

Плазмонапыленные наноструктурированные покрытия на основе магнийзамещенного гидроксиапатита и трикальцийфосфата: сравнение основных физико-химических и структурно-морфологических свойств

А.В. Лясникова, И.П. Гришина, О.А. Дударева,
О.А. Маркелова, В.Н. Лясников
410054 Россия, Саратов, ул. Политехническая, 77, Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.
e-mail:kafbma2011@yandex.ru

В статье рассматривается сравнительная характеристика структурно-морфологических свойств плазмонапыленных покрытий на основе магнийзамещенных гидроксиапатитов и трикальцийфосфатов. Проведены исследование открытой пористости покрытий, определен размер напыленных частиц, а также рассчитана адгезия полученных магнийзамещенных покрытий.

Plasma sprayed nanostructured coatings based on magnesium-substituted hydroxyapatite and tricalcium phosphate: comparison of main physico-chemical and structural-morphological properties. A.V. Lyasnikova, I.P. Grishina, O.A.Dudareva, O.A.Markelova, V.N. Lyasnikov. The comparative characteristic of structural and morphological properties of plasma sprayed coatings based on magnesium-substituted hydroxyapatites and tricalcium phosphates are considered. The open porosity of the coatings was investigated, the size of the sprayed particles was determined, and the adhesion of the obtained magnesium-substituted coatings was calculated.

Несмотря на множество технологических методов модификации поверхности внутрикостных эндопротезов с целью повышения их остеинтеграционных свойств в современной имплантологии актуальной задачей остается снижение числа послеоперационных отторжений вживленных имплантатов [1].

Одним из путей решения поставленной проблемы является нанесение на внутрикостную часть имплантатов особых модифицированных плазмонапыленных покрытий на основе замещенных порошков как гидроксиапатита, так и трикальцийфосфата [2]. Технология плазменного напыления нашла широкое распространение при формировании композитных покрытий эндопротезов за счет экономичности, возможности получения покрытий, обладающих развитой структурой и достаточно высокой адгезией [1]. Известно, что плазменное напыление покрытий можно осуществлять как в среде инертного газа, так и в вакууме [3].

Модификацию порошков (гидроксиапатит, трикальцийфосфат) для напыления осуществляли путем замещения частицами магния. Магний играет важную роль в биологической активности и взаимодействии между костно-минеральной составляющей кости и покрытием имплантата за счет влияния на рост кристаллов, скорость их растворения, химический состав поверхности, а также морфологию и механические свойства [4-8].

Плазменное напыление магнийзамещенного гидроксиапатита (Mg-ГА) и трикальцийфосфата (Mg-ТКФ) осуществлялось при помощи полуавтоматической установки УПН-28 при одинаковых режимах напыления, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Режимы плазменного напыления магнийзамещенных порошков.

Тип порошка	Ток дуги, А	Дистанция напыления, мм	Дисперсность порошка, мкм	Время напыления, с	Расход плазмообразующего газа (аргон), л/мин
Mg-ГА Mg-ТКФ	350	до 50	до 90	10-12	20

Анализ полученных с помощью микроскопа МИМ-7 микрофотографий изображений поверхности плазмонапыленного Mg-ГА покрытия показал, что покрытие обладает однородностью по своей структуре и состоит как из отдельных частиц размером порядка 20-40 мкм, а также их агломератов размерами до 100 мкм (рис.1, а).

Плазмонапыленное Mg-ТКФ покрытие представлено плотноупакованными частицами преимущественно округлой формы размерами 10-20 мкм, а также проплавленными плоскими частицами размером 30-90 мкм (рис.1, б).

Исследование покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии позволило выявить наличие наночастиц размером 20-100 нм как на образце с Mg-ГА, так и с Mg-ТКФ покрытием.

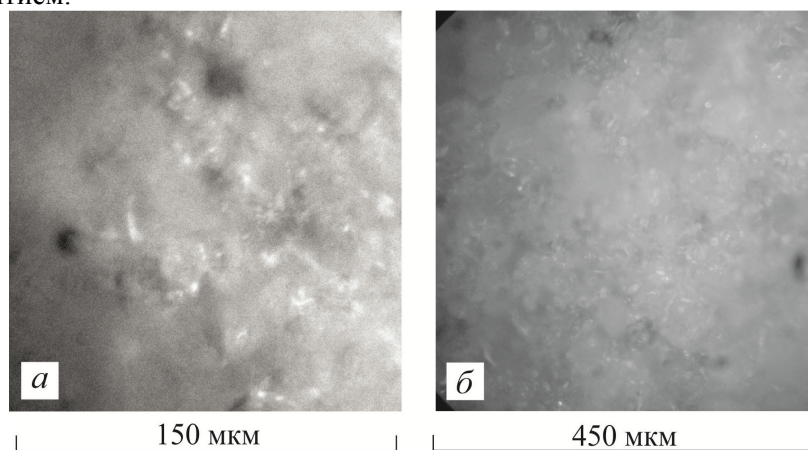


Рис.1. Морфология Mg-ГА (а) и Mg-ТКФ (б) покрытий.

Адгезию плазмонапыленного покрытия определяли методом сдвига на машине испытательной универсальной ИР 5082-100. Плазмонапыленные образцы попарно склеивали стороной с покрытием и выдерживали под грузом до полного высыхания клея.

Усилие, при котором произошел отрыв плазмонапыленного Mg-ГА покрытия, составило 5.4 кН, расчетные значения адгезии составили 14.0...14.9 МПа. Для образцов с покрытием Mg-ТКФ эти показатели несколько ниже – 5 кН и 13 МПа соответственно. Полученные значения превышает средние показатели адгезии для немодифицированных кальцийфосфатных плазмонапыленных покрытий, составляющих порядка 10...11 МПа.

Итак, Mg-ГА и Mg-ТКФ покрытия обладают развитой микроструктурой, необходимой для наилучшей остеоинтеграции имплантата с костной тканью и в тоже время достаточно высокой адгезией, что является одним из самых важных показателей для плазмонапыленных биосовместимых покрытий. Также за счет введения в структуру порошков частиц магния удается придать им особые свойства, стимулирующие процессы остеоинтеграции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01250 а, № 15-03-02767 а, а также гранта Президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ – докторов наук МД-1403.2017.8 и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

Литература

6. Лясников В.Н. Биосовместимые материалы и покрытия медицинского назначения : учеб.пособие / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, Г.П. Фетисов. –Москва: Спецкнига, 2015. – 519 с.
7. Модифицированные гидроксиапатиты и нанокompозитные покрытия на их основе: монография /А.В. Лясникова, О.А. Дударева, О.А. Маркелова, И.П. Гришина, В.Н. Лясников. Саратов: Изд-во СГТУ, 2016. – 123 с.
8. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
9. Properties of magnesium-substituted hydroxyapatite and the plasma coatings based on it / A.V. Lyasnikova, S.Y. Pichhidze, O.A. Dudareva, O.A. Markelova // Technical Physics Letters, 2015. – Vol.60. Issue 11, pp 1725-1728.

10. Coxa S.C., Jamshidib P., Groverb L.M., Mallicka K.K. Preparation and characterisation of nanophase Sr, Mg, and Zn substituted hydroxyapatite by aqueous precipitation // Materials Science and Engineering. 2014. Vol. 35. PP. 106-114.
11. Mishra V.K., Bhattacharjee B.N., Parkash O., Kumar D., Rai S.B. Mg -doped hydroxyapatite nanoplates for biomedical applications: A surfactant assisted microwave synthesis and spectroscopic investigations // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 614. – PP. 283-288.
12. Suchanek W., Byrappa K., Shuk P., Riman R., Janas V., TenHuisen K.S. Mechanochemical hydrothermal synthesis of calcium phosphate powders with coupled magnesium and carbonate substitution. J. Sol. St. Chem. 2004, 177, 793-799.
13. Kannan S., Ferreira J. Synthesis and thermal stability of hydroxyapatite- β -tricalcium phosphate composites with cosubstituted sodium, magnesium, and fluorine // Chem. Mater., 18 (1) (2006), pp. 198-203.

Влияние поверхностного заряда на адгезионные свойства полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными пленками, по отношению к микроорганизмам

В.М. Елинсон, А.Н. Лямин, П.А. Шур, Н.О. Наумова
Москва, «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Волоколамское шоссе, 4
e-mail: shur-pavel@mail.ru

В работе приводятся результаты исследования влияния поверхностного заряда полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными пленками, сформированных при различном содержании CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, на адгезионные свойства по отношению к микроорганизмам. Измерения величины и знака поверхностного заряда показали слабое влияние на антиадгезионные в отношении клеток микроорганизмов свойства, поскольку антиадгезионные свойства наблюдались при всех величинах и знаках заряда на поверхности фторуглеродных наноструктур. Таким образом, определяющее значение играет развитый специфический рельеф в области переходных процессов и содержание фтора в пленке.

Effect of the surface charge on the adhesion properties of polymeric materials modified with fluorocarbon film. V.M. Elinson, A.N. Lyamin, P.A. Shchur, N.O. Naumova. The paper presents the research results of the effect of the surface charge of polymeric materials modified with fluorocarbon films being formed at different contents of CF_4 in the plasma-forming mixture $CF_4 + C_6H_{12}$, on the adhesion properties. Measurements of the value and sign of the surface charge showed a weak effect on the anti-adhesion properties since anti-adhesive properties were observed for all values and charge signs on the surface of fluorocarbon nanostructures. Thus the most significant role belongs to the developed specific relief in the area of transient processes and the content of fluorine in the film.

Одним из важнейших факторов, лимитирующим использование полимерных материалов в различных областях науки и техники, является низкая стойкость к биодеструкции, ущерб от которой превышает 5% от общего объема продукции. Характерными признаками биодеструкции полимеров являются: потускнение поверхности, изменение диэлектрических свойств, снижение механической прочности, набухание, изменение формы и растрескивание. Образование биопленок, например, на имплантируемом оборудовании (катетерах, искусственных клапанах сердца и других имплантатах, линзах и др.) к тому же приводит к развитию ряда тяжелых, трудно излечиваемых хронических заболеваний [1,2]. В