

И.В.Родионов

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А.Гагарина, Россия
(E-mail: iv.rodionov@mail.ru)

О физико-технических возможностях получения и биомедицинских особенностях применения электретных оксидных покрытий на металлических имплантатах для чрескостного остеосинтеза

В статье показана принципиальная возможность получения открытопористых металлооксидных покрытий с электретным состоянием на чрескостных ортопедических имплантатах для внешнего остеосинтеза. Раскрыты физические и технологические подходы к созданию электретно-модифицированных оксидных покрытий с высокими показателями биосовместимости и повышенным уровнем биомедицинских свойств. Отмечена роль электретных оксидных покрытий на остеointegrационную способность и тромборезистентность поверхности металлических имплантатов. Рассмотрены физические особенности методов электризации при их использовании в технологическом процессе изготовления стальных и титановых имплантатов с биосовместимыми металлооксидными покрытиями.

Ключевые слова: электретные оксидные покрытия, металлические имплантаты, металлооксиды, электризация, β -облучение, окисление.

Стержневые металлические имплантаты эффективно применяются в аппаратах внешнего чрескостного остеосинтеза при травматолого-ортопедическом лечении переломов и исправлении деформаций костей опорно-двигательного аппарата [1]. Такие имплантаты, называемые остеофиксаторами, как правило, выполняются из нержавеющей стали 12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т и титановых сплавов ВТ6, ВТ16, которые обладают требуемыми медико-техническими характеристиками.

Для обеспечения высокой прочности закрепления ортопедических имплантатов в кости и, соответственно, для создания повышенной жесткости фиксации аппарата остеосинтеза на костных отломках на поверхности металлических стержней формируются открытопористые биосовместимые покрытия, обладающие способностью интеграционного взаимодействия с костью. Материалами таких покрытий часто являются кальцийфосфатные соединения, углерод, биоинертные стекла, нетоксичные оксиды металлов и др. [1–4]. Последние материалы, относящиеся к классу металлооксидной керамики, представляют наибольший практический интерес ввиду отсутствия необходимости их отдельного синтеза для последующего нанесения на имплантаты, технологической простоты получения, а также применения технически несложного и доступного оборудования.

Получение открытопористых металлооксидных покрытий с качествами биосовместимости на чрескостных имплантатах-остеофиксаторах заключается в окислении предварительно пескоструйно-обработанной (шероховатой) поверхности изделий при взаимодействии с различными реакционными средами — водными электролитами и кислородосодержащими газами [5–9].

Перспективным направлением технологии имплантационных оксидных покрытий является создание поверхностных металлооксидов, которые должны обладать не только качествами биологической совместимости, но и способностью стимуляции репаративного остеогенеза в зоне имплантации для ускорения остеointegrации стержней и сокращения сроков их приживления. Усиление фактора роста кости может достигаться за счет придания металлооксидным покрытиям, имеющим диэлектрический характер, остеостимулирующих свойств, проявляемых при электризации таких покрытий с созданием в них электретного (электрически заряженного) физического состояния [10–13]. При этом ввиду того, что костная ткань имеет естественный отрицательный заряд, целесообразно придавать металлооксидному покрытию состояние отрицательного электрета, тем самым приблизить физические свойства покрытия к физическим свойствам кости. Кроме того, в современной медицине все больший интерес вызывают исследования, связанные с влиянием электрического заряда и квазистатического (медленно изменяющегося) поля диэлектрических имплантационных материалов на повышение их биомедицинских характеристик, в частности, за счет придания материалам тромборезистентности. При этом учитывается наличие природного отрицательного заряда клеток тромбоцитов, что дает возможность, используя методы электризации диэлектрических покрытий различных имплантационных конструкций, придавать им электретное состояние с монополярным отрицательным

зарядом, обеспечивающим тромборезистентность [14]. Это позволяет исключить опасность тромбообразования, значительно улучшить трофику тканей и процессы регенерации, а также снизить до минимума вероятность отторжения имплантатов. Данный метод успешно используется в кардиохирургической практике при создании отрицательно-монополярного электрретного состояния искусственных клапанов сердца из стеклоглуглера с высоким уровнем тромборезистентности [15].

Функционирование биоструктур организма характеризуется протеканием биоэлектрохимических процессов, которые сопровождаются образованием биопотенциалов, а также появлением биотоков, что приводит к спонтанному возникновению явлений поляризации биоструктур. За счет этого формируется их электрретное состояние и создаются собственные электрические поля, влияющие на процессы жизнедеятельности. Поэтому придание диэлектрическим металлооксидным покрытиям ортопедических имплантатов электрретного состояния приближает их свойства к свойствам биоструктур, улучшает процессы взаимодействия в системе «имплантат-кость» и стимулирует протекание остеоинтеграции. При этом поддерживаются процессы вещественного обмена, микроциркуляции биожидкостей, развивается регенерация кости без опасности тромбообразования в имплантационной зоне, воспалительных осложнений и отторжения имплантатов. Кроме того, на поляризованной поверхности оксидного покрытия могут протекать интенсивные сорбционные явления по отношению к витаминам, протеинам, антибиотикам, что обеспечивает ускоренное и эффективное приживание чрескостных имплантатов.

Формирование отрицательного заряда покрытий создается путем инжектирования электронов в глубь их структуры и закрепления в так называемых «электронных ловушках». В результате электрретное состояние металлооксидных покрытий возникает благодаря образованию зарядов в слоях их структуры. При этом сохранность заряда в поверхностных металлооксидах обеспечивается за счет множества присутствующих структурных микродефектов (несплошностей) покрытий. В процессе электризации таких покрытий воздействием сильных электрических полей, коронного разряда, а также потока электронов указанные дефекты могут играть роль «электронных ловушек», способствующих эффективному формированию отрицательного монополярного заряда и созданию электрретного состояния.

Электрретное состояние диэлектрических покрытий может создаваться с использованием их внутренней, а также внешней релаксационной поляризации, для чего применяются такие способы, как термоэлектризация, короноэлектризация, фотоэлектризация, радиоэлектризация, механоэлектризация, трибоэлектризация [14, 15]. При этом необходимо учитывать, что оксидная керамика не обладает дипольной структурой, поэтому электризация металлооксидных покрытий осуществляется путем внешней поляризации за счет накопления зарядов в «ловушках» — структурных дефектах и микронесплошностях. Кроме того, из-за сложности формы и относительно небольших размеров чрескостных имплантатов, а также фотонепрозрачности их материалов и покрытий применение к ним механо-, трибо- и фотоэлектризации оказывается затруднительным либо невозможным, а термоэлектризация создает только слабые поверхностные заряды с коротким периодом существования квазистатического поля. Таким образом, для получения объемного гомополярного отрицательного заряда повышенного значения и увеличенной стабильности целесообразно использовать способы радиационной поляризации металлооксидных покрытий путем β -облучения, а также поляризации в условиях коронного разряда.

Электризация путем β -облучения. В данных условиях электрретное состояние покрытия возникает за счет воздействия на него потока быстрых электронов, причем способ реализуется как при действии электрического поля, так и в его отсутствие.

При действии электрического поля оксидированный имплантат размещается между двумя тонкими электродами, так что длина свободного пробега электронов превышает толщину покрытия и электроны β -облучения могут проникать насквозь (рис. 1). Электрическое поле, воздействующее на покрытие, имеет напряженность порядка 20 кВ/см, что вызывает направленное смещение свободных заряженных частиц и их закрепление в структурных «ловушках». Электронный поток с энергией около 10 МэВ формируется в ускорителе и выходит из его окна, где на расстоянии 0,1...0,3 мм располагается верхний электрод системы, имеющий вид сетки. В результате воздействия пронизывающих покрытие электронов на его поляризованную структуру в течение нескольких минут происходит усиление направленного смещения заряженных частиц и возрастание величины отрицательного заряда покрытия.

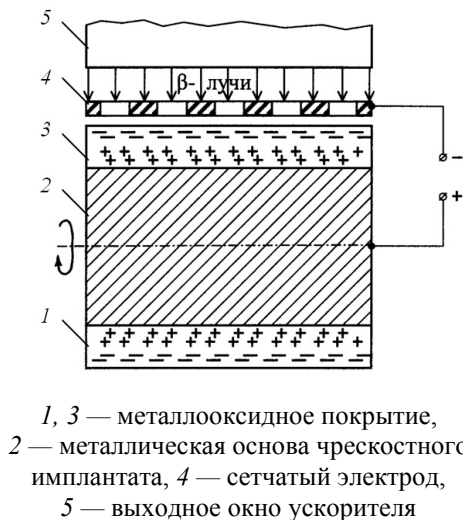


Рисунок 1. Радиоэлектризация с воздействием электрического поля

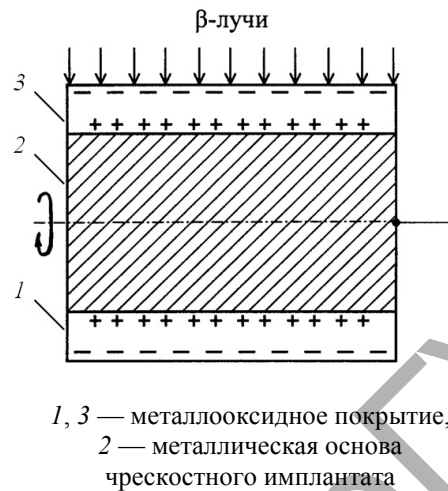


Рисунок 2. Радиоэлектризация без воздействия электрического поля

Без применения электрического поля радиационная электризация осуществляется при размещении имплантата с покрытием на электроде в вакуумной камере ускорителя, где создается электронный поток с энергией 2,5 МэВ (рис. 2).

Воздействие потока заключается в проникновении электронов на глубину до 0,4 мм, их закреплении в «ловушках» и формировании отрицательного заряда во внешнем слое покрытия с образованием положительного заряда на его внутренней приграничной поверхности. В результате β -облучения металлооксидное покрытие имплантатов приобретает гомополярный отрицательный заряд повышенной стабильности с продолжительностью существования от нескольких недель до нескольких месяцев. Величина плотности заряда составляет примерно 10^{-8} Кл/см², что близко соответствует плотности естественного заряда костной ткани. В этих условиях может происходить стимулирование процессов остеогенеза, ускорение остеоинтеграции электретных имплантатов и улучшение их приживляемости в кости.

Электризация в условиях коронного разряда. Применение методов поляризации для изготовления стержневых имплантатов-фиксаторов для внешнего остеосинтеза связано со значительными технологическими трудностями, в то же время коронноэлектризация по сравнению с указанными выше методами является технологически более простой и эффективной.

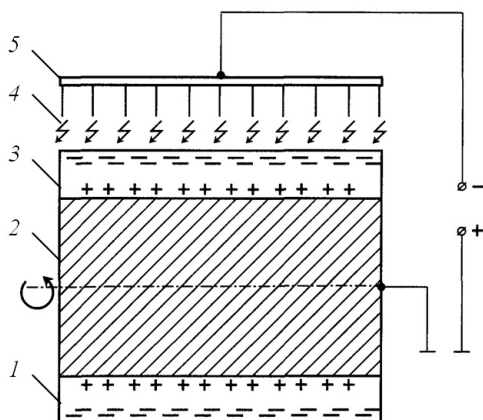
Сущность коронноэлектризации состоит в создании коронного разряда на поверхности оксидного покрытия с помощью поляризующих электродов в виде тонких игл либо струн, расположенных вблизи коронируемой поверхности. Приложенное к электродам повышенное напряжение создает за счет малой площади их поверхности большую напряженность электрического поля с высокой его неоднородностью, чем вызываются ионизация и пробой воздушного промежутка при низких значениях тока. Возникающий коронный разряд между самими поляризующими электродами и поверхностью покрытия формирует поток ионов и лавину электронов, направленную к покрытию и инжектирующую электроны в его поверхностный слой, при соединении покрытия с массой через металлический фиксатор (рис. 3).

В результате коронирования покрытия образуется гомополярный отрицательный заряд, формирующий стабильное электретное состояние поверхностного слоя.

Рассмотренные способы электризации путем β -облучения и коронирования проходят комплексное исследование их влияния на медико-биологические качества функциональных металлооксидных покрытий остеофиксаторов из титановых сплавов ВТ6, ВТ16 и нержавеющей хромоникелевой стали 12Х18Н9Т. На основе результатов исследования проводится отработка конструктивно-технологических параметров для создания технологии изготовления чрескостных ортопедических имплантатов с электретными покрытиями, обладающими высокими остеостимулирующими свойствами.

Электретное состояние металлооксидных покрытий значительно повышает их биоактивность, выражаемую в способности стимулирования процессов костеобразования и создании необходимого электростимуляционного фона для оптимизации репаративного остеогенеза. Электретно-модифицированные покрытия также способны проявлять высокую тромборезистентность, повышая уровень

безопасного приживления имплантатов с минимизацией возникновения воспалительных явлений окружающих биоструктур.



1, 3 — оксидное покрытие; 2 — металлическая основа имплантата;
4 — коронные разряды; 5 — коронирующие иглы

Рисунок 3. Схема процесса коронизации металлооксидного покрытия чрескостных имплантатов

Получение электретных металлооксидных покрытий на стержневых чрескостных остеофиксаторах из нержавеющей стали и титановых сплавов медицинского назначения осуществляется путем последовательного выполнения ряда технологических операций, включающих предварительную обработку (подготовку) поверхности перед формированием покрытий, создание покрытий различными способами, электризацию сформированных покрытий (рис. 4).

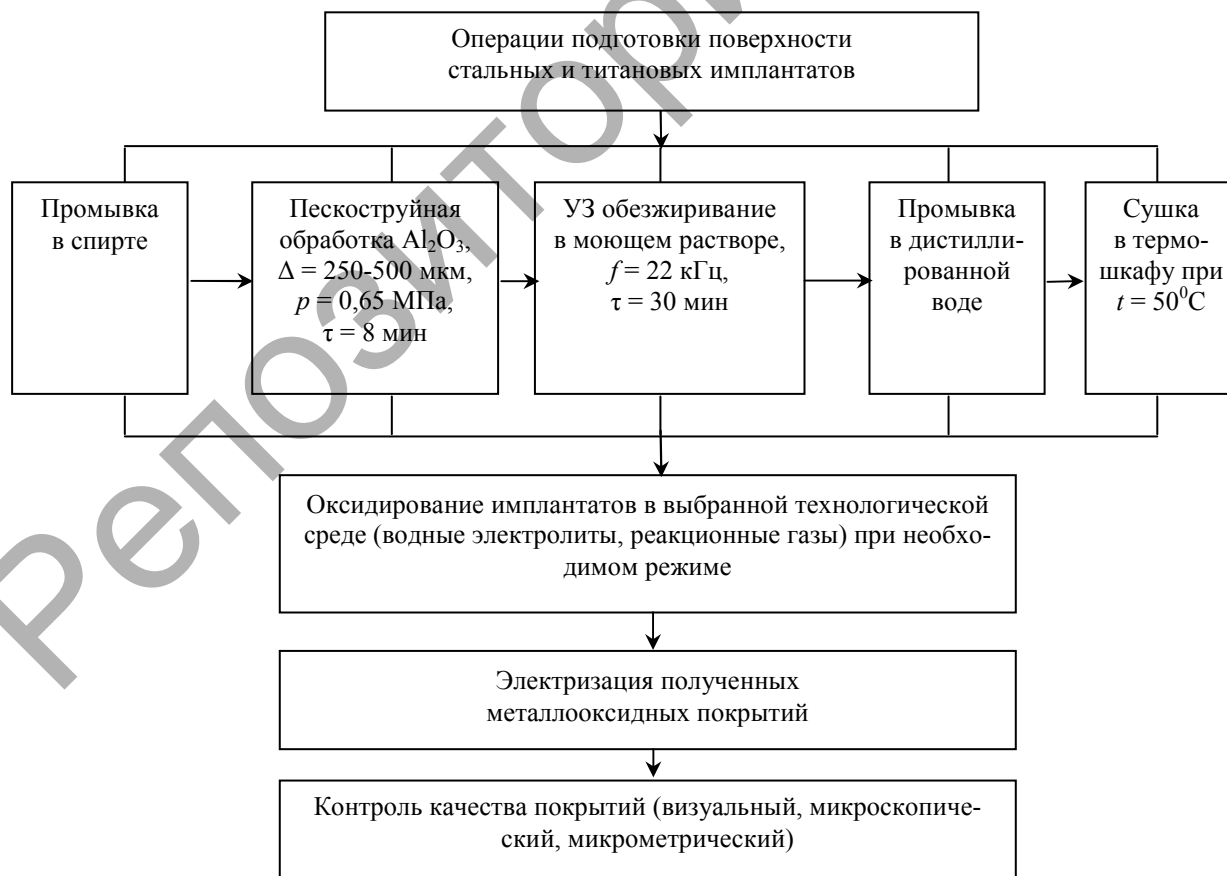


Рисунок 4. Маршрутная технологическая схема изготовления чрескостных ортопедических имплантатов с электретными металлооксидными покрытиями

Предварительная обработка поверхности имплантатов осуществляется воздушно-абразивным воздействием путем пескоструйной обдувки корундовым абразивом для создания выраженной микрошероховатой структуры.

После пескоструйной обдувки шероховатые имплантаты обрабатываются методом ультразвуковой очистки в моющем растворе 40 г/л Na_3PO_4 в течение 25–30 мин при частоте ультразвуковых колебаний $f = 22$ кГц и интенсивности $W = 1,2$ Вт/см² для удаления загрязнений различной химической природы.

Очищенные имплантаты промываются в дистиллированной воде для удаления компонентов моющего раствора и высушиваются в термощкафу до полного удаления влаги с поверхности.

Затем предварительно подготовленные изделия подвергаются процессу оксидирования с применением того или иного электрохимического либо газотермического способа получения оксидного биосовместимого покрытия [16–21].

Завершающим технологическим этапом обработки имплантатов с металлооксидными покрытиями является их модифицирование путем отрицательно-гомополярной электризации (методами радиоэлектризации, коронозлектризации, бомбардировки потоком электронов) для придания поверхности повышенной биоактивности, остеостимулирующих свойств и тромборезистентности.

References

- 1 *Beydik O.V., Butovsky K.G., Ostrovsky N.V., Lyasnikov V.N.* Modeling external transosseous osteosynthesis. — Saratov: Saratov State Medical University, 2002. — 198 p.
- 2 *Biocompatible materials: Textbook / Edited by V.I. Sevastyanov, M.P. Kirpichnikova.* — Moscow: Medical Information Agency, 2011. — 544 p.
- 3 Russian Patent №107,473. Spoke for osteosynthesis with a bioactive coating / Bolbasov E.N., Tverdokhlebov S.I. Published on 20.08.2011.
- 4 *Stillman M.I.* Polymers biomedical applications. — Moscow: Academic Book, 2006. — 400 p.
- 5 *Rodionov I.V.* Investigation of the effect of gas-thermal and electrochemical properties of oxide coatings on metallic implants osseointegration / Ural Scientific Bulletin. — 2011. — № 9 (36), — P. 83–89.
- 6 *Rodionov I.V.* The technological process the creation of functional oxide coatings on medical implants made titanium and its alloys / Materials VII International Scientific konferentsii "Science and Innovation - 2011". Přemysl, Poland: Science and Education. — Vol. 14. — P. 35-40.
- 7 *Rodionov I.V.* Biocompatibility parameters oxide coatings transosseous osteoclamps formed by thermal and electrochemical oxidation / Proceedings of the IV International scientific conference "European Science of XXI century - 2008." Prague: Publishing House «Education and Science» sro. Vol. 12. — P. 32–36.
- 8 *Rodionov I.V., Butovsky K.G., Annikov V.V., Haprova T.S., Frolova O.N.* Biointegrational quality coatings termo-oxides transosseous core metall clamps clinical trials // High Tech. — 2008. — № 8. — Vol. 9. — P. 57–66.
- 9 *Rodionov I.V.* Steam-thermal oxide coatings for titanium medical implants // Biomedical Engineering. — Vol. 46. — № 2. — P. 58–61.
- 10 *Kaem A.I.* Clinical and experimental study of a modified electret coating for dental implants. Dissertation the candidate of medical sciences. — Moscow, 2007. — 23 p.
- 11 *Ivashkevich S.G.* Clinical and laboratory study of dental implants coated electret type. Dissertation the candidate of medical sciences. — Moscow, 2007. — 27 p.
- 12 *Ivanov S.Yu., Bystrov Yu.A., Bychkov A.I., Ivashkevich S.G., Kaem A.I.* Application of the coating electret type in dental implantology as an opportunity to create a new implant with a biologically active surface // Russian Journal Gazette dental implantology. — 2004. — №1(5). — P. 24–29.
- 13 *Ivanov S.Yu., Bychkov A.I., Ivashkevich S.G., Kaem A.I.* Study effect of electret coating on the proliferative activity of stromal fibroblasts // Scientific and practical magazine (a supplement to the Nizhny Novgorod medical journal). — 2003. — P. 209–212.
- 14 *Gubkin A.N.* Electrets. — Moscow: Nauka, 1978. — 192 p.
- 15 *Goldade V.A., Pinchuk A.S.* Electret plastics: physics and materials science. — Minsk: Science and Technology, 1987. — 231 p.
- 16 Russian Patent for invention № 2322267. A method of producing a biocompatible coatings on implants of titanium and its alloys / Rodionov I.V., Butovsky K.G. Beydik O.V., Seryanov Yu.V. Published on 20.04.2008.
- 17 Russian Patent for invention № 2332239. A method of producing a biocompatible coating on titanium osteoclamps / Rodionov I.V., Butovsky K.G., Beydik O.V., Tkacheva A.V. Published on 27.08.2008.
- 18 *Rodionov I.V.* Functional characteristics biocovers received various kinds of high-oxidation metall implants // Engineering Physics. — № 1. — 2009. — P. 17–22.

19 Rodionov I.V. Technology for production of functional anodic oxide coatings on medical products made of titanium // Chemical Technology. — Vol. 11. — № 4. — 2010. — P. 239–244.

20 Rodionov I.V. Oxidation of medical implants in the combined-oxidizing inert gas mixture // Technology of living systems. — № 3. — 2010. — P. 14–22.

21 Russian Federation Patent №2412723. A method of producing an oxide coating on biocompatible implants transosseous stainless steel / Rodionov I.V., Butovsky K.G., Annikov V.V., Karpova A.I. Published on 27.02.2011.

И.В.Родионов

Сүйек арқылы остеосинтез үшін қажетті металдан жасалған қондырғыларға электрет оксид жамылғыштарын физика-техникалық мүмкіндіктері және олардың биомедициналық қолданудың ерекшеліктері жайлы

Сыртқы остеосинтез үшін ортопедиялық қондырғылардың кеуекті металл мен оксид жамылғыларын алудың маңызды мүмкіндігі көрсетілген. Үйлесімдіктің биік көрсеткіштері және биомедициналық қасиеттердің үлкен деңгейімен электреттік түрлендірілген оксид жамылғыларын жасауда ашық физикалық және технологиялық жолдар көрсетіліп, кірігуге қабілеттілік, электреттік оксид жамылғыларының рөлі және металдық қондырғылардың бетінің тромб болатын қасиеттерінің әсер етуін атап өтілген. Технологиялық үдерісте құрыштан жасалған және үйлесімді металл мен оксид жамылғылары бар титан қондырғыларының электрлендіру әдістерінің физикалық ерекшеліктері қарастырылған.

I.V.Rodionov

On the physical and technical possibilities of obtaining and biomedical characteristics of electret oxide coatings on metallic implants for transosseous osteosynthesis

The principal possibility of obtaining porous metal-oxide coating on the electret state of transosseous orthopedic implants for external fixation. Revealed the physical and technological approaches to the creation of modified electret oxide coatings with high biocompatibility and high level bio-medical properties. The role of electret oxide coatings on the osseointegration and the ability to manifest antithrombogenic properties of the surface metallic implants. The physical features of the methods electrification their use in the process of manufacturing steel and titanium implants with a biocompatible metal-oxide coatings.