

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Ленивцева Ю.Д.^[1], Больбасов Е.Н.^[1], Лапин И.Н.^[2]

Научный руководитель: Твердохлебов С.И., кандидат ф.-м. н., доцент ТПУ

[1]–Томский политехнический университет, Россия, 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30

[2]–Томский государственный университет, Россия, 6340340, г. Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: Lyd150593@mail.ru

Современные медицинские технологии позволяют восстановить или частично заменить любой орган в человеческом организме. Для проведения операций в современной медицине широко используются имплантаты. Перспективными материалами считаются полимеры, поскольку их использование при изготовлении имплантатов позволяет получать различные композитные структуры.

Поверхность имплантата должна связываться с органической тканью, быть рельефной (шероховатой, пористой), биологически совместимой, обладать регенеративной функцией [1,2]. С целью повышения биосовместимости имплантата с костной тканью на их поверхность наносятся кальций-фосфатные покрытия.

Для формирования кальций-фосфатных покрытий на поверхности полимерного материала был выбран метод лазерной абляции. Поскольку в доступной литературе недостаточно информации о влиянии состава распыляемой кальций-фосфатной мишени на структуру и свойства покрытий, сформированных данным методом, целью работы стало изучение влияния химического состава распыляемой мишени на морфологию и состав полученных покрытий.

Материалы

Сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом ТФЭ/ВДФ наносился на предметные стекла размером 20×20 мм. Тонкое полимерное покрытие из 2% раствора сополимера (ТФЭ/ВДВ) в смеси органических растворителей следующего состава масс %: ацетон 20, этилацетат 20, циклогексанон 40, бутилацетат 20 формировали на одной из сторон стеклянной пластины. Приготовление раствора сополимера ТФЭ/ВДВ проводили в герметичном реакторе при температуре 50°C и постоянном перемешивании до получения однородного прозрачного раствора. Далее полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и наносили на пластину методом пневматического напыления. Затем образцы помещали в камерную печь, где проводили окончательное формование полимерного покрытия при следующих режимах: нагрев до температуры 35°C со скоростью 1 град в минуту, выдержка при температуре 35°C в течение 4 часов, нагрев до температуры 70°C, выдержка при температуре 70°C в течение 4 часов, нагрев до температуры 200°C со скоростью 1 град в минуту, выдержка при температуре 200°C в течение 2 часов. Модифицирование поверхности

полученных материалов осуществляли методом лазерной абляции. Распыляемые мишени: гидроксипатит (мишень 1), кальций фосфорнокислый двузамещенный (мишень 2).

Методы

Модифицирование проводилось с помощью импульсно-периодического лазера фирмы Lotis ТП, общий вид экспериментальной установки представлен на рис. 1. Лазер испускает импульсы с частотой $\nu=15$ Гц, длительность одного импульса составляет $\tau=7$ нс, длина волны $\lambda=1,064$ мкм. Энергия одного импульса лазера составляет $E_0=170$ мДж, плотность мощности лазера $W=2,7$ Вт/см².

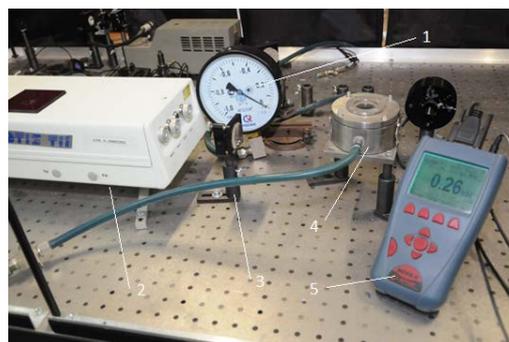


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки: 1 – монометр, 2 – лазер, 3 – линза, 4 – вакуумная камера, 5 – измеритель мощности

Исследования морфологии поверхности и элементного состава образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью ESEM Quanta 400 FEG со встроенным EDS-анализатором в режиме низкого вакуума без напыления проводящих покрытий с целью исключения искажения морфологии изучаемых покрытий.

На рис. 2 представлены СЭМ изображения покрытий при увеличении 1000. Из рисунка видно, что полученные покрытия имеют однородную, рельефную, зернистую структуру. Также методом сканирующей электронной микроскопии были получены изображения при увеличении 5000 и построены гистограммы распределения зерен покрытий по линейным размерам – диаметрам (см. рис. 3). Из рис. 3 в видно, что распределение частиц покрытия, полученного при использовании мишени из гидроксипатита, по размерам имеет широкий максимум, расположенный между 2 мкм и 3 мкм, что позволяет судить о том, что средний диаметр

частиц покрытия находится в этом промежутке. Средний диаметр зерен покрытия, полученного при использовании мишени из кальция фосфорнокислого двузамещенного, находится в промежутке между 3 мкм и 4 мкм (рис. 3 г). Можно сделать вывод, что размеры частиц представленных покрытий отличаются незначительно. Учитывая анализ снимков СЭМ, можно заключить, что морфология двух покрытий схожа.

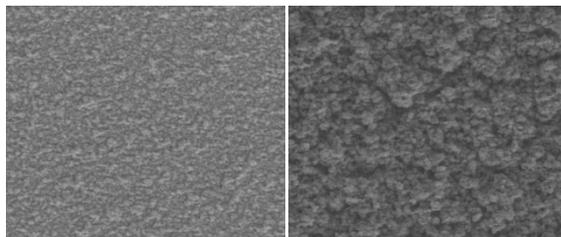


Рис. 2. СЭМ изображения покрытий при увеличении 1000: а) мишень 1, б) мишень 2

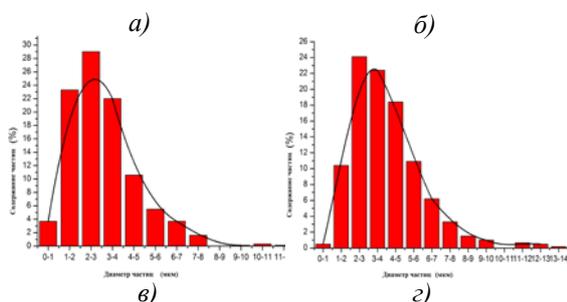
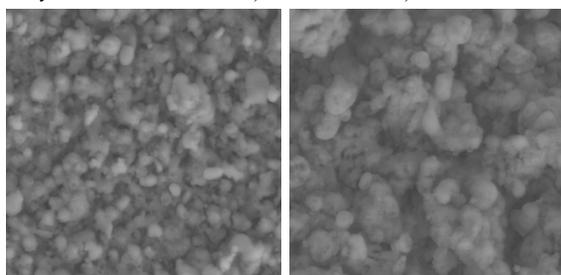


Рис. 3. Изображения покрытий при увеличении 5000 и гистограммы распределения зерен покрытий по диаметрам: а, в) мишень 1, б, г) мишень 2

На рис. 4 представлены энергодисперсионные спектры покрытий. Пики таких химических элементов как С, О, F, Cl на спектрах соответствуют полимерному слою, нанесенному на подложку. Поэтому при исследовании покрытий эти пики обладают малой интенсивностью или вообще отсутствуют. Пики элементов Ca и P соответствуют непосредственно кальций-фосфатным покрытиям, поэтому в зоне покрытия они обладают высокой интенсивностью. Процентное содержание элементов в покрытии по данным ЭДС анализа представлено в таблице 1. Наличие пика Si обуславливается использованием стеклянной подложки. ЭДС анализ показал, что модификация поверхности полимера методом лазерной абляции с использованием различных

кальций-фосфатных мишеней позволяет менять элементный состав формируемых покрытий. Также для обоих видов покрытий было рассчитано соотношение Ca/P, которое в случае мишени из гидроксиапатита составило 2,17, а для мишени из кальция фосфорнокислого двузамещенного – 1,52, что близко к стехиометрическому соотношению 1,67.

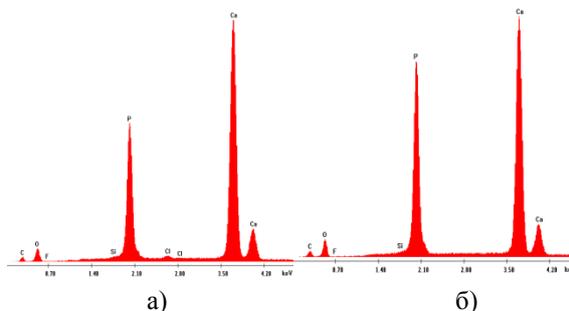


Рис. 4. Энергодисперсионные спектры покрытий а) из гидроксиапатита, б) из кальция фосфорнокислого двузамещенного

Таблица 1. Химический состав кальций фосфатных покрытий. ЭДС анализ

Покрытие	At. %					Ca/P
	Ca	P	C	O	F	
Ca ₁₀ (P O ₄) ₆ (O H) ₂	43,91	20,20	12,96	22,67	0	2,17
CaHPO ₄	36,11	23,81	16,54	23,14	0,13	1,52

В данной работе модификация полимерного слоя производилась методом лазерной абляции с использованием двух видов кальций-фосфатных мишеней. Было показано, что полученные покрытия имеют рельефную, зернистую, однородную поверхность и близкие по значению средние диаметры зерна, их морфология отличается незначительно. Выяснено, что нанесение кальций-фосфатных покрытий методом лазерной абляции с использованием различных мишеней позволяет менять элементный состав формируемых покрытий.

Список литературы:

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: STT, 2001. – 480 с.
2. Твердохлебов С.И., Шестериков Е.В., Мальчихина А.И. Особенности формирования кальций-фосфатных покрытий методом ВЧ магнетронного напыления на имплантатах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 73-79.