

ИМПЛАНТАТЫ С ЭЛЕКТРЕТНЫМ ПОКРЫТИЕМ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА ТАНТАЛА И ПОЛИМЕРА

М.С. МОРГУНОВ¹, канд. физ.-мат. наук, И.В. НЕТУПСКИЙ¹, В.М. ОРЛОВ², д-р техн. наук, В.П. ХОМУТОВ³, канд. мед. наук

¹ОАО «НИИ «Гириконд», г. С.-Петербург,

²ФГБУН «Институт химии и технологии минерального сырья им. И.В. Тананаева» КНЦ РАН, г. Апатиты, e-mail: orlov@chemy.kolasc.net.ru

³Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова, г. С.-Петербург

Приведены результаты исследований по получению и применению имплантатов с электретным эффектом на покрытиях из анодного оксида для танталовых и полимерных покрытий для титановых имплантатов. Показано положительное влияние электрического поля, создаваемого электретным зарядом, на регенерацию костной ткани.

Ключевые слова: имплантаты, электретный эффект, тантал, полимерные покрытия, костная ткань, регенерация, остеорепарация, анодный оксид.

Лечение повреждений и заболеваний опорно-двигательной системы человека является одной из важнейших проблем современной травматологии. Повреждение костей сопровождается нарушением биоэлектrogenеза костной ткани. Корректировка нарушений репаративного электrogenеза с помощью электростимуляции остеорепарации позволяет существенно улучшить результаты лечения [1]. Наиболее эффективным способом электростимуляции остеорепарации является использование электрических полей электретов.

Металлический тантал — биосовместимый материал, не вызывающий отторжения организмом. Благодаря этому он находит все более широкое применение в медицине. При анодной поляризации высококачественного тантала в водных растворах на его поверхности растет стеклообразная анодная оксидная пленка (АОП), обладающая высокими диэлектрическими свойствами и электретным эффектом (ЭЭ).

В работе рассмотрены электретные характеристики анодного оксида тантала и полимерных покрытий на имплантатах, а также показатели, полученные при использовании этих материалов.

В экспериментах прокат тантала толщиной 1—2 мм предварительно отжигали в вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при температуре 1850 °С 10 мин, электрохимически полировали в растворе 9 ч серной кислоты и 1 ч — плавиковой кислоты при плотности тока 0,1—0,2 А/см² в те-

чение 17—20 мин, промывали в дистиллированной воде, сушили и вновь отжигали в вакууме. Анодирование тантала осуществляли в 0,01%-ном растворе ортофосфорной кислоты при плотности тока 1 мА/см² до напряжения 150—200 В с выдержкой при этом напряжении в течение двух часов. Полученные АОП имели толщину соответственно 225—300 нм. После этого образцы тантала, покрытые АОП, термообработывали на воздухе при температуре 200 °С в течение одного часа для стабилизации электрических свойств АОП. Электризацию АОП проводили либо с использованием отрицательного коронного разряда, либо с использованием жидкостного контакта (деионизованная вода). Оба метода дают возможность точно получать заданное начальное значение электретного потенциала внешней поверхности оксида U_0 относительно тантала. Максимальное значение U_0 ограничивалось уровнем $0,6U_a$ — напряжения анодирования, что гарантировало отсутствие ионного переноса в объеме АОП, ухудшающего ее диэлектрические свойства.

В силу униполярной проводимости АОП [2] стабильным является только отрицательный заряд ее внешней поверхности, контактирующей с костной тканью в процессе ее регенерации.

После электризации проводили термообработку оксидированного тантала при температуре 100 °С для увеличения глубины слоя локализации инжектированного в пленку заряда, перезакрепления его на более глубокие ловуш-

ки и увеличения, таким образом, его стабильности.

Другой группой диэлектриков, обладающих высокими диэлектрическими и электретными свойствами, а также высокой физиологической инертностью, являются политетрафторэтилен (ПТФЭ) и его сополимеры. В наших экспериментах использовали плавкий сополимер ПТФЭ с гексафторпропиленом (ГФП), который позволял покрывать тонким слоем полностью всю поверхность имплантатов сложной конфигурации. Полимерные покрытия получали методом нескольких последовательных распылений водной суспензии порошка ПТФЭ с ГФП марки Ф-4МД с последующей сушкой и оплавлением после каждого напыления. Их суммарная толщина составляла 30–40 мкм. Электризацию образцов проводили с помощью коронного разряда.

Значение U_3 для полимерных покрытий выбирали в зависимости от толщины покрытия в диапазоне 500–1000 В. После электризации заряд термостабилизировали при 180 °С. На рис. 1 показаны зависимости $U_3(T)$ при линейном подъеме температуры со скоростью 2 град/мин для образцов, находившихся в физиологическом растворе различное время t .

В экспериментах моделировали процесс релаксации электретного состояния в жидкой проводящей среде организма, роль которой играл физиологический раствор. Образцы на-

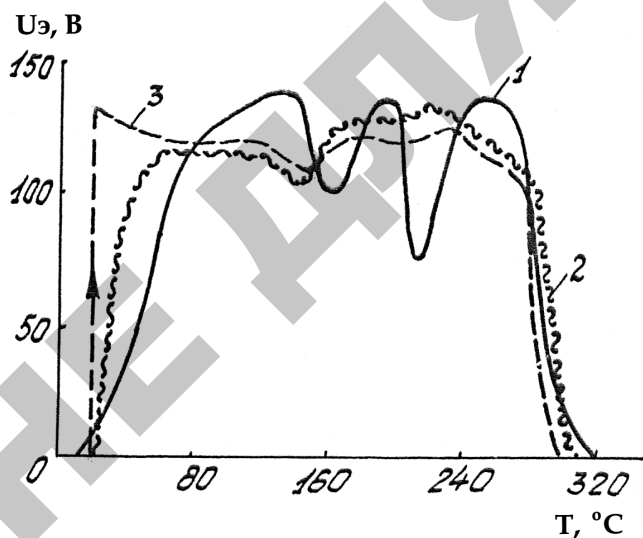


Рис. 1. Зависимость электретного потенциала от температуры для электретных покрытий из пленки Ф-4МД в зависимости от времени выдержки в физиологическом растворе t : 1 — 1 мин; 2 — 60 сут; 3 — 97 сут (значение $U_3 = 0$ соответствует моменту извлечения из физиологического раствора; $U_3 = 130$ В — значение U_3 через сутки хранения этого же образца в лабораторных условиях)

ходились в нем от 1 мин до 9 месяцев, после чего их извлекали, ополаскивали в деионизованной воде и сушили. Затем бесконтактным методом динамического конденсатора с компенсацией [3] измеряли U_3 при линейном подъеме температуры со скоростью 2 град/мин. На рис. 2 приведены некоторые из зависимостей $U_3(T)$ для АОП тантала, находившихся в физиологическом растворе различное время. Для всех образцов имело место восстановление U_3 , причем для сильно полярного диэлектрика АОП тантала зависимость $U_3(T)$ имеет максимум, величина которого с ростом времени пребывания в физиологическом растворе t уменьшается, а сам он сдвигается в область более высоких температур. Восстановление U_3 АОП тантала обусловлено процессом фоновонного разрушения релаксационной поляризации P_s , имеющей электронную природу [4] и широкий спектр энергий активации, но меньших по величине, чем у инжесктурированного при электризации в приповерхностные слои и захваченного на глубокие ловушки электронного гомозаряда, остающегося некомпенсированным [5]. Гомозаряд начинает разрушаться при больших температурах. Этим обусловлен спад U_3 при дальнейшем повышении температуры [6].

Поверхностная плотность заряда σ , рассчитанная по формуле:

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 U_3 / d, \quad (1)$$

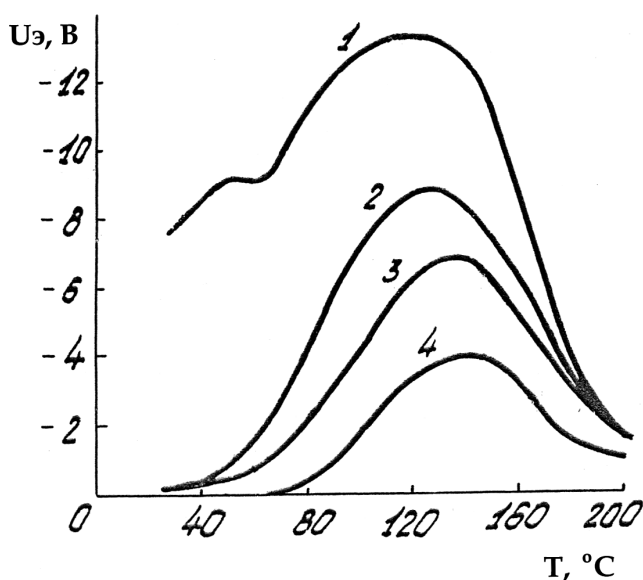


Рис. 2. Зависимость электретного потенциала от температуры для АОП тантала после выдержки в физиологическом растворе t :

1 — 15 с; 2 — 1 сут; 3 — 16 сут; 4 — 275 сут

где $\varepsilon = 27,6$ — диэлектрическая проницаемость АОП тантала; ε_0 — электрическая постоянная; d — толщина диэлектрика, даже после четырех месяцев пребывания образцов в физиологическом растворе имела величину $3 \cdot 10^{-3}$ Кл/м². Напряженность электрического поля E , создаваемого у поверхности электретов в проводящей жидкой среде, можно оценить по формуле:

$$E = \sigma / \varepsilon_0 \varepsilon \varepsilon_1, \quad (2)$$

где ε_1 — диэлектрическая проницаемость среды.

Тогда величина E для указанного выше значения σ поверхности АОП тантала составляет порядка 10^5 В/м, что значительно превышает величины E , которые могут оказывать влияние на взаимодействие протеиновых молекул [1].

Полимерные пленки на основе Ф-4МД являются неполярными диэлектриками, имеющими глубокие уровни захвата в объеме пленки, на которых локализован инжектированный при электризации гомозаряд.

Восстановление U_3 , судя по характеру зависимости $U_3(T, t)$ (рис. 1, 3), вероятно, обусловлено десорбцией экранирующей жидкости и в некоторой степени перераспределением инжектированного заряда вследствие высвобождения его с ловушек и дрейфом в собственном электрическом поле. После четырехмесячного пребывания образцов в физиологическом растворе их σ составляла величину $2 \cdot 10^{-6}$ Кл/м², а E было порядка 10^3 В/м. Хотя эти величины зна-

чительно уступают величинам σ и E АОП тантала, их также вполне достаточно для физиологического воздействия.

Результаты экспериментов на животных, культуре клеток и применения электретов в клиниках подтвердили сделанные выводы.

В эксперименте исследовали влияние электрического поля электретов из ПТФЭ и АОП тантала на рост фибробластов в чистой культуре клеток [7]. Подсчет фибробластов в колониях, проводившийся под микроскопом без нарушения стерильности, показал превышение их количества во флаконах Карреля с электретами, прикрепленными к его дну, по сравнению с контрольными опытами при всех временах воздействия поля электретов от 1 до 5 сут и времени от начала культивирования менее 11 сут. Воздействие поля при времени культивирования более 11 сут приводило к угнетению фибробластов. На второй и третьей неделе опытов формировалась ориентация клеток вдоль силовых линий электрического поля. Над областью с максимальной плотностью заряда электрета размеры клеток были меньше, а их плотность больше, что можно трактовать как свидетельство их больших регенераторных возможностей. Воздействие поля электретов, наложенных на хрящевую ткань кроликов стороной с отрицательным зарядом, приводило к увеличению ее минерализации. В то же время положительно заряженная сторона электрета существенно на плотность хрящевой и костной ткани не влияла.

Применение штифтов из тантала, покрытых АОП, в электретном состоянии в 80 опытах при фиксации на кроликах лучевых костей, подвергнутых поперечной остеотомии, сопровождалось ранним формированием, минерализацией и перестройкой костной мозоли по сравнению с контролем [8]. В эксперименте на 48 собаках [9] при накостном остеосинтезе использовали электреты из ПТФЭ, имевшие колоколообразное распределение отрицательного U_3 по поверхности пленки с максимумом 1000 В, помещае-

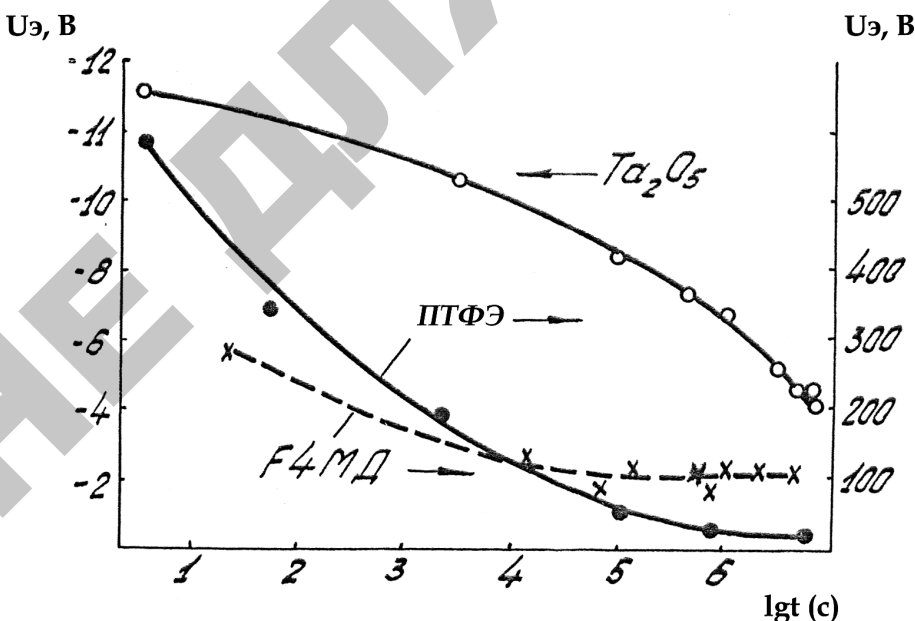


Рис. 3. Зависимость максимального значения восстановленного после выдержки в физиологическом растворе U_3 от времени выдержки для электретных покрытий АОП тантала, пленки ПТФЭ и пленки Ф-4МД

мом на область остеотомии больших берцовых костей. Наблюдалось предупреждение развития атрофии, отломков костей под фиксаторами, активизация остеорепарации, сокращение средних сроков консолидации и перестройки костной мозоли, раннее восстановление механической прочности регенерата и кости. Опыт применения фиксаторов с электретными покрытиями в клинической практике при лечении закрытых, открытых и огнестрельных переломов, ложных суставов трубчатых костей и заболеваний крупных суставов пациентов показал [8, 9], что средние сроки реабилитации, восстановления функции сокращаются в 1,5–3 раза, резко уменьшается число случаев несращения. Особенно эффективно применение электретов при лечении сложных случаев переломов и ложных суставов.

Профессором В.В. Руцким был предложен и широко клинически опробован метод лечения артроза суставов путем введения в суставы танталовых имплантатов с АОП в электретном состоянии. Через несколько дней исчезала боль, восстанавливалась подвижность суставов. Стоимость лечения при этом в 10–20 раз меньше, чем при эндопротезировании, операция не фатальна, больной через неделю становится работоспособным. И это вместо тяжелой, высокотравматичной, фатальной (в случае неудачи человек становится инвалидом) операции по замене сустава на эндопротез.

Механизм действия поля электретов на процесс остеорепарации в проводящей, экранирующей среде организма, вероятно, связан с эстафетной передачей возбуждения от соседних, уже возбужденных клеток, находящихся в зоне действия поля электретов, поскольку расстояние распространения поля в этой среде невелико, оно может воздействовать лишь на ближайшие к поверхности электрета слои клеток, возбуждая их.

Использование имплантатов-фиксаторов с электретным покрытием как на основе Ф-4МД, так и АОП тантала отличалось простотой, атравматичностью, безопасностью, экономичностью, эффективностью и не вызвало каких-либо нежелательных побочных эффектов или осложнений при лечении более 700 пациентов.

Необходимо отметить, что покрытия из плавких сополимеров ПТФЭ достаточно мягки, что может иногда вызвать их повреждения в процессе хирургических операций.

Помимо применения изделий, изготовленных из компактного тантала, перспективным направлением является разработка технологии нанесения беспористых танталовых пленок с высокой адгезией на имплантаты сложной конфигурации. Такая технология позволит наносить тантал с последующим наращиванием АОП в электретном состоянии на поверхность аппаратов (искусственной почки, сердца, легких и т.д.), а также вживляемых устройств, контактирующих с кровотоком (стендов, сердечных клапанов и т.д.). Это позволило бы решить проблему тромбообразования на таких поверхностях за счет отталкивания отрицательно заряженных форменных элементов крови от отрицательно заряженной поверхности АОП.

Весьма перспективным направлением является использование тантала с АОП в электретном состоянии для изготовления зубных имплантатов. Поскольку электрическое поле, создаваемое электретом, стимулирует рост костной ткани, такие имплантаты должны обеспечить лучшую приживаемость по сравнению с используемыми в настоящее время имплантатами из титана и его сплавов. Имплантаты можно формировать из танталовых порошков разного гранулометрического состава методом пресования с последующим спеканием в вакууме. Это позволяет обеспечить регулируемую в широких пределах пористость и высокую чистоту металла, обеспечивающую электретное состояние в АОП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткаченко С.С., Руцкий В.В. Электростимуляция остеорепарации. Л.: Медицина, 1989. С. 208.
2. Юнг Л. Анодные окисные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
3. Electrets / Ed. by G.M. Sessler. New York: Springer — Verlag, 1980. 283 p.
4. Моргунов М.С., Ханин С.Д. Восстановление поверхностного потенциала аморфного оксида тантала // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 12. С. 3545–3548.
5. Моргунов М.С., Сейсян Е.Л. Природа неравновесного заряда анодных оксидов тантала и алюминия в электретном состоянии // ФТТ. 1987. Т. 22. В. 4. С. 1244–1246.
6. Брыксин В.В., Дороговцев С.Н., Моргунов М.С., Ханин С.Д. Релаксация поляризованного состояния в аморфных окислах Ta_2O_5 // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2031–2039.
7. Руцкий В.В., Филев Л.В., Мальцев С.И., Тихилов Р.М. Влияние электростатического поля электретов (ЭСПЭ) на рост фибробластов и энхондральный остеогенез // Ортопедия, травматология и протезирование. 1990. № 7. С. 21–25.
8. Артемьев А.А., Руцкий В.В., Артемьев Ал.Ал. Влияние электретов на остеорепарацию при интрамодулярном остеосинтезе // Ортопедия, травматология и протезирование. 1990. № 6. С. 26–29.
9. Руцкий В.В., Хомутов В.П., Моргунов М.С. Особенности остеорепарации при накостном остеосинтезе с использованием электретов // Ортопедия, травматология и протезирование. 1988. № 12. С. 1–5.