

ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ УГЛЕРОДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТОМАТОЛОГИИ

Сметкин А.А.¹, Никулин С.М.^{1,2}, Асташина Н.Б.³

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, solid@pm.pstu.ac.ru

²ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов», Пермь, photoperm@yandex.ru

³Пермская государственная медицинская академия им. ак. Е.А.Вагнера, Пермь, caddis@mail.ru

В работы представлены результаты исследований формирования углеродных нанотрубок на поверхностях титановых образцов, подвергнутых различным видам обработки. На экспериментальных образцах получены углеродные нанотрубки и нановолокна различного строения. На основе электронномикроскопического анализа и рентгеновской спектроскопии охарактеризованы параметры многостенных углеродных нанотрубок, нановолокон. Полученные углеродные нанотрубки в большинстве длинномерные, до десятков микрометров при практически неизменном диаметре 30 или 60 нм. Размер в сечении углеродных волокон составляет 300-380 нм, а толщина слоев в «елочной» углеродной структуре составляет 14-16 нм. Сложноорганизованные углеродные волокна могут быть функциональной частью композиционных материалов для конструкций внутрикостных имплантатов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, волокна, титан, поверхность, структура, морфометрические параметры.

POSSIBILITY OF CREATING FUNCTIONAL BIOCOMPATIBLE COATINGS ON THE BASIS OF CARBON NANOCLOUDS FOR USE IN DENTISTRY

Smetkin A.A.¹, Nikulin S.M.², Astashina N.B.³

¹Perm national research polytechnic university, Perm, solid@pm.pstu.ac.ru

²JSC "Ural scientific research institute of composite materials", Perm, photoperm@yandex.ru

³Vagner's Perm state medical academy, Perm, caddis@mail.ru

The work presents results of investigations for carbon nanotubes forming on the titanium surfaces, subjected to different processing types. Produced carbon nanotubes and nanofibres with different structures on titanium samples. Through electron microscopic analysis and x-ray spectroscopy to characterize the parameters of multiwalled carbon nanotubes, nanofibers. Carbon nanotubes in the most lengthy, up to tens of micrometers in almost constant diameter of 30 or 60 nm. The size in cross-section carbon fibers is 300-380 nm, and the thickness of the layers in the "herringbone" carbon structure is 14-16 nm. Complex carbon fiber can be a functional part of the composite materials for structures intraosseous implants.

Keywords: carbon nanotubes, fiber, titanium, surface, structure, morphometric parameters.

Эффективность дентальной имплантации и долговременное функционирование внутрикостных имплантатов во многом определяются условиями их интеграции. Перспективным направлением в имплантологии является создание оптимальной поверхности имплантата. При этом наибольшее внимание уделяется проблеме остеоинтеграции, так как именно соединение имплантата с костью создает условия для его долговременной функции [3]. Полноценная остеоинтеграция титановых имплантатов может быть обеспечена дополнительным введением материала-посредника, слой которого обладает достаточно высокой адгезией как по отношению к металлу, так и к костной ткани. При выборе материала-посредника наше внимание привлекли углеродные нанотрубки. Поскольку углерод является одним из химических элементов, входящих в состав живых

тканей и отличается биологической и химической инертностью, отсутствием токсичности и канцерогенности. Известно, что введение нанокластеров углерода в компоненты композиционного материала приводит к значительному повышению его прочностных и эксплуатационных характеристик. Внедрение углеродных нанотрубок в матрицу композита способствует снижению дефектности ее структуры, препятствует развитию трещин, и как следствие, приводит к повышению прочностных характеристик. Наряду с перечисленными выше эффектами наблюдается усиление адгезионного взаимодействия между матрицей и армирующим наполнителем, что приводит к появлению качественно новых свойств материала. Анализ данных литературы свидетельствует о перспективности применения нанокластеров углерода в качестве модификаторов при создании композиционных материалов конструкционного назначения. О рациональности применения углеродных нанотрубок в медицине свидетельствуют исследования Бобринецкого И.И. с соавторами [1, 2]. Их применение способно улучшить тканевую и цитосовместимость титана.

В настоящее время уже известно, что нанотрубки влияют на формирование остеобластов: например, в работе [9] впервые показано, что функции костных клеток гораздо выше в материалах анодированного титана с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), чем без них. Поэтому развитие исследований формирования углеродных нанотрубок (УНТ) на титановых поверхностях весьма актуально для медицины.

Проведенные исследования [5] показывают, что возможна инклинация молекул во внутреннее пространство нанотрубки и удержание их внутри. Поэтому введение в полость нанотрубок различных соединений можно рассматривать как метод их функционализации. Исследования по заполнению трубок различными веществами показали, что открытые нанотрубки обладают капиллярными свойствами, что дает возможность введения в них дополнительных химических структур, в том числе фармакологических препаратов [4]. Таким образом, анализ данных современной отечественной и зарубежной литературы свидетельствует об уникальных свойствах углеродных нанотрубок и перспективности исследований, направленных на разработку биологически совместимых материалов на основе нанокластеров углерода.

Важнейшим аспектом на этапах разработки функциональных материалов является изучение кластерных реакций и синтез новых типов химических структур. Решение данной задачи имеет особое значение при создании биологически совместимых композиций для использования их в медицинской имплантационной практике.

Изучение основных физико-химических и медико-биологических параметров разработанных функциональных материалов на основе нанокластеров углерода позволяет

получить новые научные фундаментальные знания о возможности синтеза наноматериалов с заданными свойствами.

В настоящей статье представлены результаты исследований синтеза углеродных нанотрубок различного типа на поверхности титановых образцов, подвергнутых вариативным способам обработки.

Материалы и методы исследования

Подготовка образцов для экспериментальных исследований заключалась в обработке заготовок из титанового сплава BT1-0 на фрезерном и шлифовальном станке до получения призм необходимых размеров. После чего, часть образцов (группы A1, A2 и A4) обрабатывалась с применением метода микродугового оксидирования в растворе щелочных электролитов с подачей синусоидального переменного тока частотой 50 Гц. Вторую часть образцов (группа A3) подвергали пескоструйной обработке при давлении воздуха 2,5 кгс/см² с использованием в качестве абразивного материала электрокорунда белого А с зернистостью 0,6 – 0,9 мм (F36) по ГОСТ Р 52381, и последующему травлению в растворе гидроксида натрия (12,5 %) при нагревании на водяной бане.

Общие сведения о типах титановых образцов, обработанных с помощью различных технологических подходов, и режимах получения углеродных нанотрубок, представлены в таблице.

Обработанную различными способами поверхность и морфометрические параметры полученных УНТ исследовали с помощью автоэмиссионного сканирующего микроскопа Ultra 55 (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 7 кВ и увеличениях до 100 000 крат. Химический состав образцов анализировали на совмещенном с Ultra 55 энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Inca Energy 450 (Oxford Instruments).

Маркировка и режимы обработки титановых образцов

Индекс образца	Подготовка поверхности	Состав предкализатора
A1	Шлифовка, микродуговое оксидирование	Формиаты никеля, кобальта
A2	Шлифовка, микродуговое оксидирование	Нитраты никеля, кобальта
A3	Пескоструйная обработка 4 мин, травление NaOH, промывка разбавленной HNO ₃	Нитраты никеля, меди
A4	Шлифовка, микродуговое оксидирование	Нитраты никеля, меди

Результаты исследования и их обсуждение

В процессе синтеза МУНТ равномерно заполняли поверхность образцов. На образцах А1 получено покрытие из агломерированных МУНТ, размером в диаметре от 48 до 95 нм (рис.1).

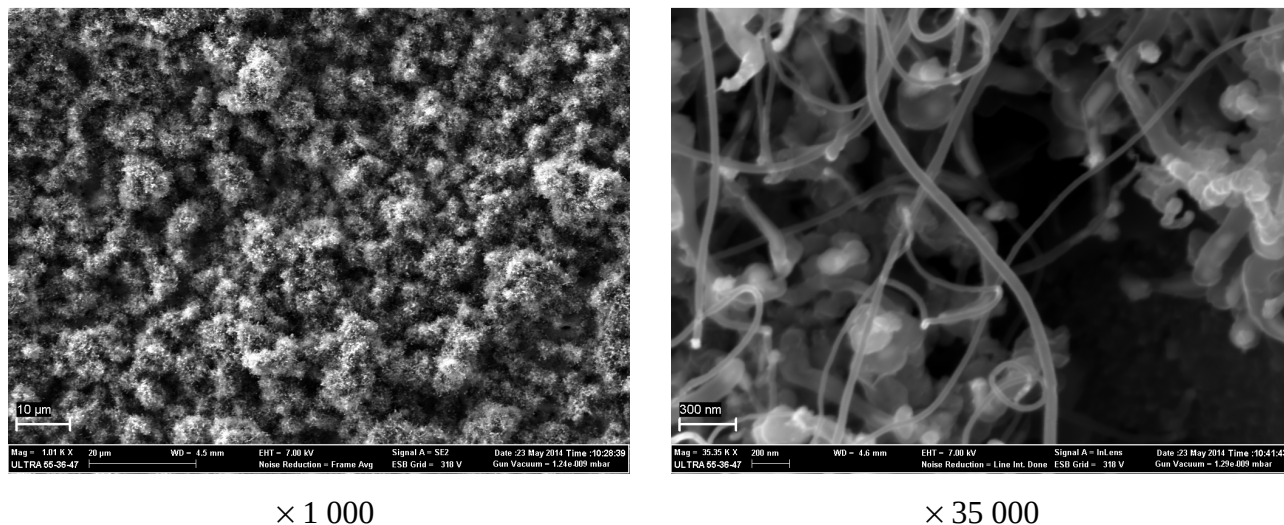
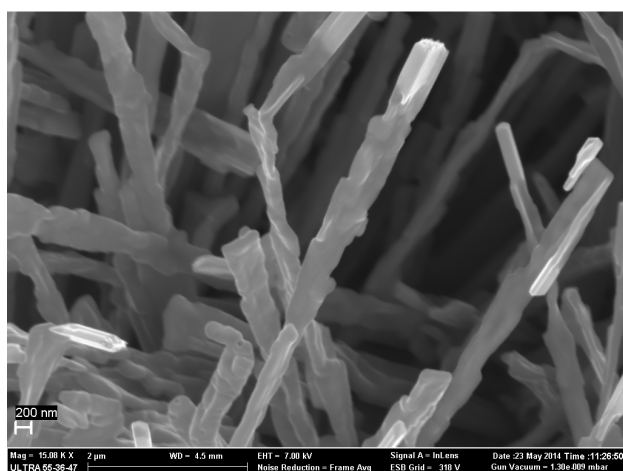


Рис.1 СЭМ-изображение образца А1 с многослойными углеродными нанотрубками

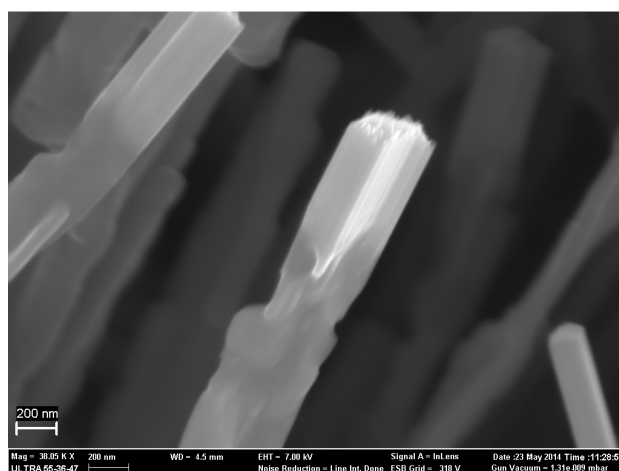
Локальный рентгеноспектральный анализ показал, что агломерации содержат адсорбированный углерод на уровне 5-15 масс.% и каталитические частицы металлов в диапазонах 5-16 масс.% Ni и 3-8 масс.% Co. Следует отметить, что помимо длинных прямых МУНТ с постоянным диаметром 50 нм и длиной до 5 мкм, в образце можно наблюдать в некоторых областях углеродные волокна пластиночного типа («platelets»). Сосуществование двух типов углеродных материалов – нановолокон и нанотрубок обусловлено неравномерностью процессов осаждения, а вариации в диаметрах трубок и волокон по их длине – процессами выравнивания графеновых слоев и дроблением каталитических частиц в процессе синтеза.

На образцах А2 получены углеродные волокна типа «елочной структуры» («herringbone»), где слои расположены под углом относительно оси волокон (рис.2). Сканирующая электронная микроскопия при больших увеличениях показала, что размер в сечении полученных углеродных волокон составляет порядка 300-380 нм, а толщина слоев в «елочной» углеродной структуре составляет 14-16 нм. Как известно, такой тип углеродных нановолокон может иметь либо вид полого стержня, либо твердого ядра. В настоящее время, существует определенное разногласие относительно формы волокон. Одна группа исследователей [8, 6] придерживается версии о том, что графеновые слои ровные за счет формы каталитических твердых частиц и поперечное сечение волокон обладает многоугольной (квадратной, шестигранной и др.) формой. Другие авторы [10, 7] указывают на то, что волоконца формируются из конусов или усеченных конусов, а угол наклона

зависит, в том числе, от присутствия водорода (молекулярного или в виде углеводородов) в исходных материалах.



× 15 000

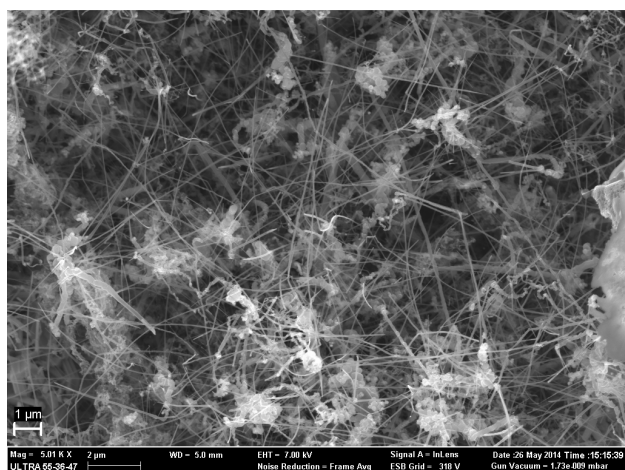


× 38 000

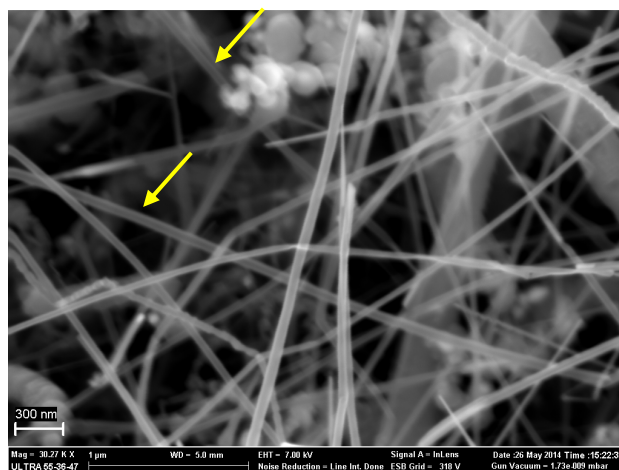
Рис.2 СЭМ-изображение образца А2 с углеродными нановолокнами «елочной» структуры

Степень кристаллического совершенства осажденного волокна определяется химической природой частиц катализатора, составов реагентов и температуры. В данном случае, пластинки ориентированы и упакованы в «елочку». Оптимизация в выборе катализатора, соотношение смеси реагентов углеводород-водород и условий реакции, может обеспечить формирование необходимых морфологических характеристик волокон, степень кристалличности, и ориентацию осажденных кристаллитов относительно оси волокон. Например, если увеличивать расстояние между слоями вводя какие-либо группы, то можно, в конечном счете, получить новые типы сложных молекулярных сит. Такие уникальные структурные превращения в углеродных нановолокнах открывают многочисленные возможности в получении новых материалов.

Перед синтезом МУНТ на образце АЗ была выполнена его пескоструйная обработка и травление в растворе гидроксида натрия (12,5 %) при нагревании на водяной бане. Углеродные нанотрубки в большинстве длинномерные, до десятков микрометров при практически неизменном диаметре 30 или 60 нм (рис.3).



× 5 000



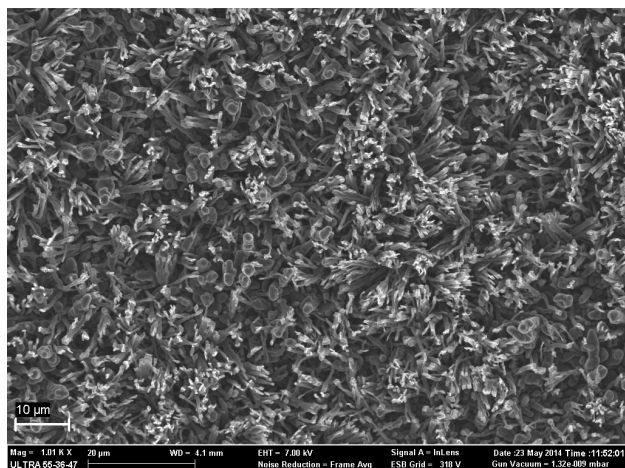
× 30 000

Рис.3 СЭМ-изображение образца А3 с прямыми длинномерными МУНТ и бинитями

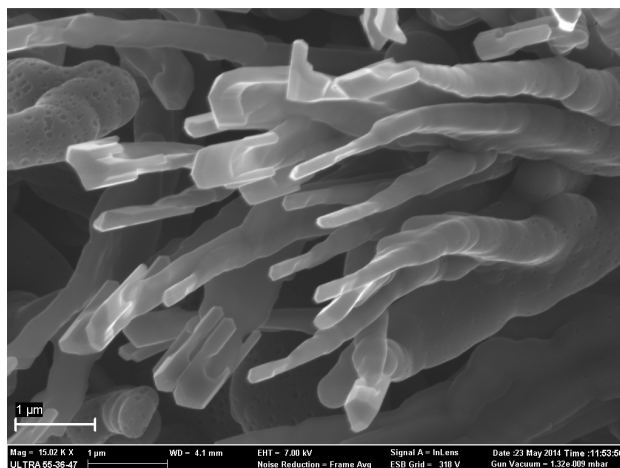
Однако, можно наблюдать также УНТ очень сложного строения: сдвоенные нити или бинити, которые также постоянны в диаметре и достаточно длинномерны (на рис.3 бинити указаны стрелками). Из анализа изображения следует, что бинить состоит из двух частей, каждая из которых представляют собой в сечение полукруг или эллипс.

На образцах А4 получены углеродные волокна пластинчатой структуры («platelets») размером в сечение 200-400 нм (рис.4). Очевидно, что различные режимы получения и, вероятно, форма катализатора играют критическую роль в определении ориентации графеновых слоев, а также угла между упакованными пластинами и осью углеродного волокна.

Из полученных результатов следует, что наиболее представительным по количеству углеродных нанотрубок является образец А3 с постоянными диаметрами и длинами трубок. При анализе образцов типа А1, А2 и А4 выявлено несколько меньшее количество нанокластеров углерода, отличающихся по структуре и строению, однако, по нашему мнению, сложноорганизованные углеродные волокна, также могут быть функциональной частью поверхности биологически совместимых материалов для конструкций внутрикостных имплантатов.



× 1 000



× 15 000

Рис.4 СЭМ-изображение образца А4 углеродных нановолокон «пластиночной» структуры

Полученные результаты являются промежуточными на этапах выполнения исследований, направленных на разработку материалов для стоматологических имплантационных систем нового поколения.

Выводы

На титановых образцах получены углеродные нанотрубки и нановолокна различного строения. Многослойные углеродные нанотрубки характеризуются постоянством диаметра 30, 60 нм и длинномерностью до нескольких десятков микрон. Нановолокна обладают «елочным» и пластиночным типами строения на вершинах которых присутствуют каталитические частицы.

Таким образом, в ходе эксперимента произведен синтез нанокластеров углерода на вариативно подготовленных поверхностях титановых образцов. Результаты проведенного морфометрического анализа свидетельствуют о полноценности модифицированного поверхностного слоя.

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-96016 «Разработка функциональных биосовместимых материалов на основе нанокластеров углерода для применения в медицинской практике».

Список литературы

1. Бобринецкий И.И., Морозов Р.А., Селезнёв А.С., Подчерняева Р.Я., Лопатина О.А. Перспективы использования углеродных нанотрубок в качестве каркасного материала в инженерии биологических тканей //Клеточная трансплантология и тканевая инженерия.- 2011. Т. VI. Вып.1. С.212-219.

2. Бобринский И.И., Селезнёв А.С., Гайдученко И.А., и др. Исследование взаимодействия нервных клеток с сетками углеродных нанотрубок, полученными при химическом осаждении из газовой фазы // Биофизика. 2013. Т. 58. Вып. 3. С. 524-530.
3. Кулаков А. А., Гветадзе Р. Ш., Лосев Ф. Ф. Зубная имплантация: основные принципы, современные достижения. М., 2006. 152 с.
4. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М., 2006. 336 с.
5. Сидоров Л.Н. Фуллерены. М., 2005. 687 с
6. Krishnankutty N., Park C., Rodriguez N.M., Baker R.T.K. The effect of copper on the structural characteristics of carbon filaments produced from iron catalyzed decomposition of ethylene.// Catal. Today. 1997, № 37, pp. 295–307.
7. Nolan P.E., Lynch D.C., Cutler A.H. Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalyst.// J. Phys. Chem. B. 1998, № 102, pp. 4165–4175.
8. Tanaka A., Yoon S.H., Mochida I. Preparation of highly crystalline on Fe and Fe–Ni catalyst with a variety of graphene plate alignments.// Carbon. 2004, № 42(3), pp.591–597.
9. Terada M, Abe S., Akasaka T. Multiwalled Carbon Nanotubes Coating on Titanium.// Bio-Med. Mater. Eng. 2009, № 19(1), pp. 45–52.
10. Winter F., Bezemer G.L., van der Spek C., Meeldijk J.D., van Dillen A.J., Geus J.W. TEM and XPS studies to reveal the presence of cobalt and palladium particles in the inner core of carbon nanofibers.// Carbon. 2005, № 43, pp. 327–32.

Рецензенты:

Олонцев В.Ф., д.т.н., старший научный сотрудник Научного центра порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.

Рогожников Г.И., д.м.н., проф., заведующий кафедрой ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО «Пермская государственная медицинская академия имени акад. Е.А.Вагнера Минздрава России», г. Пермь