

ФИЗИКА

УДК 539.21

СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ГИДРОКСИАПАТИТОМ

С. Ю. Кулагина, Н. В. Латухина

Разработка новых биоматериалов медицинского назначения является достаточно сложной задачей. В данной работе был получен нанокompозит пористого кремния с гидроксипатитом как биоматериал для применения в остеопластике. Проведен анализ пластин монокристаллического кремния с разными типами поверхностей как основы для нанокompозита пористого кремния с гидроксипатитом. Методом анодного электрохимического травления получен пористый кремний, изучены его характеристики и рассчитана пористость гравиметрическим методом. Порошок нанокompозита получали методом механического перемалывания пористого слоя и методом лазерной абляции. Были изучены его свойства как наноконтейнера для доставки лекарств методами микроскопии. Рентгеновская энергодисперсионная микроскопия подтвердила наличие гидроксипатита в порах кремния.

Ключевые слова: гидроксипатит, наноконтейнер, пористый кремний, остеопластика, лазерная абляция.

Долгий период восстановления костной ткани стал причиной дополнительных исследований в поисках способов быстрого замещения костного дефекта с восстановлением структурной целостности и функции кости. Одной из основных концепций является использование имплантатов, которые морфологически и по составу на наноуровне схожи с соответствующими тканями.

Для наиболее точного имитирования механических свойств кости и контроля скорости биодegradации, предложены кремниевые нанокompозиты в качестве материала для замещения костных дефектов. Использование наночастиц для доставки лекарств может улучшить их биодоступность, снизить влияние на организм в целом и обеспечить целенаправленное воздействие на пораженную область. Пористый кремний (ПК) в данном случае используется как наноконтейнер для адресной доставки гидроксипатита (ГАП) – неорганического минерала, который составляет более 50 % матрикса кости человека и животного. Для доставки ГАП к пораженным

участкам кости необходимо использовать водорастворимые транспортные пористые частицы, насыщенные веществом, поскольку чистый ГАП практически нерастворим в крови и плазме. Создание наноконтейнеров из пористого кремния с гидроксипатитом ускорит восстановление костных тканей при остеопорозе и других травмах [1].

В данный момент возникает проблема недостаточного анализа пористого кремния и нанокompозитов на его основе как биоматериала для применения в остеопластике. Ранее порошок нанокompозита пористого кремния с гидроксипатитом создавали только механическим методом. Научная новизна данного исследования заключается в изучении использования метода лазерной абляции для создания порошка нанокompозита ПК+ГАП.

Методика эксперимента

Пористый кремний был получен из пластин шлифованного монокристаллического кремния методом электрохимического травления в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

© Кулагина С. Ю., Латухина Н. В., 2023.

Кулагина София Юрьевна (kulagina4@ya.ru), магистрант I курса физического факультета,
Латухина Наталья Виленовна (natalat@yandex.ru),
доцент кафедры физики твердого тела и неравновесных систем Самарского университета,
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34.

Травлению подвергались образцы с разным типом поверхности: полированная и шлифованная в течении 20 мин при значениях плотности тока 10 мА/см².

Степень пористости образца считали с помощью гравиметрического метода, основанного на измерении массы пластин до и после травления.

$$V_{por-Si} = S \times d - \text{объем пористого слоя,}$$

где S – площадь пористого слоя, d – толщина пористого слоя,

$$V_{porous} = \Delta M / \rho_{porous} = (M_{Si} - M_{por-Si}) / \rho_{porous} - \text{объем пор,}$$

$$P = V_{porous} / V_{por-Si} - \text{пористость.}$$

Толщину пористого слоя и морфологию поверхности исследовали на оптическом микроскопе «Neophot 21».

Гидроксипатит – это естественный минерал, который составляет основную часть костной ткани у человека. Он представляет собой кристаллическое соединение главным образом из кальция и фосфата, которые в организме соединяются в костную матрицу. ГАП часто используется в медицинских приложениях, таких как остеопластика и имплантация, как материал для восстановления и замещения поврежденных костей или дефектов костной ткани [2].

Для получения нанокompозита ПК+ГАП поры насыщали водным раствором гидроксипатита, приготовленного из дистиллированной воды и стоматологического порошка гидроксипатита в соотношении 30:1.

Порошок нанокompозита ПК+ГАП получали двумя способами: механически и методом лазерной абляции.

Метод механического перемалывания используется для получения нанопорошков из различных материалов, включая металлы, полимеры, керамику и другие материалы. Однако, этот метод обладает несколькими недостатками, которые могут повлиять на его эффективность и практическую применимость [3, с. 15-16].

Один из основных недостатков метода механического перемалывания – это высокий энергетический затраты, потребляемые для его осуществления. Еще одним недостатком метода является избыточное нагревание материала в результате деформации, что может привести к различным дефектам.

Лазерная абляция алюминия – это процесс, при котором лазерный луч использован для удаления слоев алюминиевой поверхности, путем эрозии и испарения материала в высокотемпературной зоне, созданной лазерным лучом. Этот процесс получил широкое применение в области промышленности и производства, так как позволяет очищать поверхности, удалять застарелые слои покрытия и другие процессы [4].

Размер частиц определяли методом растровой электронной микроскопии на аппарате «VEGA3 TESCAN». В отличие от обычной оптической микроскопии, которая использует свет для создания изображения, SEM использует электроны для сканирования образца и создания трехмерного изображения. Для этого водную суспензию порошка ПК+ГАП наносили на предметное стекло. Для лучшей гомогенизации суспензии обрабатывались в ультразвуковой мойке. Для лучшей проводимости на поверхность стекла напыляли слой золота 4 нм на установке «SPI – MODULE».

Наличие гидроксипатита в порах кремния исследовали методом рентгеновского энергодисперсионного анализа [5, с. 37-40]. Принцип работы рентгеновского энергодисперсионного анализа основывается на измерении энергетического спектра рентгеновских лучей, испускаемых атомами материала при облучении их электронным пучком. В результате взаимодействия электронов с атомами материала возникают рентгеновские фотоны с характерными энергиями для каждого элемента. С помощью детектора рентгеновских лучей и профессионального программного обеспечения фиксируется энергетическое распределение фотонов, которое позволяет определить элементный состав материала.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Параметры травления представлены в таблице 1. На пластинах с полированной поверхностью среднее значение пористости 5,5%, с шлифованной поверхностью 10,7%. Чем выше пористость, тем больше лекарства войдет в поры кремния. Следовательно, для получения нанокompозита ПК+ГАП далее использовали пластины кремния с шлифованной поверхностью.

Толщина пористого слоя на пластинах с шлифованной поверхностью составляет 30-50 мкм (рис.1).

При механическом измельчении размеры большинства частиц порошка составляют 10-12 мкм. Их поверхность не ровная, это является следствием изначальной пористой структуры образца (рис. 2, а).

Лазерная абляция позволяет получить частиц наноразмеров и близких к ним. Так, большая часть частиц порошка в этом случае

имеет размеры 1,5 мкм и менее (рис. 2, б). На рисунке маленькие серые частицы – пористый кремний, а крупные белые – гидроксипатит, вылетевший из пор и объединившийся в скопления. Из-за воздействия высоких температур края частиц порошка имеют сглаженную форму.

Наличие гидроксипатита в порах подтвердили методом рентгеновского энергодисперсионного анализа. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 1

Параметры травления и значения пористости

№ образца	Масса до травления, мг	Время травления, мин	Плотность тока, мА/см ²	Пористость, %
Полированная поверхность				
1	501,0	20	10	3,9
2	506,0			7,1
Шлифованная поверхность				
1	837,5	20	10	12,6
2	816,3			8,8

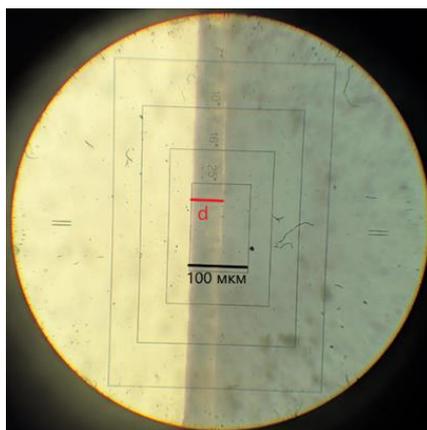
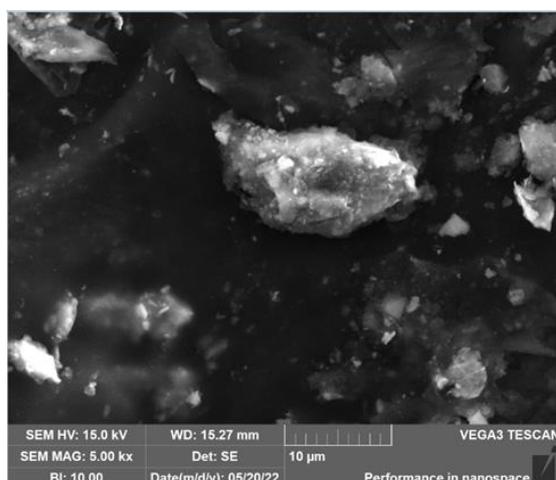
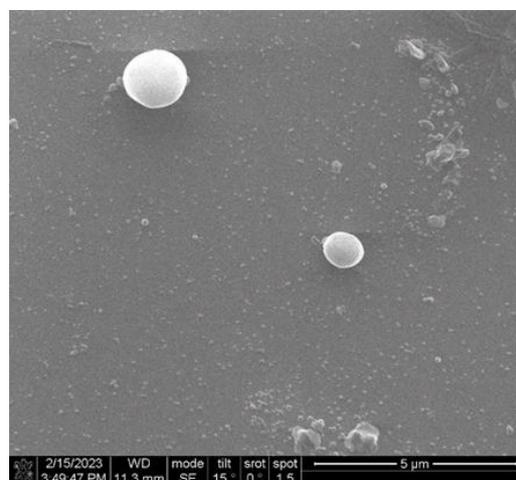


Рис.1. Изображение пористого слоя с оптического микроскопа



(а)



(б)

Рис. 2. Изображение частиц порошка нанокompозита ПК+ГАП, полученных на РЭМ-микроскопе: а) механическим методом, б) помощью лазерной абляции

Элементный состав порошка нанокompозита ПК+ГАП

Элемент	Процентное соотношение, %
C	52,21
O	29,47
Ca	9,13
Si	5,75
P	3,01
Other	0,43

Заключение

Степень пористости образцов с шлифованной поверхностью в среднем на 3% больше, чем у образцов с полированной поверхностью при одинаковых характеристиках травления.

Методом механического измельчения были получены частицы порошка нанокompозита ПК+ГАП около 10 мкм. Неровная поверхность порошинок свидетельствует о ее пористой структуре. Из открытых пор гидроксипатит будет вылетать слишком быстро, нельзя будет достичь необходимой концентрации препарата в организме.

С помощью метода лазерной абляции можно получить частицы меньшего размера (<1-2 мкм), чем с помощью механического метода. Частицы порошка нанокompозита, полученные методом лазерной абляции, имеют более округлые и запечатанные края частиц за счет оплавления поверхности.

Мировые исследования доказали, что уменьшение размеров зерен нанокompозитов улучшает функции клеток костной ткани [6]. Следовательно, для применения в остеопластике больше подходит порошок нанокompозита ПК+ГАП, полученный методом лазерной абляции.

Литература

1. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О. И. Ксенофонтова, А. В. Васин, В. В. Егоров [и др.] // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 1. С. 67-78.
2. Мухаметов У. Ф., Люлин С. В., Борзюнов Д. Ю. Потенциал применения костнозамещающих материалов на основе гидроксипатита в хирургии позвоночника // Креативная хирургия и онкология. 2022. Т. 12. № 4. С. 337-344.
3. Конюхов Ю. В. Разработка научно-технологических основ получения нанопорошков из техногенного сырья и модифицирования материалов с применением энергомеханической обработки: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 2018. 44 с.
4. Одноимпульсная абляция кремния ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде / Н. А. Смирнов, С. И. Кудряшов, П. А. Данилов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. № 6. С. 393-398.
5. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия / под ред. Д. А. Павлова. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. 73 с.
6. Амантаев Б. А., Кобеков С. С. Анализ и характеристика костнозамещающих материалов, используемых при хирургическом лечении костных дефектов челюстей // Вестник КазНМУ. 2019. Т. 1. № 1. С. 123-126.

PROPERTIES OF BIOMATERIAL BASED ON POROUS SILICON NANOCOMPOSITE WITH HYDROXYAPATITE

S. Yu. Kulagina, N. V. Latuhina

The development of new biomaterials for medical purposes is quite a difficult task. In this work, a porous silicon nanocomposite with hydroxyapatite was obtained as a biomaterial for use in osteoplasty. The analysis of single-crystal silicon wafers with various types of surfaces as the basis for a porous silicon nanocomposite with hydroxyapatite is carried out. Porous silicon was obtained by the method of anodic electrochemical etching, its characteristics were studied and porosity was calculated by the gravimetric method. Nanocomposite powder was obtained by mechanical grinding of the porous layer and by laser ablation. Its properties as a nanocontainer for drug delivery were studied by microscopy methods. X-ray energy dispersion microscopy confirmed the presence of hydroxyapatite in silicon pores.

Key words: hydroxyapatite, nanocontainer, porous silicon, osteoplasty, laser ablation.

Статья поступила в редакцию 28.06.2023 г.