

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ И  
ПОВЕРХНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ МУЛЬТИМОДАЛЬНЫХ БИОСИСТЕМ**С.Н. Городжа, М.А. Сурменева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: sveta\_gorodzha@mail.ru

**CORRELATION BETWEEN WETTABILITY AND SURFACE PROPERTIES OF MULTI-SCALE  
STRUCTURED BIOCOMPATIBLE SURFACE**S.N. Gorodzha, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: sveta\_gorodzha@mail.ru

**Annotation.** *The influence of surface structures of calcium phosphate coatings on wettability was studied. The coatings were formed by RF magnetron sputtering. The morphology of the coatings was characterized by atomic force microscopy. The values of wettability were obtained by contact angle analyses.*

Первичные взаимодействия искусственных материалов с живыми тканями организма начинаются с адсорбции белков на поверхности имплантата. Поэтому, такие свойства материалов, как смачиваемость и топография поверхности имеют важное значение для биологической совместимости [1]. В настоящее время представлено множество различных методов модификации поверхности, включая нанесение покрытий осаждением из жидких реактивов, а также различными физическими методами осаждения. Однако существует проблема изменение исходного химического состава вещества, и как следствие получение многофазных систем на выходе, не всегда отвечающих заданным требованиям, предъявляемым к материалам биомедицинского назначения. Для решения подобных проблем особое место занимает метод высокочастотного (ВЧ-) магнетронного осаждения.

Не смотря на то, что метод ВЧ-магнетронного осаждения уже достаточно изучен с физической точки зрения формирования покрытий на основе гидроксиапатита, количество работ, направленных на исследование влияния топографии поверхности на параметр смачиваемости тонких пленок ограничены. Недавние исследования показали, что взаимодействие мультимодальных систем (микромасштаб и наномасштаб) поверхности имплантата с определенным химическим составом играет критическую роль в достижении желаемой биосовместимости. Таким образом, целью данной работы является изучение влияния структуры поверхности покрытий на основе гидроксиапатита (ГА) и кремнийзамещенного гидроксиапатита (Si-ГА), полученных ВЧ-магнетронным осаждением на характеристики смачиваемости.

Напыление ГА покрытий производилось при помощи установки с ВЧ-магнетронным источником (13,56 МГц) на подложки технически чистого титана марки ВТ1-0. Напыление происходило в атмосфере Ag при давлении 0,4 Па, время напыления 8 ч, расстояние до мишени 40 мм. В результате напыления

были сформированы три вида покрытия: чистый ГА, Si-ГА ( $x=0,5$ ) и Si-ГА ( $x=1,72$ ). Субмикронная структура титана была получена методами химического травления (ХТ) и отжигом с помощью импульсного электронного пучка (ИЭП). ХТ происходило от 5 до 10 с в смеси плавиковой (HF) и азотной ( $\text{HNO}_3$ ) кислот. Отжиг ИЭП происходил на установке «СОЛЮ» (ИСЭ СО РАН, Россия). Оценка наноструктуры поверхности была произведена при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47-PRO (НТ-МДТ, Россия) при контактном режиме. Исследования смачиваемости поверхности производились при помощи метода сидячей капли на оборудовании OCA 15 Plus (DataPhysics Instruments GmbH, Германия). Порошки ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и Si-ГА  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x})$ ,  $x=0,5; 1,72$  были подготовлены путем механохимического синтеза и использованы при изготовлении мишени для ВЧ-распыления. Средний размер наночастиц порошка составил  $\sim 70$  нм.

Добавление легирующих примесей различной концентрации, таких как Si в состав покрытия ведет к значительным изменениям морфологии. На рисунке 1 представлены изображения топографии поверхности для образцов ГА и Si-ГА. В случае образца, изготовленного с использованием мишени чистого ГА, размер зерен, распределенных по поверхности варьируется в диапазоне от 200 до 900 нм. При этом зерна разделены между собой, однако на отдельных участках встречается наложение и перекрытие. АСМ изображения для Si-ГА покрытий ( $x=1,72$ ) напыленных на титановые подложки после ХТ, демонстрируют зерна с диаметром частиц в диапазоне от 70 до 100 нм.

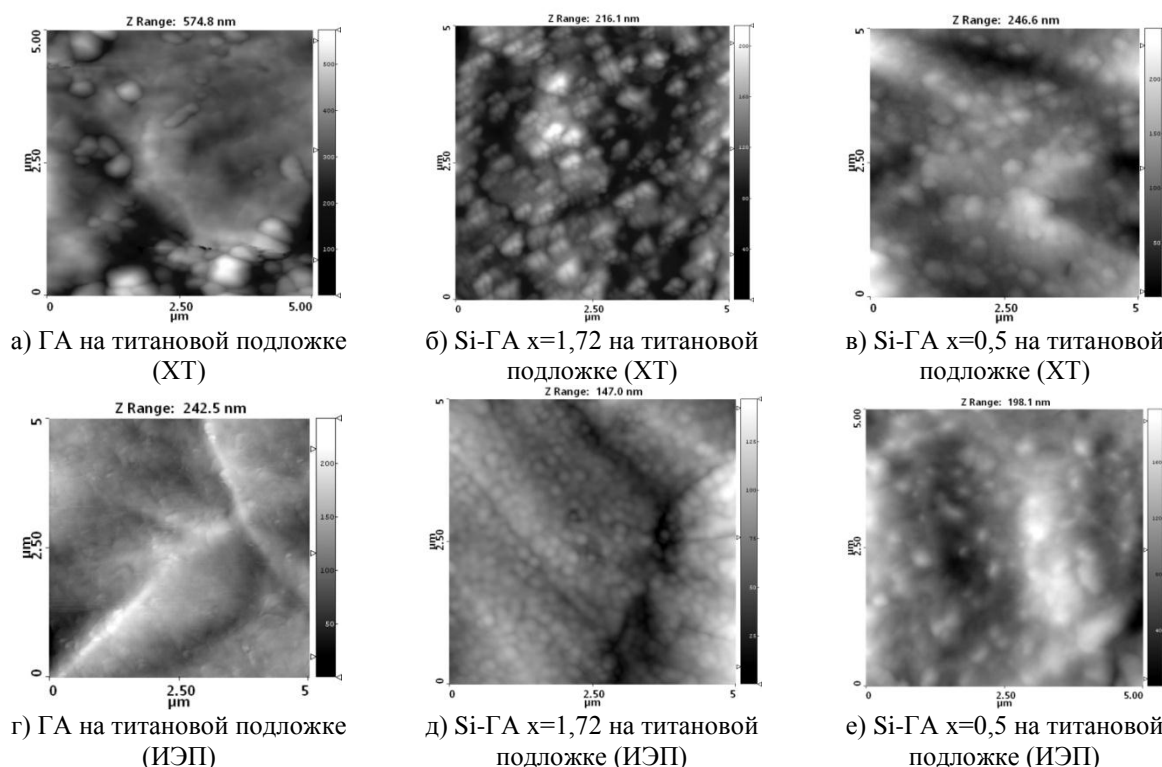


Рисунок 1. Морфология поверхности покрытий, напыленных на подложки после обработки ХТ и ИЭП

Среднее значение контактного угла на титановых подложках после использования ХТ и ИЭП 91,8 и 138,9 соответственно. Данные значения характеризуют поверхность как гидрофобную. Si-ГА покрытия ( $x=1,72$ ) демонстрируют самое большое значение контактного угла (143,2 и 150) (Рисунок 2). Недавно нами было выявлено влияние топографии поверхности подложки на механизм роста ГА покрытия [2].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Смачиваемость структурных поверхностей может быть описана моделью Вензеля [3], когда поверхность полностью смачивается жидкостью. В этом случае контактный угол описывается уравнением:  $\cos \theta^* = r \cos \theta$ , где фактор шероховатости определяется как отношение фактической площади поверхности к проецируемой поверхности твердого вещества. Согласно уравнению Вензеля, шероховатость поверхности может усиливать значение смачиваемости. Если поверхность по своей природе гидрофобна, шероховатость в дальнейшем лишь усилит эффект гидрофобности. В случае поверхностей с покрытием, капли воды на осажденных пленках предположительно должны проникать в углубления на микромасштабе. Однако, в данном случае присутствует наличие воздушных зазоров, что в свою очередь вызывает лишь частичное смачивание. Вода блокирует на микроуровне поверхность титана, и в результате чего происходит адгезия между поверхностью образца и жидкостью.

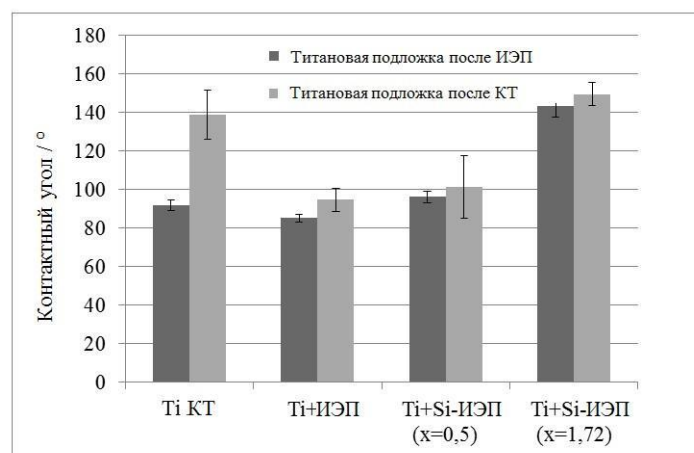


Рисунок 2. Значение контактных углов для поверхностей покрытий, осажденных на подложки после обработки ХТ и ИЭП

Таким образом, комбинируя различные геометрические параметры и содержание кремния в ГА пленках, происходит контроль структуры на различных уровнях масштабирования. Были исследованы особенности влияния геометрической микро- и нано структуры на смачиваемость пленок ГА и Si-ГА. Водные контактные углы оцениваются в виде комбинированного эффекта мультимодальной шероховатости, на микроуровне для подложки, и наноуровне для пленок, что приводит к гидрофобным значениям контактных углов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (15-08-08652 А и 14-08-31027 мол\_а). Авторы благодарят А.Д. Тересова, Н.Н. Ковалю, М. Ульбрихта за помощь в исследовании.

1. Advincula M., Fan X., Lemons J., Advincula R. Surface modification of surface sol-gel derived titanium oxide films by self-assembled monolayers (SAMs) and non-specific protein adsorption studies // Colloids and surfaces. – 2005. – V. 42. – P. 29-43.
2. Surmeneva, M.A., Surmenev R.A., Tyurin A.I., Mukhametkaliyev T.M., Teresov A.D., Koval N.N., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Oehr C. Comparative study of the radio-frequency magnetron sputter deposited CaP films fabricated onto acid-etched or pulsed electron beam-treated titanium // Thin Solid Films. – 2014. – V. 571. – P. 218–224.
3. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Ind. Eng. Chem. – 1936. – V. 28. – P. 988–994.