

УДК 666:546.41'185

О. Н. МУССКАЯ, В. К. КРУТЬКО, А. И. КУЛАК,
Л. А. ЛЕСНИКОВИЧ, С. А. УЛАСЕВИЧ

ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

Разработаны методики химического и электрохимического осаждения пленок и покрытий на основе фосфатов кальция и поливинилового спирта (ПВС). Показано, что при взаимодействии CaCl_2 в пленке ПВС с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при мольном соотношении $\text{Ca} : \text{P} 1,67$ и $\text{pH} 7-8$ образуются пластинчатые кристаллы брусита. Электрохимическим осаждением из электролита $\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{ПВС}$ при соотношении $\text{Ca} : \text{P} 1,67$ и $\text{pH} 3-5$ получены пористые композиционные покрытия, состоящие из совокупности хаотично ориентированных пластинчатых кристаллов. Установлено, что фазовый состав покрытий зависит от условий электрохимического осаждения: брусит, портландит и аморфный фосфат кальция образуются при постоянной плотности тока 20 mA/cm^2 в течение $10-20$ мин; брусит, октакальцийфосфат и гидроксиапатит – при постоянном напряжении 20 В и времени осаждения $10-30$ мин. Пленочные материалы на основе фосфатов кальция и ПВС перспективны в качестве биопокрытий на имплантатах для повышения степени их остеоинтеграции.

The methods of chemical and electrochemical deposition of films and coatings based on calcium phosphates and polyvinyl alcohol (PVA) were elaborated. It has been shown that the plate-like brushite crystals were formed by interaction of CaCl_2 in the PVA film with $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution at a molar ratio of $\text{Ca} : \text{P} 1.67$ and $\text{pH} 7-8$. The porous composite coatings consisting of aggregates of randomly oriented plate-like crystals were obtained by electrochemical deposition from the electrolyte $\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{PVA}$ at a ratio of $\text{Ca} : \text{P} 1.67$ and $\text{pH} 3-5$. It was found that the phase composition of coatings depended on the electrochemical deposition conditions: brushite, portlandite and amorphous calcium phosphate were formed at a constant current density of 20 mA/cm^2 during $10-20$ min; brushite, octacalcium phosphate and hydroxyapatite appeared at a constant voltage of 20 V and a deposition time of $10-30$ min. The film materials based on calcium phosphates and PVA are promising as bio-coatings on implants for improving their degree of osteointegration.

Ключевые слова: фосфаты кальция; поливиниловый спирт; электрохимическое осаждение; покрытие.

Keywords: calcium phosphates; polyvinyl alcohol; electrodeposition; coating.

Синтез фосфатов кальция в полимерных средах является одним из способов регулирования их фазового состава, структуры и физико-химических свойств [1–4]. В результате такого синтеза в присутствии биосовместимых белков и природных полисахаридов (коллаген [5], хитин [6], хитозан [7], каррагинан [8]) могут быть получены разнообразные композиционные кальцийфосфатные биоматериалы для лечения и замены поврежденной костной ткани. Предполагается [5, 8], что в органической матрице формирование структуры фосфата кальция происходит при взаимодействии ионов кальция с отрицательно заряженными функциональными группами полимера (гидроксильными, карбоксильными, сульфатными и др.). Такой механизм взаимодействия исходных компонентов в определенной мере подобен процессу биоминерализации при остеогенезе.

Использование коммерческих биополимеров для синтеза остеопластических биоматериалов часто ограничивается их высокой стоимостью, обусловленной сложностью очистки. В связи с этим перспективной является замена природных биополимеров на более доступные и дешевые синтетические биосовместимые полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВС), полиакрилаты, полилактиды и др.

Цель данной работы – разработка методов получения пленок и покрытий на основе фосфатов кальция и ПВС с использованием процессов химического и электрохимического осаждения; исследование влияния условий получения пленок и покрытий на титановых пластинах на их фазовый состав и морфологию.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химическое осаждение композиционных пленок проводили в два этапа: получение хлорида кальция CaCl_2 в пленке ПВС и последующее его взаимодействие с раствором гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Сначала пленки формировали на стеклянной подложке путем полива смешанного раствора на основе 5 % раствора CaCl_2 (Sigma-Aldrich) и 10 % раствора ПВС (марка 11 / 2 высшего сорта, 5–6 % ацетатных групп), взятых в объемных соотношениях 1 : 100, 1 : 20, 1 : 10, 1 : 5, 1 : 1. После высыхания на воздухе в течение 10–15 ч пленки ПВС содержали хлорид кальция (масс. %): 0,6; 2,7; 5,3; 10,0; 35,7. Пленки ПВС с CaCl_2 поливали 12 % раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (pH 7–8 либо 10–11) и выдерживали в течение 1 мин, затем промывали дистиллированной водой и высушивали в струе теплого воздуха при 60 °С. Объемы исходных растворов CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ рассчитывали для достижения мольного соотношения $\text{Ca} : \text{P} = 1,67$, при котором образуется гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). Величину pH раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ регулировали путем добавления водного раствора аммиака. Полученные пленки механически отделяли от подложки и прогревали при 135, 150 и 180 °С в течение 1 ч на воздухе.

Электрохимическое осаждение покрытий на поверхность титановой пластины размером 10,0 × 17,0 × 0,5 мм проводили из электролита следующего состава (масс. %): CaCl_2 – 3,2; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – 1,9; ПВС – 0,1 при постоянной плотности

тока (20 мА/см^2 , 10–20 мин) либо постоянном напряжении (20 В, 10–30 мин), pH 3–5 и комнатной температуре. В качестве источника тока использовали систему электрофореза CONSORT NV (Бельгия); электродами служили титановые пластины марки ВТ1-0, обезжиренные смесью азотной кислоты с пероксидом водорода, затем этиловым спиртом. Полученные покрытия промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) композиционных материалов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с излучением CuK_α 1,5405 Å. Оптические спектры поглощения пленок регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Микрорельеф поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 фирмы «Карл Цейсс» (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленочные композиционные материалы фосфат кальция / ПВС. На рентгенограммах композиционных пленок, полученных при pH 7–8, присутствует сильный рефлекс ПВС (при 2θ 19,5°), обусловленный ближним порядком в расположении полимерных цепей и дифракцией на кристаллической структуре ПВС с орторомбической элементарной ячейкой [9], а также – гало при 2θ 40,6°, принадлежащее рентгеноаморфному ПВС (рис. 1). Кроме того, присутствуют рефлексы гидрофосфата кальция дигидрата $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ модификации брусит (Б) при 2θ 11,6°, 23,4°, 29,1°.

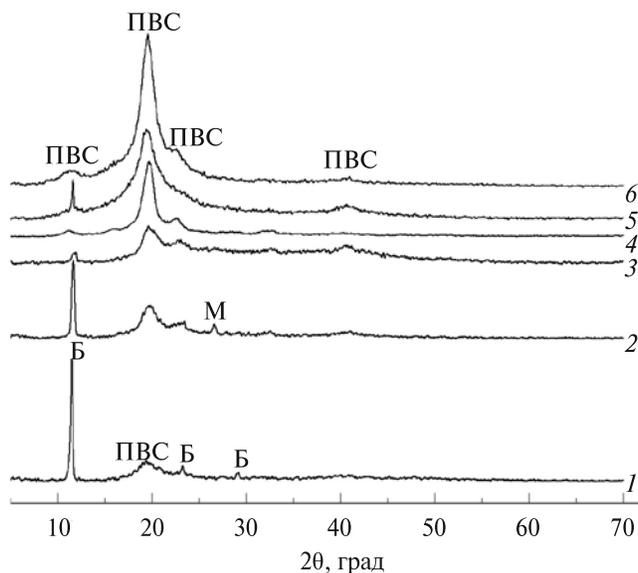


Рис. 1. Рентгенограммы пленок фосфат кальция / ПВС, полученных при исходном содержании CaCl_2 (масс. %): 1 – 5,3; 2 – 5,3 (135 °С); 3 – 5,3 (150 °С); 4 – 5,3 (180 °С); 5 – 0,6; 6 – 0 (135 °С)

Формирование Б в пленке ПВС приводит к снижению интенсивности основного рефлекса ПВС (рис. 1, кривая 1) вследствие снижения степени его кристалличности из-за ослабления межмолекулярного взаимодействия [10]. Прогрев пленки при 135 °С приводит к повышению интенсивности рефлекса ПВС вследствие увеличения степени его кристалличности. Кроме того, снижается интенсивность основного рефлекса Б и исчезают его слабые рефлексы (рис. 1, кривая 2), что может быть связано с частичным переходом Б в безводный гидрофосфат кальция CaHPO_4 модификации монетит (М) при 2θ 26,6° [11]. Прогрев пленок при более высоких температурах 150–180 °С приводит к дальнейшему повышению интенсивности рефлекса ПВС (рис. 1, кривые 3–4) и значительному снижению интенсивности основного рефлекса Б.

Получение пленок в среде раствора аммиака (рН 10–11) приводит к переходу Б в аморфный фосфат кальция (АФК) состава $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ [12], который является предшественником ГА. Однако в результате такой обработки существенно снижается прочность пленки ПВС.

Установлено, что при высоком содержании Б в пленке ПВС, изначально содержащей 10,0–35,7 масс. % CaCl_2 , полученные пленки практически непрозрачны. При меньшем количестве Б в пленках ПВС, изначально содержащих 5,3–0,6 масс. % CaCl_2 , они более прозрачны, на электронных спектрах наблюдается значительное поглощение в области 200–350 нм (рис. 2). Увеличение количества хлорида кальция в исходной пленке ПВС от 0,6 до 5,3 масс. % приводит к возрастанию оптической плотности композиционных пленок в 8–12 раз по сравнению с пленкой чистого ПВС предположительно за счет усиления общего поглощения вследствие эффектов светорассеяния.

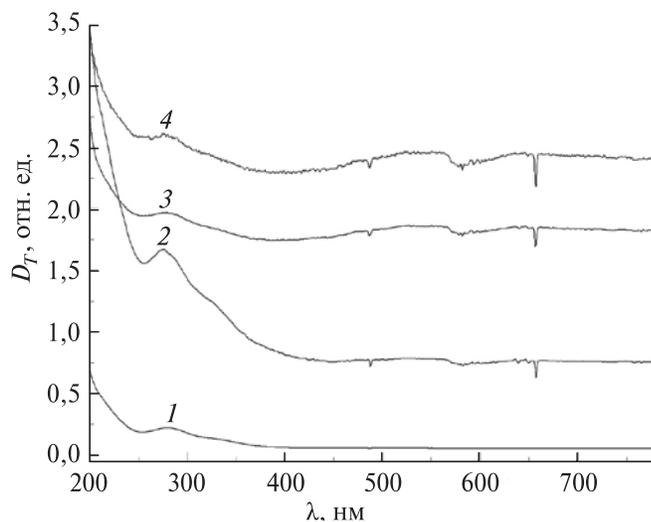


Рис. 2. Спектры поглощения пленок ПВС, чистой и с частицами фосфата кальция, полученных при изначальном содержании CaCl_2 (масс. %):

1 – 0; 2 – 0,6; 3 – 2,7; 4 – 5,3

По данным СЭМ пленки ПВС с частицами фосфата кальция имеют достаточно пористую поверхность, наблюдаются каналы длиной 30–100 мкм и шириной 10 мкм, а также поры диаметром от 0,5 до 20 мкм (рис. 3, а). В результате прогрева при 180 °С пластинчатые кристаллы Б укрупняются до размеров $1 \times 10 \times 30$ мкм вследствие его кристаллизации (рис. 3, б).

Таким образом, при взаимодействии CaCl_2 в пленке ПВС с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при соотношении $\text{Ca} : \text{P}$ 1,67 и рН 7–8 формируются пластинчатые кристаллы брушита, инкорпорированные в пленку полимера. Оптическая прозрачность таких пленок по сравнению с пленкой чистого ПВС снижается в 8–12 раз при увеличении количества CaCl_2 от 0,6 до 5,3 масс. % в исходной пленке ПВС.

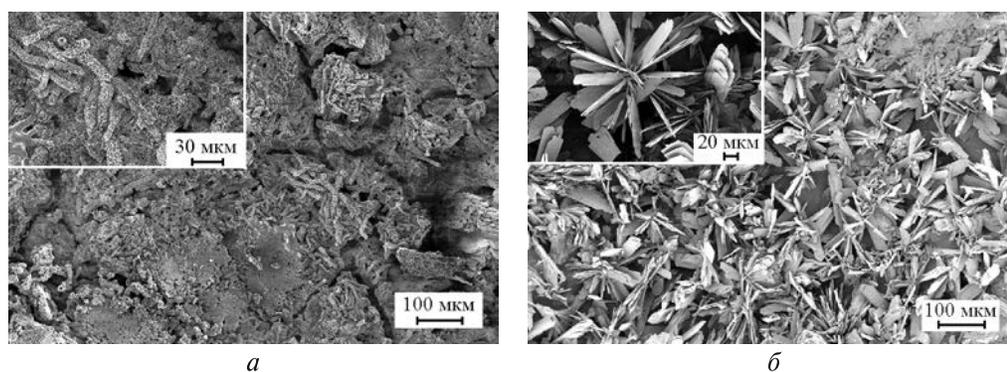


Рис. 3. Микрорельеф поверхности пленок фосфат кальция / ПВС, полученных при исходном содержании CaCl_2 5,3 масс. % и прогретых при 135 °С (а) и 180 °С (б)

Пленочные композиционные материалы Б / ПВС благодаря наличию в их составе биосовместимых фосфатов кальция и водорастворимого биоинертного полимера перспективны в качестве резорбируемых (рассасываемых) биоматериалов для закрытия повреждений мягких тканей организма.

Электрохимическое формирование композиционных покрытий фосфат кальция / ПВС на титановой подложке. На рентгенограммах покрытий, полученных в течение 10 мин при постоянной плотности тока 20 mA/cm^2 из электролита, содержащего CaCl_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и ПВС, присутствуют интенсивные пики Б и гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ модификации портландит (П), а также пики титановой подложки (α - и β -фаз), рис. 4, а, кривая 1. При увеличении времени осаждения до 20 мин пики Б и титановой подложки остаются практически неизменными, а интенсивность пиков П значительно снижается, и появляется небольшое гало АФК (рис. 4, а, кривая 2).

На рентгенограмме покрытия, осажденного при постоянном напряжении (20 В), плотности тока менее 10 mA/cm^2 в течение 10 мин, присутствуют пики Б, октакальцийфосфата (ОКФ) $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и ГА (рис. 4, б, кри-

вая 3). Увеличение времени осаждения до 30 мин приводит к некоторому повышению интенсивности пиков Б и снижению интенсивности пиков ОКФ и ГА (рис. 4, б, кривая 4). Образование как ОКФ, так и ГА в таких условиях может быть обусловлено тем, что при низкой плотности тока скорость образования гидроксид-ионов хотя и невысока, но вполне достаточна для осаждения на подложке основных фосфатов кальция наряду с Б.

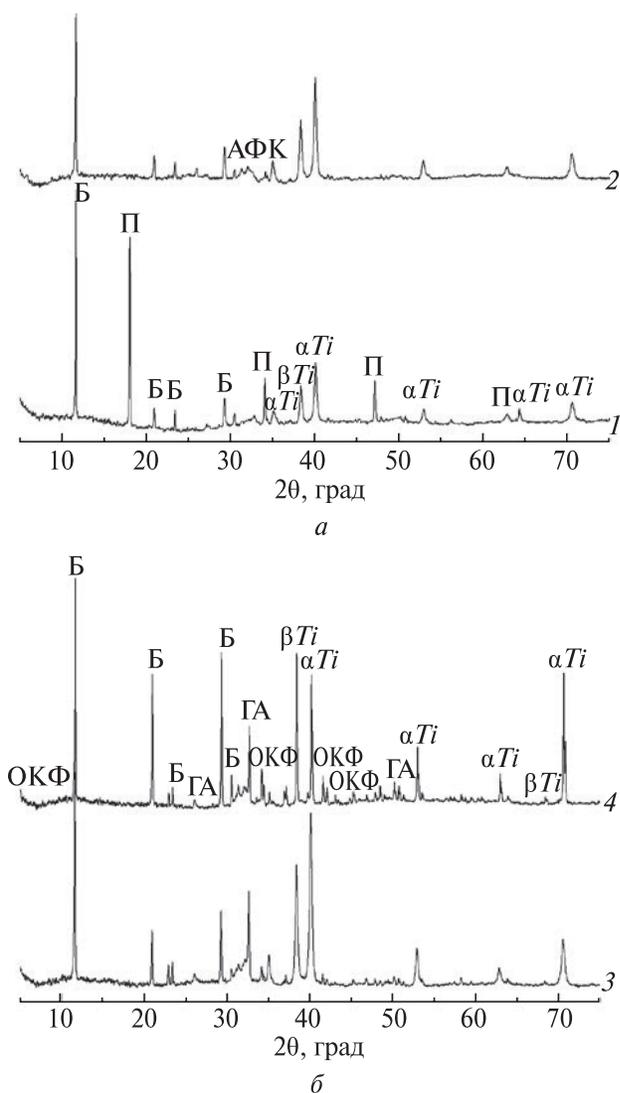


Рис. 4. Рентгенограммы покрытий фосфат кальция / ПВС, полученных из электролита $\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{ПВС}$ при постоянной плотности тока 20 mA/cm^2 (а), постоянном напряжении 20 В (б) и длительности осаждения (мин): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 10; 4 – 30

Результаты РФА-исследования свидетельствуют о том, что варьирование условий электрохимического осаждения позволяет регулировать количество основных фосфатов кальция в матрице ПВС и тем самым задавать определенную степень биорезобции покрытия в организме.

На СЭМ-изображении электроосажденного покрытия видно, что при постоянной плотности тока (20 мА/см^2) в течение 10 мин осаждается пористое покрытие, представляющее собой совокупность плотноупакованных пластинчатых кристаллов основной фазы Б размерами $0,5 \times 5 \times 10 \text{ мкм}$, хаотично ориентированных на титановой подложке (рис. 5, а). При постоянном напряжении (20 В) в течение 10 мин формируется более плотный слой кристаллов неправильной формы размерами 10–20 мкм с порами диаметром 1–2 мкм (рис. 5, б). Такая микроструктура покрытия обусловлена присутствием фаз основных фосфатов кальция.

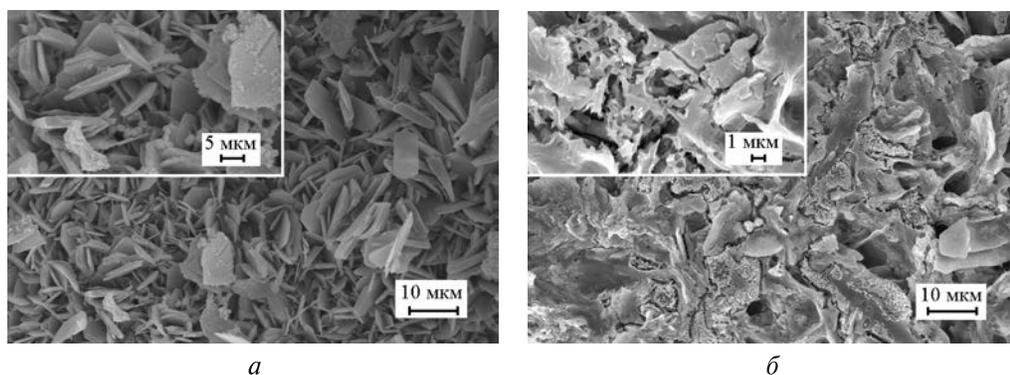


Рис. 5. Микрорельеф поверхности покрытий фосфат кальция / ПВС, электроосажденных в течение 10 мин при плотности тока 20 мА/см^2 (а) и напряжении 20 В (б)

Таким образом, электрохимическим осаждением из электролита $\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{ПВС}$ при соотношении $\text{Ca} : \text{P} = 1,67$ и pH 3–5 на титановой подложке формируются фосфаты кальция как кислые, так и основные, распределенные в пленке полимера. При постоянной плотности тока (20 мА/см^2) в течение 10 мин образуются Б и П, которые обогащаются АФК при увеличении времени осаждения до 20 мин. Покрытия, состоящие из Б, ОКФ и ГА, образуются в условиях постоянного напряжения (20 В) в течение 10–30 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методики химического и электрохимического осаждения пленок и покрытий на титановых пластинах на основе фосфатов кальция и ПВС. Химический метод заключается во взаимодействии CaCl_2 в пленке ПВС с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при соотношении $\text{Ca} : \text{P} 1,67$ и pH 7–8, при этом формируются пластинчатые кристаллы Б, инкорпорированные в пленку полимера.

Методом электрохимического осаждения из электролита состава $\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{ПВС}$ при соотношении $\text{Ca} : \text{P}$ 1,67 и pH 3–5 получены композиционные покрытия, состоящие из кислых и основных фосфатов кальция, которые распределены в пленке ПВС. При постоянной плотности тока (20 mA/cm^2) в течение 10 мин образуются покрытия, состоящие из Б и П, которые обогащаются АФК при увеличении времени осаждения до 20 мин. Покрытия, состоящие из Б, ОКФ и ГА, формируются при постоянном напряжении (20 В) и времени осаждения 10–30 мин.

Полученные пленочные материалы на основе фосфатов кальция и ПВС перспективны в качестве биопокрытий на инертных имплантатах для повышения степени их остеоинтеграции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Wei Zhang, Zhao-Long Huang, Su-San Liao* [et al.]. Nucleation sites of calcium phosphate crystals during collagen mineralization // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86. P. 1052–1054.
2. *Pelin I. M., Maier S. S., Chitanu G. C.* [et al.]. Preparation and characterization of a hydroxyapatite–collagen composite as component for injectable bone substitute // *Mater. Sci. Eng. C.* 2009. Vol. 29. P. 2188–2194.
3. *Setsuko Yamane, Aya Sugawara, Akihiko Watanabe* [et al.]. Hybrid nanoapatite by polysaccharide nanogel-templated mineralization // *J. Bioact. Compat. Polym.* 2009. Vol. 24. P. 151–168.
4. *Kai Cui, Ya Zhu, Xiao Hong Wang* [et al.]. A porous scaffold from bone-like powder loaded in a collagen–chitosan matrix // *J. Bioact. Compat. Polym.* 2004. Vol. 19. P. 17–31.
5. *Masanori Kikuchi, Toshiyuki Ikoma, Soichiro Itoh* [et al.]. Biomimetic synthesis of bone-like nanocomposites using the self-organization mechanism of hydroxyapatite and collagen // *Compos. Sci. Technol.* 2004. Vol. 64. P. 819–825.
6. *Madhumathi K., Binulal N. S., Nagahama H.* [et al.]. Preparation and characterization of novel β -chitin-hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2009. Vol. 44. P. 1–5.
7. *Madhumathi K., Shalumon K. T., Divya Rani V. V.* [et al.]. Wet chemical synthesis of chitosan hydrogel–hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2009. Vol. 45. P. 12–15.
8. *Захаров Н. А., Скибинский К. В., Байриков И. М.* [и др.]. Синтез и исследование органоминерального нанокompозита гидроксипатит кальция/каррагинан // *Конденсир. среды и межфазные границы.* 2007. Т. 9. С. 112–124.
9. *Ушаков С. Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М. : Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
10. *Просанов И. Ю., Булина Н. В., Герасимов К. Б.* Комплексы поливинилового спирта с нерастворимыми неорганическими соединениями // *ФТТ.* 2013. Т. 55. С. 2016–2019.
11. *Щегров Л. Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. Киев : Наук. думка, 1987.
12. *Баринов С. М., Комлев В. С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М. : Наука, 2005.