

УДК 621.793.6:621.365.52

**УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ВЧ
МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ПЭЭК**

В.И. Ли, И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vlada4ka97@gmail.com

**FORMATION CONDITIONS OF BIOACTIVE COATINGS BY RF MAGNETRON SPUTTERING ON
PEEK**

V.I. Li, I.O. Akimchenko, G.E. Dubinenko

Scientific Supervisors: Associate Professor PhD. S.I. Tverdokhlebov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vlada4ka97@gmail.com

***Abstract.** PEEK is perspective polymer for orthopedic implants. To increase bioactivity and osteoconductivity, various calcium phosphates coatings can be formed on the PEEK surface. The work identified the critical modes of CaP coatings formation on FDM 3D-printed PEEK samples by the method of high-frequency magnetron sputtering of hydroxyapatite target. With a specific power of 4.7 W/cm², it is possible to form uniform bioactive coatings on the surface of flat and 3D PEEK samples without deformation.*

Введение. В ортопедии для регенерации костных тканей используются металлические имплантаты с биоактивными покрытиями. Однако из-за высокого, по сравнению с костью, модуля упругости металлов в месте имплантации возможно возникновение локального некроза костной ткани и остеопороза и не успех имплантации. Для решения этих проблем ведется поиск новых материалов и методов создания имплантатов, способствующих сокращению сроков и повышению эффективности восстановления поврежденных костных тканей. Одним из таких материалов является полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). Благодаря своим механическим и химическим свойствам, биосовместимости, рентгенопрозрачности, ПЭЭК перспективен в качестве материала для ортопедических имплантатов. Огромным преимуществом ПЭЭК по сравнению с металлами является возможность изготовления из него изделий методом послойного наплавления (FDM). Однако ПЭЭК из-за низкой способности интегрироваться с живыми тканями считается биоинертным [1]. Для повышения биоактивности и остеоиндуктивных свойств на поверхность ПЭЭК можно по аналогии с металлами наносить кальций-фосфатные покрытия [2].

Для осаждения биопокрытий используются различные технологии. Электрохимические и высокотемпературные плазменные технологии, применяемые для формирования биоактивных покрытий, не подходят для полимерных материалов. Для модифицирования поверхности полимерных имплантатов могут использоваться вакуумные ионно-плазменные методы, в частности, для формирования кальций-фосфатных (КФ) покрытий – высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление КФ мишеней [2].

Целью работы было определение условий формирования КФ покрытий на поверхности ПЭЭК изделий, изготовленных методом FDM, путем высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксипатита (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), являющегося основной минеральной составляющей костей.

Экспериментальная часть. Экспериментальные образцы с размерами $40 \times 40 \times 3$ мм³ и $40 \times 40 \times 10$ мм³ изготавливались из полиэфирэфиркетона на разработанном в Научно-производственной лаборатории "Современные производственные технологии" ТПУ 3D-принтере [3]. Для формирования покрытий готовились образцы размером $10 \times 10 \times 3$ мм³ и $10 \times 10 \times 10$ мм³, которые полировались на абразивной бумаге зернистостью Р 2000 с последующей очисткой в изопропиловом спирте. Для нанесения покрытий использовалась магнетронная установка «Катод-1М» с мишенью из прессованного ГАП. Нанесение покрытий проводилось при значениях мощности 1000 Вт и 900 Вт, удельная мощность – 5,3 и 4,7 Вт/см², соответственно, в атмосфере аргона при постоянных режимах: рабочее давление 0,5 Па, расстояние от мишени до образцов 40 мм. При этом менялось время модифицирования: 1, 3, 6 часов.

Качество покрытий оценивалось визуально и при трехкратном увеличении. Морфология поверхности и элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JCM-6000 (JEOL, Япония). Скретч-тест покрытий проводился на установке Agilent Nano Indenter G200 (Agilent Technologies, США).

Результаты. При мощности 1000 Вт даже при минимальном времени модифицирования 1 час экспериментальные образцы деформировались, существенно изменяли цвет, наблюдалось оплавление образцов. Следовательно, при таких условиях сформировать биоактивные покрытия на поверхности ПЭЭК не удастся.

Макроснимки ПЭЭК-образцов после модифицирования при мощности 900 Вт и различных временах представлены на рисунке 1. Видно, что с увеличением времени модифицирования цвет ПЭЭК образцов, как плоских, так и 3D меняется от бежевого до коричневого. С увеличением толщины магнетронных покрытий ухудшается адгезия к подложке, что наблюдалось и в работе [4].

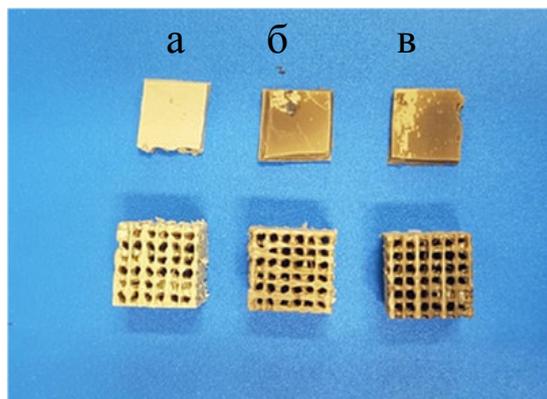


Рис. 1 – Фотография ПЭЭК-образцов с покрытием, сформированным при мощности 900 Вт и различных временах модифицирования: а – 1 ч, б – 3 ч, в – 6 ч.

На рис. 2 представлена морфология поверхности плоского образца ПЭЭК без покрытия (рис. 2, а) и образцов с покрытием, сформированным при мощности 900 Вт и различных временах модифицирования (рис. 2, б–г). Поверхность исходного образца представляет собой плоскую поверхность со следами полировки. При всех временах модифицирования формировалось сплошное покрытие, но с плохой адгезией, что объясняется не достаточной пробоподготовкой образцов и различными коэффициентами термического расширения фосфатов кальция и ПЭЭК [5, 6].

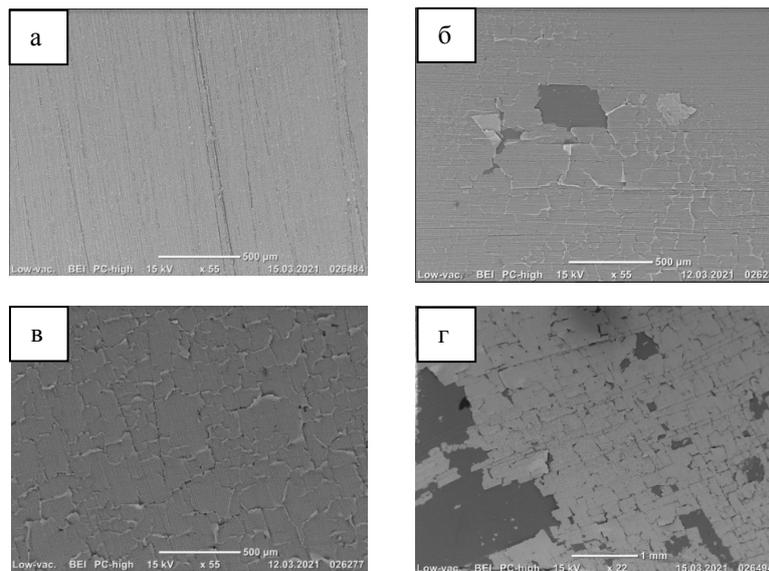


Рис. 2 – СЭМ изображения поверхности образцов: а – исходная подложка; образцы с покрытием, сформированным при мощности 900 Вт и различных временах модифицирования: б – 1 ч, в – 3 ч, г – 6 ч.

Заключение. При условии использования удельной мощности ВЧ магнетронного разряда, возникающего при распылении ГАП мишени, равной $4,7 \text{ Вт/см}^2$ удается формировать сплошные биоактивные покрытия на поверхности плоских и 3D ПЭЭК образцов без деформации последних. Для улучшения адгезии кальций-фосфатных покрытий к ПЭЭК можно применить следующие операции и режимы: улучшать качество поверхности образцов, уменьшать время, мощность модифицирования и наносить ультратонкие покрытия, использовать промежуточные биосовместимые слои.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Almasi D. et al. Preparation Methods for Improving PEEK's Bioactivity for Orthopedic and Dental Application: A Review // International Journal of Biomaterials. 2016. – V. 2016. – P. 1-2.
2. Hussain S. et al. The Surface Characterisation of Polyetheretherketone (PEEK) Modified via the Direct Sputter Deposition of Calcium Phosphate Thin Films // Coatings. – 2020. – Vol. 10, № 11. – P. 1-26.
3. Юркина В.А., Батрагин А.В., Клименов В.А. Отработка технологии трехмерной печати полимерным композиционным материалом и исследование свойств после воздействия космических факторов // Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий: сборник тезисов V Всероссийского научного семинара, 5-6 декабря 2019, Томск. — Томск : Изд-во ТПУ, 2019. – С. 102-103.
4. Prosolov K.A. et al. Glancing angle deposition of Zn-doped calcium phosphate coatings by RF magnetron sputtering // Coatings. – 2019. – Vol. 9, № 4. – P. 220.
5. Miyazaki H. et al. Thermal expansion of hydroxyapatite between - 100 °C and 50 °C // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier. – 2009. – Vol. 29, № 4. – P. 1463–1466.
1. 6. Chu X.X. et al. Mechanical and thermal expansion properties of glass fibers reinforced PEEK composites at cryogenic temperatures // Cryogenics (Guildf). Elsevier. – 2010. – Vol. 50, № 2. – P. 84–88.