

**РОЛЬ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ В СОЗДАНИИ БИОКОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ СЛОЕВ ГИДРОКСИАПАТИТИ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

А.А. Шаронова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

**THE ROLE OF ELECTROPHORETIC DEPOSITION METHOD IN THE CREATION
OF A BIOCOSMPOSIT BASED ON HYDROXYAPATITE LAYERS AND SILVER NANOPARTICLES**

A.A. Sharonova

Scientific Supervisor: Dr. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

***Abstract.** In this work, multifunctional three-layered biocomposite on the basis of hydroxyapatite coatings and silver nanoparticles has been fabricated through the use of nanofabrication techniques. Radio-frequency magnetron sputtering was used to prepare the first and third layers of hydroxyapatite coating on titanium and on silver nanoparticles, respectively. Electrophoretic deposition method was used to prepare the antibacterial layer of silver nanoparticles. Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)-stabilized silver nanoparticles (AgNPs) had a spherical shape with a diameter of the metallic core of 70 ± 20 nm and ζ -potential -20 mV. The diffraction patterns of the biocomposites revealed the peaks of crystalline HA and metallic silver (Ag). XRD patterns revealed that the AgNPs are crystalline with the crystallite size of appr. 14 nm.*

Введение. В области современной дентальной имплантологии существует проблема формирования фиброзной капсулы вокруг имплантата, что в свою очередь неизбежно приводит к снижению эффективности лечения. Следовательно, одной из задач биомедицинского материаловедения является придание поверхности имплантатов, для медицинского применения, биосовместимых свойств [1]. В имплантации зубных единиц с целью достижения антибактериального эффекта, снижения риска формирования фиброзной капсулы и создания прочной связи имплантат-кость является перспективным использование Ag-ГА биоконпозита, на основе кальций-фосфатного покрытия, со структурой и фазовым составом соответствующего нестехиометрическому гидроксипатиту (ГА), а также монослоем наночастиц (НЧ) серебра (Ag) [2, 3]. Перспективными подходами к созданию Ag-ГА биоконпозита являются метод ВЧ-магнетронного распыления, позволяющий одноэтапно, управляя режимами процесса, формировать покрытия с заранее заданными свойствами, отвечающими требованиям современной стоматологии [4]. Метод химического восстановления серебра позволяет синтезировать частицы с высокой концентрацией, контролировать как размер, так и форму наночастиц [5]. В свою очередь использование метода электрофоретического осаждения (ЭФО) приводит к качественному и равномерному формированию монослоя частиц на поверхности биопокровтий. Этот метод позволяет с высокой точностью контролировать количество осаждаемых частиц серебра на поверхности образца [6].

Экспериментальная часть. Формирование покрытий на основе ГА проводилось методом ВЧ-магнетронного распыления, как на титановой подложке, так и на поверхности слоя AgНЧ с различным временем напыления (180-480 мин). AgНЧ были синтезированы в водном растворе, стабилизированы с поливинилпирролидоном (PVP), имеют диаметр металлической оболочки 70 ± 20 нм и отрицательный заряд -20 мВ, подробная методика синтеза и описание AgНЧ представлена в работе [5]. Использование метода ЭФО для функционализации ГА покрытий открывает доступ к широкому спектру варьируемых параметров таких как: время осаждения; рабочее напряжение; концентрация рабочего раствор; электролит; расстояние между анодом и катодом. Возможность варьировать параметры процесса ЭФО, позволяет подобрать оптимальный режим для формирования монослоя AgНЧ на поверхности ГА покрытия, с наличием серебра необходимым для достижения антибактериального эффекта. Количество серебра, осажденное в процессе ЭФО, определялось методом атомно-адсорбционной спектроскопии, результаты исследования представлены на рисунке 1.

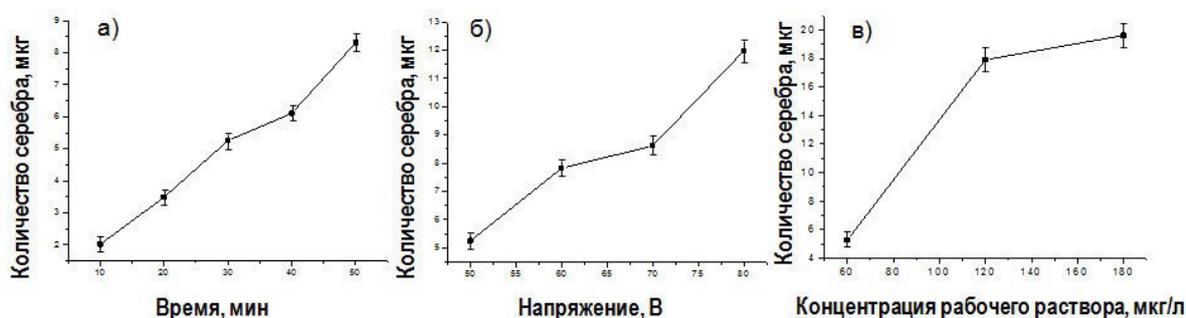


Рис. 1. Зависимость количества серебра на поверхности ГА покрытия, сформированного на титановой подложке в течение 480 мин, с толщиной 900 ± 100 нм, от: а) времени процесса осаждения - рабочее напряжение 50 В, расстояние между анодом и катодом $1,5 \pm 0,5$ мм, концентрации рабочего раствора 60 мг/л, б) рабочего напряжения - время осаждения 30 мин, расстояние между анодом и катодом $1,5 \pm 0,5$ мм, концентрации рабочего раствора 60 мг/л, в) концентрации рабочего раствора - время осаждения 30 мин, рабочее напряжение 50 В, расстояние между анодом и катодом $1,5 \pm 0,5$ мм

Результаты исследования. На рисунке 1 представлены графики зависимости количества серебра на поверхности ГА покрытия, сформированного на титановой подложке в течение 480 мин, с толщиной 900 ± 100 нм, от основных варьируемых параметров метода ЭФО, а именно: времени процесса осаждения, рабочего напряжения, концентрации рабочего раствора и расстояния между анодом и катодом. Сравнивая зависимость количества серебра от времени и рабочего напряжения, можно заметить, что значения в 8 мкг достигаются как за 50 минут при напряжении в 50 В, так и за 30 минут при напряжении в 70 В. Таким образом повышение рабочего напряжения приводит к сокращению времени процесса осаждения НЧ на поверхность ГА покрытия, следовательно представленный режим приводит к росту энерго- и ресурсоэффективности технологии создания Ag-ГА биокompозита. Увеличение концентрации рабочего раствора приводит к росту числа НЧ на поверхности ГА покрытия. Однако, изменение данного параметра со временем достигает предела, то есть раствор становится пересыщенным и дальнейшее увеличение концентрации AgНЧ не приведет к желаемому результату. Так же исследована зависимость количества осажденного серебра на поверхности ГА покрытия от расстояния между анодом и катодом,

время осаждения 30 мин, рабочее напряжение 50 В, концентрация рабочего раствора 60 мкг/л. Результаты атомно-адсорбционного анализа показали высокое содержание серебра на поверхности ГА покрытия при расстоянии между анодом и катодом в 1 мм, что составляет 5,714 мкг/см², в то время как для 3 мм это значение составляет 0,761 мкг/см². Таким образом, минимальное расстояние между анодом и катодом является наиболее эффективным для формирования монослоя наночастиц серебра на поверхности ГА покрытия. Финальным этапом формирования Ag-ГА биокompозита являлось напыление тонкого ГА покрытия на поверхности слоя AgНЧ, время напыления составляло 180 мин, толщина осажденного ГА покрытия 150±30 нм.

Заключение. В ходе выполнения данной работы методом ВЧ-магнетронного распыления мишени, приготовленной из механохимически синтезированного ГА, сформированы биосовместимые ГА покрытия. С целью формирования биокompозита с антибактериальными свойствами были синтезированы, методом химического восстановления, частицы серебра с размером 70±20 нм, зарядом - 20 мВ. Установлены зависимости основных электрофоретических параметров (время, напряжение, концентрация, расстояние от анода до катода) на количество серебра, осажденного на поверхности ГА покрытия. Также планируется дальнейшее исследование, созданного в работе Ag-ГА биокompозита, как *in-vitro* так и *in-vivo*, с целью изучения его антибактериальных и биологических свойств.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (СП-444.2016.4) и российского научного фонда (15-13-00043). Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. М. А. Сурменевоу, проф. М. Эппле, др. К. Лозе и др. О. Примаку (университет Дуйсбург-Эссен).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация. – Томск: Ветер, 2007. – 144 с.
2. Hanawa T. (2010) Biofunctionalization of titanium for dental implant. Japanese Dental Science Review, vol. 46, no. 2, pp. 93–101.
3. Farooq I., Irman Z., Farooq U., Leghari A., & Ali U. (2012) Bioactive Glass: A Materials for the Future. World Journal of dentistry. no. 3, pp. 199–201.
4. Шаронова А.А., Сурменев Р.А., Сурменево М.А., Иванова А.А., Грубова И.Ю., Пичугин В.Ф., Эппле М., Примаку О. Особенности формирования структуры ВЧ-магнетронных покрытий на основе серебросодержащего гидроксиапатита // Известия вузов. Физика. - 2013 – Т. 56 – №. 12/2. – С. 240-245.
5. Sharonova A., Loza K., Surmeneva M., Surmenev R., Prymak O., & Epple M. (2016) Synthesis of positively and negatively charged silver nanoparticles and their deposition on the surface of titanium. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, no. 116, p. 012009.
6. Boccaccini A R, Keim S, Ma R, Li Y, Zhitomirsky I 2010 Electrophoretic deposition of biomaterials J Royal Soc Interface 7 S581-S613 Название книги / Под ред. И.О. Фамилия. – М.: Издательство, 2011. – 123 с.