

CaP–PLA– GNT–MET	1,37	0,44	-3,73	-0,34	-1,49	$2,77 \cdot 10^{-7}$
---------------------	------	------	-------	-------	-------	----------------------

Формирование композиционных полимерных покрытий, содержащих пустые (CaP–PLA–GNT) и заполненные метионином нанотрубки галлуазита (CaP–PLA–GNT–MET) позволяют снизить скорость коррозии образца в 30 раз ($i_{\text{корр}} = 5,19 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$), и практически в 60 раз по сравнению с исходным сплавом ($i_{\text{корр}} = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$).

Высокая защитная способность композиционных полимерных покрытий, вероятно, обусловлена заполнением микротрещин фосфатного защитного слоя, что приводит к его уплотнению и в дальнейшем препятствует непосредственному контакту коррозионной среды с магниевой матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

1. DebRoy T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 92. – P. 112–224.
2. Hermawan H. Updates on the research and development of ab-sorbable metals for biomedical applications // Progress in Biomaterials. – 2018. – Vol. 7. – P. 93–110.
3. Esmaily M. et al. A detailed microstructural and corrosion analysis of magnesium alloy WE43 manufactured by selective laser melting // Additive Manufacturing. – 2020. – Vol. 35. – P. 101321.

УДК 544.653.22

А.В. Поспелов, науч. сотр.;
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
А.А. Касач, ассистент, канд. хим. наук;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
А.Р. Цыганов, академик
(БГТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЛАКТИД-БИОСТЕКЛО НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

Увеличение продолжительности жизни и численности населения Земли сопровождаются ростом рисков, связанных с ухудшением здоровья людей, в том числе с переломами и заболеваниями костей. Очевидно, что данная тенденция приводит к существенному увеличению спроса на материалы, используемые в качестве ортопедических имплантатов.

В случае переломов костей текущая стандартная процедура заключается в фиксации сломанной части до ее полного заживления и последующего удаления фиксирующего устройства при проведении повторной операции. Хирургическое удаление имплантата не только травматично для организма человека, может сопровождаться осложнениями и рисками заражения, но и существенно увеличивает затраты на здравоохранение, а также срок восстановления пациента. Решением проблем, позволяющим избежать повторной операции, является использование материалов для «временной» фиксации кости или костнозамещающих материалов [1], биорезорбирующихся с той же скоростью, что и скорость восстановления костной ткани [2].

Перспективным биорезорбируемым материалом для изготовления ортопедических имплантатов является магний и его сплавы. Однако высокая скорость коррозии магния напрямую влияет на механическую стабильность и целостность имплантата, которые необходимо поддерживать до тех пор, пока кость не образовалась и не минерализовалась до полного достижения ее естественных несущих свойств. Кроме того, слишком быстрая биодеградация магния в физиологических средах сопровождается образованием большого количества водорода, что, в свою очередь, приводит к накоплению газа в мягких тканях пациента [3].

Снизить скорость коррозии/биодеградации магния и его сплавов в физиологических средах организма позволяет нанесение на его поверхность различных функциональных покрытий. Кроме того, некоторые покрытия могут стимулировать процессы заживления вблизи имплантата.

К основным способам формирования на поверхности магния и его сплавов как неорганических, так и органических функциональных покрытий можно отнести химические методы осаждения. Так, методом конверсии могут быть получены покрытия на основе двухводного гидрофосфата кальция (CaP), которые помимо высокой химической устойчивости в физиологических средах обладают остеокондуктивными свойствами, что позволяет им постепенно замещаться вновь образующейся тканью [4].

В настоящее время в биоинженерии широкое распространение получил такой биоразлагаемый и биосовместимый органический материал, как полилактид (PLA), обладающий механическими свойствами, схожими со свойствами мягких тканей человека [5]. Модификация полимерной полилактидной матрицы различными биосовместимыми наполнителями и наноконтейнерами для лекарственных препаратов

позволяет получать композиционные материалы медицинского назначения с уникальными свойствами. Перспективной модифицирующей добавкой для имплантационных материалов является биоактивное стекло на основе кремнезема (БС), которое дает более прочные связи с костной тканью, чем искусственный гидроксипатит [6].

Цель работы – формирование композиционных покрытий на поверхности магниевого сплава AZ91 на основе полилактида, модифицированного биоактивным стеклом (БС) и исследование его состава, структуры и защитных свойств.

В качестве объекта исследования использовали сплав магния AZ91. Элементный состав сплава AZ91, масс. %: Al – 8,6; Zn – 0,8; Mn – 0,1; Si – 0,06; Cu – 0,04; Mg – остальное. Перед нанесением покрытий образцы сплава размером 20×20×5 мм шлифовали в среде этанола с последовательным использованием наждачной бумаги различной зернистости (P800–P2000), после чего подвергали ультразвуковой очистке в 96 % этаноле в течение 5 мин.

Формирование конверсионных фосфатсодержащих покрытий на поверхности образцов сплава AZ91 (образец CaP) 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 °С.

Для улучшения биоактивности формируемых покрытий в качестве модифицирующей добавки использовали биоактивное стекло следующего состава, масс. %: Na₂O – 25,4; Al₂O₃ – 2,5; SiO₂ – 49,1; P₂O₅ – 1,7; CaO – 8,7; ZnO – 12,6. Формирование полимерных покрытий на поверхности образцов после предварительного фосфатирования проводили методом их окунания в 5 % раствор полилактида в хлороформе (образец CaP–PLA), а также в 5 % раствор полилактида в хлороформе, содержащий мелкодисперсные частицы биоактивного стекла (образец CaP–PLA–БС (10 %)). Сушку образцов с нанесенным покрытием PLA проводили в течение 48 ч при температуре 20 ± 2 °С.

Элементный состав и структуру поверхности исследуемых образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой элементного анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония).

На рис. 1 представлены СЭМ изображение полученных покрытий. Поверхность сплава AZ91 со сформированным конверсионным покрытием (образец CaP) характеризуется плотной глобуловидной (20–80 мкм) и кристаллической структурой с разветвленными границами зерен (рис. 1 а). Погружение предварительно фосфатированного образца AZ91 (образец CaP) в 5 % раствор полилактида приводит к формированию на его поверхности сплошного полимерного покрытия

(рис. 1 б). Погружение предварительно фосфатированного образца AZ91 (образец CaP) в 5 % раствор полилактида, наполненного мелко-дисперсными частицами БС, приводит к формированию композиционного полимерного покрытия с включениями размером 10–50 мкм (рис. 1 в).

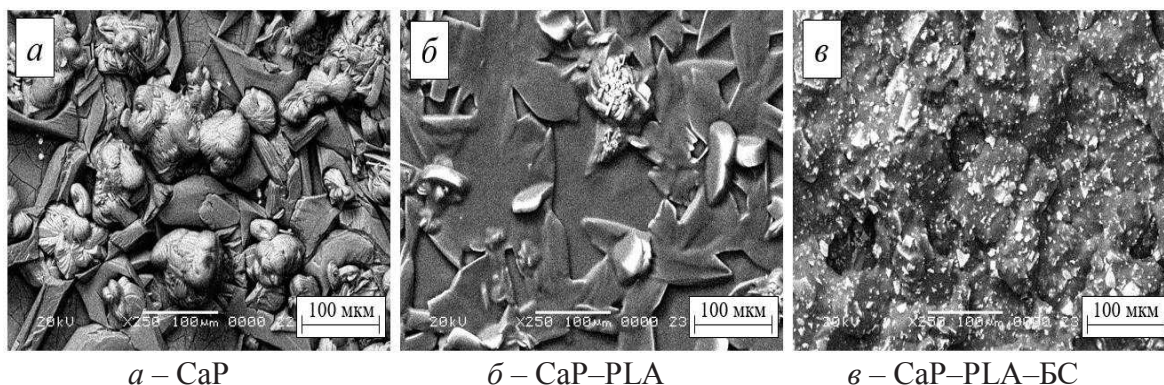


Рисунок – ЭМ изображения поверхности образцов сплава AZ91 с сформированными покрытиями

Качественный и количественный EDX анализ приведен в табл. 1. В составе полученного композиционного покрытия присутствует незначительное количество Al, Si, Ca и Zn. Это обусловлено встраиванием БС в матрицу полимера.

Таблица – Данные EDX анализа поверхности образцов сплава AZ91 с сформированными покрытиями (область сканирования 100×100 мкм)

Образец	Элементный состав, масс. %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca	Zn
CaP	–	–	–	0,1	5,5	–	27,2	–	67,2	–
CaP-PLA	53,1	44,3	–	–	0,2	–	0,8	0,4	1,3	–
CaP-PLA- БС 10 %	52,8	43,1	1,2	–	0,1	1,5	0,1	0,2	0,4	0,6

Предварительное фосфатирование приводит к формированию на поверхности сплава AZ91 защитного покрытия (CaP), способствующее снижению скорости коррозии сплава в растворе Хэнка практически в 10 раз. Нанесение на фосфатированную поверхность сплава AZ91 полилактида и полилактида, наполненного биоактивным стеклом, приводит к снижению скорости коррозии в растворе Хэнка в ≈ 100 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heise S., Virtanen S., Voccaccini A. Tackling Mg alloy corrosion by natural polymer coatings - A review // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2016. – Vol. 104 (10). – P. 2628–2641.

2. Peng W., Lili T., Ke Y. Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Bioadaptability: A Review // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2016. – Vol. 32 (9). – P. 827–834.

3. Li X., Liu X., Wu S., Yeung K.W.K., Zheng Y., Chu P.K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface // *Acta Biomater.* – 2016. – Vol. 45. – P. 2–30.

4. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // *Acta Biomater.* – 2012. – Vol. 8. – P. 2442–2455.

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

6. Patel N., Best S.M., Boneld W., Gibson I.R., Hing K.A., Damien E., Revell P.A. A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2002. – Vol. 13(12). – P. 1199–1206.

УДК 621.794.61

А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук; А.А. Ширвель, магистрант;
Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук; А.В. Поспелов, науч. сотр.;
Д.С. Дорощук, инж. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЭО ТИТАНА НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

В современной медицине титан и его сплавы широко используются в качестве имплантатов благодаря таким свойствам, как биосовместимость, высокая трещино- и коррозионная стойкость, усталостная и удельная прочность, относительно невысокий модуль упругости, а также низкая токсичность. Однако поверхность титана характеризуется невысокой биоактивностью и остеоинтеграцией, что приводит к низкой скорости роста новой костной ткани [1–3].

Одним из способов повышения биоактивности и обеспечения прочного соединения костной ткани с имплантатом является нанесение на его поверхность кальций-фосфатных покрытий, которые имеют высокое биологическое сродство к кости [4]. Для получения таких покрытий используют различные физические и химические методы [1–4], среди которых наиболее перспективным является плазменно-