

А.А. Касач, ассист.; В.М. Кононович, науч. сотр.;  
Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук;  
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ХИТОЗАН – $g\text{-C}_3\text{N}_4$ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ AZ91

В современной костной имплантологии и сердечно-сосудистой хирургии достаточно широко применяются биоразлагаемые имплантаты, которые способны постепенно деградировать и замещаться тканями организма. Такой подход в хирургии помогает минимизировать вызванное имплантатом воспаление окружающей ткани и исключает необходимость повторного хирургического вмешательства по их удалению.

Наиболее перспективными биоразлагаемыми материалами для изготовления имплантатов являются магниевые сплавы ввиду их высокой биосовместимости, достаточно высокой механической прочности и приемлемой скорости биodeградации [1–2]. Также следует отметить, что значения плотности и упругости магниевых сплавов близки по характеристикам к кортикальной кости человека. Характеризуясь биобезопасностью и хорошим профилем биосовместимости, магний также является одним из важнейших микроэлементов в организме человека, участвующим в различных ферментативных реакциях и играющим важную роль в энергетическом обмене.

При получении имплантатов с требуемыми характеристиками по коррозионной устойчивости и биосовместимости, а также антибактериальными свойствами перспективным является использование различных биополимеров в качестве функциональных покрытий сплавов магния [1–2].

В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез композиционных конверсионных покрытий хитозан– $g\text{-C}_3\text{N}_4$  на сплаве магния AZ91 и исследование их структуры, фазового состава, бактерицидных свойств, а также изучение *in vitro* коррозионной устойчивости полученных покрытий в натрий-фосфатном буфере.

Покрытия хитозан– $g\text{-C}_3\text{N}_4$  получали методом погружения образцов сплава магния AZ91 в предварительно приготовленную водную суспензию хитозана, содержащую наночастицы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в количестве 0, 10, 20, 30, 40 и 50 г/дм<sup>3</sup>.

Для приготовления суспензии использовали порошок хитозана (NANOSHEL) с молекулярной массой (50–190 кДа). Для синтеза на-

ночастиц  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  методом пиролиза в качестве прекурсора применяли карбамид (марки «ч.д.а»).

Сушка образцов сплава AZ91 с нанесенными покрытиями осуществлялась в течение 2 ч при комнатной температуре, а затем – 1–2 ч в сушильном шкафу при температуре 50°C.

Далее по тексту образцы сплавов с полученными покрытиями обозначены как chit,  $10\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $20\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $30\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $40\text{C}_3\text{N}_4$  и  $50\text{C}_3\text{N}_4$  в зависимости от содержания наночастиц нитрида углерода в приготовленных суспензиях.

Изучение структуры поверхности полученных образцов проводилось с помощью электронного микроскопа JSM-5610 LV (Jeol Ltd.), оснащенного модулем химического рентгеноспектрального анализа JED-2201 (Jeol Ltd.). Установлено, что поверхность сплава AZ91 обладает мелкозернистой структурой с равномерно распределенными частицами интерметаллидов  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Покрытие образца сплава с нанесенным конверсионным покрытием на основе хитозана представляет собой однородную пленку с незначительным количеством дефектов в виде глобул, размер которых варьируется от 30 до 50 мкм. Покрытия  $10\text{C}_3\text{N}_4$  включают единичные агрегаты размером 10–50 мкм. По мере увеличения в составе покрытий содержания частиц  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  наблюдается повышение количества образующихся агрегатов. Поверхность покрытий  $40\text{C}_3\text{N}_4$  и  $50\text{C}_3\text{N}_4$  характеризуется пористой структурой и высокой удельной поверхностью.

Изучение фазового состава полученных образцов с помощью рентгеновского дифрактометра Discover D8 (Bruker) позволило идентифицировать фазы  $\alpha\text{-Mg}$  и интерметаллида  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{11}$ . В составе покрытий  $30\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $40\text{C}_3\text{N}_4$  и  $50\text{C}_3\text{N}_4$  идентифицируется кристаллическая фаза нитрида углерода. Следует отметить, что на всех дифрактограммах отсутствуют рефлексы, характерные для фазы хитозана, что может свидетельствовать о его рентгеноаморфности.

Известно, что смачивание поверхности является важной характеристикой имплантационных материалов, так как влияет на адгезию и рост клеток организма. Исследование гидрофильных свойств полученных покрытий позволило установить, что краевой угол смачивания покрытия, полученного на основе чистого хитозана, водой составляет 82°. Модификация хитозана частицами  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  приводит к гидрофилизации его поверхности, при этом краевой угол смачивания покрытий  $10\text{C}_3\text{N}_4$  и  $20\text{C}_3\text{N}_4$  водой составляет 58° и 43° соответственно. На покрытиях, характеризующихся более высоким содержанием наночастиц  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , наблюдается полное смачивание.

Защитные свойства полученных покрытий оценивались с помощью методов линейной вольтамперометрии и электрохимической им-

педансной спектроскопии.

Установлено, что потенциал коррозии сплава AZ91 в натрий-фосфатном буфере (НФБ) составляет  $-1,45$  В. Потенциал коррозии образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана смещен на  $10-70$  мВ в более электроотрицательную область по сравнению с образцом сплава AZ91. Плотность тока коррозии сплава магния AZ91 в исследуемой среде составляет  $1,93 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Покрытие chit способствует снижению скорости коррозии в 2,64 раза. Модификация хитозана наночастицами g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35 %. Увеличение концентрации частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> свыше 30 г/дм<sup>3</sup> в суспензии хитозана, используемой для получения покрытия, не приводит к дальнейшему повышению защитных свойств формируемых покрытий.

Анализ спектров импеданса в виде диаграмм Найквиста исследуемых образцов в растворе НФБ позволили установить, что покрытия на основе хитозана уплотняют коррозионный слой, образующийся на границе раздела фаз подложка | покрытие.

Таким образом, по результатам проведенных исследований разработана методика получения композиционных конверсионных покрытий хитозан-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на сплаве магния AZ91. Установлено, что конверсионное хитозановое покрытие снижает скорость коррозии сплава AZ91 в натрий-фосфатном буфере в 2,64 раза. Модификация хитозановой матрицы наночастицами g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> способствует гидрофилизации поверхности, а также увеличению ее защитной способности на 20–35 %. Установлено, что полученные композиционные конверсионные покрытия обладают ярко выраженным бактериостатическим действием по отношению к штамму бактерий *E. coli*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings / A. S. Gnedkov [et al.] // Corros. Sci. – 2021. – Vol. 182, № December 2020. – P. 109254.

2. Improving biocompatibility and corrosion resistance of anodized AZ31 Mg alloy by electrospun chitosan/mineralized bone allograft (MBA) nanocoatings / M. Rahimi [et al.] // Surf. Coatings Technol. – 2021. – Vol. 405, № August 2020. – P. 126627.