Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 544.72.05:546.82-661.635.41:617.3;53.086

ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ИЛИ ОРГАНИЧЕСКИМ СКАФФОЛДОМ

А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, И.Г. Григоров, Н.А. Сабирзянов
*ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
chemi4@rambler.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.536

Аннотация: Авторами работы предложен новый способ исследования микроструктуры биокomпозитов с металлической или органической матрицей методом сканирующей электронной микроскопии. Построены 3D–изображения высокопористых ячеистых образцов с ГАП-покрытием с помощью программы ScanMaster. Получены плоскостные и пространственные морфометрические характеристики исследуемых объектов имплантологического назначения.

Ключевые слова: высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), гидроксиапатит (ГАП), покрытия, биокomпозиты, сканирующая электронная микроскопия.

1. Введение

Создание биоактивных материалов для имплантологических целей – одно из важнейших направлений современного неорганического материаловедения. На разных этапах его развития восстановительной хирургии были предложены различные материалы. К сегодняшнему дню сформулированы требования, которым они должны отвечать, и определены подходы, обеспечивающие успешное решение поставленной задачи. Объективная оценка материалов, нашедших себе применение в костнозаместительной хирургии, позволяет поставить на первое место биоактивные композиты, представляющие собой металлическую матрицу, покрытую слоем биоактивного материала, во избежание контакта металла с организмом и приданию имплантату osteoconductive свойств. Так как взаимодействие организма с имплантатом происходит через поверхность, то именно ее параметры определяют возможность использования его в медицине. Основными инструментами для исследования морфологических особенностей биокomпозитов являются методы сканирующей микроскопии. Последние дают возможность получать достаточно полную информацию о поверхности имплантата. Но для оценки высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) необходимо иметь представление о трехмерной структуре, характерной для данных образцов.

Разработка методик исследования трехмерных микрообъектов – одна из важнейших задач в скрининге биоматериалов. В настоящей работе показана перспектива изучения ВПЯМ путем реконструкции

3D-изображения на основе 2D-данных, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2. Материалы и методы

В качестве матричной основы имплантата были использованы пористый титан (пористость 45 %), никелид титана, а также полимерный материал (ПМ) [1]. Для биоактивного покрытия была синтезирована суспензия гидроксиапатита (ГАП) [2]. $NiTi$ получали из пористого никеля путем покрытия его слоем титана методом ионно-плазменного напыления [3]. С помощью электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов было установлено, что титан покрывает поверхность трехмерной структуры никеля полностью с последующей диффузией его по всей толщине никелевого скелета, образуя поверхностный слой биметаллического соединения титана и никеля (см. рис. 1). Для покрытия металлических и полимерной матриц использовали разработанные авторами способы: вакуумное импрегнирование, вакуумное импрегнирование, дополненное центрифугированием, и ультразвуковую (УЗ) обработку [4-6].

Рис. 1. СЭМ-изображения ВПЯМ из Ni (а) и Ni , покрытого Ti (б).

Количество сорбированного ГАП за одну стадию обработки (Δm) определяли по разнице массы до нанесения покрытия (m_s) и после нанесения (m_f) во всех вышеприведенных методиках для всех исследуемых матриц. Для более корректной оценки сорбции, чтобы исключить увеличение веса полимерного образца за счет его гигроскопичности, все эксперименты по нанесению ГАП предварялись «холостым» опытом с водой.

Поверхностные характеристики оценивали методом БЭТ низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t),

Micromeritics. Предварительно на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics проводили дегазацию образцов при $T = 200^{\circ}\text{C}$ 1 час. Морфологию поверхности образцов, покрытых ГАП, изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM 6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300\,000$, разрешающая способность которого 3,0 нм при 30 кВ). 3D-изображение формировали из 2D с помощью дополнительного использования функции 2/3 (Create 3D by 2D) программы ScanMaster, управляющей работой сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) CMM-2000 AT [7].

3. Результаты и обсуждение

Проведенные ранее исследования [4-6] позволяют охарактеризовать процесс нанесения покрытия методом вакуумного импрегнирования как наиболее эффективный в случае металлической матрицы. Заполнение ГАП пор металлического скаффолда при пятикратной обработке приводит к увеличению массы образца ($\Sigma\Delta m$) до 37,29 % в случае *NiTi* и 13,53 % для пористого титана (пористость 45 %). Данный способ покрытия обеспечивает дозированное заполнение матрицы биоактивным компонентом и может быть рекомендован для практического применения. Модифицирование его центрифугированием или замена УЗ обработкой не дают равномерного и прочного ГАП-покрытия [6].

Хотя ПМ уступает по своим механическим характеристикам биоинертным и прочным титану и его никелиду, но, тем не менее, представляет собой интересный объект исследования, поскольку образующийся органоминеральный комплекс (ОМК) полимер-ГАП является биосовместимым материалом с детоксицирующими свойствами [8]. Однако необходимо отметить, что использование метода вакуумного импрегнирования при нанесении покрытия на ПМ приводит к ее разрушению. Для полимерной матрицы эффективным способом является УЗ обработка, причем только однократное ее применение. Последующие обработки ультразвуком приводят сначала к разрушению уже нанесенного слоя ГАП, а затем и самой матрицы (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Результаты ультразвуковой обработки ПМ водой и ГАП ($T = 25^{\circ}\text{C}$, 1 час)

Наполнитель	№ опыта	m_s , г	m_f , г	Δm , г	Δm , %	$\Sigma\Delta m$, г	$\Sigma\Delta m$, %
Вода	1	0,05345	0,05315	-0,00030	-0,56	-0,00030	-0,56
	2	0,05315	0,05100	-0,00215	-4,05	-0,00245	-4,58
	3	0,05100	0,05000	-0,00100	-1,96	0,00345	-6,45
ГАП	1	0,06555	0,07745	0,01190	18,15	0,01190	18,15
	2	0,07745	0,07100	-0,00645	-8,32	0,00545	8,31
	3	0,07100	0,06300	-0,00800	-11,27	-0,00255	-3,89

Вероятно, по мере роста толщины покрытия взаимодействие между молекулами ГАП превалирует над сорбционными процессами в пограничном слое, что также можно наблюдать при всех способах обработки ПМ с той лишь разницей, что матрица либо теряет ГАП-покрытие (см. Таблицу 2), либо, в зависимости от жесткости обработки (УЗ, центрифугирование), механически разрушается (см. Таблицы 1 и 3).

Таблица 2. Результаты пропитки ПМ водой и ГАП без механического воздействия ($T = 25^\circ\text{C}$, 1 час)

Наполнитель	№ опыта	m_s , г	m_f , г	Δm , г	Δm , %	$\Sigma \Delta m$, г	$\Sigma \Delta m$, %
Вода	1	0,11220	0,11220	—	—	—	—
	2	0,11220	0,11220	—	—	—	—
	3	0,11220	0,11220	—	—	—	—
ГАП	1	0,12600	0,13325	0,00725	5,75	0,00725	5,75
	2	0,13325	0,13000	-0,00325	-2,44	0,00400	3,17
	3	0,13000	0,12560	-0,00440	-3,38	-0,00040	-0,32

Таблица 3. Результаты обработки ПМ водой и ГАП (пропитка ($T = 25^\circ\text{C}$, 1 час), центрифугирование (1 мин, 3500 оборотов)

Наполнитель	№ опыта	m_s , г	m_f , г	Δm , г	Δm , %	$\Sigma \Delta m$, г	$\Sigma \Delta m$, %
Вода	1	0,09660	0,09670	0,00010	0,10	0,00010	0,10
	2	0,09670	0,09670	—	—	—	—
	3	0,09670	0,09630	-0,00040	-0,41	-0,00030	-0,31
ГАП	1	0,09700	0,10200	0,00500	5,15	0,00500	5,15
	2	0,10200	0,09850	-0,00350	-3,43	0,00150	1,55
	3	0,09850	0,09860	0,00100	1,02	0,00160	1,65

Анализ поверхностных характеристик (см. Таблицу 4) свидетельствует, что величина удельной поверхности (S_{red}) и развитость поверхностной структуры уменьшается по мере нанесения ГАП-покрытия с одновременным возрастанием площади (S_p) и объема пор (V_p) полученного биоактивного слоя.

Таблица 4. Результаты измерений удельной поверхности ПМ, пропитанной ГАП

Исследуемый образец	S_{red} , м ² /г	S_p , м ² /г	V_p , см ³ /г
Исходный полимер без покрытия	9,6101±0,1147	—	—
ПМ-ГАП (пропитка без механического воздействия)	5,9432±0,1216	2,5127	0,001517
ПМ-ГАП (пропитка, центрифугирование)	7,7682±0,1321	1,6030	0,000486
ПМ-ГАП (ультразвуковая обработка)	1,8178±0,2370	15,2433	0,008024

Для подтверждения полученных результатов в работе был апробирован новый способ трехмерной визуализации микроструктуры с помощью СЭМ. Разработанная методика реконструкции позволяет визуализировать и определять не только плоскостные, но и пространственные характеристики биокомпозитов (см рис. 2).

Рис. 2. 3D–визуализация рельефа и профиль сечения поверхности *NiTi* (1) и пористого *Ti* (2), покрытых ГАП различными методами: вакуумное импрегнирование (а), вакуумное импрегнирование, дополненное центрифугированием (б), УЗ обработка (в)

Положительную тенденцию сорбции ГАП полимерной матрицей можно проследить по увеличению высоты микрорельефа на 3D–изображениях (см рис. 3) от 738 нм при пропитке без механического воздействия до 2,72 мкм у образца, обработанного УЗ с максимальным слоем покрытия.

Рис. 3. 3D-визуализация рельефа и профиль сечения поверхности исходной полимерной матрицы (а) и покрытой ГАП различными методами: пропитка без механического воздействия (б), пропитка без механического воздействия, дополненная центрифугированием (в), УЗ обработка (г)

Снижение высоты микрорельефа по сравнению с исходным полимером (2,81 мкм) можно объяснить заполнением пор ПМ гидроксиапатитом в процессе пропитки.

Пригодность анализа профиля поверхности для оценки метода нанесения покрытия иллюстрируется и при обработке металлических матриц никелида титана и пористого титана (см. рис. 2). В первом случае высота профиля увеличивается с 33,69 мкм при УЗ обработке до 65,9 мкм при вакуумном импрегнировании. Во втором случае наиболее эффективный способ вакуумного импрегнирования приводит к возрастанию этой величины до 63,33 мкм по сравнению с 59,10 мкм (вакуумное импрегнирование с центрифугированием), однако уступает ультразвуковой обработке (73,54 мкм), при которой слой ГАП формируется быстро, в одну стадию, но покрытие рыхлое и не выдерживает механических нагрузок [6]. О его плохом качестве можно судить уже по 2D-изображению.

4. Заключение

На основании данных, полученных в результате проведенных

исследований можно сделать вывод о перспективности применения СЭМ для оценки формирования металлического пористого каркаса (как в случае $NiTi$), так и на стадии покрытия матриц различной природы (ВПЯМ, полимер) биоактивным слоем. Полученные 2D–изображения поверхности позволяют провести оценку эффективности апробированных методов нанесения ГАП-покрытия [4-6], а полученные на их основе 3D–изображения дают информацию, как о плоскостных, так и о пространственных морфометрических характеристиках. Обобщая полученный информационный материал можно представить наиболее точный прогноз возможности использования созданных образцов для имплантологических целей. Положительной особенностью предлагаемого нами для скрининга ВПЯМ метода СЭМ является возможность визуализации трехмерной структуры без разрушения образца.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику лаборатории свободнорадикальной полимеризации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, к.х.н. Батенькину М.А. за предоставленный для исследований полимерный материал.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810215-6) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-29-0486).

Библиографический список:

1. **Батенькин, М.А.** Формирование неоднородных полимерных структур в процессе фотоотверждения олигоэфиракрилатов в присутствии неполимеризационноспособного компонента / М.А. Батенькин, А.Н. Конев, С.Н. Менсов, С.А. Чесноков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1033-1043.
2. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК⁷ C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
3. **Пат. 2465018 Российская Федерация, МПК⁷ C1 A61L 31/08, A61B 17/58.** Способ получения покрытия на биоспице для остеосинтеза / Борисов С.В., Шепатковский О.П., Тарасов В.В., Кожевников В.Л.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2011128965/15; заявл. 12.07.11; опубл. 27.10.12, Бюл. № 30. – 6 с.
4. **Пат. 2541171 Российская Федерация, МПК⁷ A61L27/06, A61L27/12, C22C1/08.** Биосовместимый пористый материал и способ его получения / Борисов С.В., Богданова Е.А., Григоров И.Г., Ермаков А.Н., Кожевников В.Л., Смирнов С.В., Шепатковский О.П., Широкова А.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2013149842/15; заявл. 07.11.13; опубл. 10.02.15, Бюл. № 4. – 9 с.
5. **Пат. 2599039 Российская Федерация, МПК⁷ C1 A61L27/06, A61L27/12, C22C1/08** Способ получения биомедицинского материала / Широкова А.Г., Богданова Е.А.,

- Скачков В.М., Борисов С.В., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – №2015116024/15; заявл. 22.04.2015; опубл. 10.10.16, Бюл. № 28. – 7 с.
6. **Широкова, А.Г.** Методы получения и свойства биоактивных покрытий пористых материалов / А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, С.В. Борисов, Н.А. Сабирзянов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 1. – С. 55-61.
7. **Лунёв, В.М.** Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения / В.М. Лунёв, О.В. Немашкало // Журнал физики и инженерии поверхности. – 2010. – Т. 8. – № 1. – С. 64-71.
8. **Abdel-Gawad, E.I.** In-vivo and in-vitro prediction of the efficiency of nano-synthesized material in removal of lead nitrate toxicity / E.I. Abdel-Gawad, S.A. Awwad // Journal of American Science. – 2011. – V. 7. – I. 1. – P. 105-119.