

## РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И СЕРЕБРА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ХИРУРГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

И.П. Смягликов, Е.К. Сергеева, С.Е. Сергеевко, В.Е. Обухов  
НИЦ “Плазматек” Физико-технического института НАН Беларуси  
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, [ips.imaf@gmail.com](mailto:ips.imaf@gmail.com)

Разработаны способы получения биосовместимых покрытий на основе алмазоподобного углерода и алмазоподобного углерода, структурированного наночастицами серебра. Методом катодно-дугового осаждения в вакууме и CVD методом из паров углеводородов в низкотемпературной плазме на имплантатах из сплавов титана получены алмазоподобные покрытия толщиной 100-500 нм, допированные наночастицами серебра с концентрацией до 20 ат.%. Установлено, что применение имплантатов с разработанными покрытиями снижает проявление нежелательных реакций организма, а допирование покрытий наночастицами серебра приводит к увеличению бактерицидных и цитотоксических свойств поверхности имплантатов.

### Введение

Алмазоподобные углеродные (АПУ) покрытия обладают высокой биосовместимостью с тканями и физиологической средой организма человека. Однако в связи с большими внутренними напряжениями и недостаточной адгезией подобных покрытий имеют ограниченное применение для защиты поверхности хирургических имплантатов. Структурные, механические и медико-биологические свойства алмазоподобного углерода могут быть существенно улучшены введением модифицирующих элементов, которые в равновесных условиях не взаимодействует с углеродом (например, серебра, меди, титана и др.). Такие покрытия представляют собой наноконкомпозиты, состоящие из случайной сетки атомов углерода, находящихся в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связанных состояниях, и нанокластеров легирующего материала, внедренных в их структуру [1].

### Результаты и обсуждение

Композиционные покрытия АПУ-серебро формировались на образцах из титановых сплавов BT1-0 и BT-16 методом совместного осаждения потоков эрозионной дуговой плазмы углерода и серебра.

Проведены исследования влияния условий формирования и состава покрытий на структуру, адгезию, коррозионную устойчивость в физиологической жидкости, а также исследование медико-биологических и цитотоксических свойств по отношению к первичным раковым клеткам человека – пилочитарной астроцитоме. Элементный состав и структура покрытий исследовались с помощью РФЭ спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что режимы формирования и концентрация примеси оказывают существенное влияние на структурно-фазовый состав наноструктурных покрытий и их физические свойства. Допирующий металл присутствует в углеродной матрице в виде равномерно расположенных кластеров, размеры которых зависят в значительной степени от метода допирования, содержания металла в

углеродной матрице, а также энергии распыляемых частиц. С увеличением энергии разряда размер нанокластеров уменьшается, а их количество возрастает. Установлено, что при формировании и послойном допировании АПУ покрытий серебром CVD методом, наночастицы серебра распределяются в углеродной матрице равномерно, но имеют значительный разброс по размерам, в то время как в покрытиях, сформированных PVD методом, разброс размеров наночастиц незначительный. С увеличением содержания серебра в пленках типичные размеры серебряных частиц изменяется от 3–5 до 10–15 нм.

В зависимости от концентрации допирующей примеси структура биосовместимых покрытий изменяется от квазиаморфной до мелкодисперсной поликристаллической, а при больших концентрациях металла (десятки ат.%) образуется металлоуглеродный наноконкомпозит.

Установлено, что покрытия алмазоподобный углерод – серебро, полученные распылением углерода в импульсном дуговом разряде и допированные серебром, придают обрабатываемой поверхности значительную коррозионную устойчивость в физиологической жидкости и имеют высокую адгезию к поверхности титановых имплантатов. При увеличении содержания серебра в АПУ покрытиях до 20 ат. % происходит небольшое снижение твердости покрытий приблизительно от 19 до 17 ГПа, однако адгезионная прочность при этом увеличивается до 12–15 ГПа, что достаточно для защиты имплантатов от действия органических кислот в живом организме. Алмазоподобные углеродные покрытия, допированные металлическими наночастицами, становятся электропроводящими, что не позволяет накапливаться на них статическим электрическим зарядам при их использовании в качестве защитных покрытий на имплантатах. АПУ покрытия содержат как  $sp^2$ , так и  $sp^3$  - гибридные связи. С увеличением концентрации серебра в формируемых покрытиях в диапазоне 0–8 ат. % доля  $sp^3$  - гибридных связей, отвечающих за степень алмазоподобности структуры покрытия, возрастает.

Изучение особенностей биологической совместимости образцов имплантатов с покрытиями углерод – серебро (концентрация серебра 4–10 ат. %) проводили совместно с институтом Физиологии НАН Беларуси на опытных животных, с последующим лабораторным определением уровней гормонов (кортизола и СТГ), которые указывают на наличие воспалительных или аллергических реакции в организме. Небольшое изменение уровня гормонов в плазме крови, свидетельствующее о наличии воспалительных процессов, происходящих в организме, наблюдалось в группе животных, которым были вживлены образцы имплантатов без покрытий. Защитная реакция организма животных на чужеродный агент – титановый имплантат с покрытием – со стороны эндокринной системы выражена незначительно и протекает более физиологично в группе животных, которым были вживлены имплантаты с АПУ покрытиями, допированными серебром. Установлено, что покрытия снижают проявления стресса эндогенного происхождения, поскольку после имплантации образцов с покрытиями нивелируется стресс-реакция, в частности, не происходит значительного отклонения в уровне кортизола, одного из основных гормонов стресс-реакции по Г. Селье. Исследование белкового спектра плазмы крови также подтвердило отсутствие воспалительных изменений и активного воспалительного процесса [2].

Результаты исследований *in vitro* продемонстрировали существенное подавление роста колоний золотистого стафилококка на образцах с покрытиями углерод-серебро (до 30–39 %) по отношению к контрольным образцам из титана и титана с алмазаподобным углеродным покрытием. Следовательно, что присутствие наночастиц серебра в АПУ покрытиях усиливает бактерицидное действие и оказывают редуцирующее влияние на культуру [3].

Проведенные исследования цитотоксических свойств показали, что с увеличением концентрации серебра в покрытиях до 8 ат. %

цитотоксические свойства в отношении раковых клеток пилоцитарной астроцитомы усиливаются, численность раковых клеток после 24 часов экспозиции снижается в несколько раз по отношению к образцам без покрытия.

Путем подбора оптимальных параметров конденсации и концентрации допирующих элементов были сформированы композиционные покрытия с мозаичной наноструктурой и определенной свободной энергией межфазной поверхности с хорошими физико-механическими свойствами, что необходимо для их долговечного использования в организме человека.

### Заключение

Применение разработанных покрытий на имплантатах, изготовленных из титана и его сплавов, снижает проявление нежелательных реакций организма. Допирование АПУ покрытия наночастицами серебра ведет к увеличению бактерицидных и цитотоксических (в отношении раковых клеток) свойств.

Авторы выражают благодарность Кульчицкому В.А. и Казбанову В.В. за помощь в исследовании биологических свойств покрытий.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Проект Ф12Р-190).

### Список литературы

1. Narayan R.J. // Materials Science Eng. C. – 2005. – Vol. 25. – P. 405-416.
2. Поздняк Л.В., Казбанов В.В., Поголь И.Л., Мельникова Н.М., Сергеева Е.К. // Материалы международной конференции «Современные проблемы боли. Механизмы возникновения и инновационные способы коррекции». – Минск, Беларусь, 27-28 октября 2010 г. – С. 97-102.
3. Chekan N.M., Beliauski N.M., Akulich V.V., Pozdniak L.V., Chernov A.N., Kazbanov V.V., Kulchitsky V.A. // Diamond Rel. Mat. – 2009. – Vol. 18. – P. 1006-1009.

## DEVELOPMENT OF BIOCOMPATIBLE COATINGS ON BASIS OF CARBON AND SILVER FOR PROTECTION OF SURGICAL IMPLANTS

I.P. Smyaglikov, E.K. Sergeeva, S.E. Sergeenko, V.E. Obukhov

SEC "Plasmoteg", Physical-Technical Institute, National Academy of Sciences of Belarus, 10 Kuprevich Str., 220141 Minsk, Belarus, ips.imaf@gmail.com

The method of formation of biocompatible coatings on basis of diamond-like carbon (DLC) and DLC structured with silver nanoparticles is developed. The diamond-like coatings with thickness of 100-500 nm, doped with silver nanoparticles at a concentration up to 20 at. %, were produced on titanium alloy implants by means of cathodic arc deposition in vacuum and CVD method from hydrocarbon vapor in a low temperature plasma. It was found that the use of implants with designed coatings reduces the manifestation of adverse organism responses, and doping the coatings with silver nanoparticles increases the bactericidal and cytotoxic properties of the implant surface.