

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОРРОЗИИ МЕДИЦИНСКИХ СПЛАВОВ

Х. ЛИ¹, П. ГОУ¹, Ч. ЧЖАН¹, А.С. ЛОГИНОВА²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Томский государственный педагогический университет

E-mail: haonan3@tpu.ru

В настоящее время медицинские магниевые сплавы широко используются при изготовлении костных имплантатов и сердечно-сосудистых стентов благодаря их биоразлагаемости [1]. Хотя биоразлагаемые медицинские сплавы могут снизить риск для пациентов за счет выведения из организма, важно отметить, что продолжительность присутствия сплава в организме напрямую влияет на эффективность лечения и возможные риски заражения. Поэтому, прежде чем медицинские биоразлагаемые сплавы будут использованы в организме человека, необходимо проводить исследования коррозионных процессов этих материалов. Использование традиционных жидких электролитов для этих целей, таких как, например, физиологический раствор или раствор Рингера, не позволяет точно моделировать среду человеческого тела. Это связано с тем, что кровь, мышцы, кости и другие ткани внутри человеческого тела образуют сложную систему с большим количеством межфазных границ. Электрохимические процессы, происходящие в этой системе, совершенно иные, чем в жидкой среде.

В этой связи нами предложено использовать полимерные гели на основе хитозана для этих целей. Хитозан представляет собой линейный полисахарид, экстрагированный из хитина, обладающий хорошей биосовместимостью и небитоксичностью и имеющий широкий спектр биомедицинского применения. Например, в работах [2] и [3] рассмотрена возможность создания бионических искусственных мышц из хитозанового геля. В данной работе на основании коррозионных диаграмм и спектров импеданса оценена возможность использования геля на основе хитозана, глицерина и раствора Рингера [4] для оценки коррозии магниево-алюминиевого сплава.

В таблице 1 приведены данные о составе медицинского сплава, использованного в данном эксперименте.

Таблица 1 – Химический состав магниевого сплава AZ91

Mg	Al, %	Zn, %	Mn, %	Si, %	Cu, %
остальное	8,0-9,5	0,3-1,0	0,1-0,3	< 0,3	< 0,2

В работе использовали гель, который готовили из 0,4 г хитозана, 2 мл глицерина, 20 мл раствора Рингера.

Синтез гелевого электролита из хитозана можно представить как трехстадийный процесс: сначала порошок хитозана растворяли в растворе 2% CH₃COOH для получения 2 %-ого. Раствора. Затем проводили сушку раствора при 70 °С в течение 6 часов, тем самым удаляя уксусную кислоту. Наконец, к сухой пленке хитозана добавляли раствор Рингера и глицерин. После равномерного диспергирования компонентов сушку продолжали при 50°С до тех пор, пока масса геля не переставала изменяться, после чего получали пленки из хитозана с определенной степенью эластичности и жесткости.

Толщина гелевой пленки измерялась штангенциркулем, а содержание дисперсионной среды рассчитывалось по уравнению 1.

$$C_{\text{жид}} = \frac{(m_{\text{гель}} - m_{\text{хт}} - m_{\text{гл}})}{m_{\text{гель}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{\text{жид}}$ – содержание жидких компонентов в гелевой пленке, $m_{\text{гель}}$ – масса гелевой пленки, $m_{\text{хт}}$ – масса порошка хитозана, $m_{\text{гл}}$ – масса глицерина.

Толщина гелевых пленок составила 0,4 мм, а $C_{\text{жид}} \approx 9 \%$

Для сравнения поведения медицинского сплава в обычном электролите и в среде геля нами были получены потенциодинамические поляризационные кривые и спектры

электрохимического импеданса были измерены для магниевого сплава в растворе Рингера и хитозановом геле, содержащем этот же раствор. Для этого использовали потенциостат (CorrTest CS310, Китай). При проведении электрохимических процессов в жидких электролитах в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды. При проведении электрохимических процессов в гелевых электролитах в качестве вспомогательных электродов используют графитовые электроды, а в качестве электродов сравнения никелевые. На рисунке 1 представлены коррозионные диаграммы в координатах Тафеля для четырех данных систем.

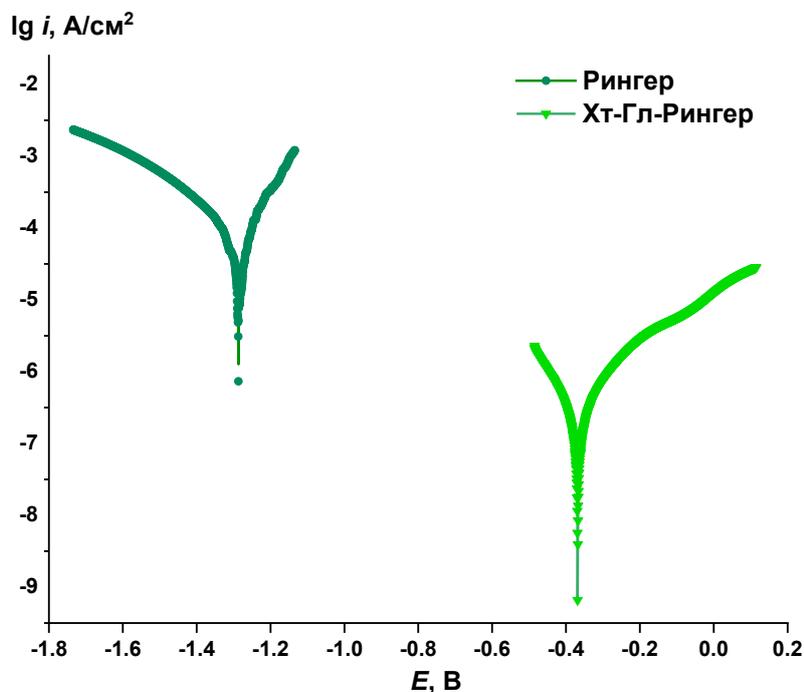


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые магниевого сплава в растворе и геле

При переходе от жидкости к гелю видно, что потенциалы коррозии сдвигаются в среднем на 1000 мВ в область положительных значений. Схожие закономерности наблюдаются при регистрации спектров импеданса (рисунок 2). Магниевый сплав имеет более высокое сопротивление переносу заряда при электрохимической реакции в реактиве Рингера, что проявляется на графиках Найквиста в виде полудуговых кривых с большим внутренним диаметром.

Результаты данной работы показывают, что медицинские магниевые сплавы имеют совершенно разные коррозионные характеристики в растворе Рингера и в геле хитозана, содержащем раствор Рингера. Коррозия сплавов в растворе Рингера преимущественно питтинговая, проходит с высокой скоростью. При контакте с гелем коррозия сплава становится равномерной, а скорость коррозии замедляется в 200 раз.

Огромная разница в оценках двумя методами анализа может привести к неправильным суждениям практикующих врачей в медицинской практике и выборе медицинских материалов, тем самым создавая риски, ставящие под угрозу здоровье пациентов.

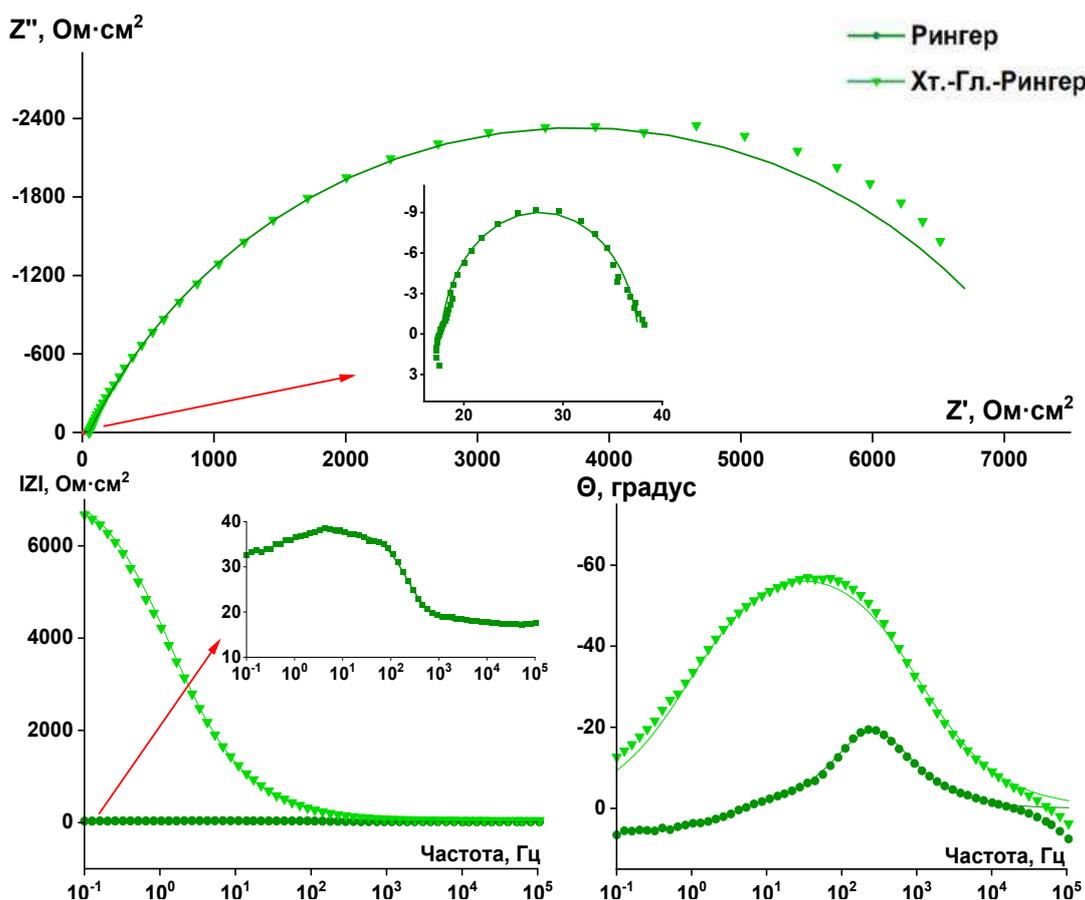


Рисунок 2. Диаграммы Найквиста (сверху) и Боде (снизу).

Затрудненные процессы диффузии на границе раздела металлов с полимерными гелями лежат в основе электрохимических процессов, проходящих в организме человека, и являются основной причиной существенных отличий от таковых в жидкостях. Предложенный в работе подход позволит более надежно проводить оценку коррозионной устойчивости медицинских сплавов и точнее устанавливать механизмы, проходящие на границе их раздела в организме человека.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Antoniac I, Miculescu M, Mănescu V. Magnesium-based alloys used in orthopedic surgery. // *Materials* – 2022. – Т. 15. – №. 3. – С. 1148.
2. Zhao G, Yang J, Wang Y, et al. Investigation into response characteristics of the chitosan gel artificial muscle // *Smart Materials and Structures*. – 2017. – Т. 27. – № 1.
3. Yang J, Yao J, Guan S. Enhanced electroresponsive and electrochemical properties of the biological gel artificial muscle prepared by sodium alginate and carboxylated chitosan // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2020. – Т. 322.
4. Гоу Пин, Ли Хуатин. Разработка полимерных гидрогелей на основе хитозана для тестирования медицинских сплавов / Сборник тезисов научных трудов XII Межд. конф. «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее». Томск. – 2024. – С. 35.