

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ВТ 1-0 ПЕРЕД НАПЫЛЕНИЕМ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Прямушко Т.С., Грубова И.Ю., Иванова А.А.

Научный руководитель: Р. А. Сурменев, старший научный сотрудник, доцент, к.ф.-м.н.  
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: [tatyana.pryamushko@mail.ru](mailto:tatyana.pryamushko@mail.ru)

Проблема отторжения имплантата организмом человека является актуальной [1], т. к. до сих пор в медицине остается ряд послеоперационных проблем, связанных с имплантацией. Особую роль при интеграции имплантата с живыми тканями играют свойства его поверхности [2]. Модифицирование поверхности имплантата путем механического или химического модифицирования ведет к увеличению площади контакта поверхности имплантата с костной тканью. Желание ускорить процесс остеоинтеграции имплантата привело к идее создания биосовместимого магнетронного покрытия на основе гидроксиапатита ( $\text{ГА}$ ,  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ ), который является естественным минеральным компонентом зубов и костей. Высокочастотное (ВЧ-) магнетронное напыление позволяет получать тонкие покрытия с контролируемым элементным и фазовым составом и высокой адгезией [1].

Целью данной работы является исследование влияния модификации поверхности сплава технически чистого титана на топографию и физико-химические свойства сформированного покрытия.

В качестве подложки был выбран сплав технически чистого титана марки ВТ1-0. Для достижения развитого микрорельефа титановых образцов были подготовлены два типа подложек с помощью механической и химической обработок: 1 – пескоструйная обработка корундом ( $\text{Al}_2\text{O}_3=250\text{-}320\mu\text{м}$ ) при различных давлениях  $P=0,45$  МПа и  $P=0,61$  МПа; 2 – химическое травление во фторсодержащем растворе (1мл  $\text{HF}$  + 2 мл  $\text{HNO}_3$  + 2,5мл  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t=10$  сек). Для удаления продуктов травления проводилась очистка в ультразвуковой ванне. Затем для придания образцам биосовместимых свойств проводилось напыление покрытия из серебросодержащего ГА (Ag-ГА) методом ВЧ-магнетронного распыления.

Способ получения Ag-ГА покрытия методом ВЧ-магнетронного распыления состоит из трех основных стадий: 1 – синтез порошка ГА; 2 – приготовление мишени для распыления по керамической технологии; 3 – формирование покрытия. Для напыления использовалась полностью автоматизированная установка 08ПХО–100Т-005 с ВЧ-магнетронным источником (ВЧ-генератор COMDEL13,56 МГц). Покрытия напылялись при мощности 250 Вт в атмосфере аргона в течение 180 минут при заземленном подложкодержателе.

Для исследования топографии использовался профилометр Talysurf 5M (Tyler-Hobson). Свободную энергию поверхности (СЭП) определяли методом краевых углов смачивания на приборе EasyDrop фирмы KRUSS. При этом выделяли полярную и дисперсионную составляющие суммарной поверхностной энергии, которые рассчитывали по уравнению Оуэнса-Вендта.

Модифицирование поверхности титановых образцов при давлении  $P=0,45$  МПа приводит к увеличению шероховатости на 22% ( $R_a$  возросло с 0,9 до 1,11  $\mu\text{м}$ ). Нанесение ГА-покрытия в данном случае приводит к росту показателя шероховатости с 1,11 до 1,14  $\mu\text{м}$ , при этом относительно исходной подложки произошло увеличение на 26%. Модифицирование поверхности титановых подложек при давлении  $P=0,61$  МПа приводит к росту показателя  $R_a$  с 0,9 до 1,27  $\mu\text{м}$  (41%). Исследования образцов с покрытием показали, что шероховатость в данном случае уменьшилась на 0,07  $\mu\text{м}$  относительно модифицированных образцов без нанесенного покрытия, но при этом возросла на 0,3  $\mu\text{м}$  (33%) относительно исходных образцов (таблица 1).

Исследования смачиваемости показали, что она слабо зависит от  $R_a$ . В первой группе ( $P=0,45$  МПа) смачиваемость возрастает после пескоструйной обработки и химического травления (угол уменьшился с  $74,35^\circ$  до  $55,05^\circ$ ), а СЭП возрастает в 2 раза (с 32,68 до 65,68 мН/м), причем за счет своей полярной составляющей. После напыления покрытия угол возрастает в 2 раза относительно обработанной поверхности (с  $55,05^\circ$  до  $116,50^\circ$ ), то есть поверхность становится гидрофобной. СЭП в данном случае уменьшается до 7,54 мН/м.

В случае второй группы ( $P=0,61$  МПа) – с уменьшением шероховатости угол возрастает. После напыления покрытия на модифицированную титановую подложку шероховатость снижается на 0,07  $\mu\text{м}$ , а угол возрастает на  $30,8^\circ$  (с  $65,3^\circ$  до  $96,10^\circ$ ), при этом СЭП уменьшается с 40,88 до 14,58 мН/м (большой вклад вносит полярная составляющая).

Как видно из представленных результатов, поверхностная энергия протравленных образцов определяется полярной составляющей (таблица 1). Следует отметить, что чем больше краевой угол смачивания, тем больший вклад в СЭП вносит дисперсионная составляющая, то есть о гидрофобности поверхности можно судить по дисперсионной составляющей СЭП. На рисунке 1

представлена зависимость краевого угла смачивания от полярной составляющей СЭП. Данный график показывает, что чем больше полярная составляющая у СЭП, тем ниже контактный угол смачивания.

Таблица 1. Физико-химические характеристики поверхности титана после модификации

	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$\theta_{\text{вода}}$ ( $^\circ$ )	$\theta_{\text{глицерин}}$ ( $^\circ$ )	СЭП (мН/м)	СЭП <sub>d</sub> (мН/м)	СЭП <sub>p</sub> (мН/м)
Титан Исходный	0,9	74,35	79,05	32,68	3,31	29,37
Давление $P=0,45$ МПа, без покрытия	1,11	55,05	72,97	65,68	0,67	65,01
Давление $P=0,45$ МПа, с покрытием	1,14	116,50	109,50	7,54	5,94	1,60
Давление $P=0,61$ МПа, без покрытия	1,27	65,30	72,10	40,88	2,50	38,38
Давление $P=0,61$ МПа, с покрытием	1,20	96,10	93,80	14,58	5,20	9,38

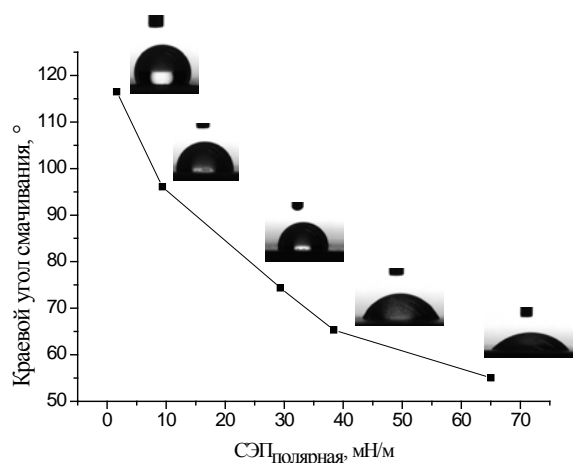


Рисунок 1. Зависимость краевого угла смачивания от полярной составляющей СЭП

Модифицирование поверхности напылением тонкого покрытия приводит к уменьшению полярной составляющей и к росту дисперсной, что свидетельствует о снижении полярных групп на поверхности (таблица 1), следовательно, поверхность становится более гидрофобной.

Известно, что гидрофильная поверхность является предпочтительной при использовании ее для изготовления имплантатов в области ортопедии, т. к. данные материалы будут лучше взаимодействовать с клеточными организмами и биологическими жидкостями (кровь, плазма и т.д.). Однако для лучшей остеоинтеграции клетки должны не только растекаться на поверхности, но и прикрепиться к ней, то есть иметь возможность «сцепления» с поверхностью. Это доказывает, что развитый рельеф также важен для улучшения

адгезии клеток к поверхности [3]. Благоприятное влияние гидрофильной поверхности на адгезию было исследовано во многих работах, однако из некоторых исследований также видно, что для лучшей адгезии клеток к поверхности имплантата большую роль играет шероховатость поверхности [3].

Таким образом, исследование различных методов подготовки поверхности перед напылением биосовместимых ВЧ-магнетронных покрытий показало, что обработка поверхности при давлениях  $P=0,45$  МПа и  $P=0,61$  МПа приводит к повышению или к незначительному повышению шероховатости поверхности, а также к снижению поверхностного натяжения, в большей степени за счёт его полярной составляющей.

В ходе исследования лучший результат показали образцы, обработанные при давлении  $P=0,61$  МПа, т.к. не смотря на то, что угол смачивания подложки на  $10^\circ$  выше, чем у обработки при давлении  $P=0,45$  МПа ( $55,05^\circ$ ), напыление Ag-ГА покрытия приводит к повышению угла смачивания на 47%, что в 2,4 раза ниже чем у образцов, обработанных при меньшем давлении. Данный факт говорит о том, что поверхность образцов, обработанных при большем давлении умеренно гидрофобна, что очень важно для взаимодействия с биологическими жидкостями для скорейшей остеоинтеграции.

Авторы выражают благодарность проф. Шаркееву Ю.П. за содействие в пескоструйной обработке поверхности подложек, зав. лаб. ИФВТ ТПУ Игнатову В.П. за помощь в травлении подложек титана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сурменев Р.А., Сурменова М.А., Пичугин В.Ф., Эппле М. ВЧ-магнетронные кальций-фосфатные покрытия на материалах медицинских имплантатов. // Известия ТПУ 2009; Т.315. №2:с. 139-141;
2. Esposito M., Hirsch J.M., Lekholm U., Thomsen P. Biological factors contributing to failures of osseointegrated oral implants. // Etiopathogenesis. Eur J Oral Sci 1998; 106:721-764;
3. Xavier S.P., Carvalho P.S.P., Beloti M.M. et al. Response of rat bone marrow cells to commercially pure titanium submitted to different surface treatments. J. Dent. 2003; 31: 173–80.