

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ

ANALYSIS OF THE POSSIBILITIES OF USING ION-PLASMA TECHNOLOGIES IN MAXILLOFACIAL SURGERY

А.В.Демьянова¹ / nastazzy@mail.ru
Д.А.Лепешко² / niivt@niivt.ru
Е.А.Митрофанов² / E.Mitrofanov@niivt.ru
С.Б.Симакин² / S.Simakin@niivt.ru
А.М.Сипкин¹ / aleksipkin@bk.ru

A.V.Demyanova, D.A.Lepeshko, E.A.Mitrofanov, S.B.Simakin, A.M.Sipkin

¹ГБУЗ МО «МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского», г. Москва

²АО «НИИВТ им. С.А. Векшинского», г. Москва

Представлены примеры применения вакуумных ионно-плазменных технологий, в частности, осаждения из пучка ионов (ionbeamdeposition) при изготовлении инновационных медицинских изделий для челюстно-лицевой хирургии. Накостные минипластины и винты, используемые при остеосинтезе, изготавливаются из металлов, например, титана и/или нержавеющей стали, содержащих токсичные легирующие добавки. Большинство сплавов содержат металлы, оказывающие токсическое воздействие на организм человека. Применение одновременно изделий из сплавов с отличающейся электропроводностью вызывает гальванизм. Полимерные материалы подвергаются биодеструкции и выделяют токсичные компоненты. Предлагается в качестве защиты от воздействия указанных факторов использовать сформированное в вакууме путем осаждения из пучка ионов покрытие из карбида кремния, успешно апробированное в инвазивной хирургии и стоматологии.

This paper concerns with published data review about properties of materials and coatings, which are applied for oral and maxillofacial miniplates manufacturing and coating. Such products are known to be widely used for osteosynthesis in oral and maxillofacial surgery because of its considerable advantages over other forms of fixation. Most of alloys contain toxic metals. Polymers are subjects to biodegradation and they evolve toxic components. Simultaneous application of materials, which possess different conductivity, results on galvanic effects. It has been supposed to use deposited in vacuum by means of ion beam deposition silicon carbide (SiC) coating to decrease negative influence of toxic elements to a man. This coating has been applied successfully in invasive surgery and dentistry.

Ключевые слова: обзор, карбид кремния, покрытие на костных минипластинах, титановые минипластины, челюстно-лицевая хирургия.

Key words: review, silicon carbide, coating for miniplates, miniplates made of titanium, oral and maxillofacial surgery.

ВВЕДЕНИЕ

Челюстно-лицевой травматизм по данным различных авторов составляет 6-16% всех травм. По данным [1] количество повреждений костей лица за последние 30 лет увеличилось более, чем в 2 раза. Наряду с ростом повреждений лицевой части черепа существенно изменилась его структура за счет увеличения множественных переломов, взаимосвязанных между собой. Также прослеживается тенденция к увеличению числа

пострадавших с повреждениями средней зоны лица, орбиты, назо-орбитально-этмоидального комплекса и т.д. [1].

Наибольший удельный вес составляют перелом нижней челюсти, на долю которой приходится 81%, переломы скулового комплекса – 12%, верхней челюсти и костей носа – 8%.

Также следует отметить, что среди пациентов, находящихся на стационарном лечении в отделениях стоматологического профиля, общее число травм челюстно-лицевой области (ЧЛО) составляет порядка 40% и не имеет тенденции к снижению. [2]. Из всех пациентов с травмами челюстно-лицевой области в отделении челюстно-лицевой хирургии (ЧЛХ) Одинцовской Районной больницы №2 за 2018 год оперативному вмешательству в объеме остеосинтеза костей лицевого скелета подверглось порядка 78%, причем около 40% из них имели отягощенный анамнез.

В настоящее время наиболее частым оперативным вмешательством при переломах костей челюстно-лицевой области является остеосинтез минипластинами и винтами из титановых сплавов. Данный тип операций позволяет обеспечить жесткую фиксацию отломков на необходимый срок и их полное обездвиживание. Пример модели нижней челюсти с минипластинами представлен на рис. 1.

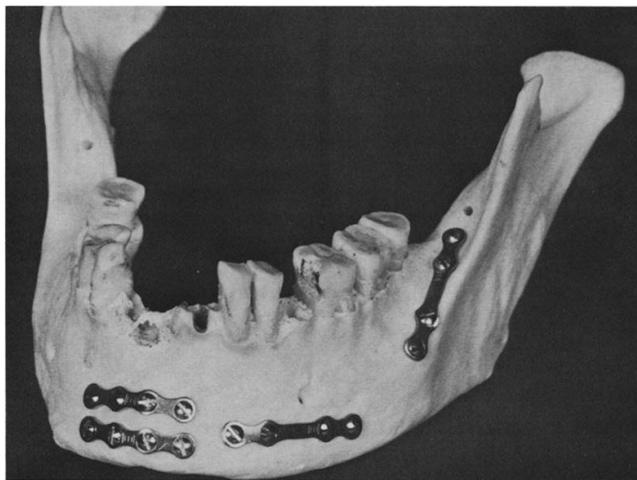


Рис. 1. Модель нижней челюсти с наиболее часто встречающимися зонами установки костных минипластин для фиксации отломков костей при переломах.[3]

Медицинские изделия, подвергающиеся механическим нагрузкам, в том числе костные пластины, обычно изготавливают из титановых сплавов. Титановые сплавы 6AL4V и 6AL4V ELI представляют собой сплавы титана с легирующими добавками 6% алюминия и 4% ванадия. Из них изготавливают пластины, спицы, штифты, применяемые для остеосинтеза, так как медицинские изделия из них позволяют выдерживать большие нагрузки. [4]

По мнению ряда авторов титановые сплавы являются наилучшими из нерезорбируемых аллопластических материалов для кранио-фациальной реконструкции. Медицинские изделия из этих сплавов рентген-контрастны и легко стерилизуются. Пример рентгенограммы костей челюсти с минипластиной и винтами представлен на рис. 2.

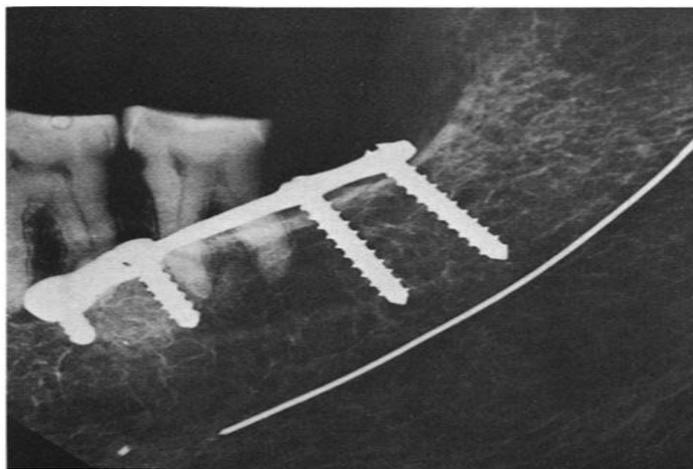


Рис. 2. Рентгенограмма костей челюсти с накостной минипластиной и винтами из металлического сплава. [3]

К недостаткам этих материалов можно отнести риск экстрезии и развития инфекции.

При длительном контакте с биологически активными средами живого организма изделия медицинского назначения из металлов частично разрушаются и часть химических веществ, входящих в их состав, мигрирует в окружающие ткани человека. [5]

Избыточное содержание ионов металлов в организме производит токсический эффект. Токсичность объясняется связыванием «металлических ядов» в организме с функциональными группами жизненно важных веществ, что нарушает нормальное функционирование клеток тканей. [6, 7]

Наибольшей способностью проникать в клетку обладают водорастворимые соединения. Например, такой водорастворимый ион металла, как хромат-ион $(CrO_4)^{2-}$, способен легко проникать в клетки с использованием $(SO_4)^{2-}$ - транспортной системы. Жирорастворимые соединения металлов, такие как карбонил никеля $Ni(CO)_4$, легко входят в клетку и вследствие этого очень токсичны. [5]

Также следует выделить такое нежелательное явление, как развитие металлоза и гальванических эффектов у лиц, у которых существует сочетание разных марок стали и/или титана в пластине и крепежных элементах. [7]

Также существует ряд металлов, наличие которых в организме оказывает неблагоприятное влияние на скорость заживления ран. Учитывая это, исключены в сплавах сочетания хрома с кобальтом, титана с ванадием, никеля в высоком процентном отношении с любыми металлами и других. [7, 8, 9]

Подверженность пластин и крепежных элементов коррозии напрямую влияет на pH-среды, что может привести к развитию гнойно-воспалительных осложнений после оперативного вмешательства. [10, 11]

Все эти факторы способствуют развитию гнойно-воспалительных осложнений в послеоперационном периоде. Так, например, наиболее распространенным видом осложнений воспалительного генеза является хронический травматический остеомиелит нижней челюсти, который составляет от 26 до 37 % от общего числа осложнений при операциях ЧЛО.

Для предупреждения влияния местных факторов на развитие вторичного инфицирования, а также для предупреждения попадания наночастиц титана в организм человека, предупреждения его неблагоприятного влияния, произведен поиск биологически активных и инертных пленочных покрытий для повышения биосовместимости медицинских изделий из металлических сплавов.

Одним из возможных вариантов решения этой проблемы может стать применение биоинертного биорезистентного покрытия из карбида кремния «Панцирь», формируемого в вакууме из пучка ускоренных ионов на поверхности титановых минипластин и винтов. [12] Покрытия из карбида кремния обладают высокой химической инертностью, однородностью, износостойкостью, механической прочностью. Также данный тип покрытий обладает высокой биосовместимостью, хорошей барьерной функцией и низкой адгезией микроорганизмов к поверхности покрытия. [13]

О ПОКРЫТИИ

Имеются данные, что соединение SiC при комнатной температуре не реагирует ни с одним известным материалом. [14] Карбид кремния обладает отличными трибологическими свойствами. Эти особенности делают SiC перспективным биоматериалом, который может быть использован в широком спектре применений.

SiC состоит из атомов кремния и углерода с короткой длиной связей, формирующих тетраэдрическую структуру, что делает SiC химически и механически стабильным. [15, 16]

С развитием нанотехнологий наблюдается усиление интереса к наноструктурам, содержащим элементы IV группы по ряду причин. Одной из причин является то, что элементы IV группы являются более безопасными для человека и окружающей среды по сравнению с соединениями и структурами, содержащими цитотоксические атомы тяжелых металлов. [17] Еще одним преимуществом наноструктур, содержащих элементы IV группы, является тот факт, что они могут быть легко получены в водорастворимой форме и могут образовывать химические связи с различными типами лигандов, особенно с биомолекулами [18], что делает SiC перспективным материалом для применения в различных сферах медицины и биологии.

Исследования показали, что нанесение покрытий в вакууме из пучка ускоренных ионов (ion beam deposition) является оптимальным методом нанесения нанопокровов из SiC на металлические минипластины и винты, поскольку позволяет обеспечить высокую плотность покрытия и отсутствие пор, а также высокую адгезию покрытия к материалу образца. Кроме того, метод позволяет регулировать:

- температуру поверхности обрабатываемого образца;
- энергию бомбардирующих ионов;
- заряд пучка;
- угол воздействия ионов;
- состав и свойства покрытия.

Направленность воздействия ускоренных ионов позволяет обрабатывать структуры на поверхности образцов с субмикронной (менее 0,1 мкм) разрешающей способностью, что обеспечивает обработку стенок узких и глубоких отверстий в минипластинах.

Формируемое покрытие из SiC является диэлектриком.

Клеточная совместимость покрытия SiC в сравнении с титановой поверхностью оценивалась на остеобластах альвеолярной костной ткани и десневых фибробластах. Оценка прикрепления, деления и содержания клеточных белков, а также активность внутриклеточной щелочной фосфатазы и строение цитоскелета показали значительно лучшую биосовместимость SiC. [19]

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности покрытия из карбида кремния («Панцирь») для нанесения на металлические минипластины и винты при лечении переломов костей челюстно-лицевой области.

На сегодняшний день применение покрытий из карбида кремния уже доказало свою эффективность. Так, например, апробированы стенты для пищевода из никелида титана, на поверхность которых было нанесено покрытие из карбида кремния (рис.3). Они применялись при лечении сужения пищевода. Покрытие повышает коррозионную

стойкость материала и препятствует выделению токсичных компонентов в организм пациента.

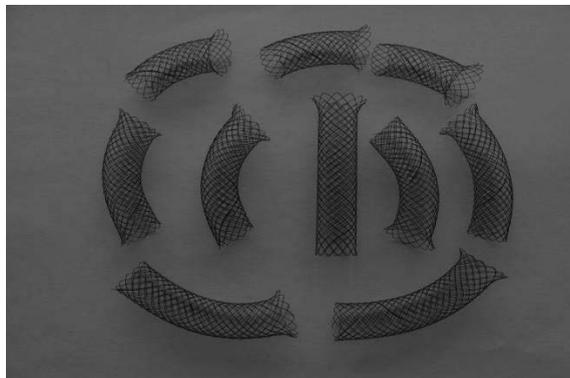


Рис. 3. Стенты для пищевода из никелида титана с покрытием из карбида кремния.

На рис.4 представлен кави-фильтр, применяемый в инвазивной хирургии в качестве ловушки для тромбов. На поверхность металла нанесено покрытие из карбида кремния, что улучшает возможности медицинского изделия, в частности, уменьшает адгезию компонентов крови к поверхности, препятствует выходу в кровь из материала фильтра токсичных компонентов.

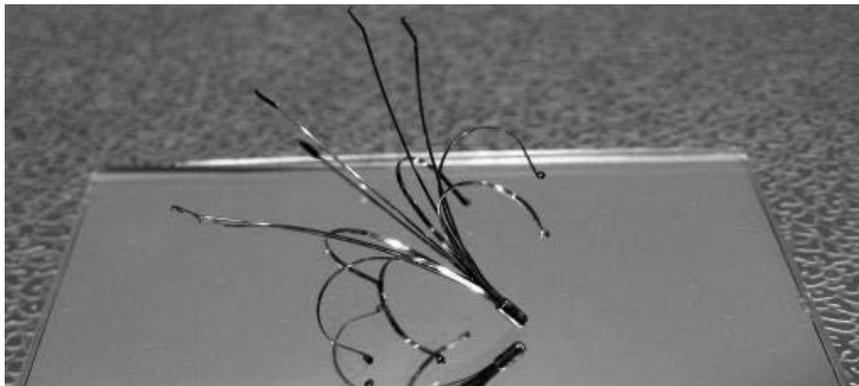


Рис. 4. Кави-фильтр для тромбов с покрытием из карбида кремния.

В настоящее время выполнено более 20 операций в объёме остеосинтеза лицевых костей при различных типах переломов, в том числе по фиксации отломков костей при наличии остеомиелита челюстей. На рис. 5 представлен пример рентгенограммы челюстей с участками переломов и фиксирующими накостными пластинами.

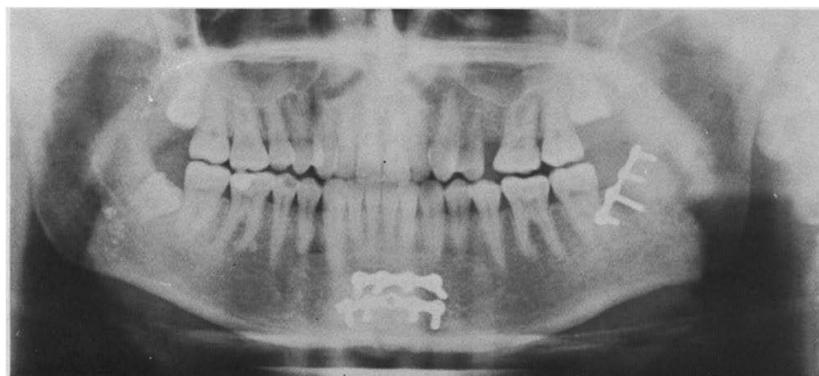


Рис. 5. Рентгенограмма челюстей, где на участках переломов установлены накостные пластины из металлического сплава. [3]

Контроль осуществлялся через 6 месяцев с момента операции. Осложнений в раннем и позднем послеоперационных периодах в виде инфекционно-воспалительных осложнений на сегодняшний день не выявлено.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности покрытия из карбида кремния («Панцирь») для нанесения на металлические минипластины и винты при лечении переломов костей челюстно-лицевой области. Регистрационное удостоверение Росздравнадзора позволяет лечить людей медицинскими изделиями с покрытием из карбида кремния на всей территории Российской Федерации. [20]

ВЫВОДЫ

Применение пленочных покрытий из карбида кремния, сформированных в вакууме из пучка ускоренных ионов, позволяет:

- предотвратить попадание в ткани человека токсичных компонентов металлических сплавов и полимеров;
- уменьшить биодеструкцию материалов конструктивных элементов;
- снизить биообрастание поверхностей изделий;
- получить хорошую адгезию покрытия к поверхностям материалов конструктивных элементов;
- уменьшить адгезию микроорганизмов к поверхностям конструктивных элементов устройства для фиксации перелома кости;
- снизить риск развития вторичных гнойно-воспалительных осложнений;
- предотвратить гальванические эффекты при контакте конструктивных элементов из электропроводящих материалов с отличающейся электропроводностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдулкеримов Т.Х., Костина И.Н. Динамика структуры челюстно-лицевой травмы за 10 лет. В сборнике: Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения. Материалы III Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов, III Форума медицинских и фармацевтических ВУЗов России "За качественное образование". Екатеринбург, 2018; 17-21. [Abdulkerimov T.H., Kostina I.N. Dynamics of structure of oral and maxillofacial trauma during 10 years. In collection of scientific articles: Actual questions of modern medical science and public health service. Materials of the III International scientific-practical conference of young scientists and students, II Forum of medical and pharmaceutical universities of Russia "For quality education". Yekaterinburg, 2018; 17-21.]

2. Бабкина Т.М., Демидова Е.А. Современные подходы к диагностике травм челюстно-лицевой области. «Світ медицини та біології», 2013;4;7-11. [Babkina T.M., Demidova E.A. Modern approaches in oral and maxillofacial trauma diagnostics. "Light of medicine and biology". 2013;4;7-11.]

3. J.I Cawood . Small plate osteosynthesis of mandibular fractures. British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 23 (1985) 77-91.

4. Трофимов В. В., Федчишин О. В., Клименов В. А. Титан, сплавы титана и их применение в стоматологии // Сиб. мед. журн. (Иркутск). 2009. №7. [Trofimov V.V., Fedchishin O.V., Klimenov V.A. Titanium, titanium alloys and their use in dentistry // Siberian Medical Journal (Irkutsk). 2009. No7.]

5. Клинико-функциональное обоснование использования внутрикостных фиксаторов, покрытых композиционными материалами, для остеосинтеза переломов нижней челюсти. Казанский медицинский журнал. 2014; 95(2); 219-223. [Clinical-functional reasoning of intrabone fixtures coated with compositional materials application for osteosynthesis of mandibular bone fractures. Kazan medical journal. 2014; 95(2); 219-223.]

6. Мамытова А.Б., Ургуналиев Б.К., Молдалиев Э.К.. Травматология челюстно-лицевой области. Бишкек: Изд-во КРСУ, 2014.

7. [Mamitova A.B., Urgunaliyev B.K., Moldaliyev E.K. Traumatology of oral and maxillofacial region. Bishkek, 2014.]

8. Зайцева А.Г. Диагностика и лечение гальванизма в полости рта. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук. Санкт-Петербург, 2005 г. [Zaitseva A.G. Diagnostics and therapy of galvanism in mouth cavity. Extended abstract of dissertation. Saint Petersburg, 2005.]

9. Вагапова В. Ш., Мухаметов У. Ф., Рыбалко Д. Ю. Сравнительная характеристика результатов применения имплантатов из титановых сплавов различной модификации в травматологии и ортопедии // Медицинский вестник Башкортостана. 2012. №5. [Vagarova V. Sh., Mukhametov U. F., Rybalko D. Yu. Comparative characteristics of the results of using implants made of titanium alloys of various modifications in traumatology and orthopedics // Medical Bulletin of Bashkortostan. 2012. No5.] Petrovskaya T.S., Shakhov V.P., Vereshchagin V.I., Ignatov V.P. Biomaterialy i implantaty dlya travmatologii i ortopedii [Biomaterials and implants for traumatology and orthopedics]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2011. 307 p. (in Russian).

10. Попов Владимир Петрович Влияние экзогенных и эндогенных факторов на темпы консолидации переломов длинных трубчатых костей при накостном остеосинтезе // Бюллетень сибирской медицины, 2015, №1. Influence of exogenous and endogenous factors on the rate of consolidation of fractures of long tubular bones during bone osteosynthesis // Bulletin of Siberian medicine. 2015. No1]

11. Юмашев А.В., Кристаль Е.А., Кудерова И.Г., Михайлова М.В. – Непереносимость ортопедических конструкций, явления гальванизма // Журнал научных статей Здоровье и образование в XXI веке. – 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 26. [Yumashev A.V., Kristal E.A., Kuderova I.G., Mikhailova M.V. - Intolerance to orthopedic constructions, the phenomena of galvanism // Journal of scientific articles Health and education in the XXI century. - 2012. - T. 14. - No. 2. - p. 26.]

12. X. Li, Micro/nanoscale mechanical and tribological characterization of SiC for orthopedic applications, J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. 72(2) (2005).. 353-361

13. Калинин А.Л., Митрофанов Е.А., Симакин С.Б. Способ формирования тонкопленочного защитного покрытия на базисах съёмных зубных протезов, obtураторах и компонентах челюстно-лицевых протезов. Патент РФ №2540227С2, 2013. [Kalinin A.L., Mitrofanov E. A., Simakin S.B. Method of thin film protective coating formation on removable dental prosthesis bases, obturators and components of oral and maxillofacial prostheses. Patent RU №2540227С2; 2013.]

14. Воронов И.А., Митрофанов Е.А., Калинин А.Л., Симакин С.Б., Диденко Л.В., Автандилов Г.А. Разработка нового покрытия из карбида кремния для защиты зубных протезов от биодеструкции. Российский стоматологический журнал. 2014;1;4-8.

15. [Voronov I.A., Mitrofanov E. A., Kalinin A.L., Simakin S.B., Didenko L.V., Avtandilov G.A. Development of new coating from silicon carbide to protect dental prostheses from biodegradation. Journal of Russian dentistry. 2014;1;4-8.]

16. U.Kedjarune, N.Charoenworoluk, S. Koontongkaew. Release of methyl methacrylate from heat-cured and autopolymerized resins: cytotoxicity testing related to residual monomer, Aust. Dent. J. - 44(1) (1999).. 25-30.

17. H. Guo,. PECVD SiC as a chemical resistant material in MEMS, Proceedings of the 1st IEEE international conference on nano/ micro engineered and molecular systems. - Zhuhai, China, (2006). 805-808

18. I. Yonenaga, Thermo-mechanical stability of wide-bandgap semiconductors: high temperature hardness of SiC, AlN, GaN, ZnO and ZnSe , Phys. B. Condens. Matter., (308-310), (2001) 1150-1152

19. U Resch-Genger, . Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels, Nat. Methods., 5(9) (2008),. 763-775.

20. M. Stutzmann, Direct biofunctionalization of semiconductors: a survey, Phys. Status Solidi. 203(14) (2006). 3424-3437

21. Naji, M.F. Harmand, Cytocompatibility of two coating materials, amorphous alumina and silicon carbide, using human differentiated cell cultures, Biomaterials, 12 (7). (1991). 690-694.

22. Регистрационное удостоверение на медицинское изделие от 25 октября 2017 года №РЗН 2017/6407. Медицинское изделие: Материал стоматологический-покрытие из карбида кремния для защиты базисов «Панцирь» по ТУ 9391-001-07604422-2015.

23. [Certificate of state registration of medical product.25.10.2017. №РЗН 2017/6407. Medical product: Stomatological material: Silicon carbide coating to protect denture bases “Armor” in accordance to Technical Specification 9391-001-07604422-2015.]

ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ СЛОЯ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

THE THICKNESS OF THE PLASMA MODIFIED LAYER OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILM

М.С.Пискарев¹ / mikhailpiskarev@gmail.com

Е.А.Скрылева², **Б.Р.Сенатулин**², **А.Б.Гильман**¹, **А.А.Кузнецов**¹

M.S.Piskarev, E.A.Skrileva, B.R.Senatulin, A.B.Gilman, A.A.Kuznetsov

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

С использованием сочетания метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии и прецизионного травления поверхности кластерами ионов аргона с помощью аргоновой пушки проведено экспериментальное определение толщины модифицированного в плазме слоя пленки полиэтилентерефталата. Установлено, что толщина модифицированного слоя пленок составляет ≤ 20 нм.

The experimental definition of the thickness of the plasma modified layer of the poly(ethylene terephthalate) film was carried out using a combination of the X-ray photoelectron spectroscopy method and precision etching of the surface with argon ion clusters with an argon gun,. It was found that the thickness of the modified film layer was ≤ 20 nm.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее эффективных, технологичных и экологически чистых методов модифицирования контактных и адгезионных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы [1–3]. Для обработки в плазме характерно изменение адгезионных и контактных свойств поверхности полимера в очень тонком слое, который, как принято считать, составляет от нескольких нанометров до 1–2 мкм [4], объемные характеристики, такие, например, как прочность, при этом не изменяются. Следует отметить, что знание параметра глубины обработки,