

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА, НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫХ
НАНОЧАСТИЦ**

Р.В. Чернозем

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: romanchernozem@gmail.com

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE HYBRID BIOCOMPOSITES BASED ON THE
TITANIA NANOTUBES, SILVER AND CALCIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES**

R.V. Chernozem

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: romanchernozem@gmail.com

***Abstract.** In this study, morphology, chemical composition and wettability of the hybrid biocomposites based on titania nanotubes (TiO₂ NTs), silver (Ag) and calcium phosphate (CaP) nanoparticles (NPs) were investigated. TiO₂ NTs were fabricated via electrochemical anodization of Ti foils at the constant voltage of 30 V for 30 min. The synthesized Ag and CaP NPs were successfully deposited on the surface of TiO₂ NTs using electrophoretic deposition. The hydrodynamic diameter and ζ-potential of the prepared NPs were characterized via Dynamic light scattering (DLS). According to SEM results, all the nanoparticles have a spherical shape. The wettability of the samples was investigated via a sessile droplet method.*

Введение. Нанотрубки (НТ) на основе диоксида титана (TiO₂) являются объектом внимания ученых из-за своих уникальных свойств. Внутренний объем TiO₂ НТ может использоваться для доставки биологически активных веществ с целью обеспечения более подходящего интерфейса в месте взаимодействия имплантата с соединительной тканью [1]. Создание биосовместимой и биорезорбируемой системы необходимо при контакте с костной тканью. Неорганические наночастицы такие, как кальций-фосфаты (КФ) могут быть использованы в имплантологии и ортопедии, т.к. неорганическая фаза кости состоит из КФ [2]. Для практического применения каких-либо материалов в имплантологии необходимо, чтобы риск возникновения инфекции в месте вживления имплантата был минимален. Ионы серебра (Ag) обладают бактерицидным, бактериостатическим, противовирусным, противогрибковым и антисептическим действием [3]. Наночастицы (НЧ) Ag могут быть использованы в качестве одного из компонентов для создания гибридного биокompозита. Целью данной работы является получение гибридных биокompозитов на основе TiO₂ НТ, Ag и КФ НЧ для биомедицинского применения, и исследование их морфологии, структуры и смачиваемости.

Материалы и методы. TiO₂ НТ получены методом электрохимического анодирования при постоянном напряжении 30 В в течение 30 мин. Для получения мелкодисперсных наночастиц коллоидного серебра использовался метод химического восстановления [4]. КФ НЧ были синтезированы

путем осаждения при помощи центрифугирования из водного раствора, содержащего AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и поливинилпирролидон. Осаждения наночастиц на поверхность TiO_2 НТ осуществлялось методом электрофоретического осаждения при постоянном напряжении 50 В в течение 30 мин. Описание параметров НЧ было проведено методами динамического рассеяния света (DLS). Для исследования морфологии и химического состава полученных биокomпозитов использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), соответственно. Измерение краевого угла (КУ) смачивания образцов и расчет свободной поверхностной энергии (ПЭ), производились с использованием метода сидячей капли и Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле (ОВРК), соответственно.

Результаты и обсуждение. СЭМ исследования полученных наночастиц показали, что оба типа используемых наночастиц в данной работе имеют сферическую форму. ζ -потенциал Ag и КФ НЧ составил $+(6\pm 12)$ и $+(22\pm 9)$ мВ, соответственно. Средний ГДД для Ag и КФ НЧ составлял 62 и 378 нм. В то время как, согласно полученным данным положение пика ГДД КФ НЧ было 46 нм. Значение индекса полидисперсности (PDI-index) для КФ НЧ составляло 0,388. Данное высокое значение PDI наиболее вероятно вызвано агломерированием некоторых КФ НЧ, что в свою очередь отразилось на значении среднего ГДД. На рис. 2 представлены СЭМ изображения полученных биокomпозитов. Длина и внутренний диаметр отожжённых TiO_2 НТ составляли 909 ± 10 и 53 ± 5 нм, соответственно. Сферические КФ НЧ полностью покрывали поверхность TiO_2 НТ (рис. 2 в, г). В то время как, концентрация наблюдаемых Ag НЧ сферической формы на поверхности TiO_2 НТ после электрофоретического осаждения значительно ниже (рис. 2 д, е). При послойном осаждении наночастиц серебра и КФ на поверхности TiO_2 НТ наблюдается образование однородного слоя, т.е. отдельные сферические частицы на поверхности не наблюдались (рис. 2 ж, з). Из полученных результатов СЭМ видно, что частицы находятся на поверхности НТ. Однако, авторы в работе [5] показали, что Ag НЧ обладающие диаметром меньше, чем диаметр нанотрубок частично проникают внутрь нанотрубок. ЭРС анализ показал наличие Ag, Ca и P для образцов, на поверхность которых были осаждены Ag и/или КФ НЧ.

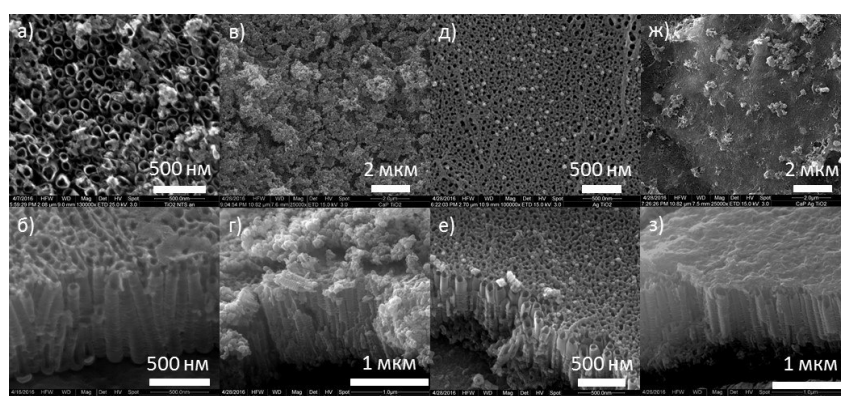


Рис. 2. СЭМ изображения отожжённых Ti_2O нанотрубок (а, б), с КФ НЧ (в, г), с Ag НЧ (д, е) и покрытые послойно сначала Ag НЧ, а после КФ НЧ (ж, з): (а, в, д, ж) – вид сверху, (б, г, е, з) – вид с боку. В таблице 1 представлены результаты измерений КУ и рассчитанных ПЭ для TiO_2 НТ и для НТ с Ag НЧ. Из полученных результатов видно, что использование Ag НЧ на поверхности НТ позволило снизить значение КУ. Измерение КУ в всех случаях использования КФ НЧ не представлялось возможным, т.к. капли моментально растекались после нанесения на поверхность исследуемых образцов, следовательно,

данные поверхности являются супергидрофильными. Значения ПЭ для НТ с Ag НЧ выше, чем для TiO₂ НТ. Необходимо отметить, что данное увеличение ПЭ произошло из-за увеличения вклада полярной составляющей в ПЭ, которая является преобладающим фактором при клеточной остеоинтеграции [6].

Таблица 1

Измерение КУ и ПЭ поверхности TiO₂ НТ без и с Ag НЧ

Образец	КУ (вода), °	КУ (этилен гликоль), °	КУ (дихлорметан), °	ПЭ, мН/м
TiO ₂ НТ	40±9	19±2	16±3	57,91
TiO ₂ НТ + Ag НЧ	33±3	7±2	15±3	61,70

Заключение. TiO₂ НТ получены методом электрохимического анодирования. Синтезированные Ag и КФ НЧ сферической формы были успешно осаждены на поверхность НТ методом электрофоретического осаждения. КФ НЧ полностью покрывают поверхность НТ. В то время как, количество осажденных Ag НЧ на поверхность НТ значительно ниже. Успешно выполнено послойное осаждение на нанотрубки Ag и КФ НЧ, о чем свидетельствует ЭРС анализ. Однако, на поверхности НТ не наблюдались типичные НЧ сферической формы после послойного осаждения. Поверхность НТ является гидрофильной. Использование Ag НЧ позволяет снизить значение КУ, а также увеличить значение ПЭ за счет увеличения вклада ее полярной составляющей. Использование КФ НЧ позволяет сделать поверхность биокompозита супергидрофильной. В будущем будет исследовано механическое поведение и антибактериальное действие полученных гибридных биокompозитов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за проведение СЭМ измерений Др. К. Лозе, Университет Дуйсбург-Эссен, Германия, проф. Эппле. Работа была выполнена в рамках федеральной целевой программы (соглашение 14.587.21.0013 (уникальный идентификационный номер заявки 2015-14-588-0002-5599), грантов Президента для молодых ученых кандидатов наук МК-7907.2016.8, МК-6459.2016.8, и госзадания Наука (номер проекта 11.1233.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roguska A., Pisarek M., Andrzejczuk M., Lewandowska M., Kurzydowski K. J., Janik-Czachor M. Surface characterization of Ca-P/Ag/TiO₂ nanotube composite layers on Ti intended for biomedical applications // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. - 2012 - V. 100. - № 8. - P. 1954-1962.
2. Cai Y., Tang R. Calcium phosphate nanoparticles in biomineralization and biomaterials // *Journal of Materials Chemistry*. - 2008 - V. 18. - № 32. - P. 3775-3787.
3. Игнатов И. Н.-и., Мосин О. В. Методы получения мелкодисперстных наночастиц коллоидного серебра // *Интернет-журнал Науковедение*. - 2014 - № 3 (22).
4. Ahlberg S., Antonopoulos A., Diendorf J., Dringen R., Epple M., Flöck R., Goedecke W., Graf C., Haberl N., Helmlinger J. PVP-coated, negatively charged silver nanoparticles: A multi-center study of their physicochemical characteristics, cell culture and in vivo experiments // *Beilstein journal of nanotechnology*. - 2014 - V. 5. - № 1. - P. 1944-1965.
5. Jiang Y., Zheng B., Du J., Liu G., Guo Y., Xiao D. Electrophoresis deposition of Ag nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays electrode for hydrogen peroxide sensing // *Talanta*. - 2013 - V. 112. - P. 129-135.
6. Schakenraad J., Busscher H., Wildevuur C. R., Arends J. Thermodynamic aspects of cell spreading on solid substrata // *Cell Biochemistry and Biophysics*. - 1988 - V. 13. - № 1. - P. 75-91.