

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PLLA ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Богомолова Н.Н., Усеинов А.С. *

Научный руководитель: доцент ТПУ, кандидат ф.-м.н., С.И. Твердохлебов
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30

E-mail: bogomolova.natash@gmail.com

*Зав.отделом ФГБНУ ТИСЧУМ, кандидат ф.-м.н.,
142190, Россия, г. Москва, г.Троицк, ул. Центральная, 7а
E-mail: useinov@mail.ru

Для лечения остеоартроза в современной медицине используются имплантаты, изготовленные, в том числе, из керамики, которые способны выдерживать значительные механические нагрузки, прикладываемые к костному сегменту в процессе жизнедеятельности организма. Но значение модуля упругости E биокерамики намного превышает этот показатель для человеческой кости, что может повлечь за собой негативные последствия эндопротезирования, например, расшатывание имплантата и потерю его надежной фиксации. Решением этой проблемы является формирование на ножке эндопротеза слоя синтетического полимерного материала, играющего роль демпфера. Для улучшения биоактивных свойств поверхности полимера предложено её модифицировать PVD методами, нанеся тонкое кальций-фосфатное (КФ) покрытие. В результате этого имплантат с многослойным (гибридным) покрытием обладает требуемыми физико-механическими свойствами и приобретает биоактивность, что должно способствовать его интеграции с костной тканью.

Для формирования КФ покрытий в работе использовалось высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР) мишени из гидроксипатита (ГАП). Такой метод позволяет формировать плотные, однородные покрытия с заданными свойствами.

Материалы и методы

Полимерные покрытия были нанесены на пластины из нержавеющей стали марки 12Х18Н9Т размерами $25 \times 15 \times 3$ мм. Раствор полимолочной кислоты (PLLA) готовили растворением порошка полимера в дихлорметане при непрерывном перемешивании и постоянной температуре 20°C . Раствор полимера методом пневматического распыления наносили на предварительно подготовленные и нагретые до 20°C стальные пластины. Образцы с нанесенными полимерными покрытиями для удаления остатков растворителя помещали в сушильный шкаф на 12 ч при 150°C . Выбранные режимы позволяют получать однородные и эластичные полимерные пленки PLLA толщиной порядка 2 мкм.

Полимерный слой полимолочной кислоты модифицировали методом ВЧМР. Формирование КФ покрытия происходило на опытно-

промышленной установки, в вакуумной камере которой размещался высокочастотный магнетронный источник, питаемый ВЧ генератором с максимальной мощностью 2 кВт и рабочей частотой 13,56 МГц. КФ покрытия наносились на подложки из нержавеющей стали размером $25 \times 15 \times 3$ мм при мощности генератора 100 Вт в течение 30 секунд, 1, 2,5 и 5 минут, при рабочем давлении 5×10^{-1} Па в атмосфере аргона.

Физико-механические характеристики поверхности покрытий были исследованы методом наноиндентирования, основанным на измерении и анализе зависимости нагрузки при вдавливании индентора в поверхность материала от глубины внедрения индентора на приборе «НаноСкан–3D» (ТИСЧУМ). Главным отличием «НаноСкан» от других подобных устройств является применение пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью консоли (~ 20 кН/м). В качестве индентора используются трехгранные алмазные пирамиды типа Берковича. «НаноСкан» позволяет проводить измерение топографии, карты модуля Юнга на одном участке поверхности, осуществлять измерение твердости методом наноиндентирования и склерометрии [1].

Результаты и обсуждение

По представленным в таблице 1 результатам измерения шероховатости для образцов, модифицированных ВЧМР, наблюдается увеличение параметра шероховатости R_a (среднеарифметическое отклонение профиля), что нельзя сказать про параметр R_z (высота неровностей профиля по десяти точкам).

На рисунке 1а представлено АСМ изображение поверхности полимерного покрытия (PLLA) без модифицирования. Как видно, поверхность полимерного слоя представляет собой однородную пленку, сформированную полимерными глобулами вытянутой эллипсоидной и круглой формами с максимальным размером зерна порядка 15 мкм.

АСМ изображение поверхности КФ покрытия, сформированного ВЧМР распылением мишени из ГАП, представлено на рисунке 1б. Из рисунка видно, что полимерное покрытие за 1 минуту модифицирования становится менее шероховатым, глобулы «сливаются». Это связано с тем, что при воздействии плазмы на полимер

формируется тонкая КФ пленка и, возможно, происходит плавление поверхности. Этот результат подтверждают и данные о шероховатости PLLA покрытия, модифицированного ВЧМР (см. таблицу 1).

Таблица 1. Шероховатость пленки PLLA, модифицированной ВЧМР.

Образец/режим нанесения КФ покрытия	Среднеарифметическое отклонение профиля (R_a), нм	Высота неровностей профиля по 10 точкам (R_z), нм
Полимер PLLA	92,4	817,7
Полимер PLLA + КФ/ 30 с	2,1	19,9
Полимер PLLA + КФ/ 1 мин	2,1	15,4
Полимер PLLA + КФ/ 2,5 мин	3,7	41,3
Полимер PLLA + КФ/ 5 мин	4,1	29,6

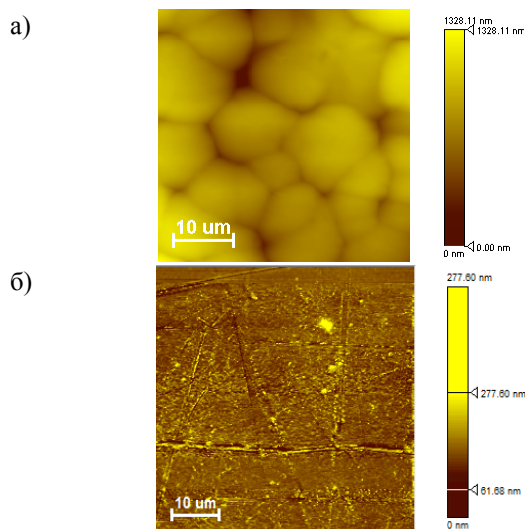


Рис.1. АСМ изображение поверхности образцов: а) полимерное покрытие PLLA (50мкм×50мкм×1 нм); б) КФ покрытие, модифицированное ВЧМР в течение 1 минуты (50×50×0,5 мкм).

На рисунке 2а представлено изображение отпечатка индента (нагрузка 0,1 мН) на поверхности образца, модифицированного в течение 2,5 минут ВЧМР распылением ГАП мишени. По высоте профиля отпечатка вдоль красной линии, показанной на рисунке 2б, можно судить о глубине проникновения индента в материал, которая была порядка 200 нм.

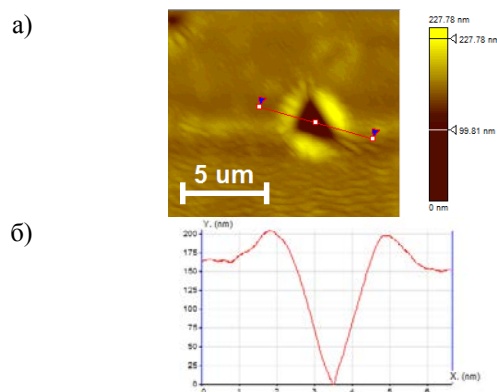


Рис. 2. Топография поверхности полимерного покрытия, модифицированного ВЧМР распылением мишени из ГАП в течение 2,5 мин: а) изображение отпечатка индента при нагрузке 0,1 мН; б) высота профиля вдоль линии, обозначенной на рисунке 2а красным цветом.

Исследование физико-механических характеристик модифицированных полимерных покрытий происходило в небольшом диапазоне нагрузок (от 0,1 мН до 3 мН), в связи с демпферными свойствами полимера [2]. В таблице 2 представлены полученные значения модуля упругости H и модуля упругости (Юнга) E для покрытий PLLA, модифицированных при разных режимах.

Таблица 2. Модуль упругости H и модуль Юнга E пленки PLL, модифицированной ВЧМР.

Образец/режим нанесения КФ покрытия	H , ГПа	E , ГПа
Полимер PLLA	0,17	2,8
Полимер PLLA + КФ/30 с	0,29	7,6
Полимер PLLA + КФ/1 мин	0,30	17,13
Полимер PLLA + КФ/2,5 мин	0,24	10,1
Полимер PLLA + КФ/5 мин	0,40	14,4

Результаты, полученные при 30 секундах модификации, демонстрируют увеличение H и E системы металл - полимерный слой - КФ покрытие до значений H и E близких к значениям губчатой кости ($E=5$ ГПа), что обеспечит защиту от возникающих механических напряжений и надежную фиксацию эндопротеза.

Список литературы:

1. А.С. Усеинов. Измерение модуля сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа "НаноСкан". Приборы и техника эксперимента, 2004, №1, с.134-138.
2. А.И. Мальчихина, Е.Н. Больбасов, Е.В. Шестириков. Многослойные системы полимерный слой – КФ покрытие для эндопротезов мелких суставов // XVIII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». Сборник.-2012 г.-С.57-58.