

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСВОРИМОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Е.Л. БОЙЦОВА, Л.А. ЛЕОНОВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
E-mail: boi5@list.ru

THE STUDY OF BIOCOMPATIBLE COATINGS SOLUBILITY IN BIOLOGICAL FLUIDS

E.L. BOYTSOVA, L.A. LEONOVA

Tomsk Polytechnic University, Lenina 30, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: boi5@list.ru

***Annotation.** Studies of biological coatings on titanium, deposited by reactive sputtering, seem to be very relevant. The oxide coating medical implants, produced by electrochemical oxidation and thermal gas species, protect the metal substrate from the corrosive effects of fluids (blood, lymph, interstitial fluid) due to electrochemical protective action, significantly reducing the tendency to corrosion of implants. The aim of this work is to determine the conditions of solubility coatings.*

Оксидные покрытия, исследования которых обосновано широким применением их в различных технических направлениях, они служат для нужд микроэлектроники, машиностроения, нанотехнологиях, а так же для изготовления медицинских изделий типа ортопедических имплантатов или эндопротезов, функционирующих в костных структурах или живых тканях, предполагают повышение уровня их адаптации к окружающим условиям. Покрытия медицинских имплантатов, которые получают путем различных видов оксидирования, защищают металлическую подложку от коррозионного воздействия сред организма (лимфа, кровь, тканевая жидкость) благодаря своему электрохимическому защитному действию, этим существенно снижая предрасположенность имплантатов к коррозии.

Титановые покрытия способны улучшить антитромбогенные свойства сердечно-сосудистых имплантатов, стентов [1]. Это подтверждается в работах [2, 3] в которых, имеются положительные результаты клинического применения оксинитрида титана (TiNO_x) в качестве покрытия для стентов из нержавеющей стали. У стентов с покрытием TiNO_x наблюдается рестеноз и другие вредные последствия замены сосуда в меньшей мере по сравнению с аналогичными стентами из медицинской стали без покрытия.

Покрытия оксинитрида титана на стентах и имплантатах подвергаются постоянному воздействию веществ, содержащихся в организме человека.

При взаимодействии покрытий с внутренней средой человека происходит выделение оксидов азота, которые вовлечены в многочисленные физиологические реакции и процессы, такие как: стабилизация кровяного давления, регуляция сердечно-сосудистой системы, функционирование механизмов памяти и формирование устойчивых патологических связей в нервной системе и многих других функций жизнеспособности органов в организме человека.



Однако в настоящее время не существует методических разработок взаимодействия поверхности материалов, находящихся в контакте с кровью, и окружающей средой в кровеносном сосуде. Поэтому в работе проводится ряд экспериментов, связанных с растворимостью покрытий в организме человека, для обнаружения действия продуктов растворения покрытия на здоровье человека.

Объектом нашего изучения являются Ti-O-N покрытия, получаемые методом реактивного магнетронного распыления.

Целью настоящей работы являлось исследование растворимости оксинитридного покрытия титана и обнаружение оксидов азота в растворителе.

Эксперименты по растворению оксинитридного покрытия в физиологических средах [4] проводились в модельных физиологических растворах.

Образцы биопокровов были получены на стали марки 316L методом реактивного магнетронного распыления на лабораторной установке магнетронного напыления УВН-200МИ [5]. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород (O_2) и азот (N_2). Параметры напыления покрытий: материал катода – Ti, рабочее давление в камере - Па, мощность - 1кВт, ток - 3А, скорость натекания рабочего газа – 5мл/мин, напряжение смещения от 0В до -100В. Соотношение парциального давления чистых газов N_2 и/или O_2 : $p(O_2)/p(N_2)=1/1$, время осаждения 90 мин и 180 мин. От величины и стабильности многих технических характеристик установки, которые между собой взаимодействуют, зависят стабильность разряда и воспроизводимость характеристик формируемых на образцах тонких пленок. Толщина покрытий составила величину ~200 нм. На рисунке 1 представлены данные электронной микроскопии.

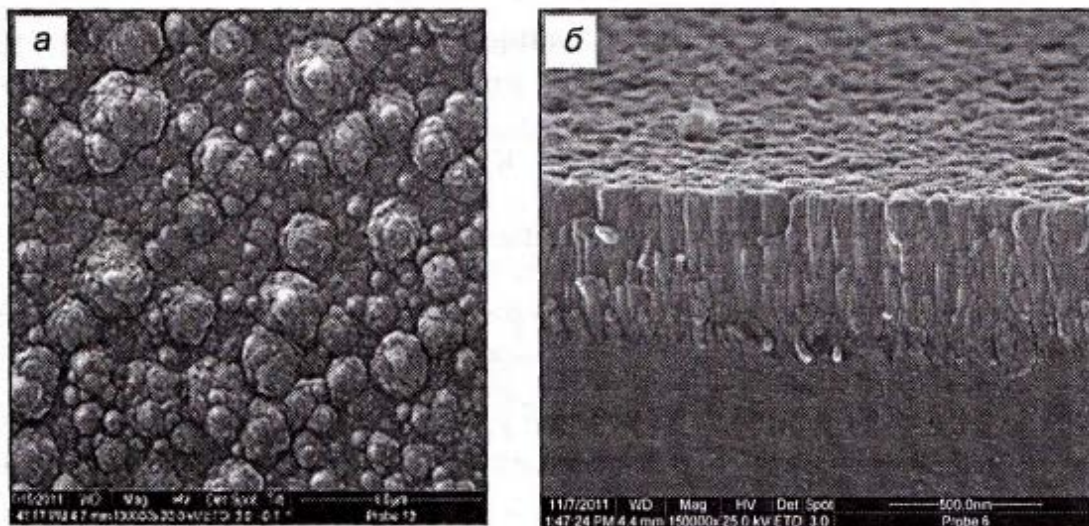
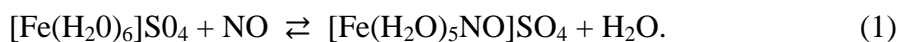


Рисунок 1 - а) оптические фотографии поверхности образцов с покрытиями Ti-O-N; б) TiO₂

Экспериментальные образцы подвергались растворению в физиологическом растворе NaCl (0,9%). Условия выбора объема раствора NaCl в зависимости от площади образца определялись согласно ГОСТ [6]. Растворы с образцами выдерживались в течение различных временных интервалов. При максимальной выдержке (21 суток), pH растворов не менялся (pH=6).

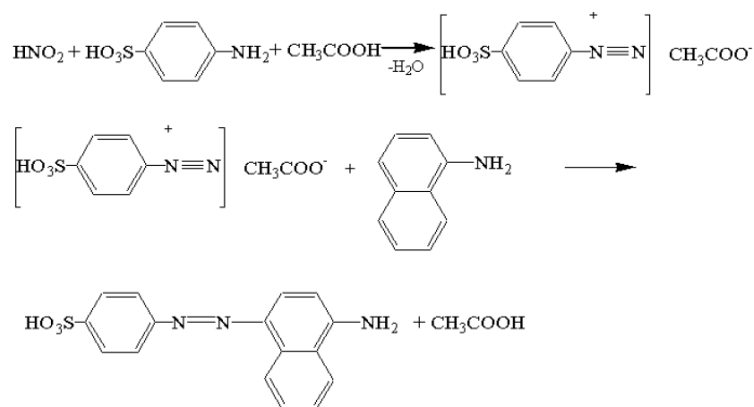
Изучено обнаружение нитратов, нитритов в растворах с покрытиями. Проведены качественные и количественные реакции на обнаружение нитрит- и нитрат-ионов [7]:

1. с нитропруссидом $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ – важным аналитическим реагентом. Образование комплексного соединения бурого цвета при взаимодействии NO с FeSO_4 в растворе – качественная реакция на NO:



К исследуемому раствору прибавляли несколько капель раствора нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (раствор готовится по стандартной методике). Раствор приобретал розово-красное окрашивание.

2. Все нитриты разлагаются кислотами с образованием газообразного NO_2 , окрашенного в бурый цвет. Сульфаниловая кислота и нафтиламин (реактив Грисса-Илосвая, который также готовится заранее) в уксуснокислой среде образуют с нитрит-ионами ярко окрашенный азокраситель. При выполнении этой реакции к определенному объему уксусно-кислого раствора на капельной пластинке (или на часовом стекле) приливают по одной капле реактива Грисса-Илосвая и по 3-4 капли исследуемого раствора (раствор выдерживался 14 дней). В присутствии NO_2^- тотчас или спустя какое то время (в зависимости от количества нитрит-иона) появляется характерная красная окраска.



3. Для количественного определения содержания NO был использован, спектрофотометрический метод определения нитрит-иона, основанный на реакции нитритов с реактивом Грисса. В диапазоне $\lambda = 540\text{--}550$ нм, лежит максимум полосы поглощения образующегося соединения. В реакционной среде одновременно протекает реакция диазотирования сульфаниламида нитритом, который образовался, при этом развивается розовая окраска, интенсивность окраски определяется спектрофотометрически [8].

Таким образом, проводилось экспериментальное обнаружение оксидов азота после растворения покрытий оксинитрида титана в растворе NaCl.

В настоящее время для более детального исследования процесса растворения покрытия, проводятся эксперименты по растворению покрытия в сложных физиологических растворах, таких как раствор Рингера-Тироде, раствора Рингера –Локка, а так же в более агрессивных средах. В ходе экспериментов изучается активность покрытия (зависимость скорости растворения и степени превращения покрытия от времени контакта его с раствором).

Список литературы

1. Huang N. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2006. V. 242. P. 18.
2. Цыганов И.А., Позднякова А.И., Рихтер Э., Майтц М.Ф.. // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. № 1. С. 52–56.
3. Windecker S. et al. // Circulation. 2005. V. 111. P. 2617.
4. Пичугин В.Ф., Хлусов И.А. и другие. Биокмпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместиститность и биодеградация. Томск.: Издательский дом ТГУ, 2014. 596 с.
5. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф.// Журн. Известия Томского политехнического университета. 2010. № 317. С. 101-106.
6. ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Приготовление проб и контрольные образцы. Стандартиформ. М., 2010. Часть 2, 16 с.
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 501с.
8. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. №5. С. 411-428.