным, его толщина и размер кристаллитов увеличиваются. Установлено, что КФ покрытия, полученные из электролита $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, помимо фазы брусита содержат карбонат кальция модификации кальцит и апатит (рисунок 1 а). Кроме того, на рентгендифрактограмме появляются пики оксида титана, что может свидетельствовать о частичном окислении титановой подложки. Введение 0,005–0,010% ПВС в электролит $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ не приводит к существенному изменению фазового состава КФ покрытия (рисунок 1 б). В присутствии ПВС процесс электроосаждения замедляется, количество непрореагировавшего карбоната кальция в покрытии увеличивалось, а брусита уменьшалось.

На СЭМ изображении КФ покрытия, электрохимически осажденного без ПВС видно (рисунок 2 а), что покрытие состоит из пластинчатых кристаллов брусита размером $(2,6\text{--}3,0) \times (3,0\text{--}4,0) \text{ мкм}$, ориентированных перпендикулярно титановой подложке, в которые внедрены конгломераты размером от 20 мкм и более аморфной фазы кальцита и апатита.

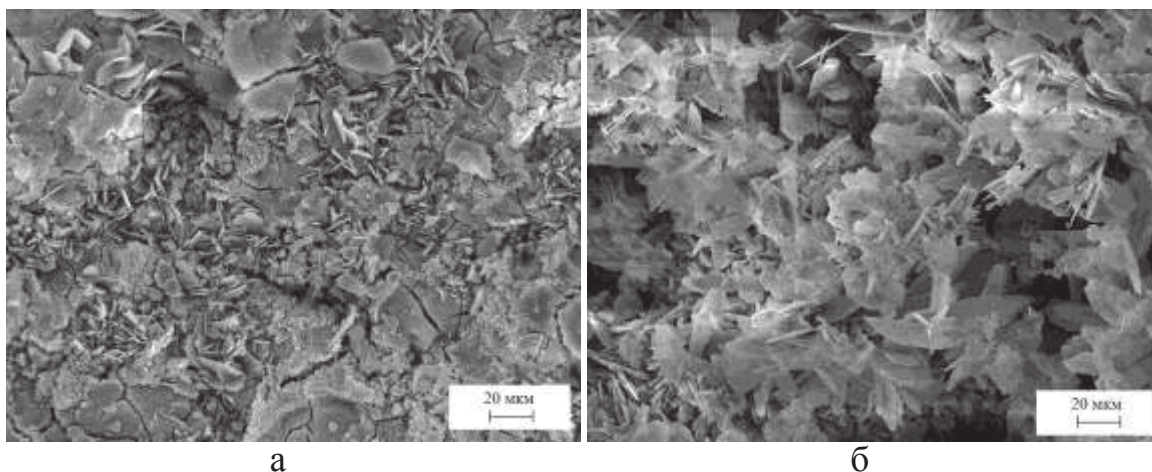


Рисунок 2 – СЭМ изображения КФ покрытий, электроосажденных при 40 mA/cm^2 в течение 10 мин (а) и при 20 mA/cm^2 в течение 20 мин в среде 0,01% ПВС (б)

Согласно СЭМ (рисунок 2 б) высокопористое покрытие, электрохимически осажденное в присутствии 0,01% ПВС, в основном состоит из рыхлых пластинчатых кристаллитов размером до 20 мкм, хаотично ориентированных относительно титановой подложки.

Вывод. Таким образом, в гальваностатическом режиме при $20\text{--}40 \text{ mA/cm}^2$ в течение $10\text{--}20$ мин в электролите $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

при $Ca/P=1,67$ осаждаются композитные КФ покрытия, состоящие из брушита, карбоната кальция модификации кальцит и апатита. Введение в такой электролит 0,005–0,010% ПВС приводит к разрыхлению поверхности покрытия.

Результаты работы имеют важное значение для развития как фундаментальных исследований, так и совершенствования технологических методов получения имплантатов, используемых для замены поврежденных костных тканей. Дальнейшие исследования в этой области позволят улучшить имеющийся метод электрохимического осаждения КФ покрытий на титане и повысить их адгезию к подложке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Basu, S. Unravelling doped biphasic calcium phosphate: synthesis to application / S. Basu, B. Basu // *ACS Applied Bio Mater.* – 2019. – Vol. 12. – P. 5263–5297.
2. Ren D. Amelogenin affects brushite crystal morphology and promotes its phase transformation to monetite / D. Ren [et al.] // *Crystal Growth Design.* – 2016. – Vol. 9. – P. 4981–4990.
3. Kuo, M. C. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature / Kuo M. C., Yen S. K. // *Materials Science and Engineering: C.* – 2002. – Vol. 20. – P. 153–160.
4. Timofejeva, A. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine / A. Timofejeva, M. D'Este, D. Loca // *European Polymer Journal.* – 2017. – Vol. 95. – P. 547–565.
5. Крутько, В.К. Электрохимическое осаждение апатит-полимерных покрытий на поверхности титана / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская // *Межвуз. Сб. научн. трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».* Тверь. – 2015. – Вып. 7. – С. 322–328.